

杨懿,张玮,吴军良,等. 2013. 等离子体催化降解甲苯途径的原位红外研究[J]. 环境科学学报,33(11):3138-3145

Yang Y, Zhang W, Wu J L, et al. 2013. *In situ* infrared spectroscopic studies of plasma-catalytic degradation of toluene [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,33(11):3138-3145

等离子体催化降解甲苯途径的原位红外研究

杨懿¹,张玮¹,吴军良^{1,2,*},付名利^{1,2},陈礼敏^{1,2},黄碧纯^{1,2},叶代启^{1,2,*}

1. 华南理工大学环境与能源学院,工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州 510006

2. 广东省大气环境与污染控制重点实验室,广州 510006

收稿日期:2013-02-03 修回日期:2013-04-26 录用日期:2013-04-26

摘要:考察了在常温常压条件下,等离子体分别协同 SiO₂、Al₂O₃、NiO/Al₂O₃ 降解甲苯的性能,并从材料的介电常数、对甲苯的吸附性及臭氧分解能力等角度分析了不同活性表现的原因,同时,采用原位红外技术研究了甲苯降解过程中催化剂表面吸附物种的变化.结果表明,当甲苯浓度为 100 ppm,气体流量为 100 mL·min⁻¹时,一定范围内,甲苯降解率随着能量密度、介电常数、吸附性及臭氧分解能力的提高而提高.甲苯在催化剂表面的吸附对其降解途径有十分重要的影响:在放电区域中加入 SiO₂,甲苯仍然在气相中完成降解;而存在 Al₂O₃ 及 NiO/Al₂O₃ 时,甲苯氧化成苯甲酸的过程主要发生在催化剂表面,是甲苯催化降解的关键步骤,苯甲酸在活性位点的积累将降低催化剂的反应活性.

关键词:等离子体;催化;甲苯;原位红外

文章编号:0253-2468(2013)11-3138-08

中图分类号:X51

文献标识码:A

In situ infrared spectroscopic studies of plasma-catalytic degradation of toluene

YANG Yi¹, ZHANG Wei¹, WU Junliang^{1,2,*}, FU Mingli^{1,2}, CHEN Limin^{1,2}, HUANG Bichun^{1,2}, YE Daiqi^{1,2,*}

1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, the Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006

Received 3 February 2013;

received in revised form 26 April 2013;

accepted 26 April 2013

Abstract: The reactivities of toluene degradation were investigated at room temperature under atmospheric pressure by using a non-thermal plasma reactor loaded with SiO₂, Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. The different reactivities on these catalysts may originate from their dielectric constant, toluene adsorption and ozone decomposition abilities on their surface. In addition, *in-situ* infrared spectrum technology was used to study adsorption species on catalyst surface during the toluene degradation. The results showed that, within a certain range, the degradation rate of toluene increased along with the energy density, dielectric constant, adsorption and the ozone-decomposing ability. Toluene adsorption species on the catalyst surface played important roles on toluene degradation. The toluene degradation occurred in the vapor phase if SiO₂ was loaded in the discharge region. However, when Al₂O₃ or NiO/Al₂O₃ was loaded, the oxidation of toluene to benzoic mainly occurred on the catalyst surface, which was the key step of toluene degradation, and the accumulation of benzoic acid on the active sites would decrease the catalyst reactivity.

Keywords: plasma; catalysis; toluene; *In-situ* FTIR

1 引言 (Introduction)

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是灰霾等大气复合污染的重要前驱体,相关治理一直备受重视 (Li *et al.*, 2009). 低温等离子体与传统治理技术相比,具有反应条件温和、处理效

率高、使用范围广等优点 (Chang, 2001), 与催化剂结合后,能进一步提高转化率、减少副产物的产生 (Demidiouk *et al.*, 2005; Karuppiah *et al.*, 2012; Monica *et al.*, 2011). 目前,关于催化剂或填充材料与等离子体相互作用的观点主要包括:改变放电区域的平均电子能量导致产生更多的氧化放电

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50978103); 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2013AA065005); NSFC-广东联合基金 (No. U1201231)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50978103) and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2013AA065005) and the NSFC-Guangdong Joint Fund (No. U1201231)

作者简介: 杨懿 (1987—), 女, E-mail: habay66@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cedqye@scut.edu.cn

Biography: YANG Yi (1987—), female, E-mail: habay66@163.com; * Corresponding author, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

(Holzer *et al.*, 2005), 影响填充颗粒之间的电场和电子能量 (Chen *et al.*, 2008), 吸附反应物延长停留时间并产生更多活性物种 (Roland *et al.*, 2005; Jim *et al.*, 2008), 分解臭氧产生活性氧原子与甲苯反应 (Futamura *et al.*, 2004) 等, 但都是基于对反应前后对催化剂的单独研究, 缺乏等离子体催化反应过程中的实验支持。

原位红外光谱技术可以实现在催化剂工作状态下考察其表面的吸附物种, 提供反应中间产物及催化剂结构变化信息 (Li *et al.*, 2011), 已有不少学者将其应用到光催化 (María *et al.*, 2011)、热催化 (Qu *et al.*, 2013) 及能源转化 (Zhang *et al.*, 2002) 等研究工作当中。然而常规的原位反应池难以与等离子体相结合, 本研究采用自行设计的等离子体原位红外反应器, 研究等离子体协同 SiO₂、Al₂O₃ 及 NiO/Al₂O₃ 降解甲苯的过程, 分析甲苯在 Al₂O₃ 表面的吸附以及 NiO 的添加对甲苯降解途径的影响, 为等离子体催化降解甲苯的反应机理研究提供依据。

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 材料和试剂

实验中所使用的试剂分别为: 甲苯 (C₇H₈, 国药)、氧化铝 (γ-Al₂O₃, Alfa Aesar)、硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 广化)、二氧化硅 (SiO₂, 天津福晨)、正己烷 (C₆H₁₄, 科密欧)。

NiO/Al₂O₃ 的制备: 采用浸渍法制备, 称取 0.5 g 的 Al₂O₃ 置于 15 mL 坩埚中, 逐滴加入 1 mL 浓度为 0.426 mol·L⁻¹ 的 Ni(NO₃)₂ 溶液使其刚好完全浸渍 Al₂O₃, 置于阴凉干燥处 24 h, 在马弗炉中于 120 °C 保持 1h 后以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C 焙烧 3h 并降至 80 °C 后取出, 置于干燥器中备用。

2.2 实验仪器与方法

活性评价装置为自制线筒式反应器, 主体为内径 6 mm、外径 8 mm、长 10 cm 的石英玻璃管。内电极为直径 2 mm 的不锈钢棒, 外电极为铝箔, 放电区域长度为 15 mm。原位红外池以石英为原料制成, 外部用加热带包裹并连接热电偶, 两端为 KBr 盐片, 中间为高压线导管固定的板式介质阻挡放电区域, 其中上下电极为铜片并与高压线相连, 铜片上下由厚 1 mm 石英玻璃片包裹, 内玻璃片间距为 5 mm, 具体如图 1 所示。

比表面积分析仪为 Quanta chrome 公司生产的 NAVO 2200 型全自动比表面积及微孔孔隙分析仪。

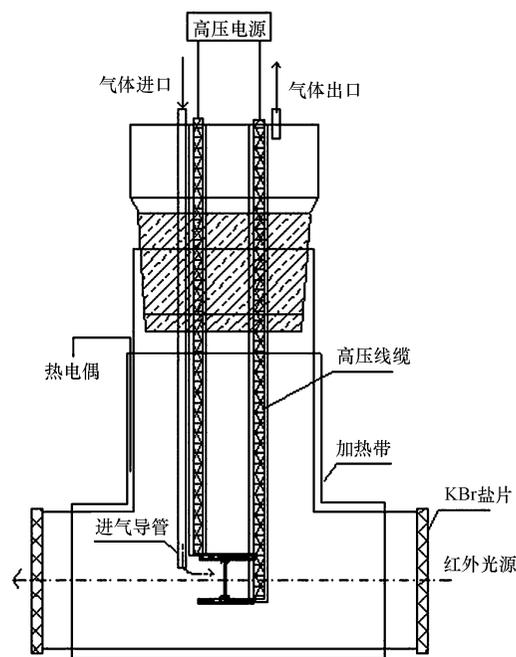


图 1 等离子体原位红外反应器

Fig. 1 The *in-situ* FTIR reactor of plasma combined with catalysts

甲苯和 CO、CO₂ 浓度采用岛津公司生产的 GC-2014 型气相色谱检测, 色谱柱为 TG-WAXMS 毛细管柱, 长度 30 m, 内径 0.32 mm。检测条件为: 柱箱温度为 50 °C, 进样口温度 200 °C, 甲苯采用 FID 检测, CO 和 CO₂ 采用甲烷转化器转化后进 FID 检测器分析。臭氧出口浓度采用淄博爱迪尔测控技术有限公司生产的 IDEAL-2000 臭氧分析仪进行检测, 检测范围为 0 ~ 500 ppm。傅里叶红外光谱仪为美国 Thermo 公司生产的 NICOLET 6700 型红外光谱仪, 检测器为 MCT/A, 原位跟踪扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围 4000 ~ 650 cm⁻¹。高压交流电源频率为 50 Hz, 输出电压范围为 0 ~ 15 kV。由微型电流表 (深圳远博) 检测电路中的电流大小, 输入功率通过总功率减去保护电阻消耗功率来计算。

2.3 实验方法与计算公式

活性评价: 评价实验在常温常压下进行, 将催化剂压粒后经 60 ~ 80 目过筛后置于放电区末端, 通入甲苯混合气待出口浓度稳定后开始放电。催化剂填充量为 0.1 g, 甲苯初始浓度为 100 ppm, 气体流量为 100 mL·min⁻¹。各指标计算公式如下:

$$\text{甲苯转化率: } \eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{碳平衡: } \text{CO}_x \text{ selectivity} = \frac{C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}}{7(C_0 - C)} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{能量密度: SIE} = \frac{P}{Q} \times 60 \quad (3)$$

式中, C_0 、 C 为甲苯的进出口浓度; P 为反应器的功率(W); Q 为气体流量(L·min⁻¹).

原位红外光谱实验: 称取 35 mg 催化剂经压片后成直径 13 mm 的薄圆片, 并裁至长 10 mm、宽 5 mm 左右的方片插入原位红外池的固定槽中, 通入高纯氦气并于 155 °C 下吹扫 90 min, 等待原位池降至 35 °C 后开始采集背景并记录红外信号, 然后通入 100 ppm、10 mL·min⁻¹ 的甲苯混合气至吸附稳定, 打开高压电源(AC, 50 Hz, 0 ~ 15 kV), 设置输出电压为 6 kV.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 催化剂的物理性质

3 种催化材料的比表面积、孔径及介电常数如表 1 所示. 可以看出, SiO₂ 的比表面积非常小, 孔径可以忽略不计. Al₂O₃ 及 NiO/Al₂O₃ 的比表面积和孔径都差别不大, 说明负载后并没有影响载体本身的基本结构, 但负载后的 Al₂O₃ 介电常数有一定的提高, 能够提升等离子体场中的微放电性能, 这将有利于甲苯的降解 (Chen *et al.*, 2008).

表 1 催化剂的物理性质

Table 1 The physical properties of the catalyst

催化剂	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔径 /nm	介电常数 /(F·m ⁻¹)
SiO ₂	0.26	—	2.0 (Walther <i>et al.</i> , 2011)
Al ₂ O ₃	252.90	11.85	9.5 (Yang <i>et al.</i> , 2010)
NiO/Al ₂ O ₃	225.05	12.10	~50 (Tu <i>et al.</i> , 2011)

3.2 催化剂活性评价结果

采用线筒式反应器考察常温常压下各催化剂在等离子体中降解甲苯的效果, 甲苯初始浓度为 100 ppm, 混合气流量为 100 mL·min⁻¹, 催化剂用量 0.100 g. 由图 2 可以看出, 无论是否添加催化材料, 随着能量密度的增加, 甲苯转化率和 CO_x 选择性都逐渐增大, 从大到小的规律均为 NiO/Al₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > 空管. 其中 SiO₂ 化学反应活性虽弱, 但介电常数比空气稍大, 因此甲苯转化率和 CO_x 选择性与空管放电相比稍高. 当等离子体中添加 Al₂O₃ 和 NiO/Al₂O₃ 等比表面积较高的材料后, 能够吸附更多的甲苯和反应中间产物, 产生较多的活性中间体, 促使非均相反应的化学平衡向正方向移动 (Roland *et al.*, 2005).

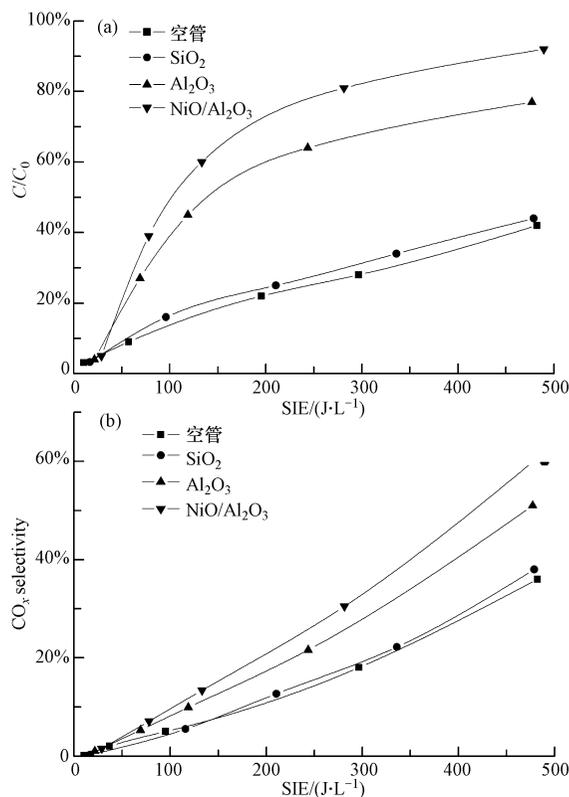


图 2 不同催化剂对甲苯转化率 (a) 和 CO_x 选择性 (b) 的影响
Fig. 2 Influence of catalysts on (a) toluene conversion and (b) CO_x selectivity

已有研究表明, NiO 有较好的臭氧分解能力 (龙丽萍, 2011), 在室温条件下可以与臭氧相互作用降解甲苯, 并且具有良好的 CO₂ 选择性. 在此我们做进一步实验的论证, 以期从另一角度分析 NiO/Al₂O₃ 对甲苯的催化降解, 实验条件为: 臭氧进口浓度为 700 mg·m⁻³, 放电电压为 7 kV, 气体流量为 50 mL·min⁻¹, 催化剂用量 0.05 g, 结果如图 3 所示. 由

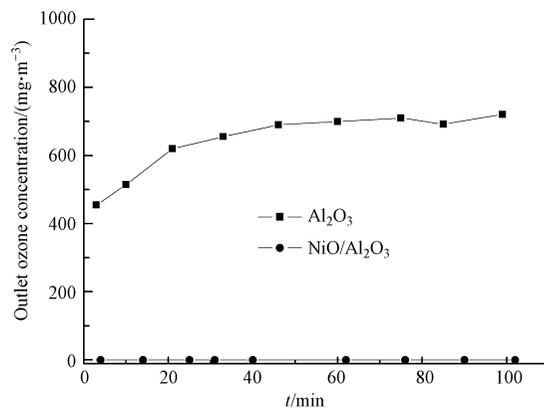


图 3 等离子体条件下 Al₂O₃ 及 NiO/Al₂O₃ 对臭氧的分解
Fig. 3 Time profiles for ozone decomposition over Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃ by plasma

图可知, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有非常好的臭氧分解性能, 相同条件下能够产生更多的活性氧原子, 将吸附在催化剂表面的甲苯氧化分解, 并可以将放电产生的活性中间体转化为醇、醛、酸, 有利于甲苯的降解并最终生成 CO_2 和 H_2O 。

3.3 甲苯在各催化剂表面吸附的红外光谱对比

常温条件下, 甲苯在各催化剂表面吸附 30 min 后的红外光谱如图 4 所示。可以看出, SiO_2 表面几乎观察不到明显的吸附峰, 这与 SiO_2 的比表面积较小有关, 而在 Al_2O_3 及 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面则可以观察到明显的苯环特征峰, 如: $\text{C}-\text{H}$ 振动 (3029 cm^{-1}) (Sun *et al.*, 2012)、 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩 (1606 cm^{-1}) (Li *et al.*, 2010)、面内骨架振动 (1496 cm^{-1}) (Li *et al.*, 2011) 及苯环在催化剂表面的吸附 1459 cm^{-1} (Li *et al.*, 2011), 而 2952 cm^{-1} 、 2883 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 则分别对应的是甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 振动、对称伸缩、反对称伸缩和弯曲振动 (Eby *et al.*, 2012; Edwin *et al.*, 2012; Yasuda *et al.*, 1993; Kumar *et al.*, 2011) 的特征吸收峰, 这说明甲苯与 Al_2O_3 和 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面有不同强度的相互吸附作用。从图中还可以看出, 由于 Ni 原子较强的 $\text{C}-\text{C}$ 键轰击能力 (Nozaki *et al.*, 2004), $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 3000 cm^{-1} 附近代表不饱和烷烃的高波数吸收峰段明显向代表饱和烷烃吸收的低波数偏移。同时, 苯环在 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的特征峰 1606 、 1496 、 1459 及 1384 cm^{-1} 处甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动与在 Al_2O_3 表面的强度相比明显增大, 说明甲苯与 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面之间的吸附作用力更强。

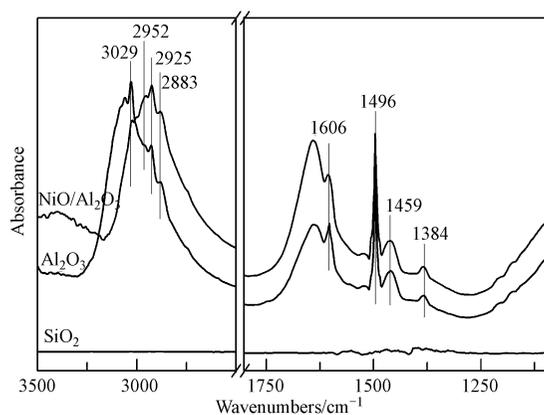


图 4 甲苯在各催化剂表面吸附的红外光谱

Fig. 4 The FTIR spectrum of the adsorption of toluene on the surface of different catalysts

3.4 等离子体原位红外光谱分析

3.4.1 无催化剂时甲苯的降解过程 无催化剂放电降解甲苯过程的红外光谱图如图 5 所示。随着反应的进行, 1560 cm^{-1} 、 1513 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 等甲苯的特征峰减弱 (Christoph *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2010), 2175 cm^{-1} 、 2121 cm^{-1} 、 2098 cm^{-1} 出现了 CO 的伸缩振动 (Mihaylov *et al.*, 2011), 1054 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} 处的新峰说明有 O_3 的生成和积累 (Andrews *et al.*, 2007), 1727 cm^{-1} 处为甲醛或乙醛的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩 (Setiowaty *et al.*, 2003), 1105 cm^{-1} 是甲酸的 $\text{C}=\text{O}$ 振动 (Popova *et al.*, 2007), 939 cm^{-1} 为烯烃的面外弯曲振动 (Medda *et al.*, 2003), 说明甲苯降解生成了小分子的醛和酸。 1589 cm^{-1} 和 1353 cm^{-1} 分别为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动 (Lehmann *et al.*, 2007; Rao *et al.*, 2009), 833 cm^{-1} 为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲 (Dozov *et al.*, 1984), 代表反应生成了酰胺或硝基苯。由图可以, 看出虽然没有催化剂, 依然有部分甲苯分子被放电产生的高能粒子轰击, 生成一氧化碳、臭氧、及部分衍生物, 证明此反应器的能量能够实现一定程度上的甲苯的降解。

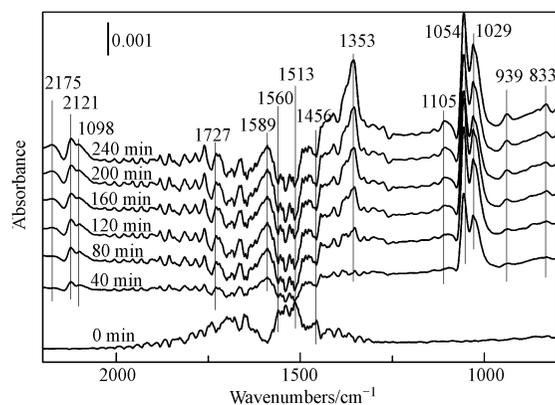


图 5 无催化剂时甲苯降解过程的红外光谱图

Fig. 5 The FTIR spectrum of the toluene degradation by plasma alone

3.4.2 SiO_2 作用下等离子体催化降解甲苯的过程

在等离子体场中加入 SiO_2 后甲苯降解过程的红外光谱图如图 6 所示, 稳定阶段观察到的 3029 cm^{-1} 苯环 $\text{C}-\text{H}$ 振动、 2902 cm^{-1} $\text{C}-\text{H}$ 在 SiO_2 表面的吸附 (Budevskaya, 2000)、 1236 cm^{-1} $\text{Si}-\text{C}$ 振动吸收峰 (George *et al.*, 2005) 及 1650 cm^{-1} 表面吸附水 (Qi *et al.*, 2001) 等吸收峰在放电过程中均没有发生明显的变化, 而归属为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩的 $1560\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 波段则随时间的延长呈现无规律的增强和减

弱. 这归因于 SiO_2 比表面积较小且没有化学反应活性, 甲苯的降解仍以气相反应为主, 但由于催化剂片的存在使得放电以沿面放电的方式进行, 此时催化剂附近的气氛中聚集了浓度相对较高的副产物, 这些产物与 SiO_2 表面有微弱且短暂的相互作用, 所以 $1560 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ 波段才会发生无规律的增强和减弱.

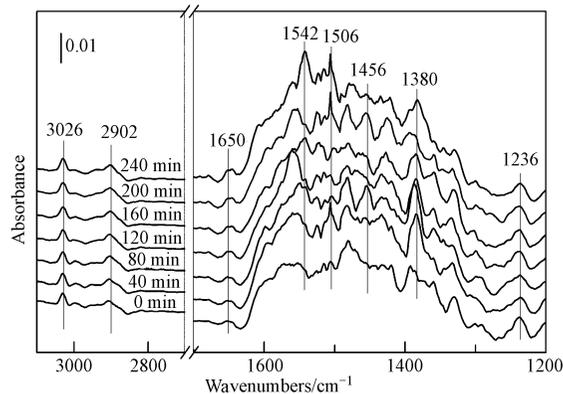


图 6 SiO_2 作用下等离子体催化甲苯过程的红外光谱图

Fig. 6 The FTIR spectrum of the toluene degradation over SiO_2 by plasma

3.4.3 Al_2O_3 作用下等离子体催化降解甲苯的过程

使用 Al_2O_3 在相同条件下进行反应, 结果如图 7 所示. 可以发现随着反应的进行, 催化剂表面与稳定阶段相比, 出现了一些新的吸收峰: 1455 cm^{-1} 为醇 $\text{C}-\text{OH}$ 的面内弯曲振动峰, 1726 cm^{-1} 处是醛类的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩峰, 1597 cm^{-1} 和 1393 cm^{-1} 处分别为羧酸根 COO 的反对称伸缩和对称伸缩 (Choi *et al.*, 2005), 1625 cm^{-1} 为苯环的骨架振动, 说明反应生成了苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸; 1412 cm^{-1} 为烯烃的摇摆振动 (Zenon, 2005), 而 1377 cm^{-1} 处的肩峰为 $-\text{CH}_3$ 对称变角, 967 cm^{-1} 出现了强烈的反式烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩峰 (Tuazon *et al.*, 1978), 代表烃类物质的产生; 1690 cm^{-1} 和 1678 cm^{-1} 为饱和脂肪酸和二聚羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩峰 (Zafeiropoulos *et al.*, 2003), 1207 cm^{-1} 、 1176 cm^{-1} 有微弱突起的酯类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰 (Hu *et al.*, 2012), 表示部分醇、酸类中间产物没有及时深度氧化成 CO_2 和 H_2O , 而是在催化剂表面聚合形成了酯类物质.

有研究表明, 催化剂的吸附性对污染物在等离子体中的降解有十分重要的影响 (Kim *et al.*, 2005), Al_2O_3 比表面积较高, 且有较强的吸附性和亲水性, 因此能够吸附甲苯和醇、酸类中间产物, 提高催化剂表面的甲苯和中间产物的浓度, 使其在等离

子场的作用下进一步氧化或生成酯类等副产物, 但同时生成的酯类也会堵塞催化剂分子的孔道, 影响催化剂活性. 从红外谱图可以看出, 1597 cm^{-1} 和 1393 cm^{-1} 处的峰均随着反应的进行不断增强, 这是由于甲苯氧化成苯甲酸之后, 苯甲酸进一步深度氧化的速率小于甲苯转化为苯甲酸的速率, 所以才会造成苯甲酸的不断累积, 苯甲酸在常温下为固态, 如果不能及时转化成小分子酸和 CO_2 从催化剂表面脱附, 也会占据催化剂的活性位, 影响反应的进一步进行.

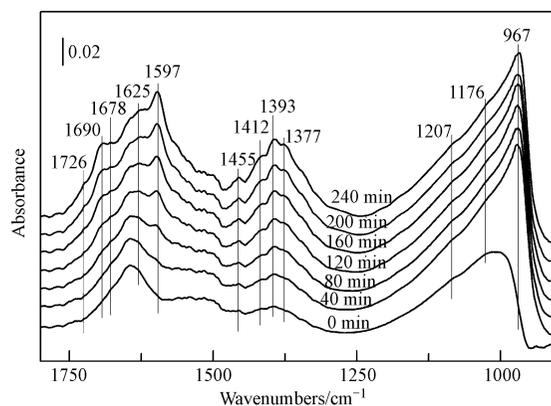


图 7 Al_2O_3 作用下等离子体催化甲苯过程的红外光谱图

Fig. 7 The FTIR spectrum of the toluene degradation over Al_2O_3 by plasma

3.4.4 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作用下等离子体催化甲苯的过程

采用负载后的催化剂 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 降解甲苯, 反应过程的红外光谱图如图 8 所示. 随着放电的进行, 新峰的出现位置与负载前的 Al_2O_3 相比有少许偏移. 如: 醇 COH 面内弯曲振动峰出现在 1453 cm^{-1} , 羧酸根 COO 的反对称伸缩和对称伸缩峰位置分别移至 1601 cm^{-1} 和 1395 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 为苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩, 代表催化剂表面依然有苯甲醇、苯甲酸的生成; 烯烃的 CH 摇摆振动移至 1418 cm^{-1} (Vlachos *et al.*, 2006), 位于 1735 cm^{-1} 的饱和脂肪酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩 (Liu *et al.*, 2012)、以及 1689 cm^{-1} 和 1676 cm^{-1} 处脂肪族和芳香族二聚羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩峰十分微弱, 1206 cm^{-1} 和 1171 cm^{-1} 酯类的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩峰也有所降低, 说明负载后的催化剂表面生成的酯类物质较少; 此外, 1652 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 、 1021 cm^{-1} 等处出现了酰胺的特征吸收峰 (Das *et al.*, 2011; Suneetha *et al.*, 2012), 说明放电使催化剂表面生成了酰胺类的副产物.

从活性组分 NiO 本身出发分析, Ni^{2+} 特殊的

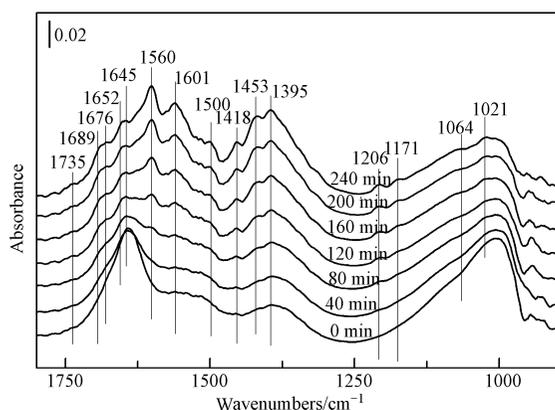


图8 NiO/Al₂O₃作用下等离子体催化甲苯过程的红外光谱图
Fig 8 The FTIR spectrum of the toluene degradation over NiO/Al₂O₃ by plasma

3d¹⁰轨道结构使其具有良好的亲电性(Tsay *et al.*, 2012)和氢吸附作用(Giraudet *et al.*, 2011),提高了Al₂O₃的介电常数,综合活性评价、臭氧分解以及吸附原位红外的结果可以推断,在等离子体中,NiO/Al₂O₃相对Al₂O₃具有更强的苯环和甲基C—H键吸附和优异的臭氧分解能力,因此能够充分利用高能电子和活性粒子打开甲基上的C—H键,使甲苯较快的转化为苯甲醛、苯甲酸,接着迅速开环转化成小分子酸并从催化剂表面脱附,所以在相同的放电时间后,催化剂表面没有过多的苯甲酸积累,仍然保持良好的反应活性。

3.5 降解机理

甲苯在等离子体催化中的降解主要通过3种方式实现,即高能电子解离、电荷转移和活性物种轰击(Kohno *et al.*, 1998),参与反应的活性物种包括高能电子、H·、OH·以及放电或臭氧O₃分解生成的活性O·。当甲苯分子的各键同时受到高能电子e⁻和H·、OH·的攻击时,甲基上的C—H键键能最小(Huang *et al.*, 2011),因此最容易被打断形成苄基自由基,然后按照3种反应途径继续发生反应:①进一步氧化成苯甲酸;②与小分子醇、酸形成酯类;③开环并最终氧化成CO₂和H₂O。也会有少量甲苯分子直接打开苯环和甲基相连的C—C键,形成苯自由基、甲基自由基,甚至直接开环,然后加氢、氧化、裂解或聚合。

从评价结果和等离子体原位红外的谱图分析结果可以看出,甲苯在等离子体场中的降解途径因填充材料理化性质不同而存在差异。具体降解途径如图9所示:当不添加其他介质或材料对甲苯的吸

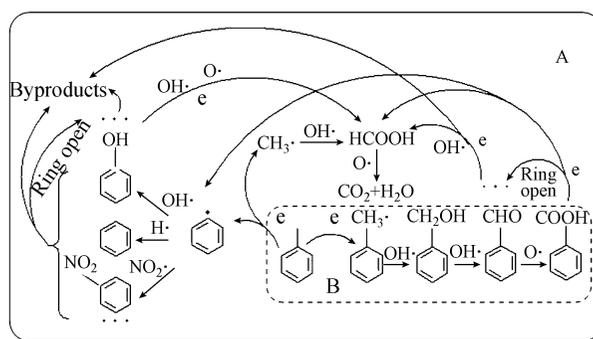


图9 催化剂作用下等离子体催化降解甲苯机理图

Fig.9 Mechanism diagram of toluene degradation by plasma with different catalysts

附较弱时(如SiO₂),甲苯的降解主要在气态中进行,即图中A、B两部分均在气相中完成,但是填充材料的介电常数会影响放电区域的微放电特性的提高,适当提高甲苯的转化率。当催化剂对甲苯的吸附性较强(如Al₂O₃和NiO/Al₂O₃),则甲苯先在催化剂表面吸附并活化或氧化生成苯自由基和苯甲醇、苯甲醛,再与气氛中的O₃或OH·反应生成苯甲酸后脱附并进一步氧化,即A部分反应仍在气相中完成,B部分反应主要发生在催化剂表面。

4 结论(Conclusions)

1)在等离子体区中添加SiO₂、Al₂O₃、NiO/Al₂O₃等不同材料,考察等离子体催化去除低浓度甲苯的效果。结果显示,催化剂的介电常数、对甲苯的吸附性以及臭氧分解能力的提高都有助于甲苯在等离子体场中的降解。

2)等离子体条件下,甲苯在催化剂表面的吸附对其降解途径有十分重要的影响。在放电区域中加入SiO₂后,甲苯的降解仍然在气相中完成;而存在Al₂O₃及NiO/Al₂O₃时,甲苯氧化成苯甲酸的过程主要发生催化剂表面,同时,苯甲酸是甲苯非均相降解的中间产物,苯甲酸在催化剂上的积累影响其反应活性。

责任作者简介:叶代启,男,教授,博士生导师,现任华南理工大学环境与能源学院副院长(主持工作),主要研究方向为大气环境科学与污染控制、环境空气净化处理技术。在国内外刊物上发表论文100余篇,近3年来主持项目20余项。E-mail: cedqye@scut.edu.cn.

参考文献(References):

Andrews L, Robert C, Spiker J. 1972. Argon matrix Raman and infrared

- spectra and vibrational analysis of ozone and the oxygen-18 substituted ozone molecules[J]. *The Journal of physical Chemistry*, 76 (22):3208-3213
- Budevska B O. 2000. Minimization of optical non-linearities in Fourier transform-infrared microspectroscopic imaging [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 24(1):37-45
- Chang J S. 2001. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2(3/4):571-576
- Chen H L, Lee H M, Chen S H, *et al.* 2008. Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47:2122-2130
- Choi J, Rubner M F. 2005. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly [J]. *Macromolecules*, 38 (1):116-124
- Das D, Mukherjee A, Bhattacharya P, *et al.* 2011. Finishing of silk by acrylic acid in the presence of sodium citrate and potassium persulphate as catalysts under thermal treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(2):770-776
- Demidiouk V, Chae J O. 2005. Decomposition of volatile organic compounds in plasma-catalytic system [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(1):157-161
- Dozov I, Kirov N, Fontana M P. 1984. Determination of reorientational correlation functions in ordered fluids: IR absorption spectroscopy [J]. *Journal of Chemical Physics*, 81(6): 2585-2591
- Eby T, Gundusharm U, Lo M, *et al.* 2012. Reverse engineering of polymeric multilayers using AFM-based nanoscale IR spectroscopy and thermal analysis[J]. *Spectroscopy Europe*, 24(3):18-18
- Edwin B, Amalanathan M, Joe I H. 2012. Vibrational spectra and natural bond orbital analysis of organic crystal l-prolinium picrate [J]. *Spectrochimica Acta (Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy)*, 96:10-17
- Futamura S, Einaga H, Kabashima H, *et al.* 2004. Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition[J]. *Catalysis Today*, 89:89-95
- George S T, Matt B M, Mark S H, *et al.* 2005. Formation of catalytic metal-molecule contacts[J]. *Science*, 309(5734):591-594
- Giraudet S, Zhu Z H. 2011. Hydrogen adsorption in nitrogen enriched ordered mesoporous carbons doped with nickel nanoparticles [J]. *Carbon*, 49(2):398-405
- Hu J S, Li D, Meng Q B. 2012. Cholesteric monomer and elastomers containing menthyl groups: Synthesis and phase behavior [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(125):3849-3855
- Huang H H, Ye D Q, Leung D, *et al.* 2011. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical)*, 336 (1/2): 87-93
- Holzer F, opinke F D, Roland U. 2005. Influence of ferroelectric materials and catalysts on the performance of non-thermal plasma (NTP) for the removal of air pollutants[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25:595-611
- Jim V D, Jo Dewulf, Christophe Leys, *et al.* 2008. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review[J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 78(3/4): 324-333
- Karuppiah J, Karvembu R, Subrahmanyam C. 2012. The catalytic effect of MnO_x and CoO_x on the decomposition of nitrobenzene in a non-thermal plasma reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 180 (15):39-45
- Kim H H, Ogata A, Futamura S. 2005. Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds[J]. *Journal of Physics (D: Applied Physics)*, 38(8): 1292-1300
- Kohno H, Berezin A A, Chang J S. 1998. Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 34(5): 953-966
- Kumar G, Nisha N, Mageswari S, *et al.* 2011. Synthesis, characterization of poly (4-benzyloxy phenylmethacrylate) and its copolymer with butyl methacrylate and determination of monomer reactivity ratios[J]. *Journal of Polymer Research*, 18(2):241-250
- Lehmann J, Kinyang i J, Solomon D. 2007. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms[J]. *Biogeochemistry*, 85 (1):45-57
- Li C, Deng D, Nan Y X, *et al.* 2011. Diketo-pyrrolo-pyrrole-Based Medium Band Gap Copolymers for Efficient Plastic Solar Cells: Morphology, Transport, and Composition-Dependent Photovoltaic Behavior[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (22): 11282-11292
- Li W B, Wang J X, Gong H. 2009. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 148(1/2): 81-87
- Li Z S, Fredericks P M, Ward C R. 2010. Chemical functionalities of high and low sulfur Australian coals: A case study using micro attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 41(6):554-558
- Li X Y, Zou X J, Qu Z P, *et al.* 2011. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over Ag-doping TiO₂ nanotube powder prepared by anodization coupled with impregnation method [J]. *Chemosphere*, 83(5):674-679
- 龙丽萍. 2011. 常温下过渡金属氧化物催化剂上催化臭氧氧化甲苯反应研究[D]. 广州:华南理工大学. 17-18
- Liu J, Fan K, W Q Tian, *et al.* 2012. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23):17731-17737
- María D. Hernández-Alonso, Isabel Tejedor-Tejedor, *et al.* 2011. Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of methylcyclohexane and toluene in air over TiO₂-ZrO₂ thin films: Influence of the aromaticity of the target molecule on deactivation [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 101(3/4):283-293
- Medda S K, Kundu D, De G. 2003. Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate.: Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318 (1/2):149-156
- Mihaylov M, Lagunov O, Ivanova E, *et al.* 2011. Determination of

- polycarbonyl species on nickel-containing catalysts by adsorption of CO isotopic mixtures[J]. *Topics in Catalysis*, 54(5/7):308-317
- Monica M, Daniela P, Nicolae B M, *et al.* 2011. In situ study of ozone and hybrid plasma Ag-Al catalysts for the oxidation of toluene: Evidence of the nature of the active sites [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 104:84-90
- Nozaki T, Muto N, Kado S, *et al.* 2004. Dissociation of vibrationally excited methane on Ni catalyst: Part I. Application to methane steam reforming[J]. *Catalysis Today*, 89(1/2):57-65
- Popova G Y, Andrushkevich T V, Chesalov Y A, *et al.* 2007. Transient response study of the formaldehyde oxidation to formic acid on V-Ti-O catalyst: FTIR and pulse study[J]. *Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical)*, 268 (1/2): 251-256
- Qi C X, Akita T, Okumura M, *et al.* 2001. Epoxidation of propylene over gold catalysts supported on non-porous silica [J]. *Applied Catalysis (A: General)*, 218(1/2): 81-89
- Qu Z P, Bu Y B, Qin Y, *et al.* 2013. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 132-133(1):353-362
- Rao C J, Krishnan R V, Venkatesanet K A, *et al.* 2009. Thermochemical properties of some bis (trifluoromethyl -sulfonyl) imide based room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97(3):937-943
- Roland U, Holzer F, Kopinke E D, *et al.* 2005. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds Part 2. Ozone decomposition and deactivation of gamma-Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 58: 217-226
- Salzmann C G, Llewellyn S A, Tobias G, *et al.* 2007. The role of carboxylated carbonaceous fragments in the functionalization and spectroscopy of a single-walled carbon-nanotube material [J]. *Advanced Materials*, 19(6):883-887
- Setiowaty G, Che Man Y B. 2003. A rapid Fourier transform infrared spectroscopic method for the determination of 2-TBARS in palm olein [J]. *Food Chemistry*, 81(1):147-154
- Sun X X, Qi H M, Guo K K, *et al.* 2012. Thermal and oxidation behavior of boron-silicon-containing arylacetylene polymer [J]. *Advanced Materials Research*, (560/561):179-183
- Suneetha Y, Kumar B N, Harinath Y, *et al.* 2012. Functionalization of cross linked chitosan with 2-aminopyridine-3-carboxylic acid for solid phase extraction of cadmium and zinc ions and their determination by atomic absorption spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 176(1/2): 169-176
- Tsay C, Peters J C. 2012. Thermally stable N₂ and H₂ adducts of cationic nickel(II) [J]. *Chemical Science*, 3(4):1313-1318
- Tu X, Gallon H J, Twigg M V *et al.* 2011. Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Physics (D: Applied Physics)*, 44(27): 274007-274017
- Tuazon E C, Graham R A, Winer A M, *et al.* 1978. A kilometer pathlength fourier-transform infrared system for the study of trace pollutants in ambient and synthetic atmospheres [J]. *Atmospheric Environment*, 12(4):865-875
- Roland U, Holzer F, Kopinke E D, *et al.* 2005. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds Part 2. Ozone decomposition and deactivation of gamma-Al₂O₃[J]. *Applied Catalysis (B:Environmental)*, 58:217-226
- Vlachos N, Skopelitis Y, Psaroudaki M *et al.* 2006. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 573-574 (28):459-465
- Walther B, Helgert C, Rockstuhl C. 2011. Diffractive optical elements based on plasmonic metamaterials [J]. *Applied Physics Letters*, 98(19):191101-191101
- Xu J Z, Chen T, Yang C L, *et al.* 2010. Isothermal Crystallization of Poly (l-lactide) Induced by Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes; A Comparative Study[J]. *Macromolecules*, 43 (11): 5000-5008
- Yang S Q, Wang Q, Zhang M H, *et al.* 2010. Titanium-tungsten nanocrystals embedded in a SiO₂/Al₂O₃ gate dielectric stack for low-voltage operation in non-volatile memory [J]. *Nanotechnology*, 21(24):245201-245205
- Yasuda A, Nito K, Matsui E. 1993. Time-resolved FT-IR study of ferroelectric liquid crystals with SiO₂ obliquely evaporated alignment layers[J]. *Liquid Crystals*, 14(6):1725-1734
- Zafeiropoulos N E, Vickers P E, Baillie C A, *et al.* 2003. An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR[J]. *Journal of Materials Science*, 38(19):3903-3914
- Zenon S. 2005. FT-IR studies on coke formation over low loaded Mo catalyst supported on Al₂O₃ [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 84(2):263-270
- Zhang R, Sun Y H, Peng S Y. 2002. *In situ* FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalys[J]. *Fuel*, 81(11/12):1619-1624