

脉冲电晕等离子体原位合成过氧化氢

郭明星 郭洪臣 王祥生 周军成 赵剑利 官为民

(大连理工大学催化化学与工程系及精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:在脉冲电晕放电条件下,用等离子体化学反应方法研究了原位 H_2O_2 的合成,考察了一些主要的参数对 H_2O_2 产量的影响。在室温和常压下,氢气和氧气能够在脉冲电晕等离子体条件下原位转化为过氧化氢;就过氧化氢的产量而言,针-板式反应器要优于线板式反应器;适当调整反应物(氢气和氧气)的比率、反应的空速、放电的脉冲电压和重复频率能够提高过氧化氢的产率。

关键词:脉冲电晕放电;等离子体;原位;过氧化氢

中图分类号:TQ203.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0161-03

In situ synthesis of hydrogen peroxide using pulse corona plasma

GUO Ming-xing, GUO Hong-chen, WANG Xiang-sheng, ZHOU Jun-cheng,
ZHAO Jian-li, Gong Wei-min

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

Abstract: The in situ synthesis of H_2O_2 has been studied by using plasma chemical reaction under pulsed corona discharge, and the effects of some main parameters on H_2O_2 yield were also studied. Under the room temperature and atmospheric pressure, hydrogen and oxygen can be in situ converted into hydrogen peroxide in pulse corona plasma; as far as the yield of hydrogen peroxide is concerned, the needle-plate reactor works better than the line-plate one; the proper adjustment of the ratio of reactants, the space velocity of reaction, the pulse voltage and repeated frequency of the plasma discharge can raise the yield of hydrogen peroxide.

Key words: pulse corona discharge; plasma; in situ; hydrogen peroxide

以钛硅沸石(TS-1)和稀双氧水为基础的烯烃环氧化体系中,TS-1 是环境友好催化剂,反应主要副产物是水,但该技术工业化面临着 TS-1 成本和双氧水价格高等问题。虽然用廉价模板剂四丙基溴化铵(TPABr)代替四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂可以生产廉价 TS-1^[1],但 H_2O_2 成本仍占很大比例,探索原位合成 H_2O_2 是发挥 TS-1/ H_2O_2 催化体系优势的重要方向^[2-4]。脉冲电晕等离子体(PPCP)是一种新型常压非平衡等离子体,其电子通过上升沿陡峭的窄脉冲电场加速而获得能量(1~20 eV),而且放电反应几乎不引起体系温度上升,体系温度可保持在室温或只略高于室温。由于反应条件温和、活化能力强,且突出了化学反应的原子经济性,因此备受青睐^[5-15]。笔者用 PPCP 技术在室温和常压下实现了由 H_2 、 O_2 原位合成 H_2O_2 ,考察了 H_2/O_2 配比、脉冲峰值电压等参数合成 H_2O_2 反应的

影响。

1 实验部分

实验流程如图 1 所示。脉冲直流高压电源,采用储能电容通过旋转火花间隙向负载泄放方式产生脉冲高压。脉冲电压的峰值、重复频率可调。放电形式为流柱放电。反应器采用针板式电极结构,针电极为 300 mm × 2 mm 的铜线,端口磨尖,板电极为 $\Phi 23$ mm 的多孔铜板,针板间保持适当距离。反应器为硬质玻璃材质。原料气 H_2 、 O_2 均为普通钢瓶气体。

室温常压下,利用双通道质量流量计(D07-18/ZM型)按比例配置 H_2/O_2 混合气,经混合器混合均匀后流入反应器,待气流稳定后,接通脉冲直流高压电源,调节脉冲电压峰值和重复频率等,进行脉冲放电反应。在反应器出口处定时收集取样,样品用

收稿日期:2004-02-02

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(20233050)

作者简介:郭明星(1975-),男,博士生;郭洪臣(1964-),男,博士,副教授,主要从事分子筛催化及等离子体催化研究,通讯联系人, hongchenguo@163.com;王祥生(1934-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事分子筛催化的研究。

碘量法分析定量。产量以单位体积收集液中所生成 H_2O_2 的质量 (mg) 表示。

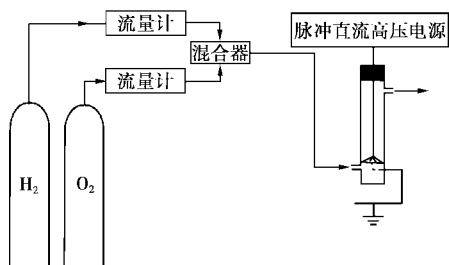
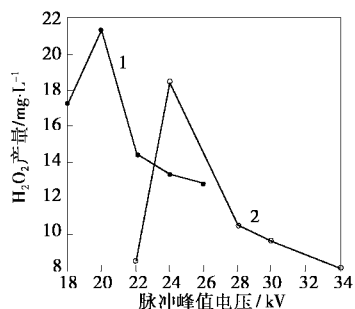


图 1 实验装置示意图

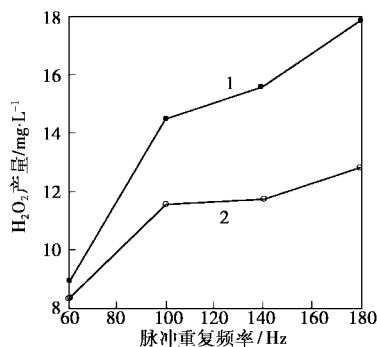
2 实验结果与讨论

2.1 不同电极结构反应器对合成 H_2O_2 反应的影响



1—针板式反应器;2—线板式反应器

图 2 脉冲峰值电压的影响



1—针板式反应器;2—线板式反应器

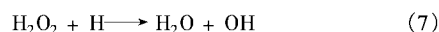
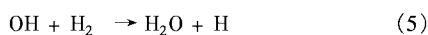
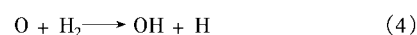
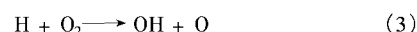
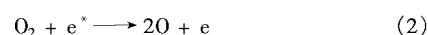
图 3 脉冲重复频率的影响

试验采用线板式反应器与针板式反应器,其主要区别是:将针电极换为柱型电极 ($\Phi 2\text{ mm}$)。在 $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) = 45$ 条件下,考察了这两种反应器对 H_2 、 O_2 直接合成 H_2O_2 反应的影响,结果见图 2、图 3。由图 2 可知,两条曲线均为峰型曲线,随电压增加, H_2O_2 产量均先迅速升高,而后缓慢降低,在形状上具有很大的相似性。但起晕电压明显不同,针板式反应器的起晕电压 (18 kV) 要低于线板式反应器起晕电压 (22 kV);另外,在峰形曲线最高点处 (即 H_2O_2 产量为最大值 21.42 mg/L 时),针板式反应器所需

电压仅为 20 kV,而线板式反应器所需电压为 24 kV 左右。由图 3 可知,在两种反应器中,放电频率对 H_2O_2 产量的影响不同。在相同频率下,在针板式反应器中产生的 H_2O_2 的量要高于在线板式反应器中产生的 H_2O_2 的量。因此可确定本实验中针板式反应器都要优于线板式反应器。

2.2 H_2/O_2 配比对过氧化氢产量的影响

Morinaga 等^[5]认为,在放电反应中, H_2 、 O_2 生成 H_2O_2 与分解的可能机理为:



本实验反应条件为控制峰值电压 20 kV、脉冲重复频率 100 Hz,调节不同 H_2/O_2 配比,考察 H_2O_2 生成情况,结果如图 4。可见在爆炸极限外 [$V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) > 24$,本实验从 $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) = 45$ 开始],随着氢气量的引入,当 $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) = 45 \sim 70$ 时, H_2O_2 产量迅速降低,随着 $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2)$ 比值继续增大, H_2O_2 产量平稳降低。这是因为随着还原气氛 H_2 的引入和增加,导致并促进反应 (5) 和反应 (7) 的发生,并抑制了反应 (2)、(4) 和 (6) 的发生,因而增加了水的生成,减少了 H_2O_2 的产量。

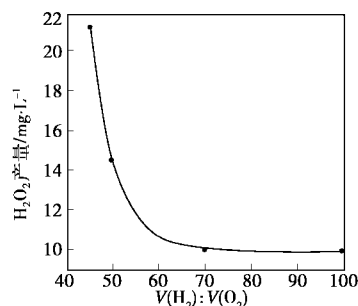


图 4 H_2/O_2 配比的影响

2.3 脉冲峰值电压对过氧化氢产量的影响

脉冲峰值电压对反应的影响如图 5,反应条件为:脉冲重复频率 100 Hz, $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) = 45$,总气速为 46 mL/min。由图 5 可见,随着脉冲峰值电压的增加, H_2O_2 的产量先上升而后下降,在 20 kV 左右处出现一最大值 21.42 mg/L。这是因为当峰值电压加到一定值后 (本实验条件下为 20 kV),继续升高电压,随活性物种合成 H_2O_2 的几率增加的同时, H_2O_2

与高能粒子发生非弹性碰撞而被解离的几率也将增大;另外,随着电压的升高,反应器内温度也会小范围地升高,加速 H_2O_2 的分解。

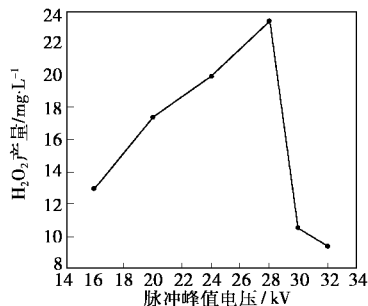


图5 脉冲峰值电压的影响

2.4 脉冲重复频率对过氧化氢产量的影响

控制脉冲峰值电压 20 kV,其他条件同上。图 6 示出了脉冲重复频率对 H_2O_2 产量的影响,随着脉冲重复频率的增加, H_2O_2 产量升高。在脉冲电压峰值达到 H_2 、 O_2 活化所需电压的前提下,随着脉冲重复频率的升高,单位时间内高能粒子的密度也会相应增加,使得 H_2 、 O_2 与高能粒子作用的几率增加,单位时间内等离子体中活性物种的数量也因此而增加, H_2O_2 产量也得以提高。不大的增幅可能是由于频率的升高虽然使单位时间内活化 H_2 、 O_2 分子的高能电子数目增加,但同时高能电子作用的有效距离减少,使得单个电子与反应物作用的几率减少。

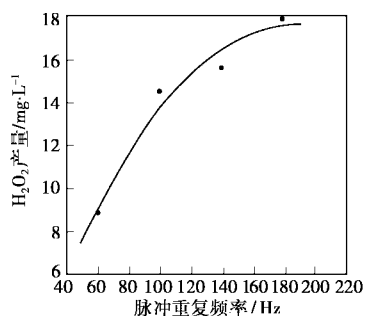


图6 脉冲重复频率的影响

2.5 空速对过氧化氢产量的影响

控制脉冲峰值电压 20 kV、重复频率 100 Hz、 $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2) = 45$ 。考察空速对过氧化氢产量的影响,结果如图 7 所示。随着空速的增加, H_2O_2 产量升高。在等离子体中,高能粒子的平均能量约为 $6 \text{ eV}^{[16]}$,本实验中所用气体 H_2 和 O_2 的解离能分别为 4.478 eV 和 5.112 eV ,很容易解离为活性物种 H 、 O 自由基,活性物种相互碰撞,最终可能生成 H_2O 和 H_2O_2 (实验中可观测到反应器内壁有水珠形成,碘量

法检测有过氧化氢生成)。 H_2O 和 H_2O_2 的解离能分别为 5.118 eV 和 2.150 eV 。如果反应气体在反应器中停留时间过长,即空速小,则生成的 H_2O_2 又极易被分解。因此应及时将产物气体吹离等离子体区。图 7 所示的数据结果证明了这一点,即随着空速的增加, H_2O_2 产量有所提升。

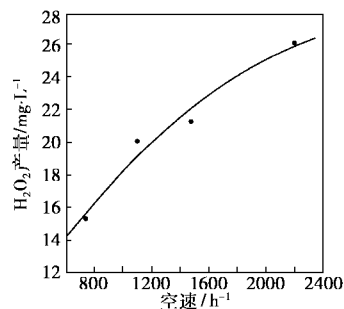


图7 空速的影响

3 结论

在室温常压下,用高压脉冲电晕放电等离子体技术实现了原位转化 H_2 、 O_2 合成 H_2O_2 。从 H_2O_2 产量角度考虑,针板式反应器要优于线板式反应器,影响 H_2O_2 产量的因素主要有 H_2/O_2 配比、脉冲峰值电压、脉冲重复频率和空速等。

参考文献

- [1] 李刚,郭新闻,王祥生.[J].燃料化学学报,1998,26(2):119-124.
- [2] Mario G C, Patrizia I.[J].Catal Today, 1998, 41:351-364.
- [3] 陈晓晖,孟祥坤,陈宪.[J].石油化工,2000,29:140-143.
- [4] Meiers R, Holderich W F.[J].Catal Lett, 1999 59:161-163.
- [5] Venugopalan M, Jones R A.[J].Chemistry Review, 1966, 66:133-161.
- [6] Masuda S, Hosokawa S, Tu X.[J].Journal of Electrostatics, 1995, 34(4):415-438.
- [7] 李胜利,李劲,王泽文,等.[J].环境科学,1996,17(1):13-15.
- [8] Li Q.[J].Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(6):444.
- [9] Keping Yan, Hexing Hui, Mi Cui.[J].Journal of Electrostatics, 1998, 44(1-2):17-39.
- [10] Liu Chang-jun, Mallinson R, Lobban L.[J].Applied Catalysis A: General, 1999, 178(1):17-27.
- [11] Fujii Tomio, Rea Massimo.[J].Vacuum, 2000, 59(1):228-235.
- [12] 官为民,张秀玲,朱爱民,等.[J].催化学报,1999,20(5):565-568.
- [13] 代斌,官为民,张秀玲,等.[J].高等学校化学学报,2001,22(5):817-820.
- [14] 朱爱民,张秀玲,李小松,等.[J].中国科学: B 辑,2002,32(2):179-185.
- [15] Ono Ryo, Oda Tetsuji.[J].Journal of Electrostatics, 2002, 55(3):333-342. ■