

氢气和氧气介质阻挡放电合成过氧化氢的研究

苟建霞,周军成,郭洪臣,苏 际,陈黎行,王祥生,官为民

(大连理工大学化工学院催化化学与工程系精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116012)

摘要:利用常压介质阻挡放电,在管式等离子体反应器中将氢氧混合气体直接转化合成 H_2O_2 。系统地考察了放电电极材质、放电电极直径、氢气和氧气进料总气速和氧气浓度等参数对 H_2O_2 生成的影响。在最优的实验条件下,氧的转化率和 H_2O_2 的选择性分别为 34.42% 和 37.94%。并结合实验结果讨论了 H_2O_2 的生成机理。

关键词:过氧化氢;介质阻挡放电; H_2 和 O_2 等离子体

中图分类号:TQ203.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0194-04

Synthesis of hydrogen peroxide via hydrogen-oxygen plasma under dielectric barrier discharge

GOU Jian-xia, ZHOU Jun-cheng, GUO Hong-chen, SU Ji, CHEN Li-xing, WANG Xiang-sheng, GONG Wei-min

(State Key Laboratory for Fine Chemicals, Department of Catalytic Chemistry and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Science and Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Hydrogen peroxide was successfully synthesized from hydrogen-oxygen plasma by atmospheric dielectric barrier discharge with tubular reactor. Effects of different experimental parameters, such as diameters and material of discharge wire, total rate of H_2-O_2 feed, oxygen concentration on the generation of H_2O_2 have been systematically studied. At optimum conditions, the conversion of O_2 and the selectivity of H_2O_2 are 34.42% and 37.94%, respectively. On the basis of experiments, the mechanism of H_2O_2 synthesis under hydrogen-oxygen plasma was discussed.

Key words: hydrogen peroxide; dielectric barrier discharge; hydrogen and oxygen plasma

双氧水是一种重要的化工产品,目前主要采用蒽醌法生产,虽然技术成熟,但是设备投资大,环境污染严重,因此近年来由氢氧直接合成过氧化氢的研究开始受到重视。化学催化法^[1-3]直接合成体系基本上都离不开贵金属催化剂以及酸性水溶液或酸性有机液环境,而通过氢气和氧气直接合成过氧化氢有望克服目前工业蒽醌法工艺复杂的弊端,但是在气液反应体系中,反应物在气液界面的扩散阻力限制了反应速率;另外金属催化剂对过氧化氢的分解使得在上述体系中获得高产率和高浓度的过氧化氢非常困难。

等离子体作为有效的分子活化手段应用于过氧化氢的合成于 20 世纪 60—70 年代已有少量文献报道^[4],但多数相关研究都集中进行于低温和低气压条件。介质阻挡放电是一种常压下产生非平衡等离子体的放电形式。它有 2 个突出的特点:可在常压

下进行,以及所产生的电子能量适合于氢气和氧气活化,而体系的温度较低。笔者将介质阻挡放电等离子体作用于氢气和氧气体系,在温和条件下实现了由氢气和氧气原位合成过氧化氢^[5]。本文主要研究了放电电极线材质、直径、氢气和氧气进料总气速、氧气浓度等参数对过氧化氢生成的影响。

1 实验部分

1.1 等离子体反应器

所采用的等离子体反应器结构同文献^[5]。反应器的筒体是内径 10 mm、长 25 mm 的硬质玻璃,玻璃筒体之外还有一个同轴玻璃套管,由内外玻璃筒之间的环隙构成水夹套,水夹套中通入含 0.2% 质量分数 NaCl 的溶液作为液体接地电极。在放电过程中,作为液体接地电极的 NaCl 溶液由外置水泵驱动循环,并用换热设备控制溶液温度。本文实验中

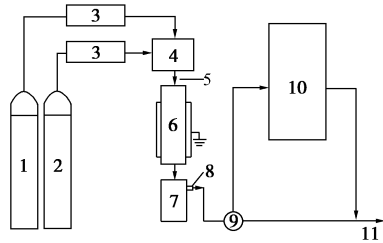
收稿日期:2006-01-01

基金项目:国家自然科学基金重点项目(20233050)和辽宁省优秀青年科技人才培养基金(3050004)资助项目

作者简介:郭洪臣(1964-),男,博士,教授,从事等离子体催化和分子筛多相催化研究,0411-88993913, hongchenguo@163.com。

将溶液温度控制在 15℃。连接交流高压电的金属线作为放电电极。

1.2 实验方法及结果计算



1—H₂气瓶;2—O₂气瓶;3—质量流量计;4—混合器;
5—进气口;6—等离子体反应器;7—收集器;8—出口口;
9—采气阀;10—GC;11—排空口

图1 实验装置示意图

实验流程如图1所示。利用双通道质量流量控制器(D08-2D/ZM型)按比例严格控制H₂和O₂进气量(H₂和O₂混合气体中H₂的爆炸极限为6%~94%),H₂和O₂经混合器混合均匀后流入反应器。待气流稳定后,接通交流高压电源,调节电压和频率进行放电反应。每次放电时间为1h。生成物由未反应的原料携带,流经反应器下端出口,进入装有10 mL去离子水的收集器。每次放电结束后用碘量法分析收集器中过氧化氢的浓度。再从收集器出口抽取瞬时气样,用气相色谱(上海天美公司,GC7890T)分析。经过示波器在线监测和相关分析结果确认,本研究中反应器放电稳定,因此瞬时气样分析结果可以代表平均值。O₂转化率、H₂O₂选择性和H₂O₂产率的计算可分别如下计算:

$$X_{O_2} = (\text{转化的 } O_2 \text{ 物质的量} \div \text{进料的 } O_2 \text{ 物质的量}) \times 100\%$$

$$S_{H_2O_2} = (\text{生成的 } H_2O_2 \text{ 物质的量} \div \text{转化的 } O_2 \text{ 物质的量}) \times 100\%$$

$$C_{H_2O_2} = \text{生成的 } H_2O_2 \text{ 的质量} \div \text{收集器中液体体积}$$

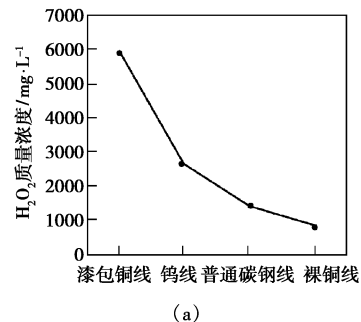
$$Y_{H_2O_2} = (X_{O_2} \times S_{H_2O_2}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

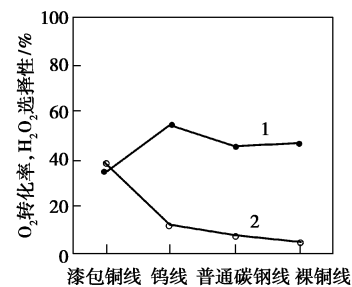
2.1 放电电极材质对生成过氧化氢的影响

图2给出了氢氧摩尔比33、氢气和氧气的总气速165 mL/min,放电电压9.0 kV,放电频率12 kHz

和放电时间1h的条件下,用直径均为1.3 mm的漆包铜线、钨线、普通碳钢线和裸铜线作为放电电极时,氧气转化率、过氧化氢选择性和收集器中过氧化氢的浓度。由图2(a)可见,采用裸铜线时收集器中过氧化氢的浓度最小,约为833 mg/L。采用漆包铜线时,收集器中过氧化氢的浓度最高为5 950 mg/L。采用4种放电电极线时收集器中过氧化氢的浓度由大到小的顺序为:漆包铜线>钨线>普通碳钢线>裸铜线。从图2(b)可看出,采用漆包铜线为放电电极时氧气的转化率最低,为34.42%。当用钨线时,氧的转化率最高,为53.92%。但是用漆包铜线时,过氧化氢的选择性最高,为37.94%。而用裸铜线时选择性最低,仅为3.96%。由此可见,放电电极对过氧化氢生成的影响主要在于过氧化氢的选择性。从图2还可见,采用漆包铜线时,氧气的转化率比采用裸铜线时低的多,但过氧化氢选择性要高得多,收集器中过氧化氢的浓度也要高得多。这可能是因为各种金属及其氧化物对过氧化氢分解作用不同^[6-7]所致。采用漆包铜线时,铜线外的一层聚氨



(a)



1—氧气转化率;2—H₂O₂选择性

(b)

图2 放电电极线的材质对H₂O₂生成的影响

(上接第193页)

[7] Hirai H J. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid[J]. *Macromol Sci-Chem*, 1979, A13(5):633-649.

[8] Hirai H J, Nakao Y, Toshiba N. Preparation of colloid transition metals in polymers by reduction with alcohols of ethers[J]. *Macromol Sci-Chem*, 1979, A13(6):727-750.

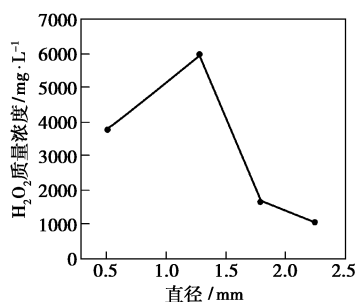
[9] Miyazaki A, Balint I, Aika K, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis[J]. *J Catal*, 2001, 204:364-371.

[10] Creighton J A, Eadon D G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, 87(24):3881-3891. ■

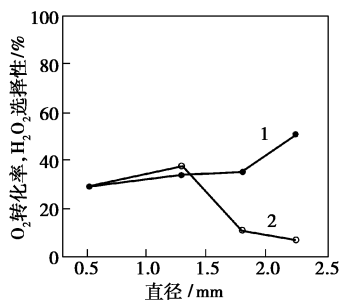
酯漆可能有效避免了过氧化氢的无效分解。另外,铜线外的涂层还可能相当于一层阻挡介质,使等离子体放电更加均匀,从而有利于过氧化氢选择性的提高^[8]。

2.2 放电电极线的直径对生成过氧化氢的影响

在总气速 165 mL/min、电压 9.0 kV、频率 12 kHz、放电时间 1 h 的条件下考察了放电电极直径对生成过氧化氢的影响。直径分别为 0.52、1.3、1.8、2.24 mm 的漆包铜线作为放电电极。由图 3(a)可见,随着放电电极线直径的增加,收集器中过氧化氢的浓度先增大后减小,当放电电极线的直径为 1.3 mm 时收集器中的过氧化氢浓度最高,达到 5 950 mg/L。由图 3(b)可见,随着放电电极直径的增加,生成过氧化氢的选择性先增大后减小。当放电电极直径为 1.3 mm 时收集器中的过氧化氢的选择性最高,达到 37.94%。而氧气的转化率随着放电电极线直径的增大始终增加,具体原因尚需继续研究。本文结果表明在放电电极线材质不变的条件下,可通过对放电电极线直径的调变来优化过氧化氢的合成。



(a)

1—氧气转化率;2—H₂O₂选择性

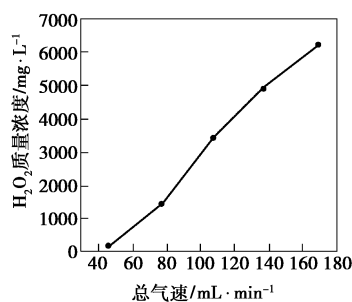
(b)

图3 放电电极线的直径对H₂O₂生成的影响

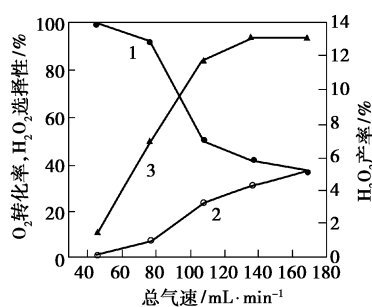
2.3 总气速对生成过氧化氢的影响

在氢氧摩尔比 33、电压 9.21 kV、频率 12 kHz、放电 1 h 的反应条件下,采用直径为 1.3 mm 的漆包铜线作为放电电极,考察了总气速对过氧化氢合成的

影响。由图 4(a)可见,在所考察的气速范围内,收集器中的过氧化氢浓度随总气速的增加而增加。由图 4(b)可见,O₂的转化率随气速的增加迅速下降,而 H₂O₂的选择性随总气速的增加而增加。当总气速小于 110 mL/min 时,H₂O₂的产率随总气速的增加迅速增加;当总气速大于 110 mL/min 时,增加趋势减缓。



(a)

1—氧气转化率;2—H₂O₂选择性;3—H₂O₂产率

(b)

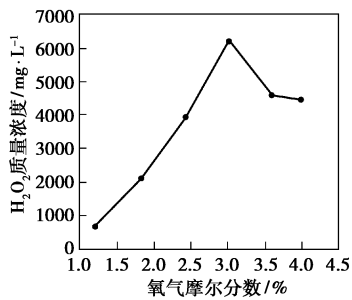
图4 总气速对H₂O₂生成的影响

2.4 氧气浓度对生成过氧化氢的影响

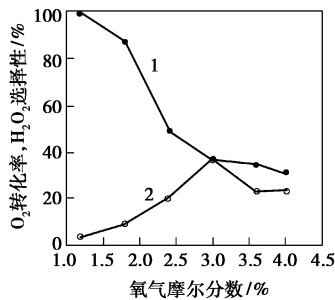
在总气速 165 mL/min、电压 9.2 kV、频率 12 kHz 和放电 1 h 的条件下,采用直径 1.3 mm 的漆包铜线作为放电电极,考察了不同氧气浓度对过氧化氢合成的影响。由图 5(a)可见,当氧体积分数小于 3% 时,收集器中过氧化氢浓度随氧浓度的升高而增大。当氧体积分数大于 3% 时,收集器中过氧化氢浓度随氧浓度的升高开始迅速减小,当氧体积分数达到 3.6% 后趋于稳定。图 5(b)表明,当氧体积分数小于 3% 时,氧的转化率随着氧浓度升高快速下降。当氧体积分数大于 3% 时,氧的转化率下降速度趋缓。过氧化氢的选择性先增加后减小,在氧体积分数达到 3.6% 后变化趋缓。在本实验中,过氧化氢的最大选择性出现在氧体积分数为 3% 左右时,远离爆炸极限 6% (体积分数)。

2.5 过氧化氢生成机理探讨

一般认为,等离子体化学反应属于自由基反



(a)

1—氧气转化率;2—H₂O₂ 选择性

(b)

图5 氧气浓度对 H₂O₂ 生成的影响

应^[9]。根据文献[4, 9-10]观点及实验结果推测:①O₂可能主要以O₂分子形式参与等离子体反应,H₂可能主要以H形式参与等离子反应;②OH和HO₂可能是生成H₂O₂的主要活性物种,OH和HO₂也为H₂O生成的主要活性物种。但是H₂O₂和H₂O的生成环境、条件不同;③随总气速提高,则单位体积气体所获得的电子能量(能量密度)减小,这使得O₂发生离解的几率减小,有利于O₂以分子形式参与反应;④随总气速的提高,生成的H₂O₂能快速离开反应器,减少了二次分解的几率,有利于H₂O₂选择性的提高。但是高气速下O₂的转化率下降,因此H₂O₂的总产率增加趋缓;⑤氧气除了以O₂分子形

式参与反应外,还会通过产生O, O不利于H₂O₂生成,所以H₂O₂的合成需要O₂浓度在适当范围内。另外中心电极的材质和直径可能通过影响H₂O₂的形成和分解影响反应结果。

参考文献

- [1] Lunsford J H. The direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over palladium catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 455 - 460.
- [2] Landon P, Collier P J, Papworth A J, *et al.* Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst[J]. *Chem Commun*, 2002, 2058 - 2060.
- [3] Choudhary V R, Samanta C, Gaikwad A G. Drastic increase of selectivity for H₂O₂ formation in direct oxidation of H₂ to H₂O₂ over supported Pd catalysts due to their bromination[J]. *Chem Commun*, 2004, 2054 - 2056.
- [4] Venugopalan M, Jones R A. Chemistry of dissociated water vapor and related systems[J]. *Chem Rev*, 1966, 66: 133 - 160.
- [5] Zhou Juncheng, Guo Hongchen, Wang Xiangsheng, *et al.* Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H₂/O₂ non-equilibrium plasma[J]. *Chem Commun*, 2005, 1631 - 1633.
- [6] Moane S, Raftery D P, Smyth M R, *et al.* Decomposition of peroxides by transition metal ions in anaerobic adhesive cure chemistry[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1999, 19: 49 - 57.
- [7] Zhou H, Shen Y F, Wang J, *et al.* Studies of decomposition of H₂O₂ over manganese oxide octahedral molecular sieve materials[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 176: 321 - 328.
- [8] Pietsch G J. Peculiarities of dielectric barrier discharges[J]. *Contrib Plasma Phys*, 2001, 41(6): 620 - 628.
- [9] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistries[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, 26(6): 1329 - 1496.
- [10] Herron J T, Green D S. Chemical kinetics database and predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry: II. Neutral species reactions[J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2001, 21(3): 459 - 481.

杭州原正化学工程技术装备有限公司

主要产品:GKJ型空心桨叶式干燥机;MZX型自吸式搅拌机;MG系列共轴搅拌机;自吸式加氢反应;MLD型螺带式搅拌机;各种粉体混合设备

电 话:0571-85028356 85022880

传 真:0571-85028320

http://www.mixchem.com

山东龙兴化工机械集团

主要产品:导热油炉成套设备;立式燃煤导热油炉;捏合混合系列;系列研磨、搅拌、分散设备;系列乳化、过滤设备;不锈钢电加热反应釜;不饱和聚酯树脂设备等

电 话:0535-2348158 2342538 2342358

http://www.lzhj.com