

# 介质阻挡放电协同催化对空气中苯的降解

王升高,徐开伟,卢文平,孔垂雄

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为提高介质阻挡放电技术对空气中苯的去除效率,降低尾气中的残余有害气体的含量,采用等离子体结合二氧化锰或氧化铜/二氧化锰催化剂的方法,采用水热法和浸渍法分别合成了二氧化锰和氧化铜/二氧化锰催化剂,通过气相色谱仪和碘量滴定法测定了尾气中苯、二氧化碳、一氧化碳和臭氧的含量,研究了苯氧化降解过程等离子体与催化剂协同效应。结果表明,当不加催化剂时,随放电功率增加,苯的降解率可达 68.2%,臭氧体积分数上升至  $595 \times 10^{-6}$ ,二氧化碳的选择比为 51.9%;采用氧化铜/二氧化锰催化剂对尾气中臭氧和一氧化碳降解最好,尾气中的臭氧降低为  $108 \times 10^{-6}$ ,同时二氧化碳选择比提高至 94.2%。

**关键词:**介质阻挡放电;苯;二氧化锰;铜锰氧化物

**中图分类号:**X701

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.006

## 0 引 言

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)是在介电质两侧施加高的电压激发、解离气体中的原子和分子形成气体放电,可在常压下运行,具有较低的温度下获得高活性粒子的优点。利用 DBD 法降解空气挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)具有处理范围广、净化速率快、无选择性以及效率高等特点,因而备受关注<sup>[1-3]</sup>。但利用单一的 DBD 等离子体技术降解 VOCs 时存在二次污染的问题,如尾气中含有臭氧和 CO 等有害气体。利用催化剂的协同作用降解 VOCs 能很好地解决上述问题<sup>[4-6]</sup>。蒋洁敏<sup>[7]</sup>等研究了 DBD 与氧化铂催化氧化含苯的废气,填充氧化铂催化剂后苯的降解率相对于采用单一 DBD 法提高了 54%,降解产物中 CO 产量也大大降低,废气中苯均催化分解为 CO<sub>2</sub>。Yongli Sun<sup>[8]</sup>等采用 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂协同等离子降解甲苯,甲苯的降解率以及产物中 CO<sub>2</sub> 的选择比明显提高,同时对放电过程中生成的臭氧有较高的降解率。本研究利用 DBD 处理空气中的苯,分析了 MnO<sub>2</sub> 和 CuO/MnO<sub>2</sub> 催化剂协同作用对苯的降解率、产物的种类以及尾气中臭氧含量的影响。

## 1 实 验

采用水热法制备 MnO<sub>2</sub> 催化剂。将 0.5 g 高锰

酸钾(AR)溶于 20 mL 去离子水中,待完全溶解后加入 2 mL 盐酸(36%)并加入去离子水配成 30 mL 溶液,搅拌均匀后,装入 40 mL 反应釜中,140 °C 下水热反应 12 h。

采用浸渍烧制备 CuO/MnO<sub>2</sub> 催化剂。将 0.091 g 三水硝酸铜(AR)溶于 100 mL 去离子水中,加入 0.2 g 制备的二氧化锰,在 90 °C 下旋转蒸发,将粉体放入管式炉中 500 °C 下焙烧 4 h 制成含 15%CuO 的铜锰复合催化剂。

苯降解装置如图 1 所示,利用空气压缩机提供干燥的空气,一部分干燥空气直接通入反应器,

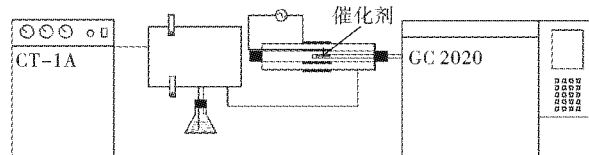


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram for experimental set-up  
另一部分干燥空气作为载气将苯带入反应器。本实验采用的介质阻挡放电反应器是由具有同心圆结构的石英管和不锈钢管组成,在石英管外壁缠绕铜胶纸作为放电电极,放电间隙为 5 mm,放电区间长度为 50 mm。在不锈钢管内放入直径为 6 mm 的玻璃管作为催化剂床。放电瞬时电压为 60 kV,放电频率为 30~90 kHz,电源输出功率为 20~24.5 W。模拟气体总流量为 120 mL/min,苯

收稿日期:2012-11-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51272187, 51072140);湖北省高等学校优秀中青年团队项目、湖北省教育厅科学研究重大项目(Z200715001 和 T201004);武汉市学科带头人计划(201150530151)

作者简介:王升高(1969-),湖北天门人,教授,博士。研究方向:低温等离子体技术及其应用。

的起始体积分数为  $990 \times 10^{-6}$ . 催化剂放置于 DBD 装置的内玻璃管中, 其空速为  $7\,000\text{ h}^{-1}$ . 催化剂床温度采用热电偶测得.

利用气相色谱 (GC-2020) 分析反应前后气体中苯、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的含量苯的降解率如式(1).

$$\eta_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中  $C_0$  和  $C$  分别代表着反应前后苯的浓度.  $\text{CO}_2$  的选择比如式(2).

$$\text{CO}_2 \text{ 选择比} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{6 \times n_0 \times \eta_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $n_0$  和  $n_{\text{CO}_2}$  分别代表起始气体中苯的摩尔量和反应后  $\text{CO}_2$  的摩尔量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果与分析

图 2(a) 为水热法合成的  $\text{MnO}_2$  催化剂的 XRD 图谱, 其成分为纯相的  $\alpha\text{-MnO}_2$ .  $\text{MnO}_2$  混合硝酸铜焙烧过后,  $\alpha\text{-MnO}_2$  衍射峰半高宽变窄, 如图 2(b), 说明烧结过后  $\alpha\text{-MnO}_2$  结晶度更高, 硝酸铜与  $\text{MnO}_2$  反应生成  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ .

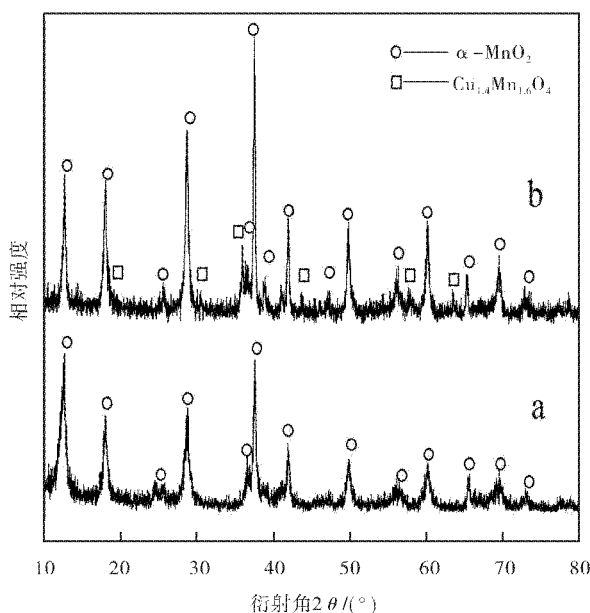


图 2  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO/MnO}_2$  催化剂的衍射图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO/MnO}_2$  catalysts

图 3 示出了无催化剂和有催化剂的情况下苯降解率随放电功率变化. 无催化剂时, 苯的降解率随放电功率的增大呈线性增加, 功率由  $20\text{ W}$  增加至  $24.5\text{ W}$ , 苯的降解率由  $55.2\%$  上升至  $68.2\%$ . 当催化剂放置于在等离子体下游区时, 催化剂对等离子体处理后的残余苯降解不明显.

图 4 和图 5 分别示出了三种情况下苯降解产物中  $\text{CO}_2$  选择比和  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . 下游区无催化剂填

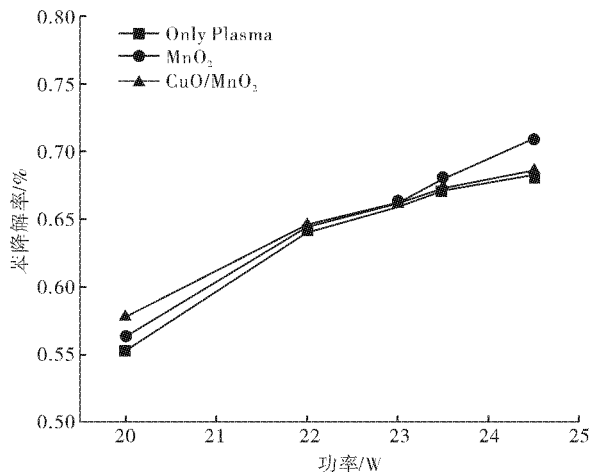


图 3 苯降解率随功率的变化

Fig. 3 Benzene conversion as a function of applied power

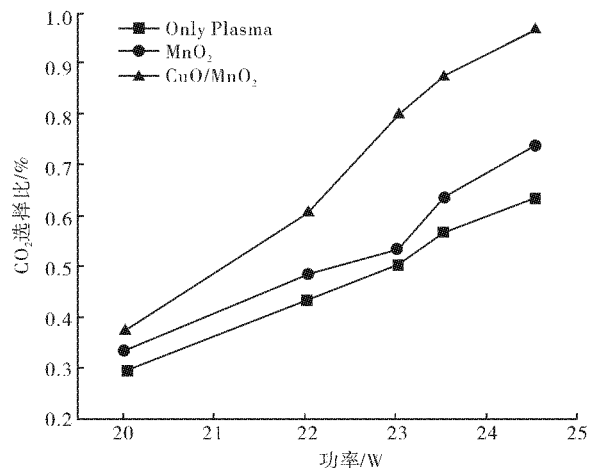


图 4 降解产物中  $\text{CO}_2$  的选择比随功率的变化

Fig. 4  $\text{CO}_2$  selectivity as a function of applied power

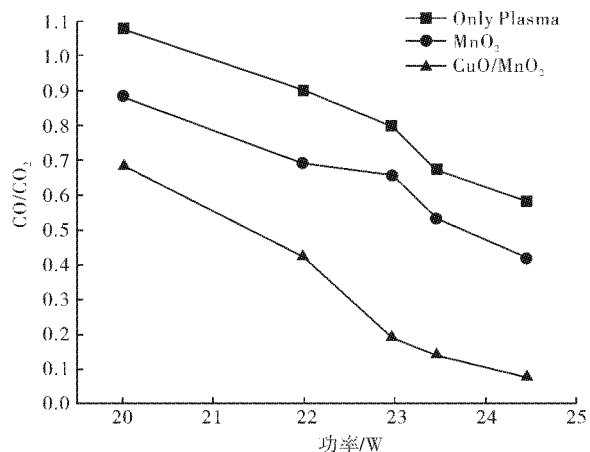


图 5 降解产物中  $\text{CO}/\text{CO}_2$  随功率的变化

Fig. 5  $\text{CO}/\text{CO}_2$  as a function of applied power

充时, 功率从  $20\text{ W}$  上升至  $24.5\text{ W}$  时, 苯降解产物中  $\text{CO}_2$  的选择比由  $30.5\%$  上升至  $51.9\%$ , 同时  $\text{CO}/\text{CO}_2$  由  $1.08$  到  $0.58$ . 在下游区加入催化剂时, 产物中  $\text{CO}_2$  的选择比明显提高, 苯降解产物中  $\text{CO}$  也明显较少. 特别是使用  $\text{CuO/MnO}_2$  催化剂时, 苯降解产物中  $\text{CO}_2$  选择比高达  $96.5\%$ ,  $\text{CO}$  基

本都被氧化为  $\text{CO}_2$ 。

图6示出了尾气中臭氧含量随功率的变化,无催化剂时,随着放电功率的增加,臭氧体积分数由  $191 \times 10^{-6}$  上升至  $595 \times 10^{-6}$ 。放电功率增加等离子体区的电场强度增强,带电粒子的能量增加与气体分子之间的碰撞机率变大,在等离子体区形成了更多的臭氧。在等离子体下游区填充  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  催化剂,尾气中臭氧的含量明显降低,放电功率的增加增强了催化剂对臭氧的分解能力。功率为 24.5 W 时,填充  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  催化剂,尾气中臭氧分别降低至  $108 \times 10^{-6}$  和  $96 \times 10^{-6}$ 。

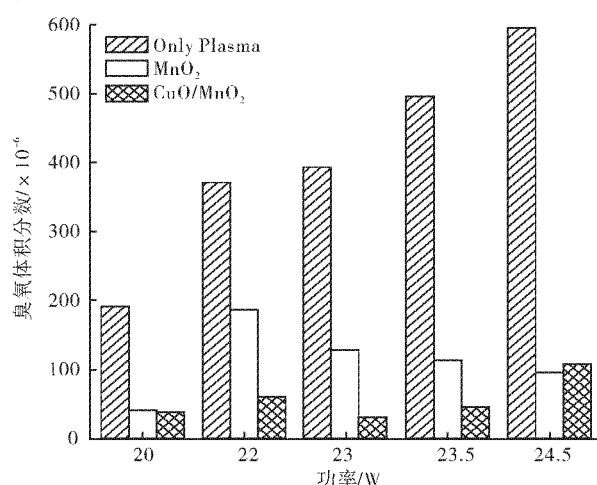


图6 气体中臭氧的含量随功率变化

Fig. 6 Influence of applied power on the concentration of ozone

## 2.2 等离子体协同催化过程

介质阻挡放电等离子体中有大量的高能电子,活性自由基和原子(如  $\text{O} \cdot$ ,  $\text{OH} \cdot$  等)。当含有苯的空气流过等离子区时,高能粒子与苯分子相互碰撞,并将其分子键解离,同时等离子区中强氧化性的  $\text{O} \cdot$  和  $\text{OH} \cdot$  可以与苯直接反应生成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,从而达到降解苯的目的。空气经过放电区时氧分子通过三体反应形成臭氧。

当混合气体流过  $\text{MnO}_2$  催化剂,臭氧在催化剂表面发生分解,形成高氧化活性的  $\text{O} \cdot$  原子与催化剂表面吸附的苯和  $\text{CO}$  发生反应。A. Naydenov等<sup>[9-10]</sup>研究了臭氧结合  $\text{MnO}_2$  氧化空气中的苯,  $\text{MnO}_2$  分解臭氧产生的活化能仅为 32 kJ/mol,分解得到的活性  $\text{O} \cdot$  原子直接与苯发生反应生成  $\text{CO}_2$ ,从而大大降低了  $\text{MnO}_2$  氧化苯的表面活化能。如图6所示功率升高气体中臭氧的含量增加,  $\text{MnO}_2$  催化剂对臭氧分解性能也增加,形成了更多的活性  $\text{O} \cdot$  原子,这些活性原子与吸附的  $\text{CO}$  和苯反应生成  $\text{CO}_2$ ,使得产物中  $\text{CO}_2$

选择比增加。

同样地,  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化剂对臭氧有较高的降解效率,特别在低功率下,  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化剂对臭氧的降解相对于  $\text{MnO}_2$  更加优异。同时  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化剂对  $\text{CO}$  具有选择性氧化<sup>[11]</sup>,气体中的  $\text{CO}$  更易被铜中心吸附,臭氧分解形成的活性  $\text{O} \cdot$  原子在  $\text{CuO}$  表面将吸附  $\text{CO}$  氧化形成  $\text{CO}_2$ ,因此等离子体协同  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化苯的降解产物中较高的  $\text{CO}_2$  的选择比。

## 3 结 语

a. 在等离子体下游区填充  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化剂对等离子体处理后残余苯降解较低。但对尾气中臭氧具有催化分解作用,其中  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化剂降解效果优于  $\text{MnO}_2$  催化剂。

b. 等离子体协同  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  催化有助于消除尾气中的  $\text{CO}$ ,促进降解的苯完全氧化,降解产物中  $\text{CO}_2$  的选择比高达 96.5%。

## 致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅和武汉市科学技术等提供的资金资助,在此一并予以衷心的感谢!

## 参考文献:

- [1] Dou B J, Li J, Liang W J, et al. Volatile organic compounds (VOCs) removal by using dielectric barrier discharge [C]// Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008. ICBBE 2nd International Conference, Irvine; Journal of Biomedical Science and Engineering, 2008;3945-3948.
- [2] Mok Y S, Kim D H. Treatment of toluene by using adsorption and nonthermal plasma oxidation process [J]. Curr App Phys, 2011, 11 (5): 558-562.
- [3] 吴玉萍, 郑光云, 蒋洁敏, 等. 介质阻挡放电-催化降解苯的研究[J]. 环境化学, 2003, 22 (4): 329-333.
- [4] Huang H B, Ye D Q, Feng F D, et al. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis [J]. J Mol Cata A Chem, 2011, 336(1-2): 87-93.
- [5] Chen J, Yang J T, Pan H, et al. Abatement of malodorants from pesticide factory in dielectric barrier discharges [J]. J Hazard Mater, 2010, 177 (1-3): 908-913.
- [6] An H T Q, Huu T P, Van T L, et al. Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal

- [J]. Catal. Today, 2011, 176(1): 474-477.
- [7] 蒋洁敏, 吴玉萍, 侯惠奇. 氧化铂对 DBD 处理含苯废气的影响研究[J]. 化学世界, 2002, S1: 89-90.
- [8] Sun Y L, Zhou L B, Zhang L H, et al. Synergistic effects of non-thermal plasma-assisted catalyst and ultrasound on toluene removal [J]. J Env Sci, 2012, 24(5): 891-896.
- [9] Ono R, Oda T. Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge [J]. J Phys D: Appl Phys, 2007, 40(1): 176-182.
- [10] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. Appl Cata A: Gen, 1993, 97(1): 17-22.
- [11] 张纪领, 尹燕华, 张志梅. CO 低温氧化霍加拉特催化剂的研究[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 56-61.

## Synergy of dielectric barrier discharges and catalysts for removal of benzene from air

WANG Sheng-gao, XU Kai-wei, LU Wen-ping, KONG Chui-xiong

(Hubei Plasma Chemistry and New Materials Key Lab, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To improve the dielectric barrier discharge technology on benzene removal efficiency and reduce concentration of residual harmful gases in the tail gas, the method of plasma combined with  $\text{MnO}_2$  or  $\text{CuO/MnO}_2$  catalysts was used.  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO/MnO}_2$  catalysts were prepared by hydrothermal method and impregnation, respectively. The concentration of residue benzene,  $\text{CO}_2$ , CO and ozone was analyzed by gas chromatograph and iodine quantity method. The synergistic effect between plasma and catalysts in the benzene oxidation process was studied. Results show that when no catalyst is used, the degradation rate of benzene and the  $\text{CO}_2$  selectivity reach 68.2% and 51.9% respectively, but the concentration of ozone rises to  $595 \times 10^{-6}$  as the discharge power increasing. The  $\text{CuO/MnO}_2$  catalysts show higher catalytic activity for ozone decomposition and CO oxidation, the concentration of ozone reduces to  $108 \times 10^{-6}$ , meanwhile the  $\text{CO}_2$  selectivity rises to 94.2%.

**Key words:** dielectric barrier discharge; benzene;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{CuO/MnO}_2$

本文编辑: 龚晓宁