

V_2O_5/TiO_2 片状催化剂上 NH_3 选择性还原 NO_x 反应传质情况研究

曲虹霞 钟 秦

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要: 在固定床反应器中对片状 V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应体系进行了传质对反应影响的研究。 V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应为 1 级反应, 内扩散对反应速率和 NO_x 转化率的影响显著。 NO_x 转化率可以表示为空速和其它参数的显函数并获得单一的解析解。实验与模型结果相一致, 模型能够较好的反映转化率的变化趋势, 为 SCR 反应器的优化设计提供理论依据。

关键词: 脱氮; V_2O_5/TiO_2 片状催化剂; 选择性催化还原; 传质模型

中图分类号: X511; X513

烟气中的 NO_x 是大气环境的重要污染物之一, 它的治理日益受到各国的重视。 NO_x 的治理目前主要采用燃烧后烟气脱硝技术, 其中选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, 缩写 SCR) 技术应用最广, 已在欧、美、日等发达国家燃煤电厂中商业应用^[1-2]。SCR 商用催化剂有整体型蜂窝状和片状两种, 目前国外学者对整体型蜂窝催化剂上传质对反应的影响进行了深入的研究, 建立了大量的反应、传质模型^[3-5]。本文对片状 V_2O_5/TiO_2 催化剂上 SCR 脱硝反应的动力学和传质情况进行了研究, 为该技术的工业应用提供理论依据。

1 实验

1.1 实验装置

SCR 反应在直径 2.5 cm、长 50 cm 的不锈钢固定床反应器中进行, 温度通过可控硅温控仪控制。模拟烟气组成为 N_2 , NO_x ($612 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 O_2 (体积分数为 5%), 还原剂 NH_3 的进料摩尔比 $n(NH_3)/n(NO_x) = 1.3$, NO_x 进、出反应器的浓度使用 M2000 型便携式燃烧分析仪 (英国阿尔法公司) 检测。

1.2 催化剂的制备

称取一定量的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) (NH_4VO_3

按灼烧后, V_2O_5 的质量分数为 4.5%) 和草酸 ($H_2C_2O_4$), 分别加入适量去离子水配成 NH_4VO_3 的老化溶液, NH_4VO_3 与 $H_2C_2O_4$ 摩尔比为 1:1。在老化溶液中加入硅酸钠 ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) 和载体 TiO_2 , 在水浴恒温 70℃ 下浸渍 4 h, 最后搅拌将水分蒸干。浸渍后所得的催化剂压制成片状, 置于烘箱中在 125℃ 干燥 1 h。再在空气流速为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$, 温度为 500~520℃ 下煅烧 3 h, 再以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度将其冷却至室温后备用。所制得的催化剂性质采用 NOVA 1000 分析仪 (美国 QUANTA 公司) 检测, 结果见表 1。

表 1 催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of catalysts

V_g / (cm^3/g)	ρ_p^* / (g/cm^3)	S_g / (m^2/g)	$\bar{r}_a \times 10^6$ cm
0.3	1.7714	52	0.531

$$\rho_p^* = 1 / (1/\rho_s + V_g)$$

2 V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NO_x 反应特性研究

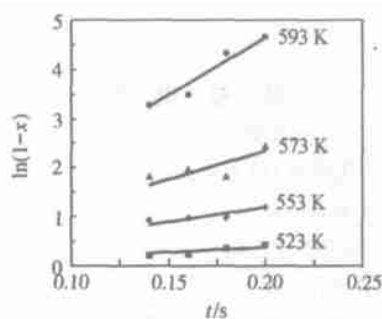
保持一定的空速和温度, 改变流量和催化剂粒径对脱氮转化率影响的实验表明, 对于平均粒径为 0.12 mm 的催化剂, 流量大于 $80 \text{ (L} \cdot \text{h)}$ 时, 内、外扩散的影响可忽略。进料摩尔比 $n(NH_3)/n(NO_x) = 1.3$, 平均粒径为 0.12 mm 的催化剂上反应时间和温度对脱氮反应转化率 x 的影响如图 1 所示。

收稿日期: 2003-11-03

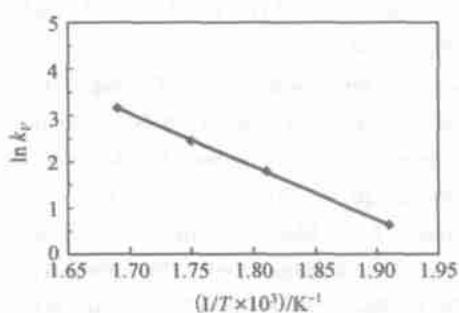
基金项目: 江苏省国际科技合作项目资助 (BS2000724)

第一作者: 女, 1971 年生, 讲师, 博士生

E-mail: qhx5236@sina.com.cn

图 1 不同反应温度下反应时间对 NO_x 转化率的影响Fig. 1 Effect of reaction time and temperature on NO_x conversion

由图 1 可知,随着反应温度的升高和反应时间的延长,脱硝转化率也随之提高,而且 NO_x 转化率随反应时间增加呈线性递增,由此可推论,在 V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应为 1 级反应,该结果和 Jiri Svachula 等的实验结论^[6-7]一致。根据一级反应速率方程 $-\ln(1-x(NO_x)) = k_V t$,图 1 中各直线斜率即为不同反应温度下的速率常数 k_V 。根据 Arrhenius 方程,由图 1 结果可得 $\ln k_V$ 与 $1/T$ 的关系,结果如图 2 所示。由图 2 数据可得:以催化剂床层体积计算的速率常数为 $k_V = 5.82 \times 10^9 \exp(-95100/RT)$,以催化剂颗粒体积计算的速率常数为 $k = 2.08 \times 10^{10} \exp(-95100/RT)$, V_2O_5/TiO_2 催化剂上脱硝反应活化能为 95.1 kJ/mol,该结果与 Tronconi 实验结果^[8]相近。

图 2 $\ln k_V$ 与 $1/T$ 的关系图Fig. 2 Plot of temperature T vs. rate constant k_V

3 片状 V_2O_5/TiO_2 催化剂传质情况的研究

烟气中 NO 约占总 NO_x 的 90% 以上,因此用 NO 代替 NO_x 进行扩散系数和传质系数的计算。

3.1 NO 有效扩散系数

混合气中 NO 的分子扩散系数 $D_{NO,m}$ 根据 Stefan-Maxwell 和 Fuller 方程^[9] 计算,综合扩散系数 D_{NO} 和有效扩散系数 $D_{NO,e}$ 根据文献^[10] 计算。300 时 NO 的分子扩散系数为 $0.85 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,努森扩散系数为 $0.043 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,有效扩散系数为 $7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.2 传质系数 k_g

本文实验条件下 $Re > 10$,传质系数 k_g 根据以下关联式^[11] 计算(j_D 为传质因子)

$$j_D = \frac{k_g}{G} (Sc)^{2/3} = 0.357 Re^{-0.359} \quad (3)$$

根据上述讨论,300 时相关参数如表 2 所列。

表 2 300 时 SCR 反应相关参数

Table 2 Parameters of SCR reaction at 300

d_p / cm	k_g / (cm/s)	D_e / (cm ² /s)	S_e / (cm ² /cm)	Sc
0.1	12	7.2	0.4	20
0.2	8.3	7.2	0.45	10

3.3 片状催化剂传质模型的建立

流体在固定床反应器中的流动可视为平推流,因此可按一维模型来处理。对于定态的 SCR 反应系统,催化剂表面处 NO_x 的浓度为^[12]

$$c_{NO_x,s} = c_{NO_x,g} \sqrt{1 + \frac{\phi D_e}{k_g h} \frac{1 - e^{-2\phi}}{1 + e^{-2\phi}}} \quad (2)$$

固定床反应器床层高度 l 处的质量衡算式为

$$\frac{dy(NO_x)}{dl} = \frac{A(1 -) r_{NO_x,g}}{F_0} = \frac{A(1 -) k_g S_e (c_{NO_x,g} - c_{NO_x,s})}{F_0} \quad (3)$$

由式(2),(3)可得固定床反应器中 NO_x 的摩尔分数沿反应器长度 l 的变化情况

$$\frac{dy(NO_x)}{dl} = \frac{y(NO_x) k_g S_e (1 -)}{u_0} \left[1 - 1 \sqrt{1 + \frac{\phi D_e}{k_g h} \frac{1 - e^{-2\phi}}{1 + e^{-2\phi}}} \right] \quad (4)$$

等温情况下上式的解析解为

$$x(NO_x) = 1 - \exp \left[- \frac{k_g S_e (1 -)}{-1} \left(1 - \left(1 + \frac{\phi D_e}{k_g h} \frac{1 - e^{-2\phi}}{1 + e^{-2\phi}} \right) \right) \right] \quad (4 - a)$$

不同厚度 V_2O_5/TiO_2 片状催化剂上 NO_x 的实验转化率和模型 (4 - a) 计算值的比较如图 3、图 4 所示,可见模型 (4 - a) 能够较好的反映空速和温度变化对转化率的影响趋势。由于模型方程在拟均相情况下推导得出,实验中床层轴、径向存在返混,而且会发生部分 NH_3 氧化的副反应,此外式 (4 - a) 为等温模型,因此导致模型和实验值之间存在 $\pm 4\%$ 左右的偏差。

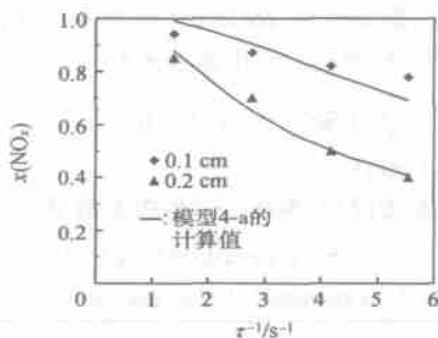


图 3 催化剂厚度对 NO_x 转化率的影响 ($T = 573\text{ K}$)

Fig. 3 Effect of catalyst thickness on NO_x conversion over 4.5 % V_2O_5/TiO_2 pallet catalyst ($T = 573\text{ K}$)

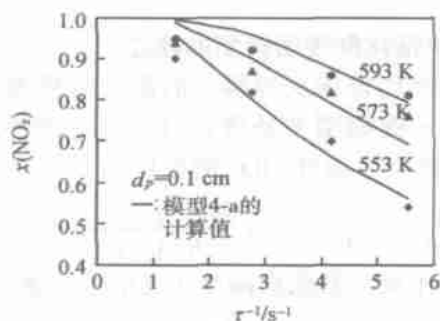


图 4 温度对 4.5 % V_2O_5/TiO_2 片状催化剂上 NO_x 转化率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on NO_x conversion over 4.5 % V_2O_5/TiO_2 pallet catalyst

4 结 论

V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应为 1 级反应,以颗粒体积计算的速率常数 $k = 2.08 \times 10^{10} \exp(-95100/RT)$ 。根据一维平推流模型,建立了片状催化剂上 NO_x 的传质模型方程。不同厚度 (0.1 cm 和 0.2 cm) 片状催化剂上脱氮实验结果表明,由于返混和部分 NH_3 氧化副反应的影响,导致实验值与模型计算值存在一定偏差,该模型方程能够较好的反映空速和温度变化对转化率

的影响趋势。

符 号 说 明

- $c(NO_x)$ —— NO_x 的浓度, mol cm^{-3} ;
- h ——片状催化剂的 1/2 厚度, cm;
- k_g ——传质系数, cm s^{-1} ;
- l ——催化剂床层高度, cm;
- r_a ——平均孔半径, cm;
- S_e ——单位体积催化剂的外表面积, $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$;
- S_g ——比表面, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$;
- Sc ——史密斯常数;
- d_p ——平均粒径;
- $c_{NO_x, g}$ ——气相主体浓度;
- u_0 ——以进口体积流量计的空床流速, m s^{-1} ;
- V_g ——催化剂的孔容, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$;
- F_0 ——进料摩尔流量, mol/s ;
- y ——摩尔分数;
- ρ_p ——催化剂的颗粒密度, kg m^{-3} ;
- ρ_s ——催化剂的真密度, kg m^{-3} ;
- ϕ ——催化剂颗粒的 Thiele 模数;
- 催化剂曲折因子;
- 催化剂孔隙率;
- 床层空隙率;
- τ^{-1} ——空速, s^{-1} 。

参 考 文 献

- [1] Soud H N, Fukasawa K. Developments in NO_x abatement and control [M]. London: IEA Coal Research, 1996, 62 - 68
- [2] Marek A, Buzanowski, Ralph T Yang. Simple design of monolith reactor for selective catalytic reduction of NO for power plant emission control [J]. Ind Eng Chem Res, 1990, 29: 2074 - 2078
- [3] Williams J L. Monolith structures materials properties and uses [J]. Catalysis Today, 2001, 69(1-4): 3 - 9
- [4] Willi R, Roduit B, Koeppel R A, et al. Selective reduction of NO by NH_3 over vanadia-based commercial catalyst: Parametric sensitivity and kinetic modeling [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51 (11): 2897 - 2902
- [5] Alessandra Beretta, Carlo Orsenigo, Natale Ferlazzo, et al. Alessandra of the performance of plate-type monolithic catalysts for selective reduction De NO_x applications [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 2623 - 2633
- [6] Svachula J, Ferlazzo N, Forzatti P, et al. Selective reduction of NO_x by NH_3 over honeycomb de NO_x cata-

- lysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32:1053 - 1060
- [7] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia/titania for catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia: Studies of active sites and formulation of catalytic cycles[J]. J Catal, 1995, 151:241 - 252
- [8] Ronconi E, Forzatti P, Gomez Martin J P, *et al.* Selective catalytic removal of NO_x : A mathematical model for design of catalyst and reactor[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9-11):2401 - 2406
- [9] Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The properties of gases and liquids[M]. Fourth Edition. New York: McGraw-Hill, 1987
- [10] 朱丙辰. 化学反应工程[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000, 102 - 103
- [11] Dwivedi P N, Upadhyay. Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds[J]. Ind Eng Chem Process Develop, 1977, 16:157
- [12] 李绍芬. 反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994, 284, 294

Effect of mass transfer behaviour on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over V_2O_5/TiO_2 pallet catalyst

Qu Hong-xia Zhong Qin

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: V_2O_5/TiO_2 catalysts, which were applied to the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in a fixed bed reactor, were prepared by impregnating. Reaction of NH_3 reduced to NO_x is first order for the pallet catalyst, and the internal diffusion significantly influences the reaction rate and NO_x conversion. The overall NO_x conversion can be expressed as an explicit function of the space velocity and other parameters, and a simple analytic solution was given. A good agreement between the experiment and model results was obtained. It is shown that the model equation can successfully reflect the conversion trend, and provides a theoretical basis for designing a catalytic reactor.

Key words: denitrification; pallet catalyst of V_2O_5/TiO_2 ; selective catalytic reduction; mass transfer model

(责任编辑 云志学)

(上接第 11 页)

Repression of rHSA degradation during fermentation with transgenic yeast *pichia pastoris*

Sun Zhan-sheng Chen Jin-chun

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: One obvious problem for overexpression recombinant human serum albumin(rHSA) with the transgenic yeast *pichia pastoris* is degradation of the purpose proteins during fermentation. Minimization of degradation was therefore investigated for improving the yield of intact rHSA. The results showed that an addition of 0.5% yeast extract and 1% peptone (YP) to the medium was effective to decrease the degradation of the rHSA. Culture condition of high pH was also substantially reduced the degradation. However there was little effect by changing the temperature during the methanol feeding phase. By combining the optimal pH of 7.0 with the addition of YP(0.5%, 1.0%), the 58% intact rHSA was achieved.

Key words: *pichia pastoris*; recombinant human serum albumin; proteolytic degradation; temperature; nitrogen source

(责任编辑 云志学)