DOI:10.13671/j.hjkxxb.2015.0452

李东, 唐晓龙, 易红宏, 等. 2015. 富氧条件下等离子体协同改性 NaY 分子筛催化分解 NO, 研究 [J]. 环境科学学报, 35(12): 4088-4094 Li D, Tang X L, Yi H H, et al. 2015.NO, decomposition over modified NaY zeolite by dielectric barrier discharge plasma in the presence of excess oxygen [J].Acta Scientiae Circumstantiae, 35(12):4088-4094

富氧条件下等离子体协同改性 NaY 分子筛催化分解 NO_r研究

李东,唐晓龙*,易红宏,马玎,高凤雨

北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083 收稿日期:2015-01-23 修回日期:2015-04-07 录用日期:2015-05-07

摘要:用不同浓度的 Cu、Ce 和 La 离子交换 NaY 分子筛,对比了不同改性条件下等离子体协同分解 NO。的性能.实验结果表明:Cu 是 NO。催化 分解的主要活性组分,对于8%Cu-NaY催化剂,当放电电压为10kV,放电功率为7.6W时,NO,转化率可达46.3%,反应产物中没有NO,只有 11 ppm 的 N₂O.Ce 的加入可以有效提高催化剂催化活性,对于 5% Ce-8% Cu-NaY 催化剂,当放电电压为 7.8 kV, 功率为 3.6 W 时, NO, 转化率可 达 67.3%.La 的加入同样可以使催化剂活性上升,但不同 La 含量催化剂的 NO_x转化率相差较小. 关键词:等离子体;NO,分解;NaY;富氧

文章编号:0253-2468(2015)12-4088-07 中图分类号:X511 文献标识码:A

NO_x decomposition over modified NaY zeolite by dielectric barrier discharge plasma in the presence of excess oxygen

LI Dong, TANG Xiaolong*, YI Honghong, MA Ding, GAO Fengyu

Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 Received 23 January 2015; received in revised form 7 April 2015; accepted 7 May 2015

Abstract: NaYzeolite was modified by different amount of Cu, Ce and La via ion exchange. NO, removal efficiency on modified NaY zeolites in the system of dielectric barrier discharge plasma assisted catalytic decomposition with the presence of excess oxygen were investigated. Results show that Cu is the main active component for NO, decomposition. When the discharge voltage was 10 kV and the discharge power was 7.6 W, NO conversion rate on 8% Cu-NaY was 46.3%. No NO2 was detected and only 11 ppm N2O was produced. Ce can improve the catalytic activity of Cu-NaY effectively. When the discharge voltage was 7.8 kV and the discharge power was 3.6 W, NO, conversion rate on 5% Ce-8% Cu-NaY was 67.3%. La can also increase the catalytic activity, but NO, conversion rate on different amount of Lamodified Cu-NaY catalyst was very similar. Keywords: plasma; NO_x decomposition; NaY; excess oxygen

1 引言(Introduction)

随着经济的快速增长,能源消耗持续增加(Tao et al., 2000), NOx 的排放量也随之持续增加, 成为了 我国主要控制的大气污染物之一.NO 直接催化分解 为 N2和 O2,由于其不消耗 NH3、CO 和 CH4等还原 剂,不产生二次污染(Latimer, 1952; Garin, 2001),一 直被认为是一种最具吸引力的 NO_去除方式.但 NO 分解反应需要 364 kJ·mol⁻¹的活化能,且催化剂存 在下,也必须在 500~600 ℃高温下才有较高的催化 活性(臧玉魏等,2009),因此,在工业推广过程中有 很大困难.

作者简介: 李东(1991—), 男, E-mail: lidong9553@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: txiaolong@126.com

Biography: LI Dong(1991-), male, E-mail: lidong9553@163.com; * Corresponding author, E-mail: txiaolong@126.com

基金项目:新世纪优秀人才支持计划(No.NECT-13-0667);中央高校基本科研业务费专项资金(No.06101047);首都蓝天行动培育专项课题 (No.Z141100001014006)

Supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NECT-13-0667), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 06101047) and the Special Project on Air Pollution Control of Beijing Municipal Science & Technology Commission (No. Z141100001014006)

近年来,低温等离子体(NTP)技术在气态污染 物处理中逐渐引起人们的重视(Chen et al.,2002; Kogelschatz.,2003),尤其是等离子体协同催化剂脱 除 NO_x(Akira,2013; Moscosa-Santillan et al.,2008; Wang et al.,2013).与工业常用的 SCR 脱硝技术相 比,低温等离子体协同催化脱硝技术通常在常温下 进行反应,在实际运行过程中无需对烟气进行二次 升温,可以有效降低运行费用,且等离子体协同催 化分解脱硝无需液氨等还原剂,不存在氨泄漏等危 险隐患,同时还可以减少装置占地面积,更加有利 于实际工业应用.Rajanikanth 等(2001)采用Al₂O₃、 BaTiO₃和Al₂O₃-Pd 3 种催化剂研究了在 NTP 协同催 化分解去除 NO_x,结果表明,催化剂 BaTiO₃有更好的 NO 分解活性.但实际工业废气中,常有 O₂存在,使 得 NO,分解性能和产物选择性有很大下降.

基于此,本文选用 NaY 分子筛作为催化剂载体,以 Cu、Ce 和 La 作为活性组分,与 NaY 分子筛进 行离子交换制得活性组分含量不同的催化剂.同时, 对比了不同催化剂在富氧条件下等离子体协同催 化分解 NO_x性能,以确定具有较好 NO_x 分解性能的 催化剂.

2 材料与方法(Material and methods)

2.1 实验材料

以南开大学催化剂厂生产的 NaY 分子筛 (Si/Al=5.3)作为催化剂载体.将分子筛研磨筛分, 选取40~60 目颗粒,用去离子水先后洗净,110 ℃烘 干,然后在马弗炉中 550 ℃焙烧活化 3 h 备用.

离子交换催化剂改性:以固液比为 10 g·L⁻¹将 NaY 分子筛放入一定量的Cu(NO₃)₂溶液中,在温度 为 40 ℃的水浴中离子交换 24 h,用去离子水洗涤, 在 110 ℃ 下干燥 12 h,将制得的催化剂记为 x%Cu-NaY.将上述制得的催化剂,放入一定量的 Ce(NO₃)₃或 La(NO₃)₃溶液中,在相同操作条件下 进行二次离子交换,将制得的催化剂记为y%Ce-x%Cu-NaY 或y%La-x%Cu-NaY.之后用去离子水洗净, 烘干.最后,将催化剂在空气氛围下,400 ℃焙烧4 h. 2.2 催化剂性能评价

实验模拟的 NO/O₂/N₂由动态配气系统控制产 生,实验装置如图 1 所示. 气体流量为 300 mL·min⁻¹,反应空速为 6000 h⁻¹,进口的 NO 浓度为 0.05%,O₂为 3%,N₂作为平衡气.烟气中 NO_x(NO 和 NO₂)浓度由 KM9106 便携式综合烟气分析仪 (Kane)测得, N₂O浓度由在线质谱(Extrel CMS, LLC, MAX300-LG)检测.等离子发生电源为 CTP-2000P 等离子体实验电源(南京苏曼电子有限公司),示波器为 DS1000E 数显示波器(北京普源精电科技有限公司).





反应器为自制的同轴筒状介质阻挡放电反应器:采用外径为 10 mm 的石英管固定床反应器,高 压电极为 3 mm 铜棒,在石英管外包裹铝箔作为低 压电极.在反应过程中,固定放电频率 8.9 kHz,改变 放电电压,测试不同电压下 NO_x的分解效率.

NO_x转化率 η 和放电功率P的定义为:

$$\eta = \frac{\left[\text{NO}_x \right]_{\text{inlet}} - \left[\text{NO}_x \right]_{\text{outlet}}}{\left[\text{NO}_x \right]_{\text{inlet}}} \times 100\%$$
(1)

$$P = f \times S \times C_{\rm m} \tag{2}$$

式中, $[NO_x]_{inlet}$ 、 $[NO_x]_{outlet}$ 分别为进出口 NO_x 浓度 (ppm);f为放电频率,取值为 8.9kHz;S 为李萨如图 形面积; C_m 为测量电容,取值为 0.47 F.

3 结果与讨论(Results and discussion)

1

3.1 Cu 改性 NaY 分子筛对脱硝性能的影响

由于 NaY 分子筛在有氧条件下对 NO_x有一定 的吸附量,为了消除吸附对 NO_x分解效率的影响,本 文中所有实验使用的催化剂都提前进行 NO_x吸附, 达吸附饱和后再进行实验操作.

实验研究了 Cu 含量为 3%、5%、8%、16% 进行 离子交换的 NaY 分子筛对 NO_x分解效率,结果如图 2 所示.从图中可以看出,等离子体放电电压和放电 功率对 NO_x分解反应用有重要影响,随着放电电压 和功率的增加,各种催化剂的 NO_x转化率先增大后 减小.放电电压增大时反应体系中高能粒子数目增 加,分解反应增强,当放电电压 10 kV,放电功率为 7.6 W时,NO_x转化效率达最大值,但放电电压和功率过大时可能会发生 NO_x合成的副反应,导致大量的 N₂、O₂反应,使得 NO_x转化率降低.



图 2 不同 Cu 负载量对催化剂活性的影响 (工况 1: 4.6 kV,0.9 W;工况 2: 5.4 kV,1.4 W;工况 3: 6.8 kV, 3.2 W;工况 4: 7.8 kV,3.6 W;工况 5: 10 kV,7.6 W;工况 6: 12 kV,14 W;下同)

Fig.2 Effect of different Cu content on catalyst activity

随着催化剂中 Cu 含量的增加,NO_x转化率逐渐 提升,说明 Cu 物种是 NO_x催化分解反应所必需的催 化活性组分(Valyon et al., 1993;阳鹏飞等, 2011). 当催化剂中 Cu 含量达 8%时, 8%Cu-NaY催化剂活 性最高,放电电压为 10 kV,放电功率为 7.6 W 时, NO_x转化率达 46.3%.其主要反应途径为 NO 先吸附 在催化剂活性位上分解为 N 和 O,而 O 和活性位 Cu⁺结合,将 Cu⁺氧化为 Cu²⁺,然后 NO 与再吸附的 氧及催化剂上超晶格氧反应形成 NO₂或 NO₃,之后 此种吸附的 NO₂以 NO 和 O₂形式脱附,将 Cu²⁺还原 为 Cu⁺(Wang et al., 1997).当催化剂中 Cu 含量达 16%时, NO_x转化率明显低于 8% Cu-NaY, NO_x转化 率只有 12.5%,这可能是由于 Cu 含量过大并聚集使 得催化剂部分孔道堵塞,导致催化剂活性下降(朱 君江等, 2004).

由于等离子体引发的化学过程非常复杂,形成 的"协同"效应不仅有利于污染物的脱除,也有可能 发生副产物的生成反应.实验是在含 O₂、N₂条件下 进行,可能产生 NO_x的生成反应,出现 NO、N₂O、NO₂ 反应副产物.图 3 所示为不同 Cu 负载量时,NO_x分解 过程中的产物分析.



図3 不同 Cu 贝敦里下 NO_x 推花方府 初方句(a.3%Cu-Na1;b.5%Cu-Na1;c.8%Cu-Na1) Fig.3 Analysis of NO_x catalytic decomposition products of different Cu contents (a.3%Cu-NaY;b.5%Cu-NaY;c.8%Cu-NaY)

从图中可以看出,当放电电压低于 10 kV 时,出 口中 NO 的浓度逐渐减小.当电压为 12 kV 时,5% Cu-NaY 和 8%Cu-NaY 催化剂上,出口中 NO 浓度急 剧上升.这可能是等离子体和催化剂结合过程中,气 相中的 N 原子和催化剂上的吸附 O₂相互作用发生 基元反应:N+O₂(ads)→NO+O(ads),使得吸附在催 化剂表面的 O—O 键被活化,加快反应 N+O(ads)→ NO 进行,导致 NO 生成.或者吸附在催化剂表面的 NO_x在等离子体作用下发生脱附作用,造成出口中 NO 浓度增加(孙琪等,2009).在整个反应过程中, 各种催化剂出口中 NO₂生成量非常少,均低于 50 ppm.

 N_2O 作为反应的主要副产物,当电压小于 10 kV 时,各催化剂出口中 N_2O 浓度均低于 40 ppm,但 当放电电压为 12 kV 时,3% Cu-NaY、5% Cu-NaY、 8% Cu-NaY 3 种催化剂上,出口中 N_2O 浓度分别达 到了 220、185、1072 ppm.这可能是因为当等离子体 放电强度过强时,基元反应 e* + N_2 →N+N+e 增强, 与体系中存在的 NO 和 NO_2 发生反应:N+NO→ N_2O , N+ NO_2 → N_2O +O,使得 N_2O 生成量迅速增长(孙琪 等,2009),甚至超过了进气中 NO 的量.

3.2 Ce/Cu 改性 NaY 分子筛对脱硝性能的影响

氧对催化剂的活性有很大影响,其容易在催化 剂表面吸附形成"氧阻抑",研究表明,氧会强烈吸 附在催化剂表面,使得活性位再生困难,影响 NO_x在 催化剂表面的吸附分解过程(孙琪等,2009;朱君江 等,2005).Winter(1971)做的动力学研究指出,NO 分解反应为一级反应,而氧的脱附是 NO 分解反应 的速率决定步骤.用 Ce 交换后的催化剂,由于 Ce 具 有可变价态,有很好的贮放氧性能,能参与反应而 形成一个新的有利于氧流动和脱附的活性位,从而 提高 NO_x分解性能(Zhu *et al.*,2005;朱君江等, 2005).

实验采用不同含量的 Ce(NO₃)₃溶液与 8% Cu-NaY 催化剂进行二次离子交换,制得 Ce 含量不同的催化剂,实验结果如图 4 所示.Ce 的引入明显提高了催化剂在有氧条件下的催化活性,当电压小于 10 kV 时,各催化剂 NO_x转化率在 30% ~ 70%之间,比 Cu-NaY 催化剂催化活性有很大提升.3% Ce-8% Cu-NaY 催化剂在电压为 6.8 kV 时,NO_x转化率达最大值 56.1%.5% Ce-8% Cu-NaY 有较高的催化效率,随着放电电压的增大,NO_x转化率先增大后在减小,当放电电压为 7.8 kV,功率为 3.6 W 时,NO_x转

化率达 67.3%.根据图 3 中的产物分析可知,当放电 电压大于 10 kV 时,反应产物中的 N₂O 浓度会持续 上升,可能发生 NO_x合成等其他副反应,使得 NO_x分 解率降低.





随着 Ce 的交换量进一步增加,NO_x转化率进一 步减小.20% Ce-8% Cu-NaY 催化剂在电压为 7.8 kV 时,NO_x转化率只有 34.7%,远小于相同条件下 5% Ce-8% Cu-NaY 催化剂的 NO_x转化率.这主要是因为 过多的 Ce 离子交换使得催化剂上活性组分 Cu 的 量降低,使得催化活性降低,而且过量的 Ce 掺入, 催化剂上的氧空穴将会大大减少,使催化剂活性降 低(Zhu *et al.*,2005;朱君江等,2005).

图 5 为不同 Ce/Cu 负载量时 NO_x分解产物分 析.从图中可以看出,当放电电压小于 10 kV 时候, 各催化剂反应出口 NO 浓度随着放电电压增大逐渐 减小,且反应生成的 NO₂和 N₂O 也较少,均小于 43 ppm,反应主要以 NO_x分解为主.但当放电电压大于 10 kV 时,等离子体放电强度过大,催化剂选择性降 低,使得反应体系中的 N₂和吸附在催化剂表面的 O₂发生反应,使得反应出口的 NO \N₂O 浓度急剧增 加,甚至超出了进口的 NO 浓度.

3.3 La/Cu改性 NaY 分子筛对脱硝性能的影响

La 和 Ce 同为稀土元素, 且 Ce³⁺和 La³⁺的半径 也相似, 分别为 0.101 和 0.103 nm (付延俊等, 2011), La 掺杂到 Cu-NaY 催化剂上, 催化剂活性的 改变与 Ce 的掺杂很相似, 对比图 5 和图 4 可以看 出, 当电压小于 10 kV 时, NO_x的转化率都在 30% ~ 60%, 但两种催化剂的最佳的反应电压不同.





从图中6可以看出,不同的La交换量下的催化剂催化效率相近,随着放电电压的增加,最开始吸







附在催化剂上的 NO_x有少许脱附,使得 NO_x转化率 降低.随着放电电压增强,NO_x分解效率增加,当放电 电压为 10 kV,放电功率为 7.6 W 时,NO_x转化率达 最大值.由于 La³⁺的 f 亚层为全空状态,会使得 La 相 对于 Ce 更容易进入分子筛(付延俊等,2011),使得 催化剂上 La 的离子交换更大,造成催化剂上 Cu 含 量降低,与 Ce 改性后的催化剂对比,NO_x分解活性 较差.

对比图 7 和图 5, 与 Ce/Cu 离子交换改性的 NO_x催化剂分解产物分析相似,当电压小于 10 kV 时,La/Cu 离子交换催化剂在等离子体作用下主要 以 NO_x分解为主,反应产生的 NO₂和 N₂O 量均小于 46 ppm.但当放电电压为 12 kV 时,由于放电强度过 大,使得反应体系中的 N₂和 O₂参与反应,反应产物 中的 NO₂、N₂O 和 NO 浓度急剧上升,催化剂分解活 性降低.



图 7 不同 La/Cu 负载量下 NO_x 催化分解产物分析(a.3%La-8%Cu-NaY;b.5%La-8%Cu-NaY;c.20%La-8%Cu-NaY) Fig.7 Analysis of NO, catalytic decomposition products of different La/Cu contents (a.3% La-8% Cu-NaY; b.5% La-8% Cu-NaY; c.20% La-8% La-8\% NaY)

4 结论(Conclusions)

1) Cu 是 NO。催化分解的主要活性组分,对于 8%Cu-NaY催化剂,当放电电压为10kV,放电功率 为7.6 W时,NO,转化率达46.3%,且较好的产物选 择性,N₂O生成量只有11 ppm,而且没有NO₂生成.

2)Ce的加入可以有效提高催化剂催化活性,对 于 5% Ce-8% Cu-NaY 催化剂, 当放电电压为 7.8 kV, 功率为 3.6 W 时, NO, 转化率达 67.3%. 但当 Ce 的交 换量过大时,会使得催化剂上活性组分 Cu 的量降 低,造成催化剂活性降低.

3)La的加入同样可以使催化剂活性上升,但并 没有最佳的 La 交换量,不同 La 含量催化剂的 NO, 转化率相差较小.

责任作者简介:唐晓龙,男,博士,教授,主要从事大气污染控 制技术、工业废气资源化、环境功能材料等教学科研工作,目 前发表论文 170 余篇,授权专利 22 余项.

参考文献(References):

- Akira M.2013. Generation of non-thermal plasma combined with catalysts and their application in environmental technology [J]. Catalysis Today, 211: 2-8
- Chen Z, Mathur V K. 2002. Nonthermal plasma for gaseous pollution control [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(9): 2082-2089
- Fang Z, Qiu Y, Luo Y.2003. Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air [J].Journal of Physics (D: Applied Physics), 36(23): 2980-2985
- Fridman A, Chirokov A, Gutsol A.2005.Non-thermal atmospheric pressure discharges [J]. Journal of Physics (D: Applied Physics), 38(2): 1-24
- 付延俊,郑华艳,牛燕燕,等.2011.Ce,La和Cs离子对CuY催化甲醇 氧化羰基化活性中心的影响[J].化学学报,69(15):1765-1772
- Garin F.2001. Mechanism of NOx decomposition [J]. Applied Catalysis (A: General),222(1/2): 183-219
- Kogelschatz U.2003. Dielectric-barrier discharges: their history discharge physics and industrial applications [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(1): 1-46

4093

Potentials in Aqueous Solutions[M].Englewood Cliffs: Prentice Hall

- Moscosa-Santillan M, Vincent A, Santirso E, et al. 2008. Design of a DBD wire-cylinder reactor for NO_x emission control: experimental and modelling approach [J]. Journal of Cleaner Production, 16 (2): 198-207
- Rajanikanth B S, Satyabrata R.2001. Studies on nitric oxide removal in simulated gas compositions under plasma-dielectric/catalytic discharges [J].Fuel Process Technology, 74(3): 177-195
- 孙琪,杨佳,石雷,等.2009.介质阻挡放电和 Cu-ZSM-5 结合体系中等 离子体对 C₂H₄的作用 [J].化学学报,67(15): 1779-1783
- Tao F L, Feng Z W.2000. Critical loads of SO₂ dry deposition and their exceedance in south China [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 124 (3/4): 429-438
- Valyon J, Hall W K. 1993. Studies of the desorption of oxygen from Cu-Zeolites during NO decomposition [J]. Journal of Catalysis, 143(2): 520-532
- Wang H, Li X X, Chen P, *et al.* 2013. An enhanced plasma-catalytic method for DeNO_x in simulated flue gas at room temperature [J]. Chemical Communication, 49(81): 9353-9355

- Wang Z Q, Sklyarov A V, Keulks G W.1997.TPD study of the interaction of oxygen and NO with reduced Cu/ZSM-5[J].Catalysis Today, 33 (1/3): 291-302
- Winter E R S.1971.The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides[J].Journal of Catalysis, 22(2): 158-171
- 阳鹏飞,周继承,任文明.2011.不同方法制备的 Cu/HZSM-5 催化剂上 NO 的催化分解反应[J].燃料化学学报,39(2):122-127
- 朱君江,肖德海,李静,等.2004.(类)钙钛石型催化剂上 NO 分解反 应机理[J].科学通报,49(23):2501-2503
- 朱君江,肖德海,吴越,等.2005.La_{1-x}Ce_xSrNiO₄(0≤x≤0.7)的合成、 表征及 NO_x 分解催化性能的研究[J].高等化学学报,26(3): 503-506
- Zhu J J, Xiao D H, Li J, et al. 2005. Effect of Ce on NO direct decomposition in the absence/presence of O₂ over La_{1-x} Ce_x SrNiO₄ (0≤x≤0.3) [J]. Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical), 234(1/2): 99-105
- 臧玉魏,钟秦.2009.改性 Cu-ZSM-11 和 Cu-ZSM-5 分子筛催化分解一 氧化氮性能[J].硅酸盐学报,37(11): 1853-1858