 DOI: https://doi.org/10.12349/ees.v6i8.6992

Process optimization of low temperature plasma cooperative catalyst for degradation of VOCs

Liang Jin Jianxia Yao Bosheng Yu Chuang Wang

Zhejiang Kehuan Environmental Research Institute Co., LTD. Quzhou Branch, Quzhou, Zhejiang, 324000, China

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are a significant source of atmospheric pollution, with their emissions causing environmental issues such as ozone pollution and smog that threaten human health. This paper systematically analyzes the fundamental principles of NTP-catalyst synergistic degradation of VOCs. The process optimization study is conducted from three dimensions: operational parameters (discharge power, space velocity, initial VOC concentration, humidity), catalyst optimization (active components, support materials, preparation processes), and reactor structure (discharge configuration, catalyst loading method). Typical cases including benzene series compounds and coating exhaust gases were used to validate the optimized effects. Results show that the optimized process can achieve a VOCs degradation efficiency exceeding 95%, reduce energy consumption by 20%-30%, and control byproduct O_3 concentration below 0.1 mg/m³, providing an efficient and low-consumption technical pathway for industrial-scale VOCs treatment.

Keywords

low temperature plasma (NTP); catalyst; VOCs degradation; process optimization

低温等离子体协同催化剂降解 VOCs 的工艺优化

金亮 姚建霞 余博晟 王闯

浙江环科环境研究院有限公司衢州分公司，中国 · 浙江 衢州 324000

摘 要

挥发性有机化合物（VOCs）是大气污染的重要来源，其排放会引发臭氧污染、雾霾等环境问题，威胁人体健康。本文系统分析NTP-催化剂协同降解VOCs的基本原理，从操作参数（放电功率、空速、VOCs初始浓度、湿度）、催化剂优化（活性组分、载体、制备工艺）、反应器结构（放电形式、催化剂装填方式）三个维度展开工艺优化研究，结合苯系物、涂装废气等典型案例，验证优化效果。结果表明，优化后的工艺可使VOCs降解效率提升至95%以上，能耗降低20%-30%，副产物O_3浓度控制在0.1mg/m³以下，为工业级VOCs处理提供高效、低耗的技术路径。

关键词

低温等离子体（NTP）；催化剂；VOCs降解；工艺优化

1 引言

VOCs（如苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯）广泛来源于化工、涂装、印刷、制药等行业，2024 年我国工业 VOCs 排放量超 2000 万吨，其中约 30% 未得到有效处理。VOCs 不仅是光化学烟雾的前体物，还具有毒性与致癌性，长期暴露会导致呼吸系统疾病、神经系统损伤，甚至引发白血病。传统 VOCs 处理技术如吸附法（活性炭吸附）、催化燃烧法存在明显局限：吸附法需频繁更换吸附剂，易产生二次污染；催化燃烧法需高温（250-400℃）条件，能耗高且不适用于低浓度 VOCs（浓度＜ 1000mg/m³）。低温等离子体（NTP）技术通过高压放电产生高能电子、·OH、O_3、O_2^- 等活性物种，可在常温下快速氧化 VOCs，但其单独使用时存在两大问题：一是活性物种寿命短（·OH 寿命仅 10^{-9}-10^{-6}s），与 VOCs 碰撞概率低，导致降解效率不足 70%；二是易生成 O_3、CO 等副产物，O_3 浓度常超国家标准（0.16mg/m³），造成二次污染。将 NTP 与催化剂协同，可利用催化剂吸附 VOCs（延长反应时间）、催化活性物种生成（提升氧化能力）、抑制副反应（分解 O_3 为 O_2），实现“1+1 ＞ 2”的协同效应。

【作者简介】金亮（1994–），男，中国浙江衢州人，硕士，工程师，从事土壤污染治理研究。

2 低温等离子体协同催化剂降解 VOCs 的基本原理

2.1 NTP 的活性物种生成机制

在高压电场（脉冲电压 10-30kV）作用下，反应器内的空气（或氮气 / 氧气）被击穿，产生高能电子（能量 1-10eV），高能电子与 O_2、H_2O 分子碰撞，生成·OH（$H_2O+e^- \rightarrow \cdot OH+H^++e^-$）、$O_3$（$3O_2 \rightarrow 2O_3$）、$O_2^-$（$O_2+e^- \rightarrow O_2^-$）等活性物种。这些活性物种中，·OH 氧化电位高达 2.8eV，可无选择性氧化多数 VOCs，最终生成 CO_2 与 H_2O；但单

独 NTP 体系中，·OH 易与 O_2^- 结合生成 H_2O_2，O_3 则因反应活性低（氧化电位 2.07eV）易积累，导致副产物超标 [1]（图 1）。

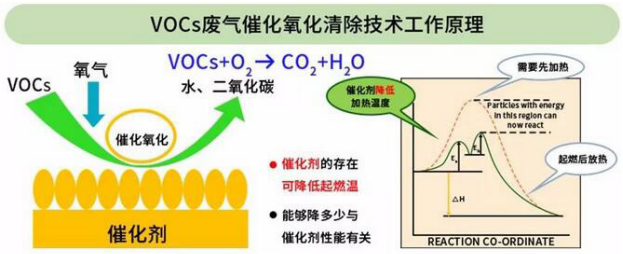

图 1 VOCs 废气催化氧化清除技术工作原理

2.2 催化剂的协同调控作用

催化剂通过三种途径强化协同效果：一是“吸附 - 富集”作用，催化剂（如 TiO_2、MnO_2）的高比表面积（50-200m²/g）可吸附 VOCs 分子，提高局部 VOCs 浓度，增加与活性物种的碰撞概率，例如，MnO_2 催化剂对甲苯的吸附量可达 50mg/g，使局部浓度提升 10 倍；二是“活性物种催化生成”，催化剂表面的金属活性位点（如 Mn^{4+}、Ti^{3+}）可促进 O_3 分解为 ·O（O_3+ 催化剂→ ·O+O_2），·O 进一步与 H_2O 反应生成 ·OH，使体系中 ·OH 浓度提升 30%-50%；三是“副产物抑制”，催化剂可催化 O_3 与 CO 反应（O_3+CO → CO_2+O_2），同时抑制 VOCs 深度氧化过程中的碳沉积（如催化剂表面的羟基基团可减少苯环裂解产生的碳渣附着），降低二次污染与催化剂失活风险 [2]。

3 低温等离子体协同催化剂降解 VOCs 的工艺优化维度

3.1 操作参数优化

3.1.1 放电功率

放电功率决定 NTP 产生的活性物种浓度：功率过低（＜ 50W）时，高能电子数量不足，·OH、O_3 生成量少，VOCs 降解效率低于 75%；功率过高（＞ 200W）时，反应器内温度升高（超过 60℃），会导致催化剂吸附能力下降（如 TiO_2 在 50℃以上吸附容量降低 15%），同时能耗激增（功率从 100W 增至 200W，能耗从 5kWh/m³ 升至 12kWh/m³）。正交实验表明，处理浓度为 500mg/m³ 的甲苯时，最优放电功率为 100-150W，此时降解效率达 92%，能耗控制在 8kWh/m³ 以下 [3]。

3.1.2 空速（GHSV）

空速表示单位时间内处理的气体体积与催化剂体积的比值，反映 VOCs 在反应器内的停留时间：空速过大（＞ 10000h^{-1}）时，VOCs 与活性物种、催化剂的接触时间不足（＜ 0.36s），降解效率显著下降（如甲苯降解效率从 90% 降至 65%）；空速过小（＜ 3000h^{-1}）时，气体在反应器内滞留时间过长，易导致催化剂表面炭沉积。针对化工行业典型 VOCs（浓度 300-800mg/m³），最优空速为 5000-8000h^{-1}，此时停留时间 0.45-0.72s，既能保证降解效率（＞ 90%），又可减少催化剂失活。

3.1.3 VOCs 初始浓度与湿度

VOCs 初始浓度需与 NTP 活性物种生成量匹配：浓度过低（＜ 100mg/m³）时，活性物种易相互碰撞消耗（如 ·OH+ ·OH → H_2O_2），降解效率随浓度降低而下降；浓度过高（＞ 1500mg/m³）时，活性物种不足以氧化所有 VOCs，易生成中间体（如苯甲醛），CO_2 选择性降至 70% 以下。最优初始浓度范围为 300-1000mg/m³，适用于多数工业废气（如涂装废气浓度 400-800mg/m³）。

湿度对协同效果呈“先升后降”趋势：适度湿度（相对湿度 30%-50%）可促进 ·OH 生成（H_2O+O_3 →·OH+O_2+OH^-），使降解效率提升 10%-15%；湿度过高（＞ 70%）时，水分子会吸附在催化剂表面，堵塞活性位点（如 MnO_2 载体的微孔被水膜覆盖），同时抑制 O_3 分解，导致 O_3 浓度超标（＞ 0.2mg/m³）。因此，需通过除湿装置将进气湿度控制在 30%-50%（图 1）。

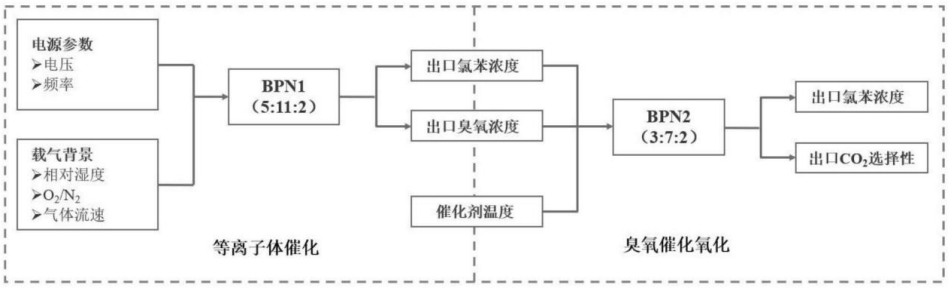

图 1 操作参数优化方法

3.2 催化剂性能优化

3.2.1 活性组分选择

活性组分需具备“高氧化活性 + 强 O_3 分解能力”：过渡金属氧化物（MnO_2、CO_3O_4、CeO_2）因价态易变（如 Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+} 相互转化），可高效催化 ·OH 生成与 O_3 分解，其中 MnO_2 对甲苯的降解效率较 CO_3O_4 高 18%，且成本更低（MnO_2 单价约为 CO_3O_4 的 1/3）；贵金属（Pt、Pd）虽活性高，但成本昂贵（Pt 负载量 0.5% 的催化剂成本是 MnO_2 的 10 倍），仅适用于高价值 VOCs（如医药行业的有机溶剂）处理。实际应用中，多采用“主活性组分 + 助剂”

复配（如 MnO_2-CeO_2），CeO_2 的加入可提升 MnO_2 的分散性，减少团聚，使催化活性提升 20%。

3.2.2 载体改性

载体需具备高比表面积、良好导电性与热稳定性：蜂窝陶瓷（比表面积 50-100m²/g）因抗压强度高（＞ 10MPa）、气流阻力小，适合工业反应器；活性炭纤维（ACF，比表面积 1000-2000m²/g）吸附能力强，但导电性差，需通过掺杂石墨粉（掺杂量 5%-10%）提升导电性，使其适配 NTP 放电环境。对比实验表明，MnO_2/ 蜂窝陶瓷催化剂的甲苯降解效率（92%）虽略低于 MnO_2/ACF（95%），但使用寿命（连续运行 300h 活性下降＜ 10%）是 ACF 载体的 2 倍，更适合长期工业应用。

3.2.3 制备工艺优化

制备工艺影响催化剂的分散性与活性位点数量：溶胶 - 凝胶法制备的 MnO_2 催化剂颗粒粒径小（5-10nm）、分散均匀，较浸渍法（粒径 20-30nm）的活性位点数量多 30%，甲苯降解效率提升 15%；但溶胶 - 凝胶法成本高、制备周期长（3-5 天），浸渍法（1-2 天）更适合规模化生产。实际生产中，可采用“浸渍 - 焙烧”两步法：先通过浸渍法负载活性组分，再在 300-400℃下焙烧 2-3h，去除载体表面杂质，增强活性组分与载体的结合力，使催化剂连续运行 200h 活性下降＜ 8%。

3.3 反应器结构优化

3.3.1 放电形式选择

常见放电形式包括介质阻挡放电（DBD）、脉冲电晕放电（PCD）：DBD 通过介质（如石英玻璃）阻挡电流，产生均匀的低温等离子体，放电区域覆盖范围广（可填充催化剂），适合处理低流速废气（＜ 5m/s）；PCD 通过脉冲高压产生局部高强度放电，活性物种浓度高，适合高流速废气（＞ 8m/s），但放电不均匀易导致催化剂局部过热。工业应用中，DBD 反应器因稳定性好、与催化剂兼容性高（可将催化剂直接填充在放电间隙），应用占比超 80%，其最优放电间隙为 2-5mm（间隙过小易击穿催化剂，过大则放电强度不足）。

3.3.2 催化剂装填方式

催化剂装填需实现“放电区域与催化区域完全重叠”：传统“分层装填”（上层 NTP 放电区、下层催化剂区）存在活性物种损耗（·OH 在传输过程中衰减 50%），降解效率低；“混合装填”（将催化剂颗粒均匀混合在放电介质中）虽接触充分，但易导致放电不均匀。最优方式为“蜂窝催化剂整体装填”：将蜂窝陶瓷催化剂直接作为 DBD 反应器的放电介质，催化剂通道（孔径 3-5mm）即为放电通道，高能电子与活性物种在通道内直接与催化剂接触，甲苯降解效率较分层装填提升 25%，O_3 分解率达 90%。

4 工艺优化的应用案例与效果验证

以某汽车涂装厂的甲苯废气处理项目（废气量 10000m³/h，甲苯浓度 500mg/m³，湿度 40%）为例，应用优化后的 NTP- 催化剂工艺，具体参数与效果如下：

4.1 优化工艺参数

DBD 反应器，蜂窝陶瓷载体（孔径 4mm），催化剂为 MnO_2-CeO_2（CeO_2 掺杂量 10%），采用整体装填方式；放电功率 120W，空速 6000h^{-1}，进气湿度控制在 40%，无额外加热；前置除湿装置（维持湿度 30%-50%），后置活性炭吸附床（进一步去除微量副产物）[4]。

4.2 处理效果

甲苯降解效率稳定在 95% 以上，出口浓度＜ 25mg/m³，满足 GB37822-2019《挥发性有机物无组织排放控制标准》要求（直接排放限值≤ 60mg/m³）；处理能耗为 7.5kWh/m³，较优化前（10kWh/m³）降低 25%；出口 O_3 浓度 0.08mg/m³，CO_2 选择性 92%，无明显炭沉积；连续运行 300h 后，催化剂活性下降仅 5%，甲苯降解效率仍维持在 90% 以上，通过定期（每 15 天）通入热空气（120℃，2h）再生，可恢复催化剂活性至初始状态的 98%。

对比传统催化燃烧工艺（能耗 15kWh/m³，需加热至 300℃），优化后的 NTP- 催化剂工艺能耗降低 50%，且无需高温加热，适用于涂装厂的常温废气处理需求。

5 结论

低温等离子体协同催化剂降解 VOCs 的工艺优化，需通过操作参数（放电功率 100-150W、空速 5000-8000h^{-1}、湿度 30%-50%）、催化剂性能（MnO_2-CeO_2 活性组分、蜂窝陶瓷载体、浸渍 - 焙烧制备）、反应器结构（DBD 放电、蜂窝催化剂整体装填）的协同调控，实现降解效率＞ 95%、能耗降低 20%-30%、副产物 O_3 ＜ 0.1mg/m³ 的目标。应用案例表明，优化工艺适用于化工、涂装等行业的 VOCs 处理，较传统技术更具高效、低耗优势。未来，工艺优化将向“智能化、多功能化”方向发展，通过持续技术创新，NTP- 催化剂协同工艺将成为工业 VOCs 治理的核心技术之一，为大气污染防治提供有力支撑。

参考文献

[1] 郑亚丽. 低温等离子体协同Ag/MnCoOx催化剂降解乙酸乙酯的研究[D]. 江苏:江苏大学,2024.

[2] 欧金树. 低温等离子体协同钙钛矿催化剂降解甲苯的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2018.

[3] 刘鑫. 低温等离子体催化协同降解混合VOCs（甲苯、丙酮及乙酸乙酯）的研究[D]. 上海:东华大学,2022.

[4] 李御维. 介质阻挡放电等离子体协同金属氧化物催化剂降解VOCs[D]. 新疆:石河子大学,2022.