



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907089

中图分类号 X701

文献标识码 A

白文文, 秦彩虹, 郑洋, 等. 介质阻挡放电联合锰基催化剂对乙酸乙酯的降解效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1294-1303.

BAI Wenwen, QIN Caihong, ZHENG Yang, et al. Degradation of ethyl acetate by dielectric barrier discharge combined with manganese-based catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1294-1303.

介质阻挡放电联合锰基催化剂对乙酸乙酯的降解效果

白文文¹, 秦彩虹^{1,2,*}, 郑洋¹, 党小庆^{1,2}

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055

第一作者: 白文文(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制工程。E-mail: 1980024934@qq.com

*通信作者: 秦彩虹(1987—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 大气污染控制工程。E-mail: chqin@outlook.com

摘要 采用等体积浸渍法制备锰基催化剂 $MnO_x/13X$ 和 $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$, 并在吸附-间歇放电模式下研究了其联合介质阻挡放电 (DBD) 等离子体对乙酸乙酯的氧化性能; 对催化剂进行 BET、SEM 和 XPS 表征, 以分析不同载体的 Mn 基催化剂氧化效果存在差异的原因。DBD 氧化实验结果表明: 与 13X 和 $\gamma-Al_2O_3$ 相比, 负载活性组分 MnO_x 后, CO_x 产率分别提高了 36.3%($MnO_x/13X$) 和 29%($MnO_x/\gamma-Al_2O_3$), CO_2 选择性均提高至 98% 以上, 副产物臭氧明显减少。表征结果显示, $MnO_x/13X$ 上的 Mn^{4+} 和晶格氧含量更高, 更有利于乙酸乙酯的降解。结合吸附态乙酸乙酯的等离子体降解机理和不同填充材料的实验数据, 建立了相应的动力学模型, 为 DBD 降解挥发性有机物系统中催化剂的优化及其应用提供参考。

关键词 介质阻挡放电 (DBD); 乙酸乙酯; 锰基催化剂; 动力学

挥发性有机污染物 (VOCs) 来源广泛、组分复杂, 对环境和人体均有一定危害^[1-2], 因此, 近年来, 对 VOCs 的减排与控制备受关注, 相关标准逐渐明确、严格, 已有许多针对 VOCs 处理技术的研究。现有的 VOCs 处理技术包括吸附法、吸收法、燃烧法、膜分离处理法、生物法、光催化降解和等离子体法^[3]。但针对实际中产生的低浓度 VOCs 废气, 前 6 种技术存在运行费用高、设备性能要求高、涉及产物复杂等劣势。而作为近几年新兴的低温等离子体技术 (NTP) 在净化低浓度 VOCs 时, 具有反应迅速、启停便捷、设备简单^[4-5] 等优势, 极具应用潜力。但是单一的 NTP 技术依然存在能耗较高、副产物难以避免等问题^[6-7]。因此, 研究者将吸附、等离子体氧化和催化耦合于一体, 从而产生了吸附-等离子体催化氧化技术。填充的介质阻挡放电反应器可以实现 3 种技术的有效结合, 已有研究表明, 间歇的吸附存储-等离子体催化技术不仅可以提高能量效率^[8-9], 而且还可以有效降低副产物的排放^[10-11]。

在吸附-等离子体催化氧化技术中, 催化剂的作用至关重要, 不仅要有较好的吸附性能, 还要有较好的等离子体催化氧化性能。锰基催化剂在协同低温等离子体降解不同挥发性有机物时表现

收稿日期: 2019-07-16; 录用日期: 2019-09-12

基金项目: 陕西省教育厅 2019 年度专向研究计划 (19JK0479); 中国博士后科学基金第 61 批面上项目 (2017M613289XB)

出较优的氧化性能。郝翰^[12]在石墨烯上通过电化学沉积法负载 Mn_3O_4 耦合介质阻挡放电来氧化降解甲苯, 获得了较好的甲苯降解率以及 CO_2 选择性, 并有效控制了 O_3 和 NO_x 等副产物的产生; LYULYUKIN 等^[13]利用电晕放电联合 TiO_2 来氧化丙酮和乙醇, 发现负载 MnO_x 的催化剂不仅可以抑制副产物的生成, 还促进了丙酮和乙醇的深度氧化, 提高了 CO_2 选择性; ODA 等^[14]的研究结果显示, MnO_2 负载在氧化铝小球上, 在低温等离子体氧化降解 TCE 时起到了积极的作用; 向东等^[15]的研究表明, 介质阻挡放电与 $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂对正己醛氧化降解表现出了良好的协同效应, 去除率最高可达 99%。但目前针对等离子体联合催化技术用于氧化降解乙酸乙酯的研究还不深入, 而乙酸乙酯是汽车制造、制药、电子制造等行业的代表性污染物^[16], 更是包装印刷行业 VOC 排放最为显著的复合膜干复工艺的主要污染物^[17]。因此, 针对低温等离子体联合锰基催化剂净化乙酸乙酯的研究有待于进一步深入。

本研究以 13X 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 负载 MnO_x 并联合低温等离子体, 氧化降解吸附态乙酸乙酯, 以 CO_x 产率、 CO_2 选择性以及副产物的生成量为评价指标, 探究了不同载体或催化剂对乙酸乙酯的氧化性能及反应动力学的影响, 为 DBD 降解挥发性有机物系统中催化剂的优化及其应用提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

实验以 13X 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (直径为 3~5 mm, 上海有新催化剂厂) 为载体, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为前驱体, 采用等体积浸渍法制备 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 和 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 种锰基催化剂。制备条件: 缓慢滴加一定量的前驱体溶液于载体上, 然后静置过夜, 干燥箱烘 6 h (105 $^\circ\text{C}$), 于马弗炉中焙烧 3 h (500 $^\circ\text{C}$)。

催化剂的比表面积采用比表面积及孔径分析仪 (BET) (Micromeritics ASAP 2460, USA) 分析。样品在 250 $^\circ\text{C}$ 下进行脱气预处理 4 h, 在 -196 $^\circ\text{C}$ 下, 进行 N_2 吸附-脱附实验。样品形貌利用日本电子 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜分析。测定样品前, 在 20 mA 工作电流下喷金 100 s, 对样品进行预处理, 扫描工作电压为 15 kV。采用美国热电 K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂表面的元素组成、含量进行测定, 光源为 $\text{Al K}\alpha$ (1 486.6 eV) 射线, 能谱采用 C1s 的标准结合能 284.5 eV 进行校正, 采用 XPS peak4.1 软件对谱图进行分峰拟合。

1.2 实验系统

实验系统主要由配气装置、等离子体反应器和测试系统组成, 实验系统流程如图 1 所示。配

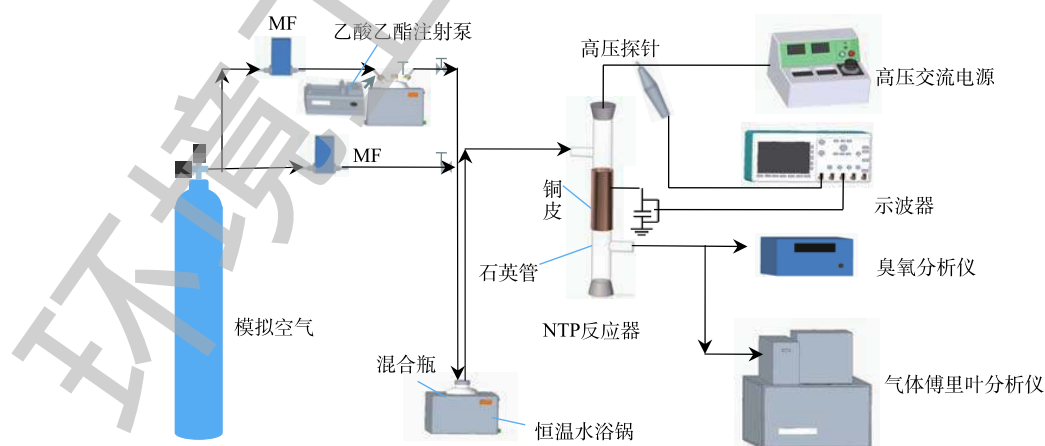


图 1 实验系统流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

气系统包含模拟空气 (79%N₂、21%O₂)、质量流量计、注射泵、恒温水浴锅和缓冲混合瓶,用于产生 1 L·min⁻¹、1 571 mg·m⁻³的乙酸乙酯。反应装置为自制的线管式反应器,材质为石英玻璃(内径=21.5 mm),内电极为不锈钢丝(直径=0.8 mm),外电极为 100 mm 长的铜皮,缠绕在反应器外壁,接地。采用 50 Hz 交流高压电源(GJTK-0.01/30K,上海南罡电除尘器有限公司),电压为 22 kV,电压-电流波形见图 2。实验产生的 CO₂、CO、N₂O 和乙酸乙酯浓度均采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Antaris

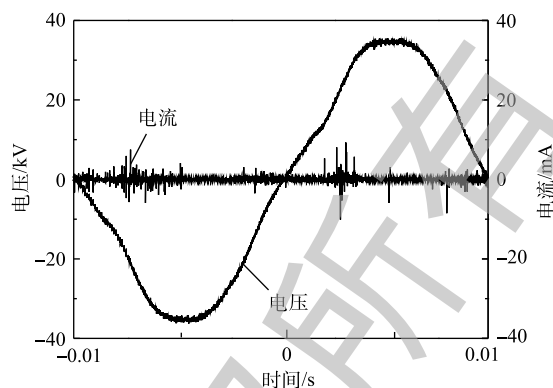


图2 电压-电流波形

Fig. 2 Voltage-current waveform

IGS, Thermo Scientific Company) 分析, O₃ 浓度由臭氧检测仪(2B Technologies Model 106-M)测得。

本实验分为吸附和放电 2 个阶段: 1) 在吸附阶段, 乙酸乙酯吸附存储在填充的催化剂表面, 此过程不放电; 2) 在放电阶段, 以 1 L·min⁻¹ 的空气为放电背景气, 利用放电产生的活性粒子, 将吸附态乙酸乙酯氧化降解。

1.3 性能评价指标

实验中乙酸乙酯氧化的评价指标为 CO_x 产率和 CO₂ 选择性, 计算方法见式 (1) 和式 (2)。

$$R = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}}{4n_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为 CO_x 产率; S 为 CO₂ 选择性; $n_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ 为乙酸乙酯的初始吸附量, mmol; n_{CO_2} 和 n_{CO} 分别为等离子体氧化降解阶段反应器出口的 CO₂ 和 CO 的量, mmol。

2 结果与讨论

2.1 不同锰基催化剂的氧化性能

图 3 反映了催化剂的 CO_x 浓度和 CO₂ 选择性。由图 3(a) 可以看出, CO_x 浓度随放电时间的延长先是急剧上升, 然后缓慢降低, 这是由于在放电初始时, 催化剂表面乙酸乙酯的吸附量最多, 大部分乙酸乙酯很快被氧化降解, 产生了高浓度 CO_x; 但随着放电的进行, 催化剂表面吸附的乙酸乙酯越来越少, 所以反应器出口的 CO_x 也随之降低。不论是 13X 还是 γ -Al₂O₃, 负载 MnO_x 之后, CO_x 浓度明显升高。放电 120 min 后, MnO_x/13X 和 MnO_x/ γ -Al₂O₃ 对乙酸乙酯的 CO_x 产率分别为 61.5% 和 59%, 比 13X 和 γ -Al₂O₃ 相应高出 36.3% 和 29%。图 3(b) 表明, 负载 MnO_x 之后, CO₂ 选择性也提高了 1.8% 和 1.5%, 因为 MnO_x 对 O₃ 有着极强的分解能力, O₃ 分解生成的 O 活性物种进一步将 CO 氧化为 CO₂^[18]。以上结果表明, MnO_x 的负载有效促进了乙酸乙酯的深度降解, 为探究其原因, 采用 BET 和 SEM 对催化剂进行表征。图 4 为催化剂的 N₂ 吸附-解吸等温线, 可以看出, 13X 的吸附等温线属于典型的 I 型等温线, 说明其主要以微孔吸附为主, 在较低压力下, 吸附量急剧增加, 发生微孔填充。而 γ -Al₂O₃ 属于 IV 型吸附曲线, 在较高压力下, 吸附质发生毛细管凝聚, 可观察到滞后现象, 这种现象与孔的形状及大小有关。催化剂的物理化学性质如表 1 所示。负载 MnO_x 后, 一方面使催化剂的孔容减少、平均孔径增大, 导致比表面积减小^[19-20], 不利于乙酸乙酯的等离子体氧化; 另一方面, MnO_x 的负载增加了催化反应活性中心, 可大大提高乙酸乙酯氧化。由于促进作用远大于比表面积减少带来的不利影响, 负载 MnO_x 后, 乙酸乙酯的降解效果显著提

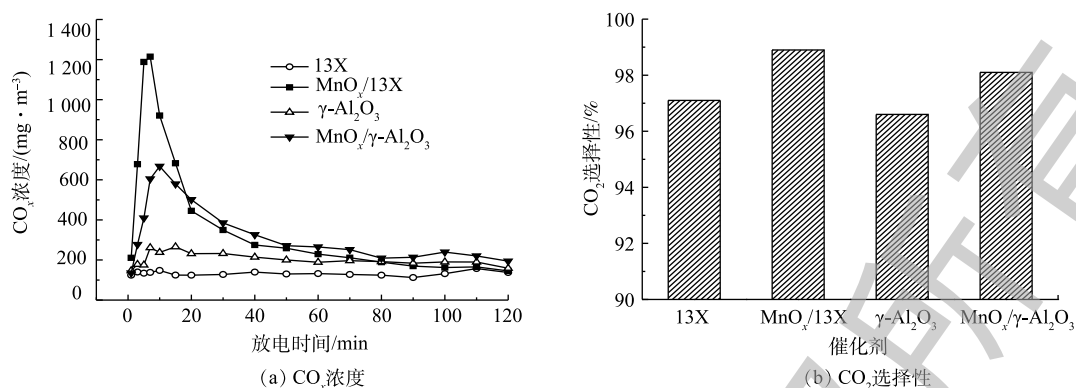
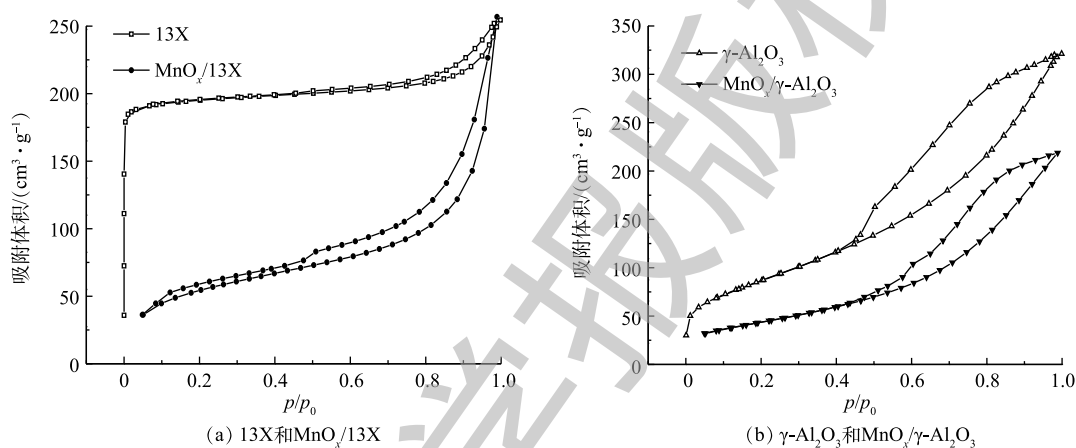
图3 催化剂的 CO_x 浓度和 CO_2 选择性Fig. 3 CO_x concentration and CO_2 selectivity of catalysts图4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of catalysts

表1 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of catalysts

催化剂	BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$	$\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$
13X	610	0.39	2.55	—	—
$\text{MnO}_x/13\text{X}$	303	0.21	2.79	1.00	1.07
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	320	0.50	6.18	—	—
$\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	184	0.39	8.43	0.82	0.56

高。图5为不同催化剂的SEM扫描电镜图。可以看出, 13X表面粗糙, 孔隙多, 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面呈块状结构, 孔隙少。负载 MnO_x 后, 催化剂表面变得平整, 还会出现少量裂缝和大孔, 说明 MnO_x 的负载造成了一定的刻蚀, 扩充了孔径, 这与BET所测的负载后平均孔径变大的结果相吻合。

填充 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CO_x 产率比13X高出13%左右(图3(a)), 这可能是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介电常数比13X高^[21-22], 在相同的外加电压条件下, 增强了电场强度, 相应提高了电场中高能电子的数量, 产生更多的活性粒子^[23], 将吸附态乙酸酯氧化降解成为 CO_2 和 CO 。但值得注意的是, 尽管 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的介电常数比 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 的高, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 的 CO_x 产率却比 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高, 这说明除了材料的介电常数, 还有其他重要因素影响低温等离子体催化降解吸附态乙酸酯。由表1可

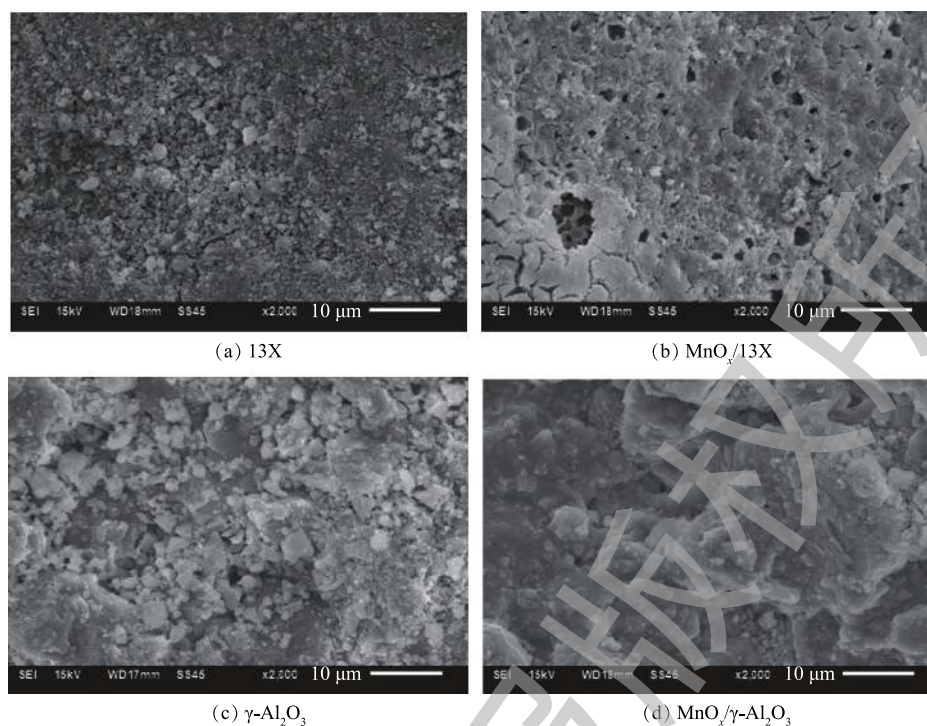


图5 催化剂的SEM扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of catalysts

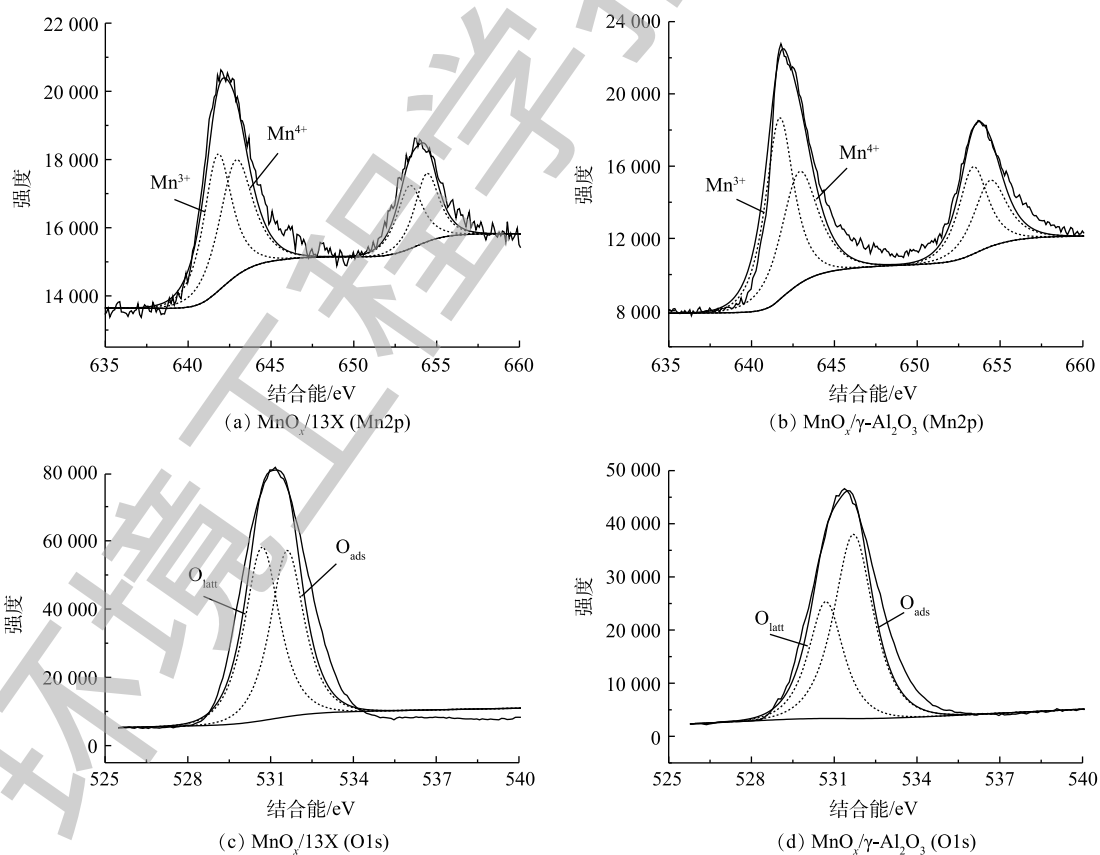


图6 催化剂的XPS谱图

Fig. 6 XPS spectra of catalysts

以看出, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 的比表面积大于 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积, 有更多的活性位点, 同时污染物的停留时间更长, 有利于乙酸乙酯的氧化降解, 这可能是 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 的 CO_x 产率比 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高的原因之一。另外, 在图 6(a) 和图 6(b) 中, $\text{Mn}2\text{p}$ 的 XPS 谱图显示, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 上的 Mn^{4+} (结合能在 (642.7 ± 0.5) eV 的拟合峰) 含量比 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高 (表 1), 而较高的 Mn^{4+} 含量有利于有机物的氧化。 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 和 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $\text{O}1\text{s}$ (图 6(c) 和图 6(d)) 的 XPS 谱图显示, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 上的晶格氧 O_{lat} (结合能在 (530.5 ± 0.5) eV) 含量也远高于 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (表 1), 而晶格氧含量越高, 越有利于有机物的催化氧化^[24-25]。以上结果表明, 填充材料的介电性质、比表面积、 Mn^{4+} 的含量以及晶格氧的含量均对吸附态乙酸乙酯的氧化起着非常重要的作用。

2.2 不同锰基催化剂的副产物和 N_2O

图 7 反映了副产物 O_3 和 N_2O 浓度随放电时间的变化情况。由图 7(a) 可以看出, O_3 浓度随放电时间的延长在不断上升, 这是因为随着放电时间的推移, 有机中间产物的累积覆盖了活性位点, 抑制了 O_3 在催化剂表面的分解^[26]。填充负载型催化剂 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 和 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的反应器出口的 O_3 浓度大大降低, 这是由于 MnO_x 的负载有助于对 O_3 的分解^[27-28], 如式 (3)~式 (5) 所示, 减少副产物的同时形成了高活性 $\text{O}\cdot$, 从而促进了污染物的降解。



此外, MnO_x 的负载略微增加了催化剂的平均孔径 (表 1), 使得 O_3 的扩散阻力减弱, 臭氧更容易迁移到催化剂孔道内参与反应^[29]。图 7(b) 显示, 无论负载 MnO_x 与否, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂时产生的 N_2O 浓度均高于 13X, 这是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的介电常数大, 填充后反应器内放电场强增加, 产生更多高能电子, 与 N_2 碰撞, 使其处于不稳定的激发态 $\text{N}_2(\text{A})$, 进一步被氧化为 N_2O ^[30], 反应见式 (6) 和式 (7)。



MnO_x 的负载对 N_2O 的产生影响不大, 说明 MnO_x 的负载对材料的介电形式和放电影响不大, 对产生的 N_2O 几乎没有分解能力。

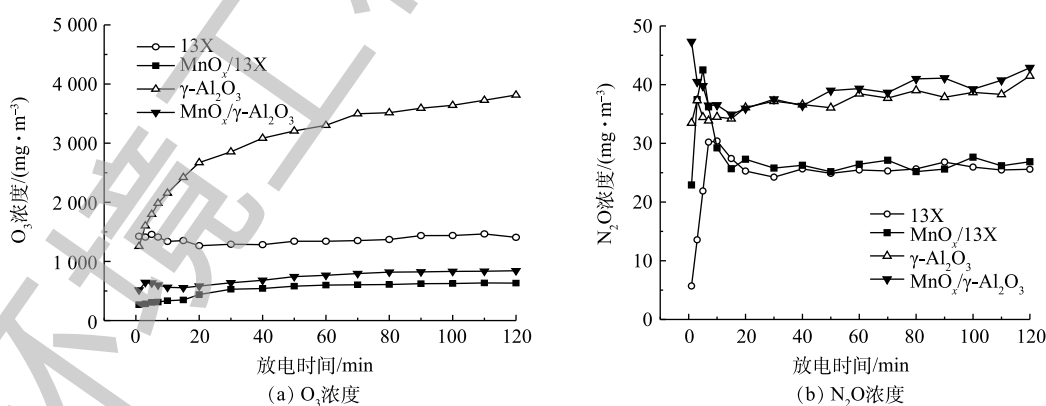


图 7 O_3 和 N_2O 浓度随放电时间的变化

Fig. 7 Change of O_3 and N_2O concentration with discharge time

3 机理及动力学分析

在实验中, 吸附态乙酸乙酯的降解路径主要分为 2 个部分: 1) 等离子体在空气气氛下的放电

过程中会产生羟基自由基、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、电子和 $\text{N}_2(\text{A})$ 等多种活性粒子,直接与乙酸乙酯发生碰撞;2)催化剂表面的活性组分 MnO_x 分解 O_3 ,形成的活性基团或 MnO_x 直接与乙酸乙酯生成 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}\cdot$ ^[31],从而进一步氧化成乙酸、乙醛等中间产物^[32],然后再矿化为 CO_x 和 H_2O 。反应过程如图8所示。总反应方程式可简化为式(8)的形式。

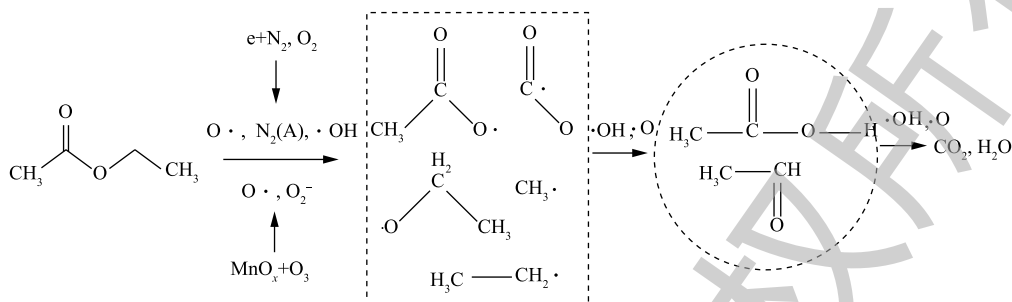


图8 乙酸乙酯的反应路径

Fig. 8 Reaction pathway of ethyl acetate



假设在一定运行条件下,活性粒子的浓度视为恒定,则吸附态乙酸乙酯的瞬时矿化速率方程见式(9)。

$$-dn/dt = k \cdot n^b \quad (9)$$

式中: t 为反应时间, min; k 为总反应速率常数; b 为反应级数; n 为乙酸乙酯的吸附量, mmol。由于 n 在放电过程中无法直接测定,故采用矿化产物 CO_x (CO_2 和 CO)的量来间接计算,计算方法如式(10)所示。

$$n = n_0 - (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}})/4 \quad (10)$$

拟合结果如图9所示,不同催化剂(13X、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 、 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)矿化吸附态乙酸乙酯的过程均符合二级动力学模型($b=2$,可决系数都在0.99以上,如表2所示),说明矿化速率与乙酸乙酯吸附量的平方成正比。不同催化剂的反应速率常数 k 不同,由表2可知, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 的总反应速率最大。另外,值得注意的是,催化剂总反应速率常数 k 的大小顺序(表2)与 CO_x 产率的大小顺序一致(图3(a))。

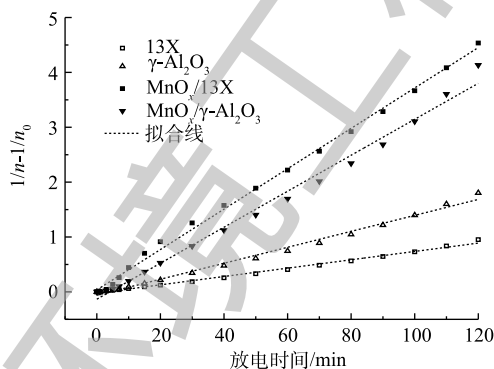


图9 催化剂的二级动力学模型

Fig. 9 Pseudo-second-order model of catalysts

表2 催化剂的二级动力学参数
Table 2 Pseudo-second-order kinetic model parameters of catalysts

催化剂	k	R^2
13X	0.007 61	0.994
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.014 54	0.992
$\text{MnO}_x/13\text{X}$	0.036 8	0.997
$\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.032 8	0.991

4 结论

1) 相比于13X和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 、 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将 CO_x 产率分别提高了36.3%和29%,同时 CO_2 选择性相应上升到98.9%和98.1%。从表征结果看出, CO_x 产率和 CO_2 选择性的提高主要是

由于 MnO_x 的负载增加了等离子体催化反应的活性中心数量。

2) MnO_x 与 13X 协同后效果更佳, XPS 的表征显示, $\text{MnO}_x/13\text{X}$ 上的 Mn^{4+} 和晶格氧含量更高, 更有利于乙酸乙酯的降解。

3) MnO_x 的负载可以有效降低 O_3 , 但对 N_2O 的产生并无显著影响。

4) DBD 降解吸附态乙酸乙酯符合二级反应动力学模型, 不同催化剂的总反应速率常数 k 与 CO_x 产率大小顺序一致, 产率大小顺序为 $\text{MnO}_x/13\text{X} > \text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 13\text{X}$ 。

参 考 文 献

- [1] CHARBOTEL B, FERVERS B. Occupational exposures in rare cancers: A critical review of the literature[J]. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 2014, 90: 99-134.
- [2] MACLEOD J S, HARRIS M A, TJEKEMA M, et al. Cancer risks among welders and occasional welders in a national population-based cohort study: Canadian census health and environmental cohort[J]. *Safety and Health at Work*, 2017, 8: 258-266.
- [3] 魏周好胜, 陈明功, 张涛, 等. 易挥发有机物净化研究进展[J]. *广东化工*, 2016, 43(23): 69-70.
- [4] 赵芯. 低温等离子体处理VOCs技术研究进展[J]. *四川化工*, 2016, 19(2): 36-38.
- [5] 潘孝庆, 丁红蕾, 潘卫国, 等. 低温等离子体及协同催化降解VOCs研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(1): 176-179.
- [6] YE Z L, ZHANG Y N, LI P, et al. Feasibility of destruction of gaseous benzene with dielectric barrier discharge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156: 356-364.
- [7] SCHMID S, JECKLIN M C, ZENOBI R. Degradation of volatile organic compounds in a non-thermal plasma air purifier[J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 124-130.
- [8] KIM H H, OGATA A, FUTAMURA S. Oxygen partial pressure-dependent behavior of various catalysts for the total oxidation of VOCs using cycled system of adsorption and oxygen plasma[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79: 356-367.
- [9] SIVACHANDIRAN L, THEVENET F, ROUSSEAU A. Isopropanol removal using Mn_xO_y packed bed non-thermal plasma reactor: Comparison between continuous treatment and sequential sorption/regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 327-335.
- [10] MOK Y S, KIM D H. Treatment of toluene by using adsorption and nonthermal plasma oxidation process[J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11: 58-62.
- [11] XU X X, WANG P T, XU W C, et al. Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: Comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 276-284.
- [12] 郝瀚. 垂直取向石墨烯负载锰氧化物催化剂耦合介质阻挡放电降解甲苯基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [13] LYULYUKIN M N, BESOV A S, VORONTSOV A V. Acetone and ethanol vapor oxidation via negative atmospheric corona discharge over titania-based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 18-27.

- [14] ODA T, KURAMOCHI H, ONO R. Non-thermal plasma processing for dilute VOCs decomposition combined with the catalyst[EB/OL]. [2019-07-01].11th International Conference on Electrostatic Precipitation. Hangzhou: Springer Berlin Heidelberg, 2009: 638-643. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-89251-9_132.
- [15] 向东, 陈颖, 赵国涛, 等. 等离子体协同MnO_x/SBA-15催化降解正己醛的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1851-1856.
- [16] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. 科学通报, 2012, 57(19): 1739-1746.
- [17] 王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 等. 包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2503-2507.
- [18] SHOMA H, HAJIME H, HISAHIRO E. Effect of catalyst composition and reactor configuration on benzene oxidation with a nonthermal plasma-catalyst combined reactor[J]. *Catalysis Today*, 2019, 332: 144-152.
- [19] 王爱华, 樊星, 梁文俊, 等. 低温等离子体协同锰银催化剂降解甲苯[J]. 工业催化, 2015, 23(1): 63-68.
- [20] 陈春雨, 刘彤, 王卉, 等. 低温等离子体与MnO_x/γ-Al₂O₃协同催化降解正己醛[J]. 催化学报, 2012, 33(6): 941-951.
- [21] KIM H H, TERAMOTO Y, NEGISHI N, et al. A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 13-22.
- [22] PATIL B S, CHERKASOV N, LANG J, et al. Low temperature plasma-catalytic NO_x synthesis in a packed DBD reactor: Effect of support materials and supported active metal oxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 123-133.
- [23] 秦彩虹, 党小庆, 黄家玉, 等. 混合吸附剂对吸附-间歇低温等离子体氧化甲苯的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 119-126.
- [24] PAN K L, HE C B, CHANG M B. Oxidation of TCE by combining perovskite-type catalyst with DBD[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2018, 99: 1-12.
- [25] YAO X, ZHANG J, LIANG X, et al. Niobium doping enhanced catalytic performance of Mn/MCM-41 for toluene degradation in the NTP-catalysis system[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 479-487.
- [26] FAN X, ZHU T L, WAN Y J, et al. Effects of humidity on the plasma-catalytic removal of low-concentration BTX in air[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180: 616-621.
- [27] XI Y, REED C, LEE Y K, et al. Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 17587-17596.
- [28] COREY R, LEE Y K, OYAMA S T. Structure and oxidation state of silica-supported manganese oxide catalysts and reactivity for acetone oxidation with ozone[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 4207-4216.
- [29] 陈扬达, 王旒, 陈建东, 等. 不同孔径HZSM-5协同低温等离子体催化降解甲苯性能研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 503-511.
- [30] ZHENG C H, ZHU X B, GAO X, et al. Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20: 2761-2768.

- [31] WANG H C, CHEN S, WANG Z, et al. A novel hybrid $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-MnO}_2$ catalysts with the superior plasma induced pseudo photocatalytic-catalytic performance for ethyl acetate degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 339-350.
- [32] PERILLO R, FFERRACIN E, GIARDINA A, et al. Efficiency, products and mechanisms of ethyl acetate oxidative degradation in air non-thermal plasma[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52: 295206.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Degradation of ethyl acetate by dielectric barrier discharge combined with manganese-based catalyst

BAI Wenwen¹, QIN Caihong^{1,2,*}, ZHENG Yang¹, DANG Xiaoqing^{1,2}

1. School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

2. Key Laboratory of Northwest of Water Resources and Environmental Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: chqin@outlook.com

Abstract In this study, the manganese-based catalysts of $\text{MnO}_x/13\text{X}$ and $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were prepared by an equal volume wet impregnation method, and the oxidation performance on ethyl acetate degradation by these manganese-based catalysts combined with dielectric barrier discharge (DBD) plasma was evaluated under the adsorption-intermittent discharge mode. The BET, SEM and XPS characterization was performed to analyze the reasons for the different oxidation performance between $\text{MnO}_x/13\text{X}$ and $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The result of the DBD oxidation experiment showed that compared with 13X and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, loading the active component of MnO_x could lead to the increase of CO_x yield rate by 36.3% ($\text{MnO}_x/13\text{X}$) and 29% ($\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), respectively, the increase of CO_2 selectivity up to over 98%, and significant decrease of the by-product of ozone. The result of characterization demonstrated that the contents of Mn^{4+} and lattice oxygen on $\text{MnO}_x/13\text{X}$ were higher than those of $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which were beneficial to the degradation of ethyl acetate. Finally, the kinetics model was established based on the plasma degradation mechanism of adsorbed ethyl acetate and the experimental results of different packing materials. This study paves the way for the optimization and application of catalysts in the system of DBD degradation of VOCs.

Keywords dielectric barrier discharge (DBD); ethyl acetate; manganese-based catalyst; kinetic