文章编号:1673-0062(2014)04-0091-06

微波辐射与常规加热下催化分解 NO 动力学比较

阳鹏飞1,周继承2,王宏礼2

(1. 南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2 湘潭大学化工学院"绿色催化与反应工程" 湖南省高校重点实验室,湖南 湘潭 411105)

摘 要:以 Cu/ZSM-5 为催化剂,在新型微波催化反应器上进行了微波协同催化分解 NO 反应.初步探讨了微波协同催化分解 NO 反应的宏观动力学,并与常规加热条件 下催化分解 NO 反应的宏观动力进行了对比.计算结果表明:在微波辐射条件下,该 反应的活化能为 14.6 kJ/mol.而常规加热条件下,该反应的活化能为 75.6 kJ/mol. 微 波辐射条件下该反应活化能仅仅是常规加热条件下该反应活化能的 1/5.178.这说 明微波作用不仅具有致热效应,而且大大降低了反应活化能,具有微波催化效应. 关键词:微波;动力学;催化;反应器;一氧化氮 中图分类号:0643.12 文献标识码:A

Comparison of Dynamics of Catalytic Decomposition of NO under Microwave Radiation or Conventional Heating

YANG Peng-fei¹, ZHOU Ji-cheng², WANG Hong-li²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;
2. Key Laboratory of Green Catalysis and Chemical Reaction Engineering in College of Hunan Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

Abstract: The microwave synergistic catalytic decomposition of NO in a new microwave catalytic reactor with Cu/ZSM-5 catalyst was studied. The kinetics of catalytic decomposition of NO under microwave synergistic condition was discussed, and has been compared with it under the conventional heating condition. The results indicate that: the activation energy of that reaction is 14.6 kJ/mol under the microwave radiation conditions, while under the conventional heating conditions, it is 75.6 kJ/mol. The activation energy of that reaction under conventional heating was 5.178 times higher than that under microwave heating. According to these results, it has been proved that the microwave irradiation has micro-

收稿日期:2014-08-30

基金项目:湖南省科技厅基金资助项目(2013SK3122);湖南省教育厅基金资助项目(11C1086);南华大学博士启动基金资助项目(2012XQD33)

作者简介:阳鹏飞(1978-),男,湖南衡阳人,南华大学化学化工学院副教授,博士.主要研究方向:工业催化.

wave catalysis effect besides thermal effect.

key words: microwave; kinetics; catalysis; reactors; nitric oxide

自 Iwamoto 等^[1] 发现铜离子交换型催化剂能 催化分解 NO_x后,催化分解 NO_x技术由于不需要任 何还原剂,仅仅只有无污染的 N₂和 O₂作为产物,不 会产生二次污染等优点,成为脱硝技术中最具吸引 力的一种技术路线,受到研究者的高度关注^[2].在 催化分解技术中,Cu/ZSM-5 催化剂是目前比较活 跃的研究对象^[34].当前,阻碍 Cu/ZSM-5 催化剂在 工业中应用的主要技术问题有:1)烟道气中存在氧 气,NO 分解也产生氧气,二者在 Cu/ZSM-5 催化剂 表面竞争吸附.吸附在催化剂表面活性中心的氧难 于脱附,将阻碍 NO 进一步催化分解,使催化剂逐 渐失活;2)反应活化能较大,需要在高温下进行.因 此,许多研究者^[56]尝试采用外场协同催化技术来 强化这一反应过程,以提高其催化活性.

微波频率与分子转动频率相近,微波电磁作 用会影响反应分子中未成对电子的自旋方式和氢 键缔合度,并能够通过在分子中储存微波能量以 改变分子间微观排列及相互作用等方式来影响化 学反应的宏观焓或熵效应,从而降低反应活化能, 改变反应动力学.一些研究^[7-10]表明微波作用除 了存在"热效应"外,还存在特殊的"非热效应". 因此利用微波作用这种独特的性能来强化催化分 解 NO_x反应,使高效、快速、简便脱除 NO_x成为可 能.如唐军旺等^[11]在微波作用下,利用 Fe/HZSM-5 催化剂进行催化分解 NO 反应,取得了很好的效 果. 但现有研究对微波作用下催化分解 NO 反应 动力学的研究还很缺乏,影响了对该技术的深入 理解和应用.因此,本论文以 Cu/ZSM-5 为催化 剂,在新型微波催化反应器上进行了微波协同催 化分解 NO 反应研究.初步探讨微波协同催化分 解 NO 反应的宏观动力学,并与常规加热条件下 催化分解 NO 反应的宏观动力学进行了对比.希 望能为其工业化应用提供基础数据和理论依据.

1 实验部分

微波辐射下催化分解 NO 反应在课题组与长 沙隆泰微波热工有限公司共同研制的新型微波催 化反应器上进行.装置工艺流程如图1所示.微波 催化反应器主要由微波发射系统和反应器系统组 成,微波输出功率在0~1000 W 范围内连续可 调,工作频率为2450 MHz. 微波源通过长方形波 导与圆柱形微波反应腔相连.反应器为内径 10 mm,长 500 mm的石英管.将 15 mL Cu/ZSM-5 催化剂装填于石英管中部(催化剂自制,Cu含量 为3.6%,详细制备过程见文献[6]),两端填上石 英棉.反应器放在圆柱形微波反应腔的中央.反应 温度由微波功率和水冷系统共同控制.在室温~ 1 600 ℃范围内可控.反应原料气体根据模拟烟 道气的比例在线配制,经过预混合器混合后,进入 反应器内反应. 尾气中 NO 浓度由美国 Thermo Environmental Instruments 公司生产的 42C 型 NO_x 分析仪进行在线检测.





常规加热下催化分解 NO 反应在北京欣航盾 石化科技有限公司生产的 MRT-6123 型微型催化 剂评价实验装置上进行.装置由载气系统、反应系 统、温度控制系统和取样系统组成.反应器内径为 10 mm,长 500 mm 的不锈钢管,将 15 mL Cu/ ZSM-5 催化剂装填于反应管中部恒温区,两端填 上筛网和石英棉.反应温度由控温系统控制在 50~650 ℃可调.Cu/ZSM-5 催化剂、反应原料气 及尾气中 NO 浓度检测与微波辐射下催化分解 NO 反应中一样.

2 结果与讨论

2.1 常规加热下 Cu/ZSM-5 催化剂上 NO 催化分 解反应动力学分析

Tomasic 等^[12]研究认为 NO 在 Cu/ZSM-5 催 化剂活性位上的吸附是可逆的,两个被吸附 NO 分子之间的表面双分子反应是反应的速率控制步 骤,根据 Langmuir-Hinshelwood 模型得出 NO 催化 分解反应的动力学方程为:

$$r = -\frac{dC_{NO}}{d\tau} = \frac{kC_{NO}^2}{\left(1 + \sqrt{KC_{0N}}\right)^2}$$
(1)

在本实验中 $\varphi_{N0} < < \varphi_{0_2}$,所以反应中 O_2 的浓度可看作一个恒定的常数.对上式进行积分可得:

$$\frac{1}{C_{\rm NO}} = \frac{1}{C_0} + \frac{k\tau}{\left(1 + \sqrt{KC_{02}}\right)^2}$$
(2)

式中, C_{NO} 为出口气体中 NO 浓度,单位为 mol/L; C_0 为进口气体中 NO 的浓度,单位为 mol/L; τ 为 气体停留时间,单位为 s; k 为反应速率常数;K 为 O,的吸附脱附平衡常数.

可见, C_{NO}^{-1} 与 τ 成线性关系.

1)反应温度为 773.15 K 时,反应速率常数 k 的测定

在反应温度为 773.15 K, NO 浓度(φ_{NO})为 5×10⁻³, Cu 含量为 3.6%, O₂含量(φ_{O_2})分别为 5%和 8%的条件下, 测得不同停留时间下出口气 体中 NO 的浓度如表 1 所示.得到 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线如图 2.

由图 2 可得,当 φ_{0_2} 为 5%时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 4.348 × 10³;当 φ_{0_2} 为 8% 时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 3.266 × 10³.

结合公式(2),可计算出在该反应温度下,反 应速率常数 k 为 2.516 × 10⁴ L/mol · s,O₂的吸附 脱附平衡常数 K 为 38.152 L/mol. 将动力学参数 k = 2.516 × 10⁴ L/mol ⋅ s,K = 38.152 L/mol 代入式(2),可得:

$$\frac{1}{C_{\rm NO}} = \frac{1}{C_0} + \frac{2.516 \times 10^4 \times \tau}{\left(1 + \sqrt{38.152 \times C_{0_2}}\right)^2} \quad (3)$$

表1 不同氧含量下停留时间 与出口气体中 NO 浓度的关系

 Table 1
 The relationship between NO concentration in the outlet gas and residence time under

different oxygen concentrations

CHEV		φO ₂ 为5%		φ0 ₂ 为8%	
$\frac{GHSV}{h^{-1}}$	τ	$C_{\rm N0}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$	$C_{\rm N0}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$
/ 11	/5	$/(mol \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$	$/(mol \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$
2 000	1.80	9.228	1.084	11.112	0.899
3 000	1.20	11.411	0.876	12.906	0.775
3 750	0.96	13.188	0.758	16.134	0.619
6 000	0.60	18.005	0.555	19.334	0.517





2)反应温度为 823.15 K 时,反应速率常数 k 的测定

在反应温度为 823.15 K, NO 浓度(φ_{NO})为 5×10⁻³, Cu 含量为 3.6%, O₂含量(φ_{O_2})分别为 5%和 8%的条件下, 测得不同停留时间下出口气 体中 NO 的浓度如表 2 所示.得到 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线如图 3.

由图 3 可得,当 φ_{0_2} 为 5%时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线斜率为 6.103×10³;当 φ_{0_2} 为 8%时, 所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线斜率为5.267×10³. 结合公式(2),可计算出在该反应温度下,反 应速率常数 k 为 5.213 × 10⁴ L/mol · s, O₂的吸附 脱附平衡常数 K 为 73.933 L/mol.

将动力学参数 $k = 5.213 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}, K =$ 73.933 L/mol 代入式(2),可得:

$$\frac{1}{C_{\rm N0}} = \frac{1}{C_0} + \frac{5.213 \times 10^4 \times \tau}{\left(1 + \sqrt{73.933 \times C_{\rm O_2}}\right)^2} \quad (4)$$

表2 不同氧含量下停留时间与

出口气体中 NO 浓度的关系

Table 2 The relationship between NO concentration in the outlet gas and residence time under different oxygen concentrations

		<i>φ</i> 0,为	5%	<i>φ</i> 0,为8	%
GHSV	au	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$) $C_{\rm NO}^{-1}$	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$
/ 11	/5	$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$) $(\times 10^4)$	$/(mol \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$
2 000	1.80	7.746	1.291	8.857	1.129
3 000	1.20	10.348	0.966	11.527	0.868
3 750	0.96	12.871	0.777	15.080	0.663
6 000	0.60	17.746	0.564	19.580	0.511







3)反应活化能的确定

由阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程关系式:

$$k = A \exp(-\frac{E}{RT}) \tag{5}$$

将上述方程式两边同时取对数可得,

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \tag{6}$$

对 $\ln k \approx 1/(RT)$ 进行线性回归,回归曲线 的斜率即为活化能.

计算结果如表 3.

表3 反应动力学参数一览表 Table 3 Parameter of reaction kinetics

<i>T/</i> K	1/ (RT) ×10 ⁻⁴ /	$k \times 10^4$ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	ln k	$\frac{E}{/(kJ \cdot mol^{-1})}$
773.15	1.556	2.156	9.978	75 6
823.15	1.461	5.213	10.861	75.0

微波辐射下 Cu/ZSM-5 催化剂上 NO 催化分 2.2解反应动力学分析

在微波辐射下,当反应温度达到 673.15 K 以 上时,NO的转化率能恒定在98%以上,为了便于 该反应热力学参数的计算,选择 523.15 K 和 573.15 K下,计算该条件下的反应速率常数 k, 及微波辐射条件下该反应的活化能.

1)反应温度为 523.15 K 时,反应速率常数 k 的测定

在微波功率为500 W,反应温度为523.15 K, NO 浓度(φ_{NO})为5×10⁻³,Cu 含量为3.6%,O₂含 量(q₀,)分别为5%和8%的条件下,测得不同停 留时间下出口气体中 NO 的浓度如表 4 所示.得 到 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线如图 4.

由图4可得,当 $\varphi_{0,}$ 为5%时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 1.315 × 10⁴; 当 $\varphi_{0,}$ 为 8% 时,所测得 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 1.131×10^4 .

结合公式(2),可计算出在该反应温度下,反 应速率常数 k 为 2.651 × 10⁴ L/mol · s, 0, 的吸附 脱附平衡常数 K 为 3.524 L/mol.

将动力学参数 $k = 2.651 \times 10^4$ L/mol · s. K=3.524 L/mol 代入式(2),可得:

$$\frac{1}{C_{\rm NO}} = \frac{1}{C_0} + \frac{2.651 \times 10^4 \times \tau}{\left(1 + \sqrt{3.524 \times C_{0_2}}\right)^2}$$
(7)

表4 不同氧含量下停留时间与 出口气体中 NO 浓度的关系

The relationship between NO concentration Table 4 in the outlet gas and residence time under

different oxygen concentrations

CHEV		φ_{0_2} 为 5%		φ_{0_2} 为8	φ_{0_2} 为8%	
$\frac{GHSV}{h^{-1}}$	τ	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$	
/ 11	/ 5	$/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$	$/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$	
2 000	1.80	2.973	3.364	3.509	2.850	
3 000	1.20	4.098	2.440	4.741	2.109	
3 750	0.96	4.531	2.207	5.437	1.839	
6 000	0.60	5.589	1.789	6.638	1.506	







2)反应温度为 573.15 K 时,反应速率常数 k 的测定

在微波功率为 500 W,反应温度为 573.15 K, NO 浓度(φ_{NO})为 5 × 10⁻³, Cu 含量为 3.6%, O₂含 量(φ_{O_2})分别为 5% 和 8% 的条件下,测得不同停 留时间下出口气体中 NO 的浓度如表 5 所示.得 到 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线如图 5.

由图 5 可得,当 φ_{0_2} 为 5%时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 3.806×10⁴;当 φ_{0_2} 为 8% 时,所测得 C_{N0}^{-1} 与 τ 的关系曲线的斜率为 2.679×10⁴.

结合公式(2),可计算出在该反应温度下,反应速率常数 k 为 5.014 × 10⁵ L/mol · s,O₂的吸附 脱附平衡常数 K 为 138.284 L/mol.

将动力学参数 k = 5.014 × 10⁵ L/mol・s, K=138.284 L/mol 代入式(2)可得:

$$\frac{1}{C_{\rm NO}} = \frac{1}{C_0} + \frac{5.014 \times 10^5 \times \tau}{\left(1 + \sqrt{138.284 \times C_{\rm O_2}}\right)^2} \quad (8)$$

表5 不同氧含量下停留时间与出口气体中 NO 浓度的关系

 Table 5
 The relationship between NO concentration

 in the outlet gas and residence time under
 different oxygen concentrations

CHEV		$arphi_{0_2}$ 为 5%		φ_{0_2} 为8	$arphi_{0_2}$ 为 8%	
$\frac{GHSV}{h^{-1}}$	τ	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$	$C_{\rm NO}(\times 10^{-5})$	$C_{\rm NO}^{-1}$	
/ 11	/ 5	$/(mol \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$	$/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$(\times 10^4)$	
2 000	1.80	1.509	6.627	2.076	4.817	
3 000	1.20	2.509	3.986	3.496	2.861	
3 750	0.96	3.438	2.908	4.268	2.343	
6 000	0.60	4.558	2.194	6.103	1.638	



图 5 不同氧含量下 C_{NO}^{-1} 与 τ 的关系曲线

Fig. 5 The relationship profiles between $C_{\rm NO}^{-1}$ and τ under different oxygen concentrations

3)反应活化能的确定

根据公式 6, 对 ln *k* 和 1/(RT)进行线性回 归,回归曲线的斜率即为活化能.

计算结果如表 6.

表6 反应动力学参数一览表

 Table 6
 Parameter of reaction kinetics

<i>T</i> /K	1/ (RT) ×10 ⁻⁴	$k \times 10^4$ /L · mol ⁻¹ · s ⁻¹	ln k	$\frac{E}{\text{ / kJ } \cdot \text{ mol}^{-1}}$
523.15	2.299	2.651	10.185	14.6
573.15	2.098	50.140	13.125	14.0

2.3 微波辐射与常规加热条件下反应活化能 比较

经过上述计算,可得,在微波辐射下,Cu/ ZSM-5 催化剂上 NO 催化分解反应活化能为:E = 14.6 kJ/mol. 而常规加热下,Cu/ZSM-5 催化剂上 NO 催化分解反应活化能力:E = 75.6 kJ/mol. 微 波辐射下该反应活化能仅仅是常规加热下该反应 活化能的 1/5.178. 这说明微波作用不仅以热效 应促进反应进行,而且大大降低了此反应过程的 活化能,加快了反应速率.因此微波作用除了具有 热效应,还类似光催化一样,具有微波催化效应.

3 结 论

计算了微波协同催化分解 NO 反应的活化 能,并与常规加热下催化分解 NO 反应的活化能 进行了对比.计算结果表明:在微波辐射下,该反 应的活化能为 *E* = 14.6 kJ/mol. 而常规加热下,该 反应的活化能为 *E* = 75.6 kJ/mol. 微波辐射下该 反应活化能仅仅是常规加热下该反应活化能的 1/5.178.这说明微波作用不仅具有热效应,而且 大大降低了反应活化能,微波对催化剂 Cu/ZSM-5 催化性能起到了促进作用.因此可推断微波作用 类似光催化一样,具有微波催化效应.

参考文献:

- [1] Iwamoto M, Yahiro H, Tanda K, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites [J]. Journal of Physical Chemistry, 1991, 95 (9):3727-3730.
- [2] 阳鹏飞,周继承,王宏礼. Ce、Zr 双组分改性对 Cu/ ZSM-5 催化剂催化分解 NO 性能的影响[J]. 燃料化 学学报,2012,40(4):475-480.
- [3] Yahiro H, Nagano T, Yamaura H. Direct decomposition of nitrogen monoxide over Cu-MFI containing rare-earth elements: Sm and Gd as promoter [J]. Catalysis Today, 2007,126(3/4):284-289.
- [4] 阳鹏飞,周继承,任文明. 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, 2011,39(2):122-127.
- [5] Ibe M, Gomez S, Malinger K A, et al. Microwave-assisted desulfurization of NOx storage-reduction catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental., 2007, 69 (3/4): 235-239.

- [6] 马双忱,姚娟娟,金鑫,等. 微波辐照活性炭床脱硫脱 硝动力学研究[J]. 中国科学:技术科学,2011,41 (9):1234-1239.
- [7] Polackova V, Toma S, Kappe C O. Microwave-assisted arylation of rac-(E)-3-acetoxy-1, 3-diphenylprop-1-ene with arylboronicacids [J]. Tetrahedron, 2007, 63 (36): 8742-8745.
- [8] Qi S T, Yang B L. Methane aromatization using Mo-based catalysts prepared by microwave heating [J]. Catalysis Today,2004,98(4):639-645.
- [9] Li J, Jin Y L, Zhang X G, et al. Microwave solid-state synthesis of spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2007, 178(29):1590-1594.
- [10] Masaya Ibe, Sinue Gomez, Kinga A. Malinger, et al. Microwave-assisted desulfurization of NOx storage-reduction catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007,69:235-239.
- [11] Tang J W, Zhang T, Liang D B, et al. Direct decomposition of NO by microwave heating over Fe/NaZSM-5
 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(1): 1-7.
- [12] Tomasic V, Gomzi Z, Zrncevic S. Catalytic reduction of NO_x over Cu/ZSM-5 catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(3):233-240.