



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103933897 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201410140348. 0

(22) 申请日 2014. 04. 09

(73) 专利权人 杭州尊邦科技有限公司
地址 310003 浙江省杭州市下城区新坝 21
号科创中心 3 楼
专利权人 浙江工商大学

(72) 发明人 吴祖良 郑建明 侯培 陈斌

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224
代理人 胡红娟

(56) 对比文件

CN 102151464 A, 2011. 08. 17, 全文.
CN 102179145 A, 2011. 09. 14, 全文.
CN 203874761 U, 2014. 10. 15, 权利要求
1-9.

审查员 刘辉

(51) Int. Cl.

B01J 8/02(2006. 01)

B01D 53/75(2006. 01)

B01D 53/44(2006. 01)

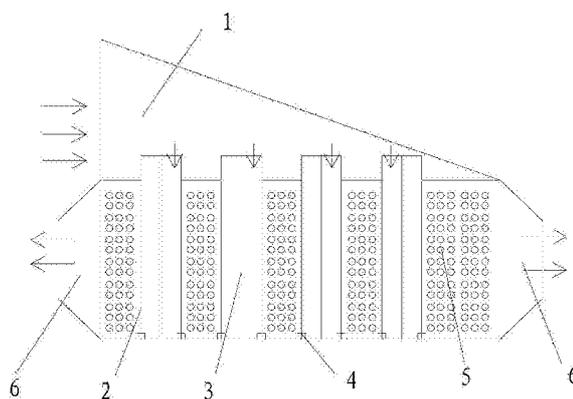
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的
反应器及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种嵌入式等离子体吸附催化
处理 VOCs 的反应器及方法,包括:卧式吸附催化
固定床,该卧式吸附催化固定床顶部为进气侧,底
部带出料口,两端为出气口,内部填充吸附催化
剂;相互平行的若干个等离子体反应装置,每个
等离子体反应器沿竖直向嵌入卧式吸附催化固定
床内,底端封闭且与卧式吸附催化固定床底壁固
定,顶端开放为进气口;倾斜式进气装置,位于卧
式吸附催化固定床的上方,与所有等离子体反应
装置的进气口连通。本发明集等离子体氧化技术、
吸附技术和化学催化技术于一体,相互协同提高
VOCs 的降解效率及能量利用率,同时也提高降解
过程中的碳平衡,有效控制了有害副产物的生成
量,高效降解 VOCs 成为无害的 CO₂和 H₂O。



1. 一种嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,包括:

卧式吸附催化固定床,该卧式吸附催化固定床顶部为进气侧,底部带出料口,两端为出气口,内部填充吸附催化剂;

规则布置的若干个等离子体反应装置,每个等离子体反应器沿竖直向嵌入所述卧式吸附催化固定床内,底端封闭且与所述卧式吸附催化固定床底壁固定,顶端开放为进气口,并伸出吸附催化固定床顶部;

进气装置,位于所述卧式吸附催化固定床的上方,与所有等离子体反应装置的进气口连通。

2. 根据权利要求 1 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述等离子体反应装置为线筒式结构,包括:

内电极,该内电极为芒刺结构,接正高压;

外电极,该外电极为圆筒式不锈钢网,套设在所述内电极外,接地。

3. 根据权利要求 2 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述内电极的芒刺为椭圆形芒刺,该椭圆形芒刺的高度为 1 ~ 2mm,内电极的直径为 5 ~ 10mm。

4. 根据权利要求 2 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述外电极的筒壁厚度为 3 ~ 5mm,孔径为 100 ~ 150 μm 。

5. 根据权利要求 2 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述内电极与外电极之间的放电间隙为 150 ~ 200mm。

6. 根据权利要求 5 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,相邻两个等离子体反应装置之间的间隙为放电间隙的 2 ~ 3 倍。

7. 根据权利要求 1 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述进气装置为倾斜式进气罩,该倾斜式进气罩的截面积沿进气方向逐渐减小。

8. 根据权利要求 7 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所述倾斜式进气罩的顶面与所述卧式吸附催化固定床的顶面之间的夹角为 30 ~ 40°,倾斜式进气罩的进气方向与等离子体反应装置的进气方向相垂直。

9. 根据权利要求 1 所述嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,其特征在于,所有等离子体反应装置在吸附催化固定床内呈矩阵分布。

10. 一种利用如权利要求 1 ~ 8 任一所述反应器处理 VOCs 的方法,其特征在于,包括:

含 VOCs 废气由进气装置均匀进入各等离子体反应装置,在放电气隙内发生等离子体氧化反应;之后经过外电极的过滤网进入到吸附催化床,完成进一步的吸附催化氧化作用,将 VOCs 彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ,最后净化后的废气由吸附催化固定床的某一出气口排出。

一种嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 VOCs 治理的反应器,尤其涉及一种嵌入式等离子体吸附催化治理 VOCs 的反应器及方法。

背景技术

[0002] 挥发性有机物(VOCs)是继粉尘之后的第二大类量大面广的大气污染物,它们不仅会导致臭氧空洞、光化学烟雾等大气污染问题,而且大都为有毒物质,对人体健康产生巨大危害。废气中的 VOCs 不仅种类繁多,而且浓度大都在几百 ppm,处理难度极大。传统的 VOCs 控制方法是利用活性炭对其进行吸附,但吸附后的活性炭往往直接抛弃填埋,很容易造成二次污染。所以,近年来 VOCs 的控制研究逐步转向可以将 VOCs 转化为无害物质(CO_2 和 H_2O 等)的方法。低温等离子体 VOCs 控制技术利用强电场下的气体放电产生具有很强化学活性的高能电子、离子、自由基等物质,这些活性粒子在增强氧化能力、促进分子离解以及加速化学反应等方面都具有很高的效率,可以对废气中低浓度的 VOCs 进行深度氧化,生成无害的 CO_2 和 H_2O ,因而逐渐成为国内外 VOCs 控制技术研发的热点。介质阻挡放电是至少有一个电极表面被绝缘电介质覆盖,或在放电空间插入绝缘电介质的一种放电形式。微放电是介质阻挡放电的核心,微放电过程不仅起到储能作用,限制电流密度的自由增长,使放电稳定并产生延时极短的脉冲,还能防止局部火花或弧光放电。而且介质阻挡放电能和吸附、催化等技术结合,使等离子体氧化、化学吸附和催化发挥协同作用,高效无害的降解 VOCs,因而逐渐成为 VOCs 降解的最佳途径。

[0003] 介质阻挡微放电能产生大量具有强化学活性的电子、离子和自由基,将有机污染物氧化成 CO_2 和 H_2O 等无害物质。然而研究表明单纯的介质阻挡微放电虽然对苯、甲苯、三氯乙烯等具有较高的脱除效率,但存在能量利用率低、碳化率不高等问题。Magureanu 等人(M. Magureanu, N. B. Mandache, et al. Applied Catalysis B-Environmental, 2007, 74:270-277)使用介质阻挡放电处理三氯乙烯时发现,虽然取得了90%的脱除效率,但能量密度却达到了500J/l,另外副产物中 CO_2 的选择率也只有25%,处理过程中生成了较多的CO。最近,为了克服单纯介质阻挡微放电的缺点,组合介质阻挡放电和化学催化来处理有机污染物逐步发展起来,脱除率、能量利用率和 CO_2 选择率都有所提高(T. Hammer, T. Kappes, et al. Catalysis Today, 2004, 89:5-14; R. B. Sun, Z. G. Xi, et al. Atmospheric Environment, 2007, 41:6853-6859)。Delagrange 等人(S. Delagrange, L. Pinard, et al. Applied Catalysis B. 2006:68:92-98)发现介质阻挡放电结合 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以使甲苯转化率从单独放电时的36%提高到88%, CO_2/CO 的比率从0.75提高到1.3,同时 MnO_2 可以有效抑制 O_3 这一副产物的生成。另外,研究表明介质阻挡放电和化学催化结合能够产生协同效应,介质阻挡放电能够促进催化剂表面活性物质的生成,而催化剂的加入可以强化电离,在催化剂微孔内产生气体放电,从而促进活性物质的产生。介质阻挡放电组合化学催化一定程度上提高了有机污染物的脱除效率,降低了能耗,抑制了有害副产物的生成。但是由于 VOCs 在废气中的浓度一般较低(几百 ppm),而且存在形式

多样,导致能耗较高,CO₂选择率较低。为此,如何提高 VOCs 的降解效率,降低能耗,有效控制有害降解副产物的生成,将成为等离子体催化结合处理 VOCs 技术的关键所在。而在反应器方面的设计改进将是解决该关键问题的重要途径之一。

[0004] 等离子体协同化学催化剂的反应器一般分为两段式和一段式。两段式反应器中催化剂一般置于放电等离子体反应器之后,等离子体化学反应和诱导的催化反应分段进行。对于两段式反应器,短寿命活性物种一般很难达到放电区下游的催化剂段,主要是由短寿命活性粒子与气氛中的 N₂、O₂、H₂O 等分子发生反应形成长寿命的活性物种 O₃、H₂O₂等在催化剂表面与 VOCs 分子发生反应,不能完全体现非热平衡等离子体与催化剂的协同作用。而一段式反应器中催化剂与等离子体放电结合在一起,放电产生的短寿命活性物种如 O(¹D)、O(³P)、OH 能够迅速到达催化剂表面,对于改善催化剂表面的化学特性很重要的作用。两段式反应器在脱除 VOCs 的应用上优势较小,正因为如此,目前的等离子体催化反应器主要为一段式反应器。

[0005] 但是一段式等离子体催化反应器由于要把吸附催化剂填充在等离子体反应器的间隙内,但等离子体反应器的间隙往往在 100 ~ 300mm,填充的吸附催化剂有限,气体的停留时间较短,吸附催化效果较差。而传统的二段式等离子体催化反应器,由于将等离子体和吸附催化剂分成两段布置,等离子体过程中产生的活性粒子由于寿命极短,无法到达吸附催化段,素以不能高效发挥等离子体和吸附催化之间的协同效应。

发明内容

[0006] 本发明针对目前难以处理的低浓度 VOCs 废气,提供了一种等离子体吸附催化治理 VOCs 的反应装置及方法,该装置集等离子体氧化技术、吸附技术和化学催化技术于一体,充分发挥各个技术的优势,提高了 VOCs 的降解效率及能量利用率,同时也能提高降解过程中的碳平衡,有效控制了有害副产物的生成量,高效降解 VOCs 成为无害的 CO₂和 H₂O。

[0007] 一种嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器,包括:

[0008] 卧式吸附催化固定床,该卧式吸附催化固定床顶部为进气侧,底部带出料口,两端为出气口,内部填充吸附催化剂;

[0009] 规则布置的若干个等离子体反应装置,每个等离子体反应器沿竖直向嵌入所述卧式吸附催化固定床内,底端封闭且与所述卧式吸附催化固定床底壁固定,顶端开放为进气口,并伸出吸附催化固定床顶部;

[0010] 进气装置,位于所述卧式吸附催化固定床的上方,与所有等离子体反应装置的进气口连通。

[0011] 该反应装置运行时,含 VOCs 的气体由进气装置进入反应器,首先通过等离子体反应装置的上端开口进入等离子体反应装置,在放电气隙内发生等离子体氧化反应。之后经过外电极过滤网进入到吸附催化层,完成进一步的吸附催化氧化作用,将 VOCs 彻底氧化成 CO₂和 H₂O,最后净化后的废气由吸附催化固定床的某一端出气口排出。

[0012] 卧式吸附催化固定床的两端均为排气口,考虑到因填充吸附催化材料后产生的气体阻力的影响,而会使靠近出气口端的吸附催化材料耗损过快。在运行时采用了先打开一端排气口,而关闭另一端排出口,在反应进行一段时间后,将开、闭的排气口进行切换,保证整体吸附催化材料的利用率,延长吸附催化材料的更换周期,降低运行成本。

[0013] 本发明装置集等离子体氧化技术、吸附技术和化学催化技术于一体,充分发挥各个技术的优势,提高了 VOCs 的降解效率及能量利用率,同时也能提高降解过程中的碳平衡,有效控制了有害副产物的生成量,高效降解 VOCs 成为无害的 CO_2 和 H_2O 。同时在等离子体反应器运行一段时间后,电晕放电产生的大量活性物质,能与附着于吸附催化材料表面的污染物质发生反应,从而达到吸附催化材料原位再生的目的,提高吸附催化材料的利用率,降低反应装置的实际运行成本。

[0014] 作为优选,所述等离子体反应装置为线筒式结构,包括:

[0015] 内电极,该内电极为芒刺结构,接正高压;

[0016] 外电极,该外电极为圆筒式不锈钢网,套设在所述内电极外,接地。

[0017] 进一步优选,所述内电极的芒刺为椭圆形芒刺,该椭圆形芒刺的高度为 $1 \sim 2\text{mm}$,内电极的直径为 $5 \sim 10\text{mm}$ 。

[0018] 更进一步优选,相邻两个芒刺的间隔为 $4 \sim 5\text{mm}$ 。

[0019] 不锈钢网作为电晕放电的外电极,作为接地端。不锈钢网的孔径为 $100\text{--}150 \mu\text{m}$,厚度为 $3\text{--}5\text{mm}$ 。圆筒状的不锈钢网能够保证气体顺利的通过,并且固定床中的吸附催化剂也能很好的隔离开来。

[0020] 进一步优选,所述外电极的筒壁厚度为 $3 \sim 5\text{mm}$,孔径为 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 。进一步优选,所述内电极与外电极之间的放电间隙为 $150 \sim 200\text{mm}$ 。

[0021] 所用的线筒式电晕放电的内电极是突起式的芒刺结构,是由不锈钢冲击后形成圆筒状包裹在铝棒外面而成,连接正高压端。该方法制得的电极表面的突点分布均匀,保证了电晕放电的稳定性及均匀性。

[0022] 作为优选,相邻两个等离子体反应装置之间的间隙为放电间隙的 $2 \sim 3$ 倍。

[0023] 为了解决单纯等离子体放电处理含低浓度 VOCs 废气时出现的能耗高,产生副产物的现象,本反应装置采用了等离子体吸附催化一体化的方式来治理含 VOCs 废气。等离子体反应装置自上而下插入吸附催化固定床中,形成嵌入式结构。嵌入式的结构设计,有助于等离子体反应过程中产生的短寿命的自由基迅速的进入到催化反应阶段,自由基在催化剂上附着,促进催化过程,产生协同效应。等离子体反应装置在吸附催化固定床中的间隔为放电间隙的 $2\text{--}3$ 倍。这样的设计能够提供足够的空间来填充吸附催化剂,提高整体的吸附催化性能。含 VOCs 的废气经等离子体反应装置处理后,可产生一些不稳定的中间产物,这些物质再经过吸附催化固定床上的吸附催化材料可进一步氧化至 CO_2 和 H_2O 。吸附催化材料对含 VOCs 废气的深度降解具有至关重要的作用,所以必须保证气体在反应器中有足够长的停留时间。

[0024] 作为优选,所述进气装置为倾斜式进气罩,该倾斜式进气罩的截面积沿进气方向逐渐减小。

[0025] 进一步优选,所述倾斜式进气罩的顶面与所述卧式吸附催固定床的顶面之间的夹角为 $30 \sim 40^\circ$,倾斜式进气罩的进气方向与等离子体反应装置的进气方向相垂直。

[0026] 此反应装置在入口处采用了 $30\text{--}40^\circ$ 的倾斜式进气,各个等离子体反应装置的进气量偏差小于 10% 。采用倾斜式进气可使气体较为均匀的进入到吸附催化固定床中各个等离子体反应装置,避免因气体分布不均而造成个别等离子体反应装置的负荷过大,影响 VOCs 的处理效果。

[0027] 为进一步提高等离子体反应器与吸附催化固定床之间的协同效果,所有等离子体反应装置在吸附催化固定床内呈矩阵分布。

[0028] 所述的吸附催化材料主要为 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等催化剂负载于硅藻土或是膨润土制得。 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等催化剂是常见的催化剂,经济且易得。硅藻土或是膨润土具有孔隙度大、吸收性强、化学性质稳定、耐磨、耐热等特点,作为吸附剂能够大大延长 VOCs 在反应器内的停留时间,且硅藻土或是膨润土在电晕放电过程中能保持稳定不被放电过程中产生大量的氧化性极强的自由基类物质氧化。选用 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等催化剂负载于硅藻土或是膨润土制得的吸附催化材料能使该反应装置的运行成本较低。吸附催化材料的粒径为 150-200 μm ,大于不锈钢网的空隙,保证吸附催化剂不进入放电间隙。

[0029] 在反应装置运行一段时间之后,吸附催化材料表面会附着反应副产物,从而降低了其吸附和催化性能,需要定期进行再生处理。通入干净的空气,在电晕放电的条件下,产生的长寿命活性物质扩散进入吸附催化固定床,与附着在吸附催化材料表面的副产物发生反应,从而达到吸附催化材料再生的目的。

[0030] 本发明采用了线筒式电晕放电产生等离子体,可处理较大流量的低浓度有机废气。待处理的含 VOCs 废气由进气口进入,首先通过等离子体反应装置的上端开口进入等离子体反应装置,在电晕放电过程中,放电气隙内产生大量的高能电子和活性自由基,这些活性物质和 VOCs 发生反应,实现初步降解。在电晕放电气隙内初步处理后的 VOCs 废气之后经过外电极过滤网进入到吸附催化固定床,完成进一步的吸附催化氧化作用,最终转化成无害的 CO_2 和 H_2O 。

[0031] 本发明还提供了一种利用上述装置处理 VOCs 的方法,含 VOCs 废气由进气装置均匀进入各等离子体反应装置,在放电气隙内发生等离子体氧化反应;之后经过外电极的过滤网进入到吸附催化床,完成进一步的吸附催化氧化作用,将 VOCs 彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ,最后净化后的废气由吸附催化固定床的某一端出气口排出。

[0032] 作为优选,该卧式吸附催化固定床的两端均为排气口,考虑到因填充吸附催化材料后产生的气体阻力的影响,而会使靠近出气口端的吸附催化材料耗损过快。在运行时采用了先打开一端排气口,而关闭另一端排出口,在反应进行一段时间后,将开、闭的排气口进行切换,保证整体吸附催化材料的利用率,延长吸附催化材料的更换周期,降低运行成本。

[0033] 本发明与现有技术相比具有的有益效果:

[0034] (1) 克服了一段式等离子体催化反应器吸附催化材料效果不好,二段式等离子体催化反应器协同效应不佳的问题,适合等离子体催化有机废气处理的工程应用。

[0035] (2) 可以实现等离子体氧化、吸附、催化的协同作用,提高能量利用率,同时深度氧化废气中的 VOCs 成为无害的 CO_2 和 H_2O 。

[0036] (3) 将吸附催化材料填充至固定床中,可以大大提高 VOCs 废气在反应器中停留时间,同时又可以利用放电过程生成的短寿命的活性物质,有助于提高 VOCs 的降解效率,控制降解副产物并可对吸附催化材料进行再生处理。

附图说明

[0037] 图 1 是本发明的结构示意图。

[0038] 图 2 是本发明等离子体反应装置和吸附催化固定床之间的安装示意图。

[0039] 图 3 是本发明等离子体反应装置的结构示意图。

[0040] 图中所示附图标记如下：

[0041]

1- 进气装置	2- 外电极	3- 内电极
4- 固定扣	5- 吸附催化固定床	6- 出气口

具体实施方式

[0042] 如图 1 ~ 图 3 所示, 一种嵌入式等离子体吸附催化处理 VOCs 的反应器, 包括倾斜式进气装置 1、等离子体反应器和吸附催化固定床 5。

[0043] 如图 1 所示, 吸附催化固定床 5 为卧式筒状结构, 吸附催化固定床的底部设有出料口, 顶部一侧为进气侧, 用于安装倾斜式进气装置 1, 吸附催化固定床的两端均设置出气口 6。

[0044] 等离子体反应装置为线筒式结构, 如图 3 所示, 包括内电极 3 和外电极 2, 外电极为圆筒式不锈钢网, 内电极为芒刺结构, 内电极位于外电极的中心处, 外电极接地, 内电极接正高压。

[0045] 内电极的芒刺为椭圆形芒刺, 是由不锈钢冲击后形成圆筒状包裹在铝棒外面而成, 椭圆形芒刺的高度为 1 ~ 2mm, 内电极的直径为 5 ~ 10mm (即铝棒内芯的直径), 相邻两个芒刺的间隔为 4 ~ 5mm。

[0046] 圆筒式不锈钢网作为电晕放电的外电极, 作为接地端, 不锈钢网的孔径为 100-150 μm , 厚度为 3-5mm, 外电极的筒壁厚度为 3 ~ 5mm, 内电极与外电极之间的放电间隙为 150 ~ 200mm。

[0047] 吸附催化固定床 5 内嵌入若干个等离子体反应装置, 每个等离子体反应装置由上至下竖直插入吸附催化固定床 5 内, 所有等离子体反应装置在吸附催化固定床内呈矩阵分布, 如图 2 所示。

[0048] 每个等离子体反应装置的底部封闭且与吸附催化固定床的底壁固定, 即外电极的底部通过固定扣 4 固定在吸附催化固定床的底壁上, 每个等离子体反应装置的顶端延伸出吸附催化固定床的顶壁, 顶端开放, 开放端形成进气口, 相邻两个等离子体反应装置之间的间距为放电间隙的 2 ~ 3 倍。

[0049] 相邻两个等离子体固定床之间的间隙填充吸附催化剂, 吸附催化剂选用 TiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等催化剂负载于硅藻土或是膨润土制得的吸附催化材料能使该反应装置的运行成本较低。吸附催化材料的粒径为 150-200 μm , 大于不锈钢网的空隙, 保证吸附催化剂不进入放电间隙。

[0050] 进气装置为倾斜式进气罩, 该倾斜式进气罩的顶面与所述卧式吸附催固定床的顶面之间的夹角为 30 ~ 40°, 进气方向与等离子体反应装置的进气方向相垂直, 倾斜式进气罩的截面积沿进气方向逐渐减小。

[0051] 应用实施例：

[0052] 实验室内含苯废气的处理, 废气流量 5L/min, 苯的初始浓度 50ppm。本发明装置

的具体参数为：等离子体反应器放电间隙 150mm，长度 500mm；内电极直径 5mm，芒刺高度 1mm，芒刺间距 4mm；外电极不锈钢网厚度 3mm，孔径 100um；催化剂采用 TiO_2 负载膨润土，粒径 150um。分别采用传统一段式等离子体催化反应器、传统二段式等离子体催化反应器和嵌入式等离子体催化反应器，在放电电压 35kV 时，苯的脱除率分别达到了 82.5%，75.9% 和 98.7%。

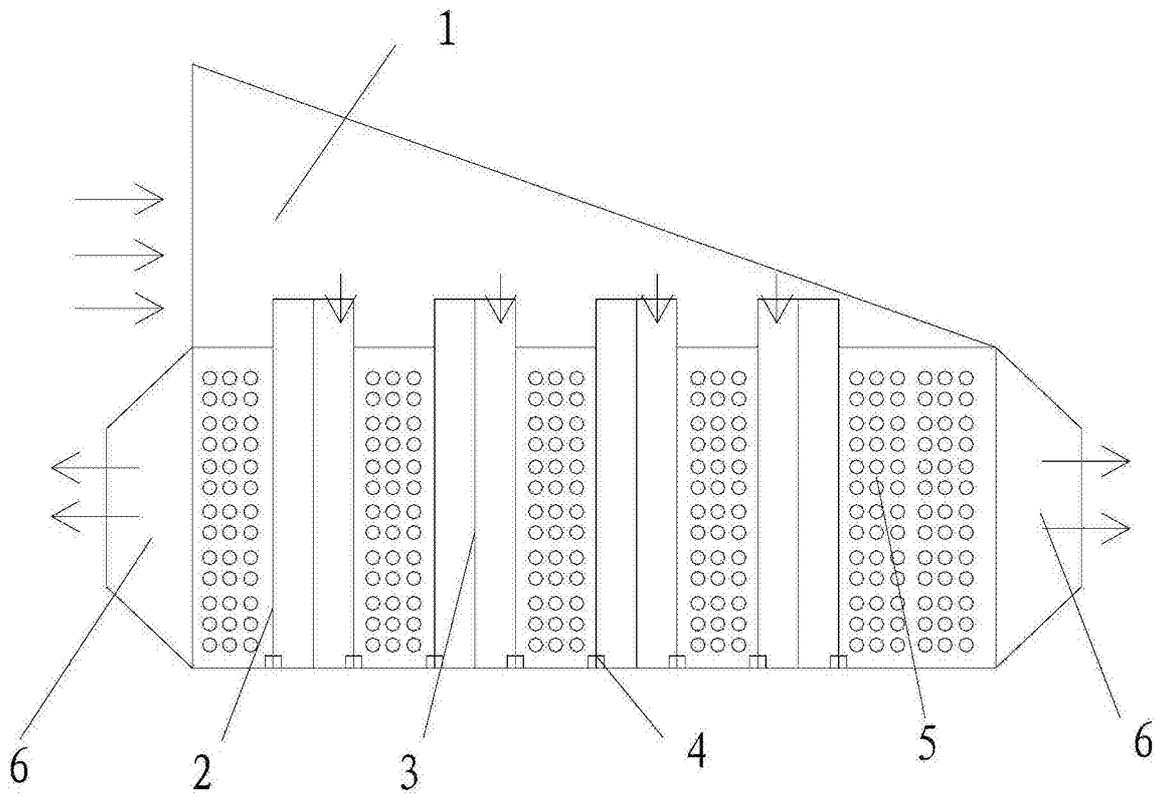


图 1

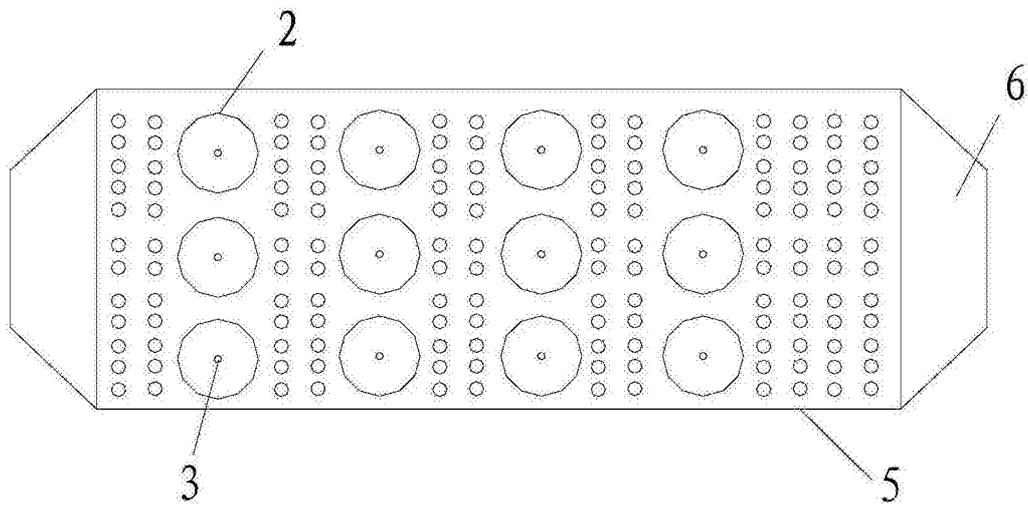


图 2

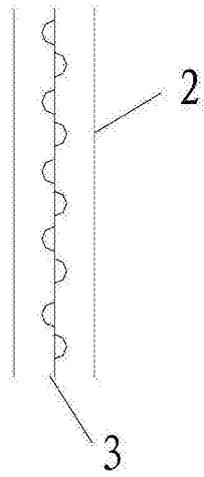


图 3