

DOI: 10.7652/xjtuxb201709007

重型柴油机固态铵选择性催化还原系统 铵盐热解及动力学特征研究

范鲁艳, 汪安东, 曲大为, 马军彦

(吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 130022, 长春)

摘要: 通过开展选择性催化还原(SCR)系统中铵盐的热解及动力学特征研究,为固态铵 SCR 氨气生成及氨气供给系统的设计提供理论依据及技术支持,采用热重实验和分解平衡压实验分析了3种铵盐的分解温度、分解速率等热解特性,利用等温法和积分法计算了氨基甲酸铵和碳酸铵的分解动力学参数。碳酸铵和氨基甲酸铵的受热分解就是在恒定温度下测定其剩余质量比与受热时间的关系,再在热重分析曲线中通过反应时间下的剩余质量比求得速率常数和反应级数。研究结果表明:氨基甲酸铵分解速率大于碳酸铵和碳酸氢铵;氨基甲酸铵分解反应级数为 $1/2$,碳酸铵的为 $2/3$,氨基甲酸铵活化能为 56 kJ/mol ,碳酸铵的为 62 kJ/mol ;氨基甲酸铵和碳酸铵均适合作为固态铵选择性催化还原(SSCR)系统还原剂的来源,氨基甲酸铵优势更明显。相比尿素 SCR 技术,固态铵 SCR 技术在发动机低排气温度条件下能够提供足量的还原剂,有效提高低温 NO_x 转化效率。

关键词: 固态铵;选择性催化还原;铵盐;热解特性;动力学参数

中图分类号: TK41 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)09-0044-10

Pyrolysis and Kinetic Characteristics of Ammonium Salt in Solid-State Ammonium SCR System for Heavy Duty Diesel Engine

FAN Luyan, WANG Andong, QU Dawei, MA Junyan

(State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: The pyrolysis and kinetic characteristics of ammonium salts in solid ammonium selective catalytic reduction (SCR) system are investigated to provide theoretical and technical supports for design of solid ammonia SCR gaseous ammonia production and supply system. The pyrolysis characteristics of three kinds of ammonium salts, including decomposition temperatures and rates, are analyzed by thermogravimetric test and decomposition equilibrium pressure test, and the decomposition kinetics parameters of ammonium carbamate and ammonium carbonate are calculated with isothermal method and integral method. The thermal decomposition of ammonium carbonate and ammonium carbamate are completed at constant temperature to determine the relationship between the residual mass ratio and the heating time, and the rate constants and reaction orders are obtained by the mass ratio versus reaction time in thermogravimetric analysis curves. The results show that the decomposition rate of ammonium carbamate gets higher than that of ammonium carbonate and ammonium bicarbonate; the reaction order of ammonium carbamate is $1/2$, and that of ammonium carbonate is $2/3$; the activation energy of ammonium

收稿日期: 2017-01-07。 作者简介: 范鲁艳(1983—),女,工程师;曲大为(通信作者),男,博士,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51306070)。

网络出版时间: 2017-07-11

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170711.1442.002.html>

carbamate and ammonium carbonate reaches respectively 56 kJ/mol and 62 kJ/mol; ammonium carbamate and ammonium carbonate are suitable to be the source of the reducing agent of SSCR system, and the advantage of ammonium carbamate is more obvious. Compared with urea SCR technology, solid-state ammonium SCR technology can provide more sufficient amount of reducing agent when the engine is at low exhaust temperature, so that the conversion efficiency of low-temperature NO_x is effectively improved.

Keywords: solid-state ammonium; selective catalytic reduction; ammonium salt; pyrolysis characteristics; kinetic parameter

氮化合物(NO_x)是柴油发动机主要有害排放物之一,目前选择性催化还原(SCR)技术是降低柴油机 NO_x 排放的主流技术,质量分数为 32.5% 的尿素水溶液(添蓝)作为还原剂的 SCR 技术已经较为成熟并广泛应用,但是添蓝 SCR 技术存在着一些尚未解决的应用问题,使其较难应对排放法规的更高要求^[1-3]。这是因为:柴油发动机在低速空载或低负荷时的排温只有 150 °C 或者更低,但尿素水溶液热解水解产生氨气的最低温度为 200 °C,低于 200 °C 就无法提供足量的还原剂来去除 NO_x ^[4-8];添蓝 SCR 系统随着工作时间的增长,会在排气管及催化器内生成以三聚氰酸为主的沉积物,该沉积物会因堵塞管路、遮挡载体涂覆物而降低 NO_x 转化效率。由于传统添蓝 SCR 系统存在以上问题,所以使用固态还原剂(铵盐)通过加热来产生氨气的方法应运而生,相关研究相继展开。研究表明,固态铵选择性催化还原(SSCR)技术可直接由还原剂加热产生氨气,不受发动机排气温度的限制,且无沉积物生成^[9-10]。碳酸氢铵(NH_4HCO_3)、碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、氨基甲酸铵($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$) 3 种铵盐是应用广泛的工业原料,受热分解都会产生氨气,被普遍认为是 SSCR 系统的备选还原剂前驱体。

铵盐的热解特性对 SSCR 的氨气供给系统的设计非常重要,本文通过热重实验分析了铵盐分解温度、分解速率等热解特性,利用等温法和积分法计算了氨基甲酸铵和碳酸铵的分解动力学参数,为氨气生成量和生成率的精确控制提供了理论基础及数据支撑。

1 实验装置及方法

1.1 铵盐热解特性分析的实验装置及方法

本文采用热重分析法(TGA)来研究碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵 3 种铵盐的分解特性。热重分析法是在程序升温的环境中,测量试样的质量与温度(或时间)依赖关系的一种方法,属于定量分析法,

适用于固体颗粒、固体粉末类样品。热重分析在热重分析仪上进行,热重分析仪(见图 1)主要由温度控制系统、检测系统和记录系统组成。实验中采用了 Q500 型热重分析仪,适用温度范围为室温 ~ 1 000 °C,测试精度为 0.000 1 mg。



图 1 热重分析仪

1.2 动力学参数的求解方法

对于碳酸氢铵的热分析动力学研究已有较多文献报道^[11-13],但是对于碳酸铵和氨基甲酸铵的热解动力学研究近些年很少报道。通过热分析实验,求分解速率、反应级数、活化能及指前因子,从而在理论上对分解做出解释和预测,对 SSCR 氨气生成装置的设计具有重要意义。

Arrhenius 方程是常用的动力学方程^[14-16]

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

式中: k 为速率常数; A 为指前因子; E 为反应活化能; R 为摩尔气体常数(8.314 J/(mol·K)); T 为反应温度。

对于碳酸铵和氨基甲酸铵的受热分解,在恒定温度下测定其剩余质量比 c 与受热时间的关系时的动力学微分方程如下^[17-19]

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (2)$$

式中: n 为反应级数。对式(2)积分可得

$$\ln c = \ln c_0 - kt, \quad n = 1 \quad (3)$$

$$c^{1-n} = c_0^{1-n} + (n-1)kt, \quad n \neq 1 \quad (4)$$

式中: c_0 为 $t=0$ s 时碳酸铵和氨基甲酸铵的质量

比, $c_0=1$ 。求取反应级数时,微分法使用式(2)的线性形式,积分法使用式(3)或式(4)的线性形式。式(3)和式(4)可变换为

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad n = 1 \tag{5}$$

$$c = [c_0^{1-n} + (n-1)kt]^{1/(1-n)}, \quad n \neq 1 \tag{6}$$

式(5)和(6)是关于 k 和 n 的非线性方程,通过热重分析曲线中两个反应时间下的质量分数即可求解。通常,测定的实验数据需要 $j(>2)$ 组。使用最小二乘法求解式(5)或式(6)时,应对参数 k 和 n 赋初值, $t=t_i$ 代入式(5)或式(6)便可求出对应的剩余质量比 c_i^{cal} ,即

$$P = \sum_{i=1}^j [(c_i - c_i^{\text{cal}})^2] \tag{7}$$

式中: c_i 为剩余质量比的实验值; P 为偏差的平方和。若 $P=0$,则式(5)或式(6)的解即为 k 和 n 。但是,通常情况下无法使 $P=0$,而是通过数学迭代求得 P 的极小值,即 $P \ll 1$ 时认为参数迭代计算结果是合理的。

在 50、70、90℃ 这 3 个恒温热重分析实验的基础上,增加了 60、80、100℃ 这 3 个恒温热重实验来求取 n 和 k 。实验所用试样质量如表 1 所示。

表 1 实验所用试样质量

试样	试样质量/mg					
	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃	100℃
碳酸铵	13.582	15.689	14.102	16.685	15.830	17.524
氨基甲酸铵	19.437	15.779	17.302	19.129	14.863	19.580

2 结果分析

2.1 热重实验结果分析

2.1.1 变温热重分析 将定量的铵盐试样放入仪器坩埚中进行加热反应,并采用 4 种不同的升温速率,分别为 5、10、15、20℃/min,平衡气为高纯氮气,以此研究、分析 3 种铵盐的分解起始温度、终止温度以及铵盐分解速率。

图 2 为升温速率分别为 5、10、15 和 20℃/min 时 3 种铵盐的热重分解过程。以 5℃/min 加热铵盐,当加热温度 T_h 升高到 120℃ 时,碳酸铵和氨基甲酸铵基本分解完成,所用的时间约为 24 min,二者的平均分解速率相差不大,而在相同的条件下,碳酸氢铵需要经过 30 min,加热到 155℃ 才能分解完成;以 10℃/min 加热时,经过 14 min、温度升高到 140℃ 氨基甲酸铵分解完成,经过 15 min 碳酸铵分

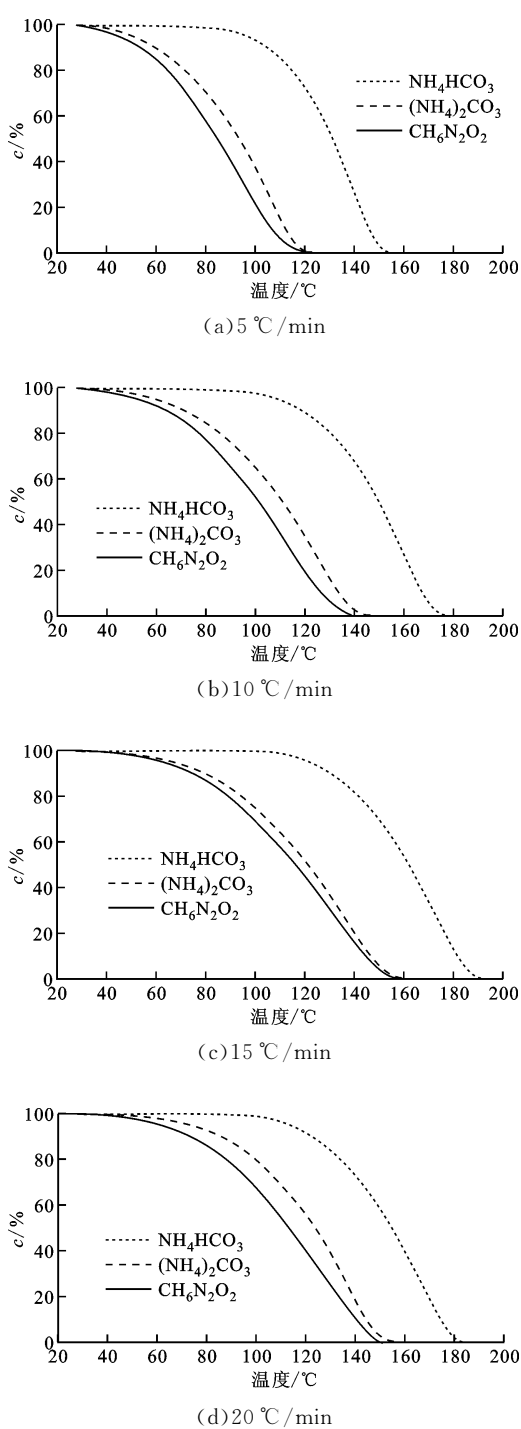


图 2 不同升温速率下 3 种铵盐的热重分解过程

解完成,二者的分解温度和分解速率比较接近,而碳酸氢铵需要加热到约 172℃ 时分解过程才完成;以 15℃/min 加热时,碳酸铵和氨基甲酸铵分解完成都需要经过大约 10 min、温度升高到 155℃ 左右,相应的碳酸氢铵分解完成需要经过约 13 min、温度升高到接近 190℃;以 20℃/min 加热时,温度升高到 163℃ 氨基甲酸铵分解完成,相应的碳酸铵的温度为 167℃,碳酸氢铵的温度为 202℃。

4 种升温速率下在加热铵盐进行分解的过程中,碳酸铵和氨基甲酸铵分解曲线比较接近,分解速率比碳酸氢铵的快。3 种铵盐都是连续分解,没有中间产物生成,碳酸铵和氨基甲酸铵从室温起就可以缓慢分解,碳酸氢铵的起始分解温度在 80 ℃ 以上;随着升温速率的提高,3 种铵盐的分解速率均有不同程度的提高,在相同的升温速率和加热时间内,氨基甲酸铵和碳酸铵分解的质量比要比碳酸氢铵的高,即在消耗相同加热能量的情况下,氨基甲酸铵和碳酸铵分解速率更高,释放的氨气更多。

2.1.2 恒温热重分析 恒温热重分析是将铵盐试样置于加热坩埚中并从室温开始加热,到达指定反应温度后保持温度不变,并持续一段时间(设定时间),以此分析试样在不同的恒定温度下的分解速率、分解温度等特性。

图 3 为碳酸铵、氨基甲酸铵和碳酸氢铵在 50、70 和 90 ℃ 恒温下加热 30 min 的分解过程。50 ℃ 加

热过程中,碳酸氢铵基本没有分解,碳酸铵分解了 47.96%,氨基甲酸铵分解了 65.18%;70 ℃ 加热过程中,碳酸氢铵经过 30 min 分解了 4%,碳酸铵分解了 97.09%(接近完全分解),氨基甲酸铵完全分解用时大约 27 min;90 ℃ 加热过程中,碳酸氢铵分解了 32.46%,碳酸铵和氨基甲酸铵都能完全分解,所用时间相近,大约 8 min。可见,温度越高,3 种铵盐的分解速率越快。通过分析 3 种恒定加热温度下铵盐的分解,可以得出碳酸氢铵分解的速率最低,分解程度是 3 种铵盐中最小的,而氨基甲酸铵的分解速率最高,分解程度也最大。温度为 90 ℃ 时,氨基甲酸铵和碳酸铵的分解速率相差不大。

通过上述实验分析可知:碳酸氢铵的热稳定性最好,低温下分解较为缓慢,相同质量下完全分解所需时间最长,消耗的能量最高;碳酸铵和氨基甲酸铵的分解能力较高,在发动机冷却水及润滑油的工作温度范围内可以快速、大量地分解,是比较合适的固态 SCR 系统氨源。

2.2 铵盐热分解动力学参数求解

2.2.1 碳酸铵的反应级数及速率常数 图 4 为碳酸铵在 50 ℃ 恒温热分解过程中计算所得反应级数及分解过程质量比变化。从图中可以看出:反应级数 $n \neq 1$ 时,迭代求得的碳酸铵受热分解反应级数 $n = 0.786$,速率常数 $k = 0.0234$;偏差平方和 $P = 1.57593 \times 10^{-7}$ 且在指定反应级数 $n = 1$ 时,求得速率常数 $k = 0.0239$ 。图 5~图 9 分别为碳酸铵在 60~100 ℃ 5 个恒温热分解过程中计算所得的反应

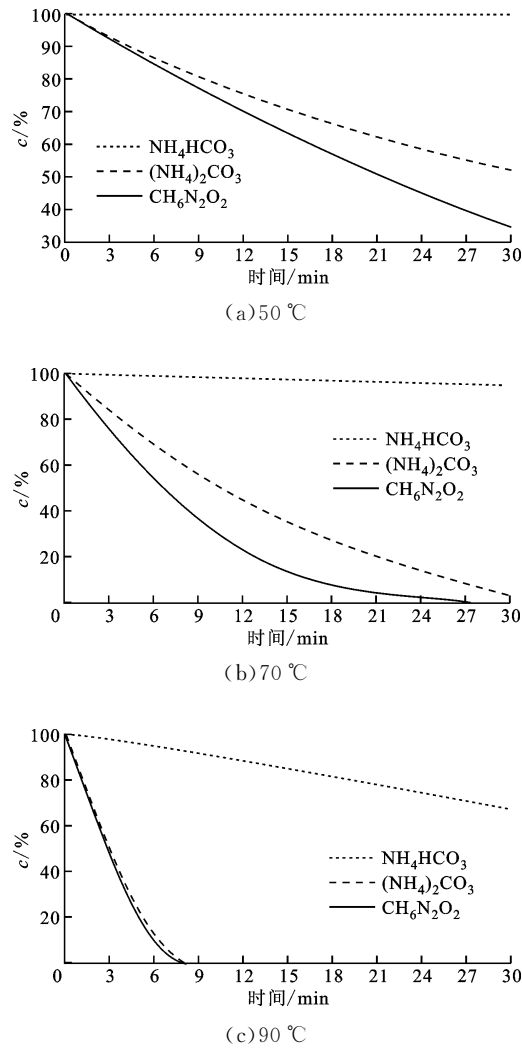


图 3 3 种铵盐在不同温度下的热分解情况

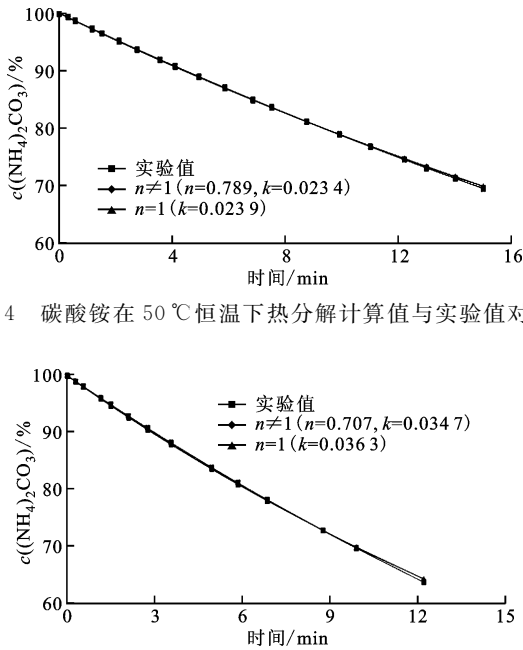


图 4 碳酸铵在 50 ℃ 恒温下热分解计算值与实验值对比

图 5 碳酸铵在 60 ℃ 恒温下热分解计算值与实验值对比

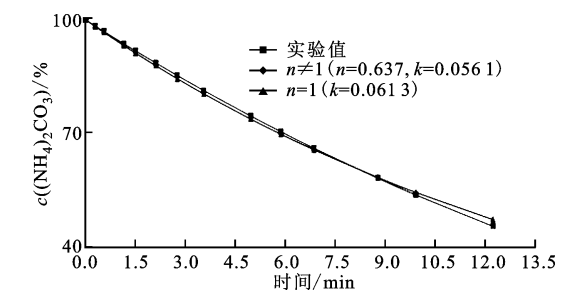


图 6 碳酸铵在 70 °C 恒温下热分解计算值与实验值对比

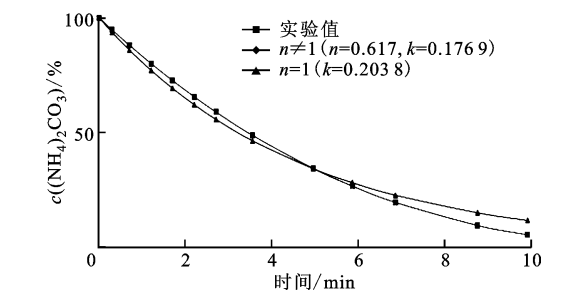


图 7 碳酸铵在 80 °C 恒温下热分解计算值与实验值对比

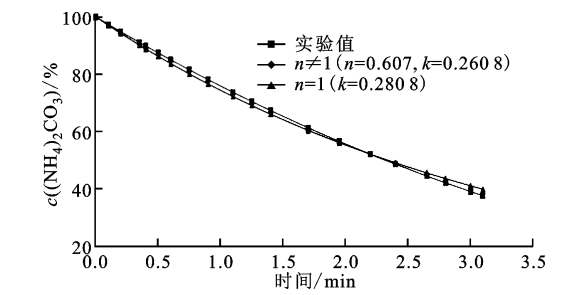


图 8 碳酸铵在 90 °C 恒温下热分解计算值与实验值对比

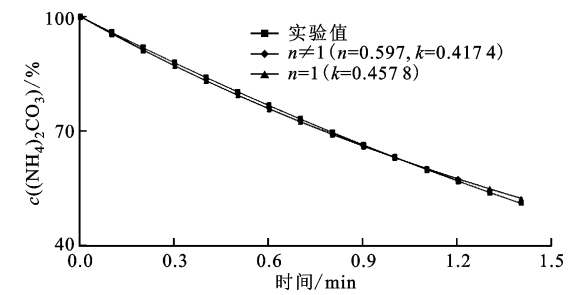


图 9 碳酸铵在 100 °C 恒温下热分解计算值与实验值对比

级数及分解过程质量比变化。由图 7 可知,80 °C 后,碳酸铵的分解速率提升明显。通过计算可得,假设 $n=1$,虽然也能求得较好的碳酸铵分解的质量比, $P \ll 1$,但是反应级数 $n \neq 1$ 时求得的碳酸铵的质量比与实验值吻合度更高,偏差平方和更小。求得的反应级数、速率常数以及偏差的平方和如表 2 所示。

由表 2 可知,随着加热温度的升高,碳酸铵分解反应速率常数逐渐增大,反应级数的平均值为 0.658 5,取整约等于 $2/3$,表明碳酸铵受热分解不是 1 级反应。图 10~图 15 分别为以 $n=2/3$ 再次求取碳酸铵在各个温度下的速率常数,从中可以看出,其拟合的碳酸铵在各个温度下加热分解的质量比与实验值基本一致,拟合结果较理想。

各个温度下的计算结果如表 3 所示,从中可见,

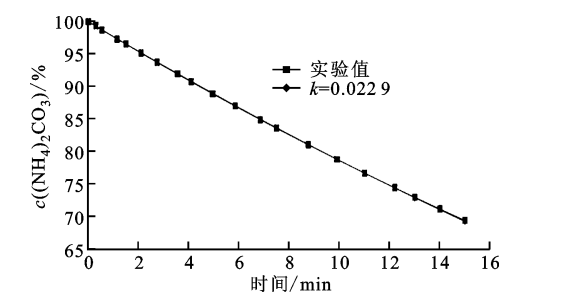


图 10 碳酸铵在 50 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

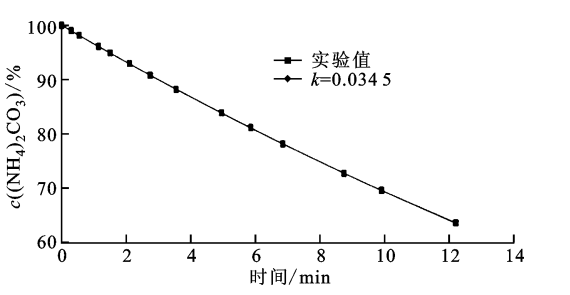


图 11 碳酸铵在 60 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

表 2 碳酸铵的反应级数和速率常数					
$T_h / ^\circ\text{C}$	n	k		P	
		$n \neq 1$	$n = 1$	$n \neq 1$	$n = 1$
50	0.786	0.023 4	0.023 9	1.57×10^{-7}	4.58×10^{-5}
60	0.707	0.034 7	0.036 3	7.03×10^{-8}	8.43×10^{-5}
70	0.637	0.056 1	0.061 3	4.25×10^{-8}	7.74×10^{-4}
80	0.617	0.176 9	0.203 8	8.7×10^{-6}	3.15×10^{-3}
90	0.607	0.260 8	0.280 8	7.38×10^{-7}	2.94×10^{-3}
100	0.597	0.417 4	0.457 8	8.08×10^{-7}	7.17×10^{-4}
平均值	0.658 5				

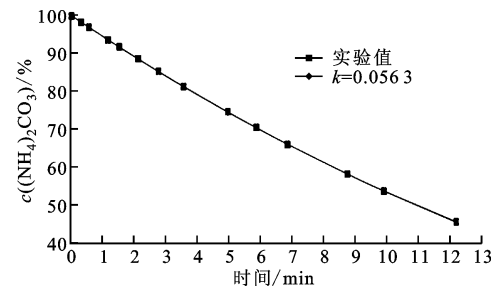


图 12 碳酸铵在 70 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

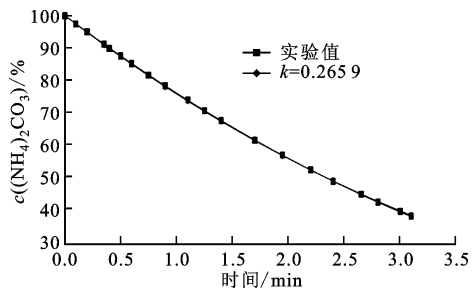


图 14 碳酸铵在 90 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

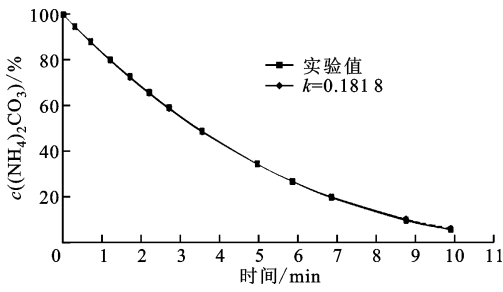


图 13 碳酸铵在 80 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

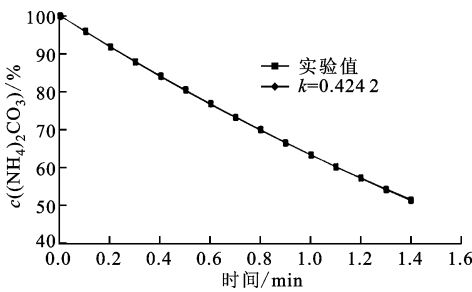


图 15 碳酸铵在 100 °C 恒温下且 $n=2/3$ 时热分解计算值与实验值对比

表 3 $n=2/3$ 时碳酸铵的反应速率常数

$T_b/^\circ\text{C}$	50	60	70	80	90	100
$k^{2/3}$	0.022 9	0.034 5	0.056 3	0.181 8	0.265 9	0.424 2
$k(n\neq 1)$	0.023 4	0.034 7	0.056 1	0.176 9	0.260 8	0.417 4
$\frac{k-k^{2/3}}{k}$	2.14	0.57	-0.35	-2.77	-1.96	-1.63
P	7.84×10^{-6}	8.67×10^{-7}	3.23×10^{-7}	2.83×10^{-4}	7.43×10^{-5}	3.02×10^{-6}

$n\neq 1$ 时计算所得速率常数的相对误差小于 3%,可忽略不计, $P\ll 1$ 。

通过以上计算可知,在本文实验温度范围内,碳酸铵受热分解的反应级数为 $2/3$ 是合理的,可以满足对碳酸铵分解过程质量比的预测。

2.2.2 碳酸铵的表观活化能与表观指前因子 对式(1)两边取对数得

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

(8)

通过测定几个温度下的反应速率常数,以 $\ln k$ 为纵坐标、 $\frac{1}{T}$ 为横坐标作图,可得到一条直线,其斜率为 $-\frac{E}{R}$ 。

碳酸铵分解(反应)温度与 $\ln k$ 的对应关系如表 4 所示。 k 随 T 的变化如图 16 所示。拟合图中散点可近似得一直线,由此求出 E 和 A ,结果如表 5

所示。

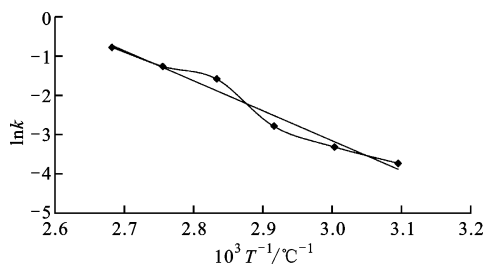
表 4 碳酸铵分解温度与 $\ln k$ 的对应关系

$T_b/^\circ\text{C}$	$T^{-1}/^\circ\text{C}^{-1}$	$10^3 T^{-1}/^\circ\text{C}^{-1}$	$\ln k$
50	1/323	3.096	-3.776
60	1/333	3.033	-3.367
70	1/343	2.915	-3.877
80	1/353	2.833	-1.704
90	1/363	2.755	-1.325
100	1/373	2.681	-0.856

表 5 碳酸铵热分解活化能和指前因子

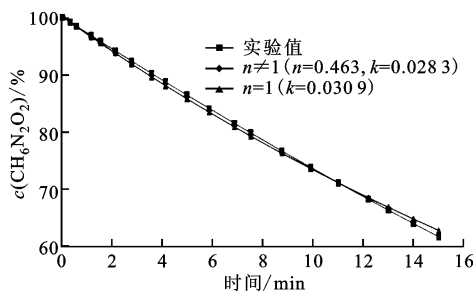
$E\cdot R^{-1}/^\circ\text{C}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
-7 531.2	19.376	62 614	4.33×10^6

碳酸铵在受热分解过程中的剩余质量比随加热温度、时间的变化如下

图 16 k 随 T 的变化

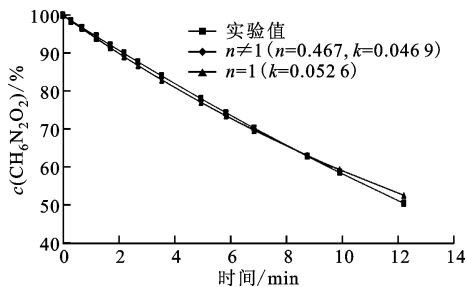
$$c = (1 - 4.33 \times 10^6 e^{\left(\frac{-62\,614}{RT}\right)} t)^3 \quad (9)$$

2.2.3 氨基甲酸铵的反应级数及速率常数 与碳酸铵求取反应级数的方法相同,氨基甲酸铵在各个实验温度下的热分解计算所得反应级数及热解过程质量比变化如图 17~图 22 所示。由图 19 可知,70℃后,氨基甲酸铵的分解速率明显加快。各反应温度求得反应级数、速率常数以及偏差的平方和 P 如表 6 所示。

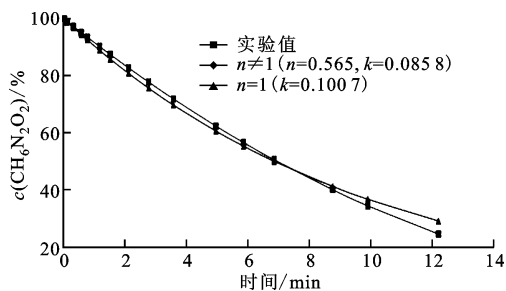
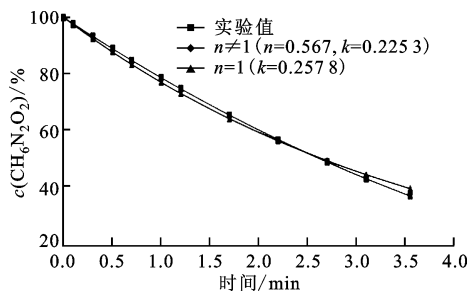
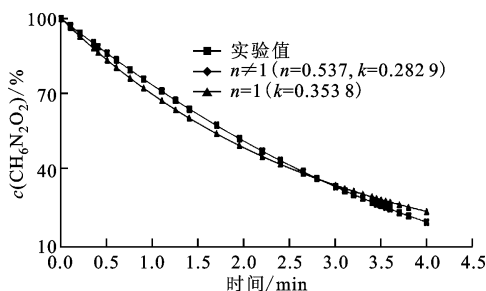
图 17 氨基甲酸铵在 50℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比

结合图 17~图 22 及表 6 可知,反应级数 $n \neq 1$ 拟合出的氨基甲酸铵质量比随时间的变化与实验值更接近, $P \ll 1$, 反应级数平均值为 0.501 8, 近似为 1/2。

以 $n=1/2$ 再次求取氨基甲酸铵在各个温度下的速率常数,结果如表 7 所示。对比 $n \neq 1$ 时计算所得速率常数的相对误差可以忽略不计, $P \ll 1$ 。

图 18 氨基甲酸铵在 60℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比

以 $n=1/2$ 拟合出的氨基甲酸铵在各个温度下的质量比随加热时间的变化如图 23~图 28 所示。

图 19 氨基甲酸铵在 70℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比图 20 氨基甲酸铵在 80℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比图 21 氨基甲酸铵在 90℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比

由图可知,以 $n=1/2$ 拟合出的结果与实验值非常接近,拟合结果较理想。

通过以上计算可知,在实验温度范围内,氨基甲酸铵的反应级数取 $n=1/2$ 是合理的,能够较好地拟合出氨基甲酸铵分解过程质量比的变化。

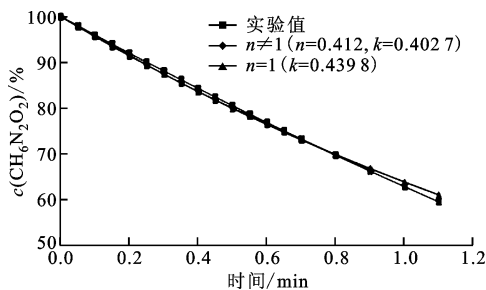
图 22 氨基甲酸铵在 100℃ 恒温下
热分解计算值与实验值对比

表 6 氨基甲酸铵的反应级数和速率常数

$T_h/\text{℃}$	n	k		P	
		$n\neq 1$	$n=1$	$n\neq 1$	$n=1$
50	0.463	0.028 3	0.030 3	1.83×10^{-7}	1.96×10^{-4}
60	0.467	0.046 9	0.052 6	3.85×10^{-8}	1.07×10^{-3}
70	0.565	0.085 8	0.100 7	2.32×10^{-7}	5.15×10^{-3}
80	0.567	0.225 3	0.257 8	5.00×10^{-7}	2.03×10^{-3}
90	0.537	0.282 9	0.353 8	1.88×10^{-6}	9.78×10^{-3}
100	0.412	0.402 7	0.439 8	6.39×10^{-7}	7.65×10^{-4}
平均值	0.501 8				

表 7 $n=1/2$ 时氨基甲酸铵的反应速率常数

$T_h/\text{℃}$	50	60	70	80	90	100
$k^{1/2}$	0.028 6	0.047 3	0.083 7	0.220 5	0.277 4	0.408 6
$k(n\neq 1)$	0.028 3	0.046 9	0.085 8	0.225 3	0.282 9	0.402 7
$\frac{k-k^{1/2}}{k}$	-1.06	-0.85	2.45	2.13	1.94	-1.46
P	4.38×10^{-6}	4.65×10^{-6}	1.42×10^{-4}	5.50×10^{-5}	1.37×10^{-4}	1.95×10^{-5}

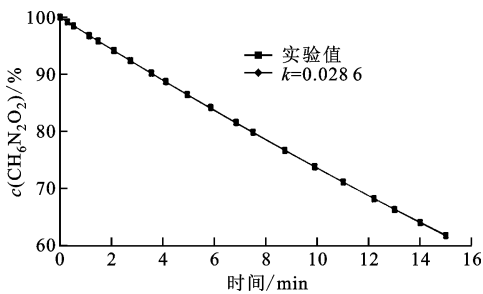


图 23 氨基甲酸铵在 50℃ 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

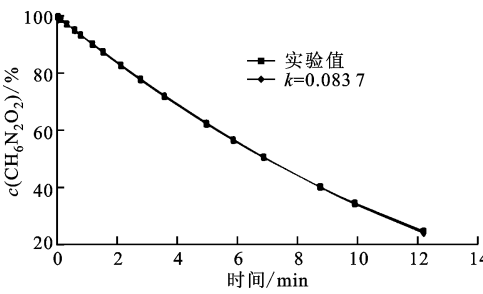


图 25 氨基甲酸铵在 70℃ 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

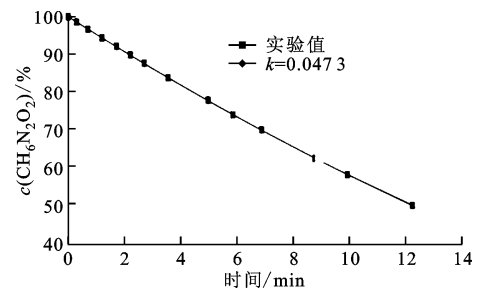


图 24 氨基甲酸铵在 60℃ 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

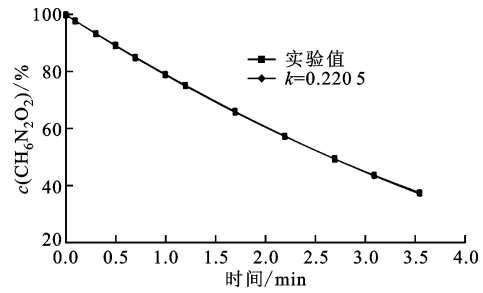


图 26 氨基甲酸铵在 80℃ 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

2.2.4 氨基甲酸铵的表观活化能与表观指前因子对氨基甲酸铵分解过程应用式(8)可得分解温度与 $\ln k$ 的对应关系,如表 8 所示。

k 随 T 的变化如图 29 所示。拟合图中散点近似得一直线,由此求取的活化能 E 和指前因子 A 如表 9 所示。

氨基甲酸铵剩余质量比随加热温度、时间的变化关系如下

$$c = (1 - 6.07 \times 10^5 e^{\frac{-56\,382}{RT}} t)^2 \tag{10}$$

通过热分析动力学求得,在实验温度范围内碳酸铵分解反应级数为 $2/3$,活化能为 $62\,614\text{ J/mol}$,指前因子为 $4.33 \times 10^6\text{ s}^{-1}$;氨基甲酸铵分解级数为

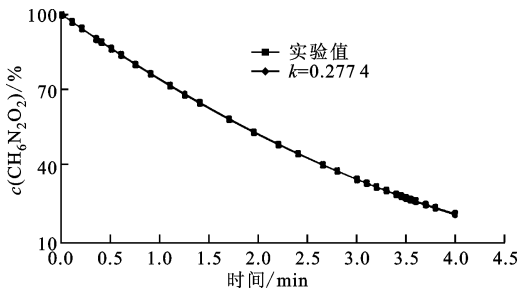


图 27 氨基甲酸铵在 90 °C 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

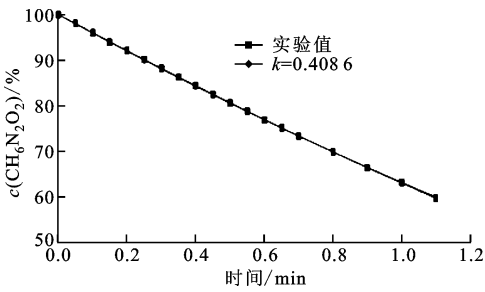


图 28 氨基甲酸铵在 100 °C 恒温下且 $n=1/2$ 时热分解计算值与实验值对比

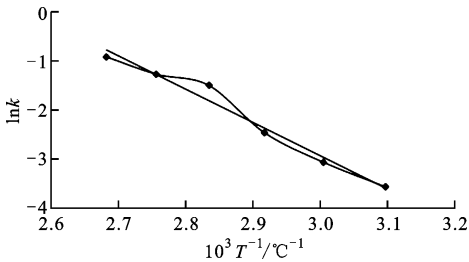


图 29 k 随 T 的变化

表 8 氨基甲酸铵分解温度与 $\ln k$ 的对应关系

$T_h / ^\circ\text{C}$	$T^{-1} / ^\circ\text{C}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / ^\circ\text{C}^{-1}$	$\ln k$
50	1/323	3.096	-3.765
60	1/333	3.033	-3.367
70	1/343	2.915	-2.877
80	1/353	2.833	-1.713
90	1/353	2.755	-1.337

表 9 氨基甲酸铵热分解活化能和指前因子

$E \cdot R^{-1} / ^\circ\text{C}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
-6 781.9	17.411	56 382	6.07×10^5

$1/2$, 活化能为 56 382 J/mol, 指前因子为 $6.07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。碳酸氢铵的动力学参数已经有较多文献报导, 认为碳酸氢铵受热分解反应级数为 $2/3$ 。文献[11]直接使用 $2/3$ 级反应, 求得碳酸氢铵的活化能为

91 450 J/mol, 指前因子为 $9.27 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 各温度下速率常数如表 10 所示。与本文中碳酸氢铵的热重分解类似, 在实验温度范围内碳酸氢铵的分解速率常数比碳酸铵和氨基甲酸铵小一个数量级, 在同样的温度下, 完全分解所需的时间更长, 消耗的能量更多, 并且分解得到的氨气最少。

表 10 碳酸氢铵反应速率常数^[11]

$T_h / ^\circ\text{C}$	70	80	90	100	110	120
k	0.007 9	0.016 5	0.040 4	0.082 6	0.18	0.35

3 结 论

(1) 在相同温度下, 氨基甲酸铵和碳酸铵比碳酸氢铵更易分解。碳酸氢铵的起始分解温度大约为 80 °C, 氨基甲酸铵和碳酸铵在室温下可以缓慢分解。在 50 °C 和 70 °C 恒温下, 氨基甲酸铵分解速率最快, 相同时间内分解的质量最多, 碳酸铵次之, 碳酸氢铵在这 2 个温度下基本没有分解。温度升高至 90 °C 时, 氨基甲酸铵和碳酸铵的分解速率基本相同, 短时间内能够完全分解。碳酸氢铵在 80 °C 以上分解速率明显加快, 氨基甲酸铵和碳酸铵在 70 °C 以上分解速率明显加快。

(2) 利用恒温热重实验, 结合等温法和积分法, 计算了氨基甲酸铵和碳酸铵的分解动力学参数, 得出的参数能够很好地拟合分解过程的质量变化。在实验温度范围内, 求得碳酸铵受热分解为 $2/3$ 级反应, 表观活化能为 62 614 J/mol, 表观指前因子为 $4.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; 氨基甲酸铵受热分解为 $1/2$ 级反应, 表观活化能为 56 382 J/mol, 表观指前因子为 $6.07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 龚金科. 汽车排放及控制技术 [M]. 北京: 人民交通出版社, 2012: 6-9

[2] 周庆辉. 现代汽车排放控制技术 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2010: 56-59.

[3] 陶建忠. 利用选择性催化还原反应(SCR)降低车用柴油氮氧化物的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2008: 20-23.

[4] 楼狄明, 张正兴, 谭丕强, 等. 后处理技术降低柴油机 NO_x 排放的研究进展 [J]. 小型内燃机与摩托车, 2010, 39(2): 70-74.

LOU Diming, ZHANG Zhengxing, TAN Piqiang, et al. The post-processing technology to reduce NO_x emissions of diesel engine research progress [J]. Journal of Small Internal Combustion Engine and Motorcy-

- cle, 2010, 39(2): 70-74.
- [5] LITSUKA Y, YAMAUCHI H, SATO S, et al. Ammonia production from solid urea using nonthermal plasma [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2012, 48(3): 872-877.
- [6] 高继东, 秦孔建, 梁荣亮, 等. 实际道路工况和法规工况下中型柴油机排放特性的对比分析 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2012, 42(1): 33-38.
- GAO Jidong, QIN Kongjian, LIANG Rongliang, et al. The actual road conditions and characteristics of the medium under the condition of diesel engine emission from comparative analysis [J]. Journal of Jilin University (Engineering Science), 2012, 42(1): 33-38.
- [7] 楼狄明, 张正兴, 谭丕强, 等. 车用柴油机选择性催化还原技术研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(12): 103-108.
- LOU Diming, ZHANG Zhengxing, TAN Piqiang, et al. Automotive diesel engine selective catalytic reduction technology research progress [J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2009, 32(12): 103-108.
- [8] JOHNSON T V. Review of diesel emissions and control; SAE 201001-0301 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2010.
- [9] LACIN F, KOTRBA A, HAYWORTH G, et al. SOLIDSCR: demonstrating an improved approach to NO_x reduction via a solid reductant; SAE 2011-01-2207 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2011.
- [10] JOHANNESSEN T, SCHIMIDT H, FREY A M, et al. Improved automotive NO_x after treatment system; metal ammine complexes as NH_3 source for SCR using Fe-containing zeolite catalysts [J]. Catalysis Letters, 2009, 128(1/2): 94-100.
- [11] 刘东旭. 碳酸氢铵作为脱硝还原剂的试验研究与数值模拟 [D]. 石家庄: 华北电力大学; 2009: 7-12.
- [12] 钱晓农. 碳酸氢铵热分解动力学研究 [J]. 云南化工, 1994, 21(1): 20-22.
- QIAN Xiaonong. Study on the kinetics of thermal decomposition of ammonium bicarbonate [J]. Journal of Chemical Industry in Yunnan Province, 1994, 21(1): 20-22.
- [13] 邹文樵, 冯仰婕. DSC研究碳铵分解动力学与各因素统计分析 [J]. 华东化工学院学报, 1990, 16(3): 303-308.
- ZOU Wenqiao, FENG Yangjie. Study of decomposition kinetics of NH_4HCO_3 by DSC and statistical analysis for each factor [J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1990, 16(3): 303-308.
- [14] 张克立, 张友祥, 马晓玲. 固体无机化学 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2012: 297-300.
- [15] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008: 101-103.
- [16] 张延安, 豆志河. 宏观动力学研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 95-98.
- [17] 左金琼. 热分析汇中活化能的求解与分析 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006: 18-21.
- [18] 唐万军. 温度积分及固体分解反应的热分析动力学研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2004: 30-33.
- [19] 刘艳华. 多步骤固相分解反应的热分析动力学研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2005: 9-10.
- [本刊相关文献链接]**
- 黄河, 孙平, 叶松, 等. 掺 Mn 的 CeO_2 储氧材料对柴油机颗粒氧化活性的影响. 2017, 51(7): 30-36. [doi:10.7652/jxtxb201707005]
- 何冠璋, 谢辉, 谷志伟. 柴油机复合涡轮增压余热发电系统及电动热管理用电系统综合节油潜力研究. 2017, 51(5): 112-120. [doi:10.7652/jxtxb201705016]
- 谢萌, 马志杰, 王全红, 等. 聚甲氧基二甲醚及其高比例掺混柴油混合燃料发动机燃烧与排放的试验研究. 2017, 51(3): 32-37. [doi:10.7652/jxtxb201703006]
- 汪映, 柯希春, 郭春兰, 等. 小分子含氧燃料对正庚烷燃烧碳烟前驱物的影响. 2017, 51(3): 38-42. [doi:10.7652/jxtxb201703007]
- 施蕴曦, 蔡忆昔, 李弘扬, 等. 氧气流量控制策略对低温等离子体技术再生柴油机微粒捕集器的影响. 2016, 50(9): 74-79. [doi:10.7652/jxtxb201609012]
- 崔宁, 秦四成, 赵丁选. 液压挖掘机并联混合节能动力系统多目标优化控制策略. 2016, 50(6): 116-121. [doi:10.7652/jxtxb201606018]
- 汪映, 黄智勇, 柯希春, 等. 液化石油气对二甲醚-柴油双燃料发动机燃烧和排放特性的影响. 2016, 50(5): 19-23. [doi:10.7652/jxtxb201605003]
- 瞿磊, 王忠, 李瑞娜, 等. 甲醇/生物柴油燃烧颗粒的结构特征研究. 2016, 50(5): 81-86. [doi:10.7652/jxtxb201605012]
- 邹玉红, 卢勇, 裴普成, 等. 双对置二冲程柴油机扫气过程的进气口结构影响规律. 2016, 50(1): 47-52. [doi:10.7652/jxtxb201601008]
- 高忠权, 李春艳, 蔺子雨, 等. 采用离子电流法的甲醇发动机失火诊断. 2015, 49(11): 44-48. [doi:10.7652/jxtxb201511008]
- 魏衍举, 王坤, 李东华, 等. 柴油重质组分对有机可溶物中烷烃成分及其分布的影响. 2014, 48(11): 15-19. [doi:10.7652/jxtxb201411003]

(编辑 苗凌)