

文章编号:1671-6833(2012)04-0116-05

## 常压 DBD 等离子体法气相苯加氢反应的研究

周彩荣, 于欣, 杨勇高, 王海峰

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**采用 CTP-2000 K 等离子体电源, 对常压介质阻挡放电等离子体下气相苯催化加氢反应进行了研究. 在无催化剂条件下, 考察了放电电压, 停留时间, 气体物料配比对苯加氢反应的影响, 并优化出等离子体法的反应条件: 气体停留时间 12 s, 物料配比  $V_{H_2}/V_{Ar+Ben} = 2:1$ , 放电电压 14 kV. 在此条件下, 对催化剂用于等离子体苯加氢反应的催化活性进行了考察, 实验结果表明用浸渍法制备的金属催化剂可使苯的转化率从无催化剂时的 78% 提高到 90% 以上, 目标产物环己烷和环己烯的总收率可达到 70% 以上. 运用 BHJ 和 EMS 技术对自制催化剂的结构性能进行了表征, 结果表明在常压常温用等离子体进行还原处理的催化剂, 其比表面积从  $13.72 \text{ m}^2/\text{g}$  提高到  $19.08 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积由  $76.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  提高到  $107.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ . 用扫描电镜分析了所制备催化剂的表面特征, 催化剂活性组分在载体表面分布均匀, 表面颗粒粒度为 8 nm 左右, Ni 元素在外表面的质量分数达到 32%.

**关键词:** 等离子体; 介质阻挡放电; 加氢反应; 苯

**中图分类号:** TQ203.2

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.027

### 0 引言

等离子体可源源不断地产生电子、离子、激发态的分子、原子及自由基等极活泼的高活性粒子, 故具有超常的分子活化能力. 对于常规手段难以活化的化学惰性分子及热力学上受限的反应, 应用等离子体活化手段无疑具有不可比拟的优势<sup>[1]</sup>. 单纯等离子体技术具有强活化能力但同时也存在缺乏选择性的弱点(通常表现为多种反应并存), 难以可控地实现定向转化反应. 若将等离子体技术与催化技术相结合, 则有望形成一种兼具强活化能力、又具高选择性的等离子体催化协同活化手段<sup>[2]</sup>. 在过去的几十年中, 低温等离子体技术已经在许多方面取得成功. 等离子体技术已经成功地应用于多个化学反应<sup>[3-8]</sup>. ZHOU 已经在低温等离子体环境下研究了气相苯加氢反应<sup>[9]</sup>. 笔者采用新的等离子体电源和反应器, 进一步用等离子体技术研究气相苯加氢反应的行为, 并深入研究常压低温等离子体气相苯催化加氢反应的协同效果, 以提高加氢反应的转化率和选择性.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和药品

GC9800 型气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司); XJ4630 型慢扫描示波器; CTP-2000K 型低温等离子体实验电源(南京苏曼电子有限公司); 气相色谱-质谱联用(GC-MS QP2010, 日本岛津).

苯, 环己烷, 环己烯, 环己二烯, 甲苯, 乙酸乙酯, 均为市售分析纯.

#### 1.2 实验装置及流程

实验装置及流程如图 1 所示, 采用介质阻挡放电(DBD)技术<sup>[10]</sup>, 介质为 3 mm 厚的石英玻璃, 间隙为 8 mm, 电极为直径 5 mm 的不锈钢电极. 通过气体流量计调节氢气和氩气(Ar)的流量, Ar 通过恒温槽携带苯蒸气与氢气在三通阀汇合, 进入反应器. 等离子体催化反应时, 催化剂均匀填充在一定量的玻璃纤维上, 放入反应器中. 通过调压器, 调节输入电压, 进而调节放电电压.

#### 1.3 分析测定及催化剂制备

反应产物用气相色谱(GC)定量分析, 用质谱

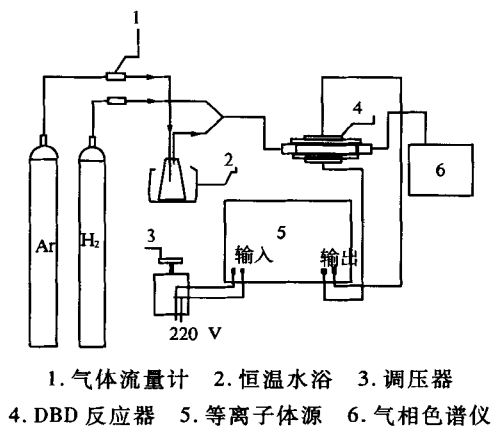
收稿日期:2012-01-13; 修订日期:2012-03-05

基金项目:河南省科技攻关计划资助项目(092102210177)

作者简介:周彩荣(1958-), 女, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究, E-mail: zhoucairong@zzu.edu.cn.

(MS)定性分析.用面积归一校正因子法定量气体样品中各个组份的含量.对于附着在等离子体反应器器壁上的少量淡黄色固体(简称为苯系物),将其用有机溶剂乙酸乙酯溶解后,再用 GC-MS 进行分析鉴定.

采用浸渍法制备苯加氢催化剂,制备步骤包括:载体的预处理、浸渍、干燥、焙烧、用氢气等离子体还原.



1. 气体流量计 2. 恒温水浴 3. 调压器  
4. DBD 反应器 5. 等离子体源 6. 气相色谱仪

图1 等离子体苯加氢实验装置

Fig.1 Benzene hydrogenation experiment device by plasma

## 2 结果与讨论

### 2.1 生成物的气相色谱-质谱分析结果

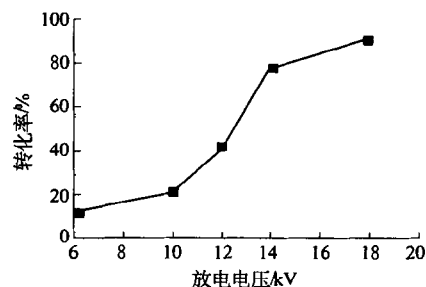
常压等离子体法苯加氢反应,能够生成环己烷、环己烯、环己二烯,以及联苯及小分子  $C_2 \sim C_4$  组分,其反应机理可见文献[9].

将等离子反应后的气体混合物进行 GC 分析,通过与标准样品的保留时间进行对照,其分析结果表明反应后的气体中含有苯,环己烷,环己烯,  $C_2 \sim C_4$  烷烃组分;而在 DBD 反应器的器壁上附着有少量固体物,简称苯系物(BTE<sub>x</sub>),将其用乙酸乙酯溶剂溶解后,经过 GC-MS 分析确定油状物的主要成分是联苯、三联苯和长链烃类.

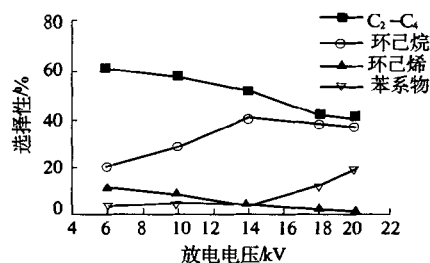
#### 2.2.1 放电电压对反应的影响

放电电压是影响等离子体强度的主要参数,放电电压在等离子体电源端口衰减 1 000 倍后,可用示波器测定.放电电压升高,等离子体场电流密度增大,DBD 反应器的功率也增加.图 2 为放电电压对反应的影响.从图 2 可以看到,苯的转化率也随着增加.但是当放电电压太高时,DBD 介质上会生成少量的 BTE<sub>x</sub>.当放电电压小于 10 kV 时,苯的转化率较低,当超过 14 kV 后,生成大分子 BTE<sub>x</sub> 的量逐渐增加,目标产物环己烷、

环己烯的选择性降低.故以选择放电电压 14 kV 为宜.



(a) 放电电压与转化率之间的关系



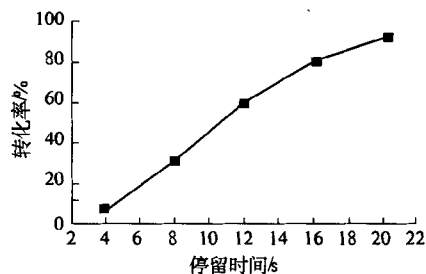
(b) 放电电压与选择性之间的关系

图2 放电电压对反应的影响

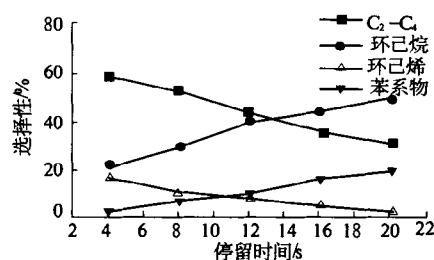
Fig.2 Effect of discharge voltage on reaction

#### 2.2.2 停留时间对反应的影响

苯的转化率随气体停留时间的增加而增加,在液苯 20 ℃,输入电压 35 V,放电电压 14 kV,放电频率 10 kHz,停留时间 12 s,无催化剂的条件下,苯的转化率能达到 60% 以上.但是随着停留时间的增加,在反应器的石英壁面上,附着物和积碳增加,其实验结果如图 3.从提高选择性方面考虑,需要选择合理的停留时间.



(a) 停留时间与转化率之间的关系



(b) 停留时间与选择性之间的关系

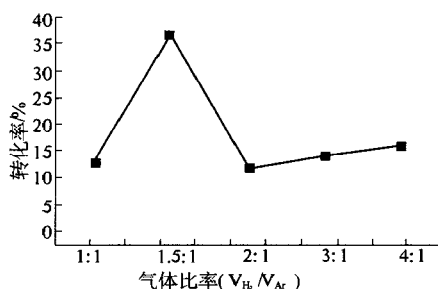
图3 停留时间对反应的影响

Fig.3 Effect of residence time on reaction

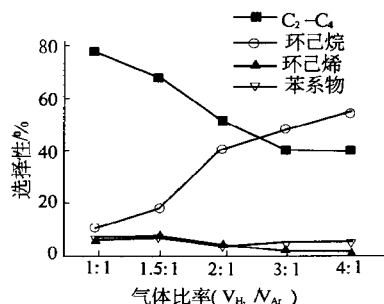
### 2.2.3 气体物料配比对反应的影响

在其它条件相同的情况下,研究了物料比对反应的影响.图4为气体配比对反应的影响.调节气体流量计,分别控制氢气和氩气体积比为1:1、1.5:1、2:1、3:1、4:1,从图4中可以看到,在物料配比小于2:1时,由于氢气量小,体系中H浓度较低,主要发生苯环的开环反应;在物料配比大于2:1时主要是环己烷,产H浓度越大,对生成环己烷越有利,但是环己烯选择性随着H浓度的增加而降低.

在以上单因素实验的基础上,气相等离子体苯加氢的较优条件可确定为:液苯恒温槽20℃,混合气体(苯—氢气—氩气)在反应器中的停留时间12 s,氢气和氩气体与苯混合气体积比为2:1,放电输入电压14 kV.在此条件下,苯的转化率可达到78%,产物中,目标产物环己烷收率为57.7%,环己烯收率6.4%,开环产物为32.8%.



(a) 气体比率与转化率之间的关系



(b) 气体比率与选择性之间的关系

图4 气体配比对反应的影响

Fig. 4 Effect of feed gas ratio on reaction

## 3 等离子体催化加氢作用

由以上实验结果可知,在等离子体活化环境下,即便是在常温常压,不添加催化剂的条件下,也能够实现苯加氢制环己烷.为了提高目标产物的选择性,我们设想采用等离子体-催化协同的方法,将等离子体的高活性和催化剂的高选择性

结合起来,以达到较好的反应效果.下述反应条件除催化剂外,皆为上述优化条件.

### 3.1 催化剂固载位置对反应的影响

采用固定床式,把一定量的来自于郑州大学化学系的催化剂<sup>[11]</sup>均匀地负载在玻璃纤维上,然后置于反应器中.根据催化剂放置位置的不同,可分为“一段式”和“两段式”.“一段式”就是将催化剂放在反应器放电区域内;“两段式”是将催化剂置于反应器放电区域后半段.由表1结果看出,“一段式”对等离子体放电特性有一定影响,催化剂性质受电场干扰较大,其苯的开环率明显高于“两段式”.其后实验皆选用“两段式”.

表1 Ru-Zn 催化剂固载位置对反应影响

Tab.2 The influence of Ru-Zn catalyst load position

固载位置	转化率	开环物	环己烷	环己烯	环己二烯
无	78	32.8	57.7	7.8	6.4
一段	95	45.3	53.7	0.4	1.4
两段	94	29.7	68.2	0.43	1.9

### 3.2 催化剂用量对反应的影响

分别将0.1,0.2,0.3,0.5 g 郑州大学化工与能源学院精细化工研究所自制的Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂固定在0.2 g 玻璃纤维上,催化剂用量0.3 g,实验结果见表2.由此可以看到,催化剂用量在0.3 g时,有较高的转化率,随着催化剂用量的增大,反应转化率和选择性变化并不明显.

表2 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂用量对反应的影响

Tab.2 The influence of amount of Ni/SiO<sub>2</sub> on reaction

催化剂量/g	转化率	开环物	环己烷	环己烯
0.1	63	32.6	58.7	5.4
0.2	77	29.6	65.7	4.7
0.3	84	26.0	70.5	1.5
0.4	85	28.8	70.0	1.2
0.5	85	29.1	68.4	2.5

### 3.3 反应器类型对反应影响

筒状放电间隙6 mm,板-板状反应器放电间隙8 mm,石英介质厚度2.5 mm,催化剂用量0.3 g,实验结果见表3.由实验结果可知,筒状反应器苯的转化率稍优于板-板状反应器,但二者对目标产物的选择性影响并不显著.

表3 反应器类型对反应影响

Tab.3 The influence of reactor type on reaction %

反应器	转化率	开环物	环己烷	环己烯
筒状	96	31.2	67.2	0.6
板-板状	93	29.6	68.9	1.5

### 3.4 不同种类催化剂对反应的影响

条件同上,考察不同类型催化剂的催化活性,结果见表4。由此可见,自制备的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在等离子体苯加氢反应中,具有较好的催化效果,加入金属 Cu 后,可抑制反应中苯环的开裂。而 Co 的加入,则会激发苯环开裂。不同载体对反应的影响也不同,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体时,苯的转化率比  $\text{SiO}_2$  载体系列高。但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  易影响等离子体电场放电特性,苯的开环物较多,其选择性不及非金属矿物  $\text{SiO}_2$ 。

表4 不同类型催化剂对反应的影响

Tab.4 The influence of catalysts on reaction %

催化剂	转化率	开环物	环己烷	环己烯
无催化剂	78	32.8	57.7	6.4
$\text{SiO}_2$	64	33.6	64.7	2.7
$\text{Ni}/\text{SiO}_2$	84	26.0	69.5	1.5
$\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$	88	23.4	74.4	2.2
$\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$	92	50.1	48.3	0.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	85	35.8	62.0	2.2
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	93	29.1	68.4	2.5

### 3.3 催化剂的表征

对自制备的  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂和用等离子体处理后的  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂的比表面、孔径、孔体积进行了表征。在常压常温等离子体下,用  $\text{Ar}-\text{H}_2$  等离子体处理过的  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂,其吸附性,比表面积等性质都有所改善,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  比表面积从未处理前的  $13.72 \text{ m}^2/\text{g}$  提高到  $19.08 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔体积由  $76.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  提高到  $107.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , 而平均孔径基本上没有变化,大致为  $11.2 \text{ nm}$ 。同时,用扫描电镜分析了自制  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂还原后的表面特征。结果表明,催化剂活性组分分布均匀,表面颗粒粒度为  $8 \text{ nm}$  左右, Ni 在外表面的质量分数达到  $32\%$ 。

## 4 结论

(1)通过实验确定在无催化剂条件下,等离子体苯加氢反应的较优条件为,放电电压  $14 \text{ kV}$ ,

频率  $10 \text{ kHz}$ , 停留时间  $12 \text{ s}$ , 进料比  $V_{\text{H}_2}/V_{\text{Ar}} = 2/1$ 。

(2)浸渍法制备  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  等催化剂,经等离子体技术活化还原处理后,用于等离子体法苯加氢反应过程中,其结果可使苯的转化率从无催化剂时的  $78\%$  提高到  $90\%$  以上,目标产物环己烷和环己烯的总收率可达  $70\%$  以上并对其进行了表征,其载体表面分布均匀,吸附性、比表面积、孔体积等性能都有显著提高。

## 参考文献:

- [1] 于开录,刘昌俊,夏清,等. 低温等离子体技术在催化剂领域的应用[J]. 化学进展,2002,14(6):456-461.
- [2] ROY M, BEECH P, SHAWCROSS J T. Low temperature plasma assisted catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  in simulated marine diesel exhaust[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2008,(28):159-171.
- [3] 赵斌,梁翠翠,赵剑利,等. 板板式介质阻挡放电等离子体直接合成过氧化氢研究[J]. 电工电能新技术,2009,28(3):73-76.
- [4] 郭明星,郭洪臣,王祥生,等. 丙烯和氧等离子体直接气相合成环氧丙烷[J]. 高等学校化学学报,2005,26(3):527-530.
- [5] 王育. 等离子体二甲醚转化研究[D]. 天津大学化工学院,2006.
- [6] CHUN The Li, Renbo Yang, Minliang Shih. Reaction mechanism of 1,2-dichloroethane/ $\text{O}_2/\text{Ar}$  in the cold plasma environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2003(92):177-184.
- [7] 黄碧纯,杨岳,叶代启. 低温等离子体结合光催化剂  $\text{TiO}_2$  去除甲苯[J]. 华南理工大学学报,2008,36(11):27-33.
- [8] ROLAND U, HOLZER F, KOPINKE F D. Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma[J]. Catalysis Today, 2002,73:315-323.
- [9] ZHOU Cai-rong, SEKIGUCHI H. Study on using plasma for benzene hydrogenation reaction process at atmospheric pressure [J]. 郑州大学学报:理学版,2009,41(3):15-20.
- [10] 蒋学. 放电等离子体与催化剂共同作用的放电特性研究[D]. 华中科技大学环境学院,2004.
- [11] 刘寿长,罗鸽,韩民乐,等. 浸渍法制备的苯部分加氢制环己烯催化剂的表征[J]. 催化学报,2001,22(6):559-562.

## Study on Benzene Hydrogenation Reaction Process by DBD Plasma at Atmospheric Pressure

ZHOU Cai-rong, YU Xin, YANG Yong-gao, WANG Hai-feng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** DBD(Dielectric Barrier Discharge) plasma was used to study the hydrogenation reaction of benzene by the CTP-2000K plasma power supply at atmospheric pressure. The discharge voltage, residence time and proportion of gas material were changed respectively to establish the optimized conditions. The optimized conditions were found to be discharge voltage 14 kV, residence time 12s, gas ratio of  $V_{H_2}/V_{Ar} = 2:1$ . The effect of plasma-catalytic synergy on the reaction was investigated. Compared with the result of non-existent catalyst, the percent conversion of benzene increased from 78% to greater than 90%, and the selectivity of cyclohexane could reach 70%. The prepared catalyst was characterized by BHJ and EMS, respectively. The results indicate that the catalyst handled by plasma, the specific surface area increased from  $13.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $19.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , and the hole volume increased from  $76.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $107.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. SEM analysis shows the surface grain size distribution on Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst is uniform for 8 nm, the action element Ni of catalyst is up to 32% at outside surface.

**Key words:** plasma; dielectric barrier discharge; hydrogenation; benzene