

文章编号: 1001-3555(2007)06-0599-06

# 低温等离子体与催化耦合脱除 NO<sub>x</sub> 的研究进展

李惠娟, 蒋晓原\*, 郑小明

(浙江大学 理学院化学系 催化研究所, 浙江 杭州 310028)

关键词: NO<sub>x</sub>脱除、低温等离子体; 低温等离子体与催化耦合

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

大气污染严重威胁着人类的生存. 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是造成大气污染的主要污染源之一. 据1994年美国环保局统计, 全球人类活动向大气中排放的NO<sub>x</sub>为3 000万吨(millions of metric tons)<sup>[1]</sup>. 其中, 汽车尾气中的NO<sub>x</sub>约占全球大气中NO<sub>x</sub>排放物的60%, 另一部分主要来自发电厂和工业锅炉. NO<sub>x</sub>中NO的毒性比CO对人体的危害还大, 其与人体血液中血红蛋白的亲合力是CO的1 000多倍. 人体吸收少量的NO可以导致呼吸困难、呼吸道感染和哮喘等症状. NO<sub>x</sub>对环境的危害主要表现在它与烃类反应所造成的光化学烟雾、酸雨、温室效应和臭氧层空洞效应这四大环境问题. 随着世界工业化进程的迅猛发展, 人类活动向大气中排放的NO<sub>x</sub>将越来越多. 因此, 如何有效地消除NO<sub>x</sub>已经成为当前环境保护中令人关注的焦点.

## 1 NO<sub>x</sub>的脱除方法

NO<sub>x</sub>的脱除主要有非催化法和催化法, 前者包括: 1) 湿式吸收法. 如石灰、碳酸钠、硝酸、EDTA等吸收NO<sub>x</sub>或者先把NO<sub>x</sub>氧化为NO<sub>2</sub>再吸收. 这类方法主要用于固定源排放的NO<sub>x</sub>的脱除, 其设备复杂, 难于操作, 且易产生污水, 用过的吸收剂后处理困难. 2) 固体吸收法. 利用分子筛、活性炭、离子交换树脂等吸附回收NO<sub>x</sub>. 这种方法具有操作简便, 易于控制等优点, 但NO<sub>x</sub>含量高时, 吸附剂用量多, 设备庞大, 投资高. 3) 电子束照射法. 这种方法是利用高能电子束使废气中气体激发, 产生硝酸等气溶胶烟雾, 再在废气中加入氨, 使生成硝酸

铵等悬浮在废气中, 用电除尘器加以捕集回收作为肥料, 但是电子加速器昂贵, 氨用量大, 费用多, 不易实用化. NO<sub>x</sub>的催化脱除有选择性催化还原和催化分解两种方法. 选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction)是脱除NO<sub>x</sub>最有效的方法之一. 具有能耗低、脱除效率高等优点而被人们广泛采用. 其中典型的SCR-DeNO<sub>x</sub>方法有用于固定源的以V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>为催化剂的NH<sub>3</sub>-SCR法和用于移动源的三效催化剂(Three-Way-Catalysts, TWC). 前一种方法是目前唯一能在氧气氛下脱除NO<sub>x</sub>的实用技术. 1979年, 世界上第一个工业规模DeNO<sub>x</sub>装置在日本Kudamatsu电厂投入运行, 其NO<sub>x</sub>去除率达70%~90%<sup>[2]</sup>. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>体系具有不含贵金属、反应温度低等优点, 但是也存在着明显的缺点: 1) 由于使用腐蚀性很强的氨气或氨水, 对管道要求高, 造价昂贵. 2) 氨气的剂量控制加入量会出现误差, 容易造成二次污染, 而且氨在高温下易被氧化. 3) 易泄漏, 操作及贮存困难, 易形成硫酸铵, 使催化剂失活, 管道阻塞. 贵金属(Pt、Pd、Rh)负载在氧化铝或是蜂窝陶瓷上, 添加适当助剂, 如La、Ce、Ba等同时除去汽车尾气中的CO、CH和NO 3种污染物的催化剂称为三元催化剂. 早在70年代中期就实现了大规模的商业化. 其活性组分Pt、Pd等对CO、CH的氧化脱除具有高活性, Rh具有将NO有选择的还原为N<sub>2</sub>而抑制NH<sub>3</sub>生成的优良还原催化作用, 可以将有害气体的排放减少至95%以上. 该法的主要缺点是: TWC低温活性差, 成本较高, 贵金属大量使用已造成资源危机等. 此外对原料成分和发动

收稿日期: 2006-11-09; 修回日期: 2007-02-05.

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y504131)

作者简介: 李惠娟, 女, 生于1977年, 博士研究生.

\* 通讯联系人, E-mail: xyjiang@mail. hz. zj. cn. Tel: (0571)88273283.

机设备等也有苛刻的要求。如需要无铅汽油,特定空燃比等。多年来,人们一直认为氨气是唯一的还原剂,但是在 1990 年, Iwamoto 等人<sup>[3~5]</sup>报道了 Cu-ZSM-5 上,在氧存在下使用乙烯、丙烯、丁烯作为还原剂选择还原 NO 的反应。且在温度较低时,适量氧的存在会促进还原过程进行。这一研究打开了烃类选择性还原 NO 研究的新局面。

目前,人们虽已经研究和开发了多种 NO<sub>x</sub> 催化还原的催化剂,但是大多数工作都围绕催化剂活性组分的添加和修饰来改善 NO<sub>x</sub> 对 N<sub>2</sub> 的选择性。在真实的受污染的环境中,污染物的浓度一般较低,而受污染大气的量较大。因此,需要催化反应的条件温和与处理效果较好,而且催化剂的使用寿命长等。这需要在以下三个方面做进一步努力: 1) 提高非贵金属催化剂的活性、热稳定性和抗中毒的能力。2) 提高催化剂的低温活性。3) 拓宽三效催化剂(TWC)的操作窗口。鉴于此,能够进一步研究高效去除 NO<sub>x</sub> 的新技术迫在眉睫。

## 2 等离子体脱除 NO<sub>x</sub>

20 世纪 80 年代,等离子体脱氮作为一种新的空气污染物处理方法,开始蓬勃发展。低温等离子体(Non-thermal plasma)在空气污染净化,尤其是 NO<sub>x</sub> 去除方面的应用逐渐引起人们的重视,特别是与甲烷、烯烃等物质结合选择性催化还原技术,已经成为各国竞相研究的热点。

等离子体是由大量带正负电荷离子和中性粒子组成的,并表现出集体行为的一种标准中性气体。与物质的固态、液态和气态一样,它是物质存在的另一种聚集状态。称为等离子态或物质的第四态。内含离子、电子、激发态原子和分子、自由基等物种。由于在一定的空间内气体中的正负电荷相等,故称之为等离子体。它可以分为热力学平衡状态等离子体和非热力学平衡状态等离子体。非平衡状态等离子体又可以称为冷等离子体(Cold plasma)。由于其空间内只有一小部分气体分子或原子被激活,而总体看来,整个气体能量基本不受影响,体系可维持在较低温度,能量消耗保持在最低限度。因此有利于在化学和环境保护中应用<sup>[6]</sup>。

激烈的低温等离子体化学反应,是由放电来实现的。即产生的高能电子与烟气中气体分子相碰撞,为化学反应提供了高能活性粒子(离子或自由基等)。因此,设法增强电子能量,增加迁移率高的

电子迁移和促进中性粒子激发,使其分解或电离更为强烈,对提高反应速率更为重要。低温等离子体产生的方法很多,常见的有电子束照射法和气体放电法。前者利用电子加速器产生的高能电子束,直接照射在待处理的气体上,通过高能电子与气体中的氧分子及水分子等碰撞,使之离解、电离形成非平衡等离子体,所产生的大量活性粒子(如 OH、O 和 HO<sub>2</sub>)与污染物进行反应,使之氧化除去。气体放电法的种类很多,按电极结构的不同,可分为电晕放电、脉冲放电、无声放电、部分放电、表面放电、铁氧体放电和重叠放电等方法。其中电晕放电法可以分为直流电晕放电法和交流电晕放电法。上述方法均能在较高气体压力下形成非平衡等离子体。电晕放电是在非均匀电场中发生的<sup>[7]</sup>。在常压条件下产生低温等离子体,必须满足两个基本条件: 1) 外界电场、磁场只对气体中的电子施加能量,使其在极短的时间内增温、加速,获得动能,而其他粒子仅获得极低的能量,从而抑制背景气体温度升高; 2) 外加电场、磁场对电子施加能量的时间要远远小于停止给电子施加能量时间,使气体获得的能量传导出去,从而降低气体温度,防止过渡到热等离子体状态<sup>[8]</sup>。

影响等离子体活化的因素很多,大致有以下五个方面:

1) 反应器的结构。反应器的结构对于等离子体活化非常重要,因为它不仅关系到等离子体能否发生,而且关系到等离子体对反应物活化的效果。等离子体催化反应器尤为重要,它直接关系到等离子体作用与催化剂作用协同的结果,能否最佳发挥各自的优点。反应器结构的研制是等离子体活化化学反应不可回避的课题,目前正处于探索研究之中。

2) 放电电压。放电电压是放电反应的一个重要电参数,对于不同的气体反应物,存在不同的气晕电压。电压越高,能量注入越多,单位时间内产生的高能电子数目就越多,活化反应物分子的能力就越强,转化率就越高。但是还需要考虑可能带来的不利一面。

3) 放电极性。不同的反应器结构,对于正、负放电效果是不一样的,因为产生的正负电晕,在反应空间分布不一样,将直接影响对反应物的活化和转化。

4) 反应气流速。反应气流速的大小直接决定能量密度(能量密度是指气体在单位体积(STP)上的

能量分布,也等于放电功率/流速)的大小,在注入能量一定的情况下,流速越大,意味着能量密度越小,活化和转化反应物的能力降低。

5) 添加气. 在反应中,引入一定的添加气,对反应将造成一定的影响. 例如,可以起到稀释气体的作用,有利于反应物的活化和转化;再者可以直接参与反应转化,生成更有价值的化学品等。

等离子体脱除 NO<sub>x</sub> 虽然人们已研究了十多年,其脱除机理尚不完全清楚. 综合大量文献报道,可归纳如下: 当处理气体流经两电极之间时,气体放电产生平均能量为 5 eV 的自由电子,这些自由电子与气体分子碰撞生成 N、O 和 OH 等自由基,产生的自由基进攻 NO<sub>x</sub> 分子,将其氧化或还原为 N<sub>2</sub>. 而且自由基还可以进一步结合形成第二类自由基或活性分子 HO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>, 它们亦可与 NO<sub>x</sub> 反应生成氮气. 由于大部分输入的电能被转化为电子的动能从而激发或解离 NO<sub>x</sub> 分子,而非用来加热全部气体,所以冷等离子体消除 NO<sub>x</sub> 的能量效率较高. 低温等离子体相对于传统方法来说,具有脱氮效率高、处理量大、脱除速度快、其他气体组分影响小和不易造成二次污染,而且可以在温度低于 200 °C 下较宽范围内脱除的优点,但是选择性差也不容忽视. 鉴于此,结合选择性催化还原和等离子体两种方法脱除 NO<sub>x</sub> 的优点,人们开始探讨两者结合的可能性,目前已取得了初步的成就。

### 3 等离子体与催化耦合脱除 NO<sub>x</sub>

近年来兴起的低温等离子体与催化耦合 (Non-thermal plasma catalysis) 脱除有机污染物和 NO<sub>x</sub> 技术,在世界范围内得到了广泛的研究和发展,是目前公认的治理有机污染物和 NO<sub>x</sub> 的有效方法之一,正日益引起各国研究者的青睐,在实验和机理等方面取得了许多重要的结果<sup>[9~12]</sup>。

目前人们对于等离子体-催化耦合体系的协同作用机理认识还比较肤浅. 从催化氧化或还原作用机理分析,反应物分子在催化剂表面的化学吸附是催化反应的控制步骤之一. 但化学吸附通常需要一定吸附活化能,要求反应物具有较高能量状态,故多数催化氧化反应体系所需温度一般为 400 ~ 500 °C. 等离子体是一种由高能电子和离子组成的粒子系,脱氮过程主要应用电晕放电等离子体. 当尾气通过等离子场时,气体分子 (N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等) 就被高能电子电离,形成各种自由基和活性粒子

(N、N<sub>2</sub><sup>\*</sup>、O、O<sub>2</sub><sup>\*</sup>、O<sub>3</sub>、OH、HO<sub>2</sub> 等),这些活性粒子进而与 NO<sub>x</sub> 分子反应,生成易于分离的物质. 将催化剂置入等离子场中时,在电晕场中催化剂颗粒和等离子体发生了复杂的表面相互作用. 活性粒子轰击催化剂表面,催化剂颗粒被电子极化,而离子和亚稳态原子会在表面发生溅射和二次电子发射等效效应,形成局域强电场;另外,由于催化剂对 NO<sub>x</sub> 和活性基团有一定的吸附能力,这样 NO<sub>x</sub> 就会在等离子场和催化作用下迅速发生不同的化学反应而除去. 也有作者认为低温等离子体催化主要是指等离子体多相催化,即在等离子体区,电极材料、放电反应器壁涂有催化剂或电极间内置催化剂对等离子体化学的催化作用. 但沿着气流方向的等离子体余晖区 (After glow)、产物收集区内,富集了大量的高活性粒子,主要是长寿命的自由基等,因此,在这些区域放置催化剂,也可以起到一定的催化作用<sup>[13]</sup>。

为使这项技术尽快转化为工业应用,创造经济效益,因此设计和优化等离子体与催化剂相结合的反应器尤为重要. 当前,人们使用的反应器从机械结构上划分主要有: 点对板式、线板式、线筒式、填充床式以及复合式等<sup>[14]</sup>. 其中填充床式反应器为催化剂在等离子产生区相结合的方式,也是目前研究应用较多的一种. 它是根据介质阻挡放电原理设计的. 填充介质自身是催化剂或催化剂载体,要求其相对介电常数大于 5,典型的填充介质有 TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和陶瓷等,粒径一般为 0.5 ~ 5 mm. 影响填充床反应器去除率的主要因素有填充介质、电源、催化剂和反应器结构等. Hyun<sup>[15]</sup> 等对填充 TiO<sub>2</sub> 催化剂进行脱除 NO<sub>x</sub> 的研究. 在有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加的情况下,NO<sub>x</sub> 的脱除率可达 95% 以上. Kazuo<sup>[16]</sup> 等考察了填充 Cu-ZSM-5 和三元催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 的效果,在低于 100 °C,注入功率为 30 W 时,NO<sub>x</sub> 在以上两种催化剂下的脱除率分别为 70 和 80%。

采用低温等离子体与催化耦合脱除 NO<sub>x</sub> 的反应,根据其采用的催化剂可以分为 3 类: 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体较为常用. 在净化 NO<sub>x</sub> 时,以氧化铝为载体,铂族金属 Pt、Pd 等及其常见金属氧化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 等是优良的活性组分. 其活性顺序为 CuO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > MnO<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > ZrO<sub>2</sub>. 2) 分子筛催化剂 (ZSM-5),其中以 Na-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5 最为常用,效果也较好. 3)

含钛化合物及其盐类. 如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等催化剂在电晕脱硝反应中都有很好的促进作用.

## 4 等离子体与催化耦合脱 $\text{NO}_x$ 催化剂

### 1) 以沸石为载体的催化剂

余刚等<sup>[17]</sup>采用自制的铜分子筛催化剂( $d = 3 \sim 4 \text{ mm}$ )协同低温等离子体进行了脱除  $\text{NO}_x$  的实验研究, 指出铜分子筛是一种有效的与等离子体结合脱硝催化剂, 有氧气参与时所起作用更大. 实验表明, 当有催化剂存在时,  $[\text{O}_2] = 0$ ,  $\text{NO}_x$  的脱除率为 40%.  $[\text{O}_2] = 8\%$  时,  $\text{NO}_x$  的脱除率为 60%; 而无催化剂时,  $[\text{O}_2] = 0$ ,  $\text{NO}_x$  的脱除率为 25%,  $[\text{O}_2] = 8\%$  时,  $\text{NO}_x$  的脱除率为 35%. Tetsuji<sup>[18]</sup>研究了以  $\text{Cu-ZSM-5}$  为催化剂与低温等离子体结合, 同时添加乙烯, 进行了  $\text{NO}_x$  的脱除反应. 结果表明  $\text{Cu-ZSM-5}$  与低温等离子体以及乙烯协同作用脱除  $\text{NO}_x$  取得了良好的效果, 传统的催化剂脱除  $\text{NO}_x$ , 需要  $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  才能达到较高的脱除率. 而采取这种方式, 在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{NO}_x$  的脱除即达 90%. Kwak<sup>[19]</sup>报道了以碱金属离子和碱土金属离子负载的 Y、FAU 沸石催化剂与等离子体结合的脱硝反应成果. 作者通过一系列的实验得出: 在与等离子体协同脱硝的反应中, 其催化剂的活性顺序为: 在碱金属系列  $\text{NaY} > \text{CsY2-2} > \text{KY2-2} > \text{LiY2-2}$ , 在  $T = 440 \text{ K}$  时,  $\text{NO}_x$  的转化率为 60%, 且各催化剂的反应活性都随温度上升而迅速下降. 而碱土金属系列,  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba-Y}(2-2)$ , 在  $440 \text{ K}$ ,  $\text{BaY2-2}$  为催化剂时,  $\text{NO}_x$  的脱除率是 69%. 在  $473 \sim 503 \text{ K}$  范围, 其脱除率大于 80%, 并且随温度的升高而增加, 热稳定性较好. Miessner<sup>[20]</sup>以介质阻挡等离子体放电与催化剂耦合脱除  $\text{NO}_x$  的实验, 采用铵盐负载在丝光沸石上为催化剂. 研究表明  $T = 343 \text{ K}$ ,  $[\text{NO}] = 500 \text{ ppm}$ ,  $\text{GSHV} = 3 \text{ 000/h}$ ,  $\text{DBD}$  (dielectric barrier discharge, 介质阻挡放电) 的功率为  $25 \text{ Wh/m}^3$  时, 在有催化剂时,  $\text{NO}$  的脱除率随氧气浓度的增大而增加,  $[\text{O}_2] = 0$  时, 转化率为 50%,  $[\text{O}_2] = 5\%$  时, 转化率达到 100%. 而无催化剂时,  $\text{NO}$  的转化率随氧气浓度的增大而逐渐减小.  $[\text{O}_2] = 0$  时, 转化率为 30%,  $[\text{O}_2] = 5\%$  时, 转化率减为 5%. 并且探讨了催化剂与等离子体的加入顺序对  $\text{NO}_x$  脱除的影响. Tonkyn<sup>[21]</sup>探讨了用两步法等离子体与催化耦合协同作用脱硝反应, 指出以  $\text{BaY}$  为催化剂, 添加丙烯, 当  $[\text{C}_3\text{H}_6] = 600 \text{ ppm}$ ,  $[\text{NO}] = 200 \text{ ppm}$ , 6%

$\text{O}_2$ , 2%  $\text{H}_2\text{O}$ , 输出功率为  $15 \text{ J/L}$  时, 用两步法进行  $\text{NO}_x$  的脱除反应, 其转化率为 90%. 由此得出两步法的  $\text{NO}$  脱除率远远优于一步法. Francke<sup>[22]</sup>研究了介质阻挡等离子体放电与催化耦合协同作用下氨气选择性还原  $\text{NO}_x$  的实验, 结果表明, 不同催化剂对其脱除率影响不同.

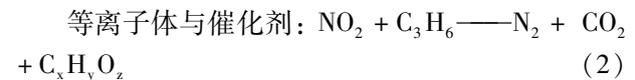
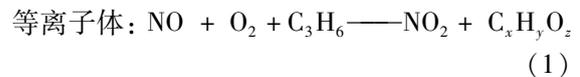
### 2) 以氧化铝为载体的催化剂

Penetrante<sup>[23]</sup>等用等离子体协同  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$ , 认为反应主要有两个过程:

1)  $\text{Plasma} + \text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HC}$  类化合物

2)  $\text{Catalyst} + \text{NO}_2 + \text{HC} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

指出等离子体辅助催化有三个主要作用: 首先,  $\text{NO}$  先被氧化为  $\text{NO}_2$ , 但是并不能进一步把  $\text{NO}_2$  氧化为酸; 对于  $\text{HC}$  的氧化也是部分氧化, 而不能把  $\text{HC}$  完全氧化为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ; 在催化剂作用下部分氧化的  $\text{HC}$  可以有效的还原  $\text{NO}_x$ . 其次等离子体把  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ , 但并没有把  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ , 这使得等离子体辅助催化过程比传统的稀燃  $\text{NO}_x$  催化转化技术对燃料硫含量的要求降低. 另外, 使用等离子体可以改变  $\text{NO}_x$  的组成  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ , 这样利用一种新型催化剂还原  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$  比传统稀燃  $\text{NO}_x$  催化剂还原  $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$  更具有可靠性和活性<sup>[24]</sup>. Miessner<sup>[25]</sup>等介绍了以等离子体结合丙烯选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的研究. 实验表明, 在含有过量氧时, 发生以下反应:



同时提到了  $\text{C}_3\text{H}_6$  加入有两个重要作用: 过量氧时, 有助于  $\text{NO}$  向  $\text{NO}_2$  的转化; 在第二步反应中, 又促进  $\text{NO}_2$  转化为  $\text{N}_2$ . 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  催化剂后, 使生成  $\text{N}_2$  的转化率升高. 在温度  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  空速为  $20 \text{ 000/h}$ , 为每  $\text{NO}$  分子提供  $30 \text{ eV}$  能量时,  $500 \text{ mg/m}^3$   $\text{NO}$  脱除率达 50% 以上. Rajanikanth<sup>[26]</sup>等人进行了模拟气体在低温等离子体与 3 种 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ ) 催化剂脱除  $\text{NO}_x$ , 发现  $\text{BaTiO}_3$  颗粒在气体组成为  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  气中有更高的  $\text{NO}$  脱除率. 当  $[\text{NO}] = 265 \text{ mg/m}^3$  时, 其脱除率为 90%. 而在组成为  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  模拟汽车尾气中,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  有更高的脱除率, 其在室温下的脱除率与其它催化剂在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  催化作用相近. Mirosław<sup>[27]</sup>以电晕放电与氨气饱和的  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

为催化剂协同作用脱除 NO<sub>x</sub>, 其中催化剂放置采用两种方法: 第一种是将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂附在直径为 5 ~ 6 mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球上, 放置在等离子体反应容器中; 第二种方法是将第一种方法制备的催化剂先在 NH<sub>3</sub> 气氛中达到吸附饱和, 然后再放置在等离子体反应容器中; 同时对 NH<sub>3</sub> 吸附时间不同的催化剂在与等离子体耦合脱除 NO<sub>x</sub> 反应后进行了 SEM 表征,

结果发现, 催化剂在 NH<sub>3</sub> 中吸附 5 min 后, 催化剂表面无 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 晶相出现, 而催化剂在 NH<sub>3</sub> 气中暴露 67 h 后, 在催化剂表面检测到了大量的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 晶体, 分析认为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 晶体阻碍了 NO 的脱除.

在 22 °C, N<sub>2</sub>: O<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>: NO = 80% : 5% : 15% : 200 ppm 时, 反应结果如表 1 所示:

表 1 NO<sub>x</sub> 脱除实验过程中等离子体-催化耦合反应器参数列表

Table 1 Parameters of NO<sub>x</sub> removal processing in the hybrid corona discharge-catalyst reactor.

Processing	Discharge voltage (kV)	Discharge power (W)	Removal efficiency (%)	Energy yield (g NO/kWh)	Conclusions
Without catalyst, with gaseous NH <sub>3</sub> (400 ppm) supply	31	6.2	66	1.8	Low NO removal efficiency and energy yield
With NH <sub>3</sub> -saturated V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , without NH <sub>3</sub> supply	24	4.8	96	3.4	High NO removal efficiency and energy yield

Flow rate: 1 000 ml/min; corona discharge: 200 μA.

### 3) 以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂

Stefan<sup>[28]</sup> 等以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 (其中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 所占质量分数为 1%) 与介质阻挡等离子体放电结合, 以氨气为还原剂进行脱除 NO<sub>x</sub> 的研究, 结果发现, 在 T < 140 °C 仅有催化剂时, NO<sub>x</sub> 的脱除率很低. 而在 T = 100 °C, 催化剂与等离子体协同作用下, NO<sub>x</sub> 的脱除率达到 70%. 同时, 当 NO 和 NO<sub>2</sub> 共存时 NO<sub>x</sub> 的选择性还原加强. 文中指出当催化剂与等离子体共存时, NO<sub>x</sub> 的转化速率  $r_3 = r_1 + (1-r_1)r_2$  (其中  $r_1$  为仅等离子体存在条件下诱导 NO<sub>x</sub> 脱除的反应速率,  $r_2$  为仅有催化剂时脱除 NO<sub>x</sub> 的反应速率,  $r_3$  等离子体-催化耦合条件下的脱除 NO<sub>x</sub> 的反应速率), 同时对其协同作用做了论证. Hammer<sup>[29]</sup> 等探讨了以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂与介质阻挡放电等离子体结合进行 NO<sub>x</sub> 的脱除反应. 结果表明等离子体-催化耦合条件下, 100 °C 即可诱发选择性催化还原反应. 当  $\varepsilon_{sp} > 1$  kJ/L (其中  $\varepsilon_{sp}$  为等离子体输入的能量密度, 是指气体在单位体积 (STP) 上的能量分布) 时, 两者具有较好的协同作用.

综上, 低温等离子体与选择性催化耦合脱除 NO<sub>x</sub> 的研究已在国内外迅速展开, 是一项颇具潜力的 NO<sub>x</sub> 处理工艺. 等离子体与催化耦合净化汽车尾气, 加强了整体反应, 可以在相对低的温度下更有

效的除去 NO<sub>x</sub>. 目前这一技术的应用主要通过两种途径, 可简称为一步法和两步法. 一步法是利用低温等离子体与催化剂之间的协同作用, 一次性除去 NO<sub>x</sub>. 两步法通常用等离子体先把 NO 转化为易于被催化剂还原的 NO<sub>2</sub>, 然后在第二阶段采用催化剂对其进行催化. 无论采用哪种方式, 其关键步骤是选择优良的催化剂. 首先这种催化剂应具有对等离子体场有响应的结构和电性质. 而当前对这种催化剂的开发和研制还是一个挑战. 我们相信通过国内外各界学者的共同努力, 这一新技术将逐步由实验室走向实用化和工业化, 为改善环境、造福人类做出应有的贡献.

### 参考文献:

- [1] Armor J N. *Catal. Today.* [J], 1997, **38**: 163 ~ 167
- [2] Nakatsuji T, Miyamoto A. *Catal. Today.* [J], 1991, **10**: 21 ~ 31
- [3] Iwamoto M, Yahiro H, Mine Y, et al. *Chem Lett.* [J], 1989, 213 ~ 216
- [4] Inui T, Iwamoto S, Matsuda K, et al. *Catal. Today.* [J], 1995, **26**: 23 ~ 39
- [5] Iwamoto M, Yahiro H, Torikai Y, et al. *Chem Lett.* [J], 1990, 1 967 ~ 1 970
- [6] Zheng Xiao-ming (郑小明), Zhou Ren-xian (周仁贤). 环境保护中的催化治理技术 Beijing (北京): Chemi-

- cal Industry Press (化学工业出版社)[M], 2003. 231 ~ 238
- [7] Xu Xue-ji (徐学基), Zhu Ding-chang (诸定昌). 气体放电物理 [M], Shanghai (上海): Fudanpress(复旦大学出版社), 1996
- [8] 罗思 J R. (Roth, J. Reece), 吴坚强译. Industrial plasma engineering eng. (工业等离子体工程)(第一卷: 基本原理)[M], Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1998
- [9] Francke K P, Miessner H, Rudolph R. *Catal. Today*. [J], 2000, **59**: 411 ~ 416
- [10] Tetsuji O, Tadashi T, Shutaro K. Conference Record IEEE-IAS Annual Meeting. [C], 1999. 1 489 ~ 1 494
- [11] Hisahiro E, Tajashi I, Shigeru F. *IEEE Trans. Ind. Appl.* [J], 2001, **37**(5): 1 476 ~ 1 482
- [12] Tetsuji O, Tomohide K, Tadashi T, et al. *IEEE Transactions on Industry applications*. [J], 1998, **34**(2): 168 ~ 271
- [13] Zhu Ai-min (朱爱民), Gong Wei-min (宫为民), Shi Hua (师 华) et al. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用) [J], 1997, **9**(5): 449 ~ 453
- [14] Zeng Rong-hui (曾荣辉), Ye Dai-qi (叶代启). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备) [J], 2004, **5**(3): 90 ~ 94
- [15] Hyun H K, Kazuhiko T, Shinji K, et al. *IEEE Trans. Ind. Appl.* [J], 1999, **35**(6): 1 306 ~ 1 310
- [16] Kazuo S, Toshiyu H, Tetsuji O. Conference record IEEE-IAS Annual Meeting. [C], 1998. 1 865 ~ 1 870
- [17] Yu Gang (余 刚), Yu Qi (余 奇), Zai Xiao-dong (翟晓东) et al. *Chin. J. Power Enginerr.* (中国动力工程学报) [J], 2005, **2**(4): 285 ~ 288
- [18] Tetsuji O, Tadashi T, Kei Y *IEEE Trans. Ind. Appl.* [J], 2002, **38**(3): 873 ~ 878
- [19] Kwak J H, János S, Charles H, et al. *Cataly. Today* [J], 2004, **89**: 135 ~ 141
- [20] Miessner H. *Appli. Catal. B. Environ.* [J], 2002, **36**: 53 ~ 62
- [21] Tonkyn R G, Barlow S E, Hoard J W. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2003, **40**: 207 ~ 217
- [22] Francke K P, Miessner H, Rudolph R. *Catal. Today*. [J], 2004, **59**: 411 ~ 416
- [23] Penetrante, Brusasco, Merritt, et al. *Plasma-assisted Catalytic Storage Reduction System*. [J], United States Patent, 6038853, March 21, 2000
- [24] Pei Mei-xiang (裴梅香), Huang Zhen (黄 震), ShangGuan Wen-feng (上官文峰). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染技术与设备) [J], 2004, **5**: 56 ~ 60
- [25] Miessner H, Francke K, Rudolph R. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2002, **36**: 53 ~ 62
- [26] Rajanikanth B S, Satyabrata R. *Fuel Processing Technology*. [J], 2001, **74**: 177 ~ 195
- [27] Miroslaw D, Mizeraczyk J. *Catal. Today*. [J], 2004, **89**: 127 ~ 133
- [28] Stefan B, Hammer T. *Appl. Catal B: Environ.* [J], 2000, **28**: 101 ~ 111
- [29] Hammer T, Kappes T, Baldauf M. *Catal. Today*. [J], 2004, **89**: 5 ~ 14