

正丙醇溶液直流辉光放电等离子体电解产物分析

陈 砾, 周传华, 严宗诚, 王红林

华南理工大学化学与化工学院; 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广州 510640

摘要 以正丙醇溶液为原料进行辉光放电等离子体电解的实验研究。利用 GC-MS 联用仪, GC 及光发射光谱等检测手段对辉光放电电解的气液相产物进行分析。实验结果表明: 电解的主要产物有氢气、一氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、水、二氧化碳、甲醛、苯及甲苯等。各种气体产物和产量受放电电压、放电电流等因素影响明显。在等离子体层中正丙醇分解过程和其他类型的等离子体分解过程类似。蒸汽鞘层中的加速电子是引发辉光放电过程非法拉第定律现象的决定因素。阴极辉光放电过程中等离子体-溶液界面上的主要活性物种是中性粒子和电子。正丙醇阴极辉光放电过程中等离子体-溶液界面上产生的主要活性物种有 C_3H_3 , CO^+ , CH , CH_2O , H , H_2O^+ , CH_2 和 H_2O 。利用键能理论对正丙醇溶液放电后主要产物的生成路径进行了分析。

关键词 正丙醇; 光发射光谱; 等离子体电解

中图分类号 O646.9

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)05-0077-05

Glow Discharge Plasma Electrolysis of 1-propanol Solutions

CHEN Li, ZHOU Chuanhua, YAN Zongcheng, WANG Honglin

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Green Chemical Products, Guangzhou 510640, China

Abstract The glow discharge plasma electrolysis of 1-propanol solutions is studied in this paper by GC-MS, GC and optical emission spectroscopy. It is shown that the gas and liquid products of the reactions induced by the glow discharge plasmas mainly include hydrogen, monoxide, methane, ethane, propane, butane, water, carbon dioxide, formaldehyde, benzene, and toluene. The kinds of the gas products and the yields of the products are mainly affected by the discharge voltage and discharge current. The decomposition of 1-propanol molecules is induced by the glow discharge plasmas around the discharge electrode, similar to those induced by the corona plasmas and dielectric discharge plasmas. Non-faradic phenomena related with the glow discharge electrolysis of the 1-propanol solutions are caused by the accelerated electrons within the gas sheath around the discharge electrode. Reactive species and electrons excite the 1-propanol molecules on the plasma-electrolyte interface during the cathodic glow discharge, and meanwhile some reactive species are produced. The reactive species mainly contain C_3H_3 , CO^+ , CH , CH_2O , H , H_2O^+ , CH_2 and H_2O . The bond energy theory is used to analyze the generating paths of the main products.

Keywords 1-propanol; optical emission spectroscopy; glow discharge plasma electrolysis

0 引言

辉光放电等离子体电解是指在电极和溶液之间加一定的直流电压或直流脉冲电压, 从而击穿两者之间的溶液蒸汽

鞘层, 形成辉光放电等离子体的过程。辉光放电等离子体电解处理各种液体物料在新能源开发、电解加工、化工合成和废水处理方面有着广阔的应用前景。目前, 辉光放电等离子

收稿日期: 2009-07-27

基金项目: 教育部博士点基金项目(20090172120015); 广东省产学研合作项目(2007B090400069); 广东省科技计划项目(2005B50101001)

作者简介: 陈砾, 教授, 研究方向为能源化工和等离子体化学, 电子信箱: celichen@mail.scut.edu.cn

体的研究多侧重于水溶液体系尤其是废水的处理方面,对于非水溶液体系的研究较少。在醇溶液体系中,国内研究较多的是制氢,如 Yan 等^[1-3]探讨了阴极液下辉光放电等离子体重整甲醇和乙醇溶液制氢的反应过程。正丙醇的理论和相关的实验研究有光电离^[4]、电催化氧化^[5-7]、高温催化和解等,但是针对正丙醇溶液为原料的辉光放电等离子体电解过程的报道较少,因为随着碳链的加长,等离子体电解反应的难度增加。

本文以正丙醇溶液为研究对象进行辉光放电电解,利用 GC-MS 联用仪,GC 及光发射光谱对正丙醇溶液辉光放电过程的气液相产物进行研究,利用放电过程中探测到的部分活性粒子及正丙醇衍生自由基的键能大小对其中主要产物的生成路径进行分析。

1 实验

以氢氧化钠为辅助电解质,99.7%无水正丙醇为溶剂,配制成正丙醇溶液,其电导率为 0.832mS/cm。以此溶液在不同放电电压下分别进行阴极辉光放电等离子体电解实验,放电过程中用光发射光谱检测活性粒子,放电 30min 后对产物进行分析。

实验所用装置为 H 型双圆柱玻璃反应器(图 1),双圆柱形管带有夹套,两圆柱形夹套管底部之间有圆柱形连接管,连接管内径为 2cm,长 2cm。冷却水在夹套之间流动,以冷却内管中的溶液。放电电极安装在内管中心,放电电极为长 1cm,直径 3mm 的金属钨棒,辅助电极为不锈钢板,厚 1.5mm,长 4cm,宽 3cm。放电电极绝缘部分为氧化铝绝缘陶瓷管。通过改变电极浸入溶液中的深度来调节两极的距离。两极气体由内管上部的气体排放口排出,溶液样品通过底部的取样口取出或放空。

放电过程中,采用光发射光谱检测活性粒子,采光区如图 1 中箭头所指。本实验气液相产物主要的定性定量分析仪器有日本 SHIMADZU 公司的 GCMS-QP2010 型气质联用仪以及上海华爱色谱分析技术有限公司生产的 GC-9560 气相

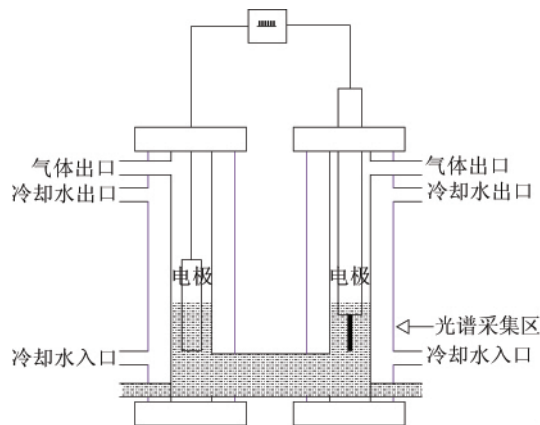


图 1 辉光放电反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GDE reactor

色谱仪。

气质联用仪 GC 程序升温操作条件为:进样温度 270℃,分流比 80。初始柱压为 65.2kPa,终止柱压为 280kPa。柱温初始温度为 50℃,停留 3min,然后以 5℃/min 的速度升温到 80℃,停留 2min,再以 15℃/min 的速度升温至 125℃,停留 1min,最后以 20℃/min 的速度升温到 185℃。

GC-MS 的质谱仪操作条件为:离子源温度 200℃,扫描速率为 833,初始扫描荷质比为 10,终止扫描荷质比为 400。

气体定量分析采用外标法,标准气体由广州卓正气体公司配送。分析条件为:柱温 40℃,TCD 气相色谱温度 80℃,桥电流 80mA,载气为 Ar,载气流速 30mL/min。

2 实验结果与讨论

2.1 正丙醇溶液辉光放电特性

图 2 为正丙醇辉光放电电流-电压变化关系曲线。图 3 为正丙醇溶液辉光放电等离子体随着放电电压升高而发展的过程。正丙醇溶液辉光放电电流-电压特性和无水甲醇及无水乙醇辉光放电的电流-电压特性曲线相似。在放电电压比较低时,属于常规的电解过程,如图 2 中 AB 段,图 3(a),3(b),电流与电压成正比。随着放电电压的升高,由于电极周围形成气体鞘层,气体电阻大,电流较低,辉光放电等离子体过程进入放电过渡阶段,如图 2 中 BC 段,图 3(c),3(d)。进一步升高两极电压,由正丙醇蒸发而形成的气体鞘层被击穿,从而进入部分辉光放电阶段,如图 2 中 CD 段,图 3(e),3(f)。继续增加两极电压,辉光放电进一步发展,气体鞘层内的气体电离,形成辉光放电,如图 2 中 DE 段,图 3(g),3(h)。

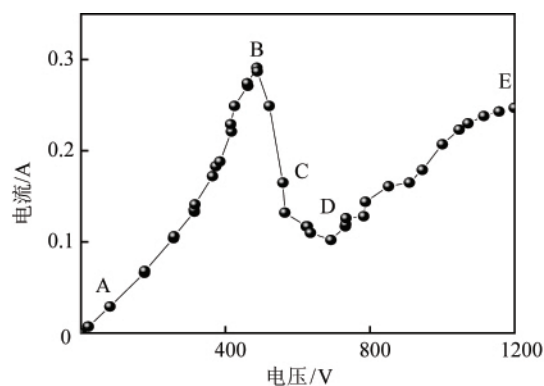


图 2 正丙醇辉光放电电流-电压变化曲线

Fig. 2 I - V curve of GDE in 1-propanol solutions

2.2 正丙醇溶液辉光放电产物分析

2.2.1 活性粒子的检测

正丙醇溶液中辉光放电等离子体引发的化学反应非常复杂,根据 Hickling 等^[8]提出的辐射机制,推测正丙醇溶液辉光放电过程中,放电电极周围由于焦耳热使得正丙醇汽化形成正丙醇蒸汽层,进而正丙醇蒸汽发生辉光放电。正丙醇分子经历的可能的等离子体化学反应过程为:① 正丙醇分子在

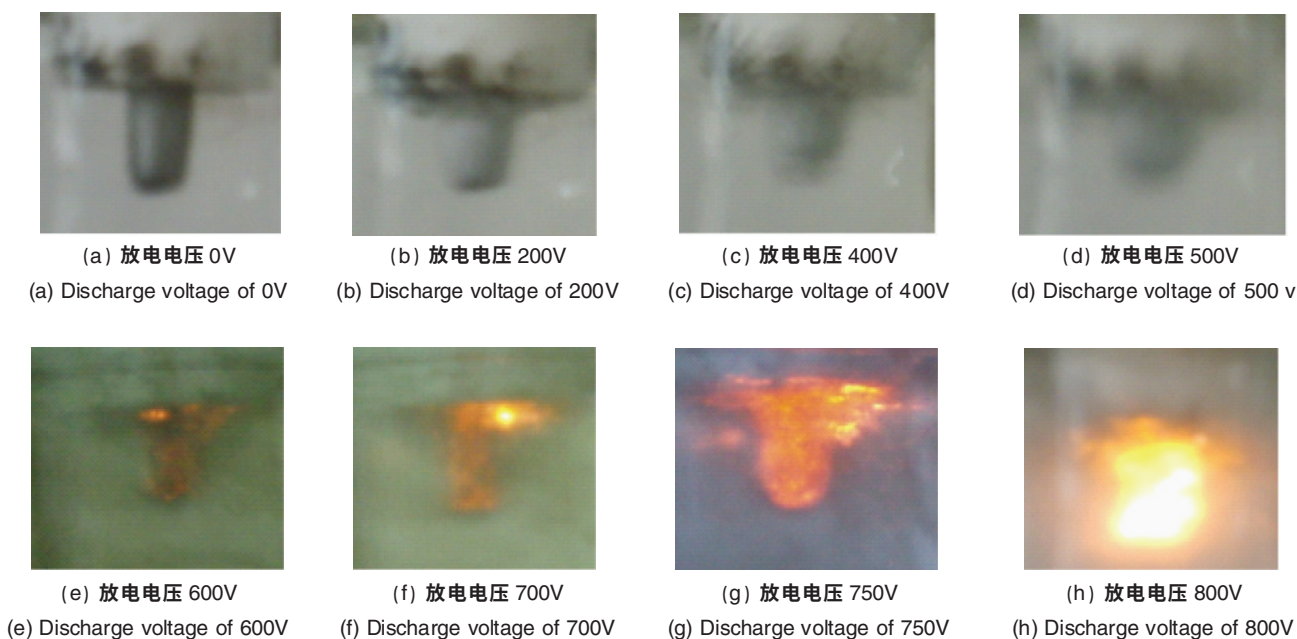


图 3 丙醇溶液辉光放电现象

Fig. 3 Discharge of GDE in 1-propanol solution

气体鞘层内和高能粒子碰撞分解形成各种活性粒子;②在气体鞘层中某些活性粒子和正丙醇分子碰撞,进一步引发正丙醇分子化学键的断裂从而再次生成一些活性基,而某些活性粒子会相互结合形成新的产物;③进入溶液中的活性粒子攻击其周围溶液中的正丙醇分子从而在溶液中引发正丙醇分子反应。

正丙醇溶液辉光放电解过程中分解的通道主要有^[9-12]:



根据图 4 光发射光谱检测结果可知,在 300~850nm 波段内存在较强的光谱辐射,这是分子振转带状谱和原子线状谱线在连续辐射背景上叠加形成的。其中较强的光谱来自 H_2 ,

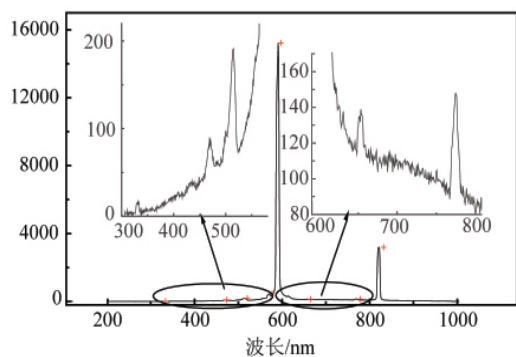


图 4 正丙醇辉光放电等离子体发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of products in 1-propanol

还有来自 H 原子的发射谱线。

由图 4 可以观察到 C_3H_3 (313.11nm), CO^+ (395.32nm), CH (430.69nm), CH_2O (469.07nm), H_β (487.81nm), C_6H_5 (515.09nm), H_α (657.4nm), H_2O^+ (744.7nm), CH_2 (769.09nm), H_2O (796.4nm) 等。

根据所测得的发射光谱,可以推断正丙醇溶液放电过程中的活性粒子有 C_3H_3 , CO^+ , CH , CH_2O , H , H_2O^+ , CH_2 和 H_2O 。

2.2.2 放电产物的检测

通过 GC-MS 联用仪和 GC 分析,正丙醇溶液辉光放电产生的主要产物有 H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CH_2O , C_6H_6 , C_7H_8 等。

电导率为 0.832mS/cm 时,不同放电电压下氢氧化钠为辅助电解质的正丙醇溶液辉光放电解气体摩尔分数变化见图 5。

正丙醇溶液阴极辉光放电解过程的气体产物中,氢气摩尔分数在 0.8 左右(图 5(a))。随着放电电压的升高,氢气浓度略有升高,在 750V 时,氢气摩尔分数为 0.8012,当电压升高到 1300V 时,氢气摩尔分数为 0.8023。正丙醇阴极辉光放电解生成的气体产物中,一氧化碳的摩尔分数为 0.04~0.05,二氧化碳的摩尔分数在 0.01 以下,甲烷的摩尔分数为 0.04~0.05,乙烷的摩尔分数为 0.015~0.03,丙烷的摩尔分数为 0.04~0.05,丁烷的摩尔分数在 0.01 以下(图 5(b))。

2.2.3 放电产物生成机制探讨

根据正丙醇溶液辉光放电光发射光谱,GC-MS 联用仪以及 GC 测量结果的检测数据及正丙醇衍生自由基的键能大小^[13],对正丙醇溶液辉光放电过程中主要产物的生成机制进行如下

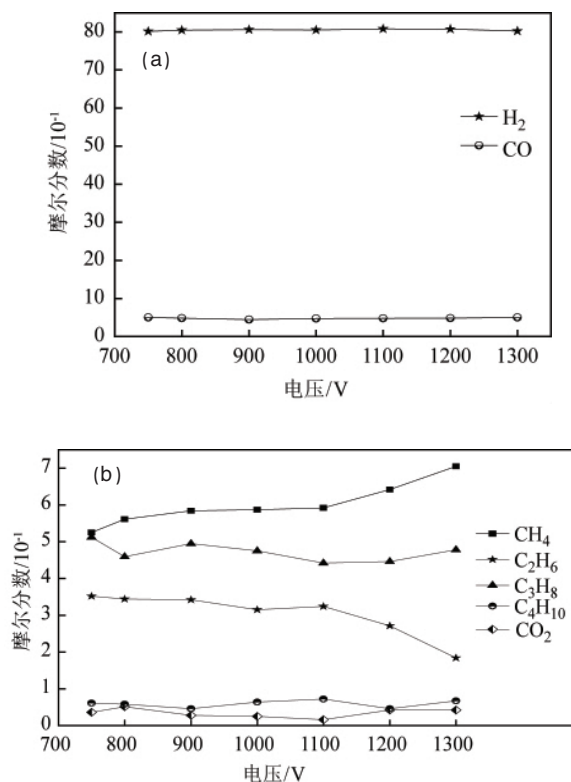


图5 气体的摩尔分数随放电电压的变化曲线
Fig. 5 Effect of voltage on gas molar fraction

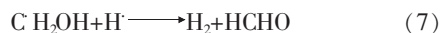
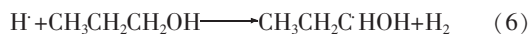
分析.

1) H_2 的生成

正丙醇 $CH_3CH_2CH_2OH$ 在放电过程中可以脱去羟基氢、 α 氢、 β 氢和 γ 氢后,发生其他位置的键断裂,形成各种产物,正丙醇分子中 $C-H$ 的键能分别为 392.0, 394.6 和 406.3 kJ/mol,而且一个正丙醇分子中含有 8 个 H 原子,正丙醇分解能够生成大量的 $H^\cdot$ 。正丙醇溶液辉光放电光发射光谱中 H_β (487.81 nm) 和 H_α (657.4 nm) 的大量存在也可以证明这点。因此 $H^\cdot$ 是正丙醇分解过程中的一种非常重要的活性粒子。 $H^\cdot$ 和 $H^\cdot$ 的结合是正丙醇溶液辉光放电电解(GDE)过程中能产生大量 H_2 的主要原因。



此外,还有如下几种可能的生成途径:



2) H_2O 的生成

正丙醇分子中 $C-O$ 键的键能为 392 kJ/mol, 所以等离子体层内正丙醇分子经激发后很容易脱掉羟基,生成大量的 $\cdot OH$ 粒子。 $\cdot OH$ 粒子具有很强的氧化能力,能够夺取正丙醇分子中的 H 原子而生成 H_2O 。光发射光谱中也测到 H_2O^+ (744.7 nm) 和 H_2O (796.4 nm) 的发射谱带。Asmus 等^[14]的研究表明, $\cdot OH$ 粒子从 α 、 β 和 γ 碳原子上夺取正丙醇分子中的 H 原子。 $\cdot OH$ 粒子从正丙醇分子中夺取的 H 有 53.4% 来自于 α 碳, 还有

46% 来自于 β 和 γ 碳。

3) $HCHO$, CO , CO_2 的生成

正丙醇分子中 $C(\alpha)-C(\beta)$ 键的键能只有 356.9 kJ/mol, 是正丙醇分子中键能最低的, 其断裂分解可以产生 C_2H_5OH 粒子和 $CH_3C_2H_2$ 粒子。 C_2H_5OH 粒子是正丙醇溶液 GDE 过程中形成甲醛的主要来源。 C_2H_5OH 粒子中的 $O-H$ 键能只有 102.90 kJ/mol, 容易分解形成 $HCHO$ 和 $H^\cdot$ 粒子, 而 $C-O$ 键能为 444.80 kJ/mol, 需要很高的能量才能断裂。 CO^+ (395.32 nm) 和 CH_2O (469.07 nm) 的发射谱带的存在也证实 CH_2O 和 CO 的存在。甲醛分解生成 CO 和 H_2 , 甲酸分解生成 H_2O 和 CO_2 。

4) CH_4 及其他烷烃的生成

正丙醇分子中 $C(\alpha)-C(\beta)$ 和 $C(\beta)-C(\gamma)$ 键的断裂可生成 $CH_3C_2H_2$ 粒子和 C_2H_3 粒子。 $CH_3C_2H_2$ 粒子和 C_2H_3 粒子是正丙醇溶液 GDE 产物中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的直接来源。 C_2H_3 粒子和 $H^\cdot$ 粒子结合生成甲烷, C_2H_3 粒子通过二聚作用或是由 $CH_3C_2H_2$ 粒子和 $H^\cdot$ 粒子相结合生成乙烷, 丙烷则是由 $CH_3C_2H_2$ 粒子和 C_2H_3 粒子相结合的产物, 丁烷是由 $CH_3C_2H_2$ 粒子通过二聚作用生成的。

5) C_6H_6 及 C_7H_8 的生成

由光发射光谱中测得的 C_3H_3 基团和 C_6H_5 基团推测, 放电产生的苯是由炔丙基 (C_3H_3) 的复合反应所致, 甲苯是由 C_6H_5 基团和 CH_3 结合所致。



3 结论

1) 根据所测得的光发射光谱, 可以推断正丙醇水溶液放电过程中的活性粒子有 C_3H_3 , CO^+ , CH , CH_2O , H , H_2O^+ , CH_2 和 H_2O 。

2) 根据气相色谱仪及气质联用仪检测结果, 可以推断以氢氧化钠为辅助电解质的正丙醇溶液阴极辉光放电等离子体电解过程的主要产物有 H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CH_2O , C_6H_6 , C_7H_8 等。

3) 对正丙醇溶液辉光放电电解过程中的气液相产物的生成路径进行了分析, 正丙醇分子先被高能粒子碰撞生成分子碎片, 然后在等离子体层内或等离子体-溶液界面上重新组合生成各种产物。

参考文献 (References)

- [1] Yan Z C, Chen L, Wang H L. Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions [J]. *Hydrogen Energy*, 2009, 34 (1): 48-55.
- [2] Yan Z C, Chen L, Wang H L. Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of ethanol solutions [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41: 15.
- [3] 严宗诚, 陈砾, 王红林. 液下辉光放电等离子体重整低碳醇水溶液制氢[J]. *化工学报*, 2006, 57(6): 1432-1437.

Yan Zongcheng, Chen Li, Wang Honglin. *Journal of Chemical Industry*

- and Engineering, 2006, 57(6): 1432-1437.
- [4] 卫立夏, 杨斌, 王晶. 1-丙醇和 2-丙醇真空紫外光电离质谱研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(8): 987.
Wei Lixia, Yang Bin, Wang Jing. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(8): 987.
- [5] Wang J T, Wasmus S, Savinell R F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(12): 4218-4224.
- [6] Lamy C, Lima A, Lerhun V, et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105: 283-296.
- [7] Lamy C, Belgsir E M, Leger J M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31: 799-809.
- [8] Hickling A, Newns G R. Glow-discharge electrolysis: Part V. The contact glow-discharge electrolysis of liquid ammonia [J]. *Journal of Chemical Society*, 1961: 5186.
- [9] Wei L X, Yang B, Wang J, et al. A vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometric study of 1-propanol and 2-propanol [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(8): 987-992.

- [10] Zhou W D, Yuan Y, Zhang J S. Photodissociation dynamics of 1-propanol and 2-propanol at 193.3 nm [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(14): 7179-7187.
- [11] 周卫东, 张劲松. 正丙醇和异丙醇的紫外光解动力学 (英文)[J]. 物理化学学报, 2002, 15(3): 233-236.
Zhou W D, Zhang J S. Ultraviolet photodissociation dynamics of 1-propanol and 2-propanol by high-n rydberg-atom time-of-flight (HRTOF) technique[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, 15(3): 233-236.
- [12] Thomas M K, Hatherly P A, Codling K, et al. Soft X-ray ionization and fragmentation of n- and iso-propanol[J]. *Journal of Physics B*, 1998, 31: 3407-3418.
- [13] 罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 55, 195-197.
Luo Yuran. Handbook of bond dissociation energies [M]. Beijing: Science Press, 2005, 55: 195-197.
- [14] Asmus K D, Mockel H, Henglein A. Pulse radiolytic study of the site of OH[•] radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1973, 77(10): 1218-1221.

(责任编辑 岳臣)

学术动态

“钙信号前沿国际研讨会”征文

由中国生物物理学会、北京大学和美国生物物理学会主办的“钙信号前沿国际研讨会”将于 2010 年 10 月 10-13 日在北京举行。现征集相关内容论文: Ca^{2+} and cell migration; TRP and other Ca^{2+} -permeable channels; Ca^{2+} signaling and secretion; Ca^{2+} signaling in neurons; Ca^{2+} signaling in cardiocytes; Skeletal and smooth muscle.

论文摘要截止日期: 2010 年 7 月 15 日。

联系方式: 北京朝阳区大屯路 15 号中国生物物理学会 (100101), 王悦; 电话: 010-64889894; 传真: 010-64889892;

电子信箱: wangyue@sun5.ibp.ac.cn。



“第二届中国油气藏开发地质学术研讨会”征文

中国石油学会、中国地质学会、中国石油大学、北京石油学会联合主办的“第二届中国油气藏开发地质学术研讨会”将于 2010 年 9 月 20 日在北京举行。

现征集相关内容论文: 碎屑岩储层构型及成岩非均质模式与表征; 碳酸盐岩储层分布规律与表征; 特殊储层表征; 复杂油气层识别与评价; 油气藏地质建模方法及软件技术; 剩余油形成机制、分布模式及预测; 不同类型油气藏开发地质研究新进展。

全文截稿日期为 2010 年 4 月 30 日。

联系方式: 北京市昌平区中国石油大学 (北京) 期刊社 (102249), 徐樟有; 电话: 010-89731949;

电子信箱: xzy@cup.edu.cn。