

尿素催化水解特性实验研究

陈镇超, 杨卫娟, 周俊虎, 黄镇宇, 岑可法

(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Experimental Investigation on the Properties of Urea Thermohydrolysis With Catalysts

CHEN Zhenchao, YANG Weijuan, ZHOU Junhu, HUANG Zhenyu, CEN Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: The thermohydrolysis and pyrolysis of urea with and without the catalytic function of ten kind of metal oxides for ammonia were studied under quartz tube reactor and the properties of different oxides as a catalytic bed material for urea hydrolysis were compared. The results show that the water vapor has no effect on the urea decomposition and ammonia (NH_3) productive rate keeps about 50%. Most of the ammonia is produced at 133~230 °C. The added metal oxides significantly improve the urea thermohydrolysis in the presence of water vapor. NH_3 is produced at 133~300 °C and the productive rate reaches 100%. The hydrolysis of isocyanic acid (HNCO) over different metal oxides was investigated experimentally at 150~400 °C and it is found that the catalytic effect decreases in the order TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolites, SiO_2 . On the catalytic condition, the apparent activation energy of the HNCO hydrolysis reaction is low, which suggests the reaction is mainly controlled by gas-phase mass transfer. Ammonia production from urea solution over metal oxides was investigated in a fluidized bed reactor, which shows that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is most suitable as a fluidized bed material due to its high catalytic activity, as well as good abrasion resistance and stability.

KEY WORDS: urea; isocyanic acid; hydrolysis; catalyst; fluidized bed

摘要: 在一石英管式炉上进行了尿素掺杂不同金属氧化物热解制取氨气的实验研究, 比较了不同氧化物作为床料催化尿素水解制取氨气的性能。实验结果表明: 纯尿素的分解不受水汽的影响, 产氨率在 50%左右, 氨气主要生成在 133~230 °C 区间; 在水汽存在的情况下, 金属氧化物的添加能大大促进尿素的分解和产氨率, 氨气主要生成在 133~300 °C 区间, 产氨率可达 100%。在 150~400 °C 下对不同金属氧化物对 HNCO 水解的催化活性进行了实验, 催化活性如下: $\text{TiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{沸石分子筛} > \text{SiO}_2$ 。催化条件下 HNCO 水解反应的活化能很低, 水解反应主要受传质作用的影响。流化态金属氧化物催化水解实验结果表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较高的催

化活性和优良的稳定性、耐磨性, 更适合作床料进行流化态催化尿素水解。

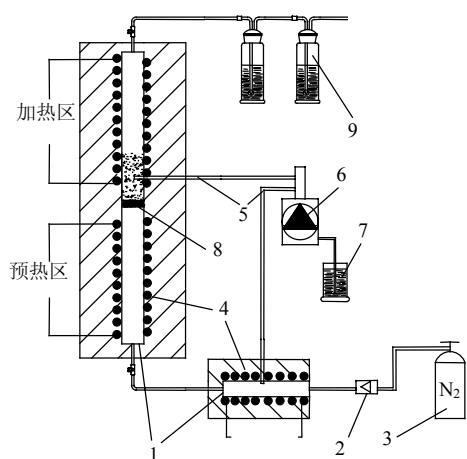
关键词: 尿素; 异氰酸; 水解; 催化; 流化床

0 引言

目前, 脱硝系统常用的还原剂有液氨和尿素。液氨、尿素作为还原剂用于烟气脱硝技术中, 可以取得相似的脱硝效果, 但是在安全因素方面, 液氨危险性较大, 而尿素无毒、无害、无爆炸可能性, 且便于运输储存, 因此近年来尿素作为还原剂得到了更广泛的研究及应用^[1-3]。尿素在热解时最终的产物是等量的氨气(NH_3)和异氰酸(HNCO)。虽然 HNCO 能进一步发生水解反应生成 NH_3 , 但是 HNCO 在气相下非常稳定, 水解反应只有在特定的金属或金属氧化物下才能进行^[4-5]。HNCO 的存在对于脱硝过程是不利的, HNCO 与 NO 能进行还原反应, 部分 NO 被还原成有害的氧化亚氮^[6-9]; 在选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)过程中, HNCO 先在 SCR 催化剂的作用下快速水解成 NH_3 后再进一步与 NO 发生还原反应, 减少了还原反应的时间, 从而有可能降低催化效果^[10-11]。目前国内关于尿素热解、水解的研究报道甚少^[12]。本文采用管式炉固定床反应器和流化床实验台研究纯尿素混以不同金属氧化物的热解/水解, 探索尿素分解时 HNCO 快速转化为氨的方法和规律。

1 实验方法

实验装置如图 1 所示, 包括喷射系统, 反应系统和分析系统 3 部分。喷射系统包括内径为 0.22 mm 的不锈钢注射针和蠕动泵; 反应系统主要包括立式电热炉和卧式电热炉(控温精度 ± 10 °C),



1—石英管反应器；2—质量流量计；3—气瓶；4—电热炉；
5—喷射器；6—蠕动泵；7—尿素溶液或去离子水；8—石英砂芯；
9—吸收溶液。

图1 实验装置简图

Fig. 1 Experimental schematic

2个电热炉的石英反应器通过四氟乙烯管连接,连接管加热到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,立式电热炉可分为上下2部分,其中一部分用于气体预热,另一部分则作为反应段。分析系统采用 Thermo orion 公司的410p-12 铵离子选择电极(ion selective electrode, ISE,精度在 $\pm 0.5\%$ 以内)测量吸收液中铵离子 NH_4^+ 浓度,计算得到 NH_3 的量。

固定床实验时,所有测试样品均重 1 g ,在混合物中纯尿素的含量占 50% ,且添加的金属氧化物均在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2 h 以去除杂质。将装有实验样品的石英坩埚放置在内径为 20 mm 的砂芯上,砂芯固定在立式电炉的石英反应器中。载气流量为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 ,立式电热炉以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升温到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,热解的气体产物则由 200 mL 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液分7个时段吸收,吸收液用 ISE 分析。每个吸收时段对应一个温度段,具体为 $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下段, $133\sim 200$, $200\sim 230$, $230\sim 260$, $260\sim 300$, $300\sim 360$ 和 $360\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。水解实验时,当立式石英反应器中温度达到 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,通过蠕动泵向 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的卧式石英反应器喷入 $0.032\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 的去离子水,水迅速蒸发,由载气 N_2 携带通入立式石英反应器。

流化床实验时仍采用上述台架,通过加大载气流量以保证砂芯上的催化剂样品形成流化态。 N_2 气体总流量为 $2.5\sim 3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,通过调节载气流量控制流态化时催化剂高约 100 mm 。当反应器温度达到设定工况温度($225, 250, 275$ 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$)后,

通过蠕动泵将浓度为 20% 的尿素溶液以 $0.2\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 从流态化的催化剂中间喷入,吸附在催化剂上进行反应。每个工况持续 30 min ,产物由 200 mL 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液吸收后分析。

2 实验结果与分析

2.1 纯尿素及尿素混合物热解、水解结果分析

表1是管式炉中尿素热解/水解的的产氨率,它由铵离子浓度计算得到。尿素分解的最终产物是等量的 NH_3 和 HNCO ,而 HNCO 在有水汽存在的情况下能进行水解反应生成 NH_3 ,反应如下:

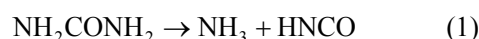


表1 尿素在不同金属氧化物下分解的产氨率

Tab. 1 NH_3 recovery for urea pyrolysis over different metal oxides

反应物	产氨率/%	
	N_2	$\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$
尿素	54.42	52.06
尿素/ TiO_2	56.19	108.21
尿素/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	53.15	110.05
尿素/ H-ZSM5	54.21	109.41

注: TiO_2 (锐钛型); $\text{H-ZSM5}(w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=16.1)$ 。

即 1 mol 的尿素最大能生成 2 mol 的氨气,定义此时最大的产氨率(NH_3 recovery)为 100% 。反应(1)为吸热反应,标况下吉布斯能为 $185.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而反应(2)为放热反应,标况下吉布斯能为 $-95.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [13]。从表1的结果可知,对于纯尿素的热解,其产氨率相差不大,在 50% 左右,虽然反应(2)为放热反应,但 HNCO 在气相下非常稳定,不易水解。对于添加了催化剂的尿素,虽然某些金属氧化物的添加有利于尿素的分解[14],但当载气为纯 N_2 时因缺少水分子 HNCO 无法水解,产氨率也在 50% 左右。当载气中含有水汽时, HNCO 水解完全,产氨率可达到 100% (因测量误差表1中数据略大于 100%),尿素中的氨基全部转化成 NH_3 。

图2给出了不同时段吸收液的铵根离子浓度,它能够表示不同时段的产氨率。对于纯尿素的热解,生成的氨气主要来自 $133\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,约占 75% ,水汽的添加对产氨量影响不大。尿素在热解过程中,先释放出 NH_3 和 HNCO ,即使存在水汽情况下,但 HNCO 的水解反应不易进行, HNCO 则与未分解的尿素之间进行一系列复杂的反应,生成

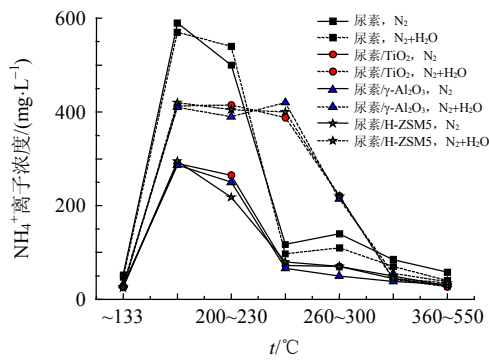


图 2 不同温度段吸收液的铵根离子浓度
Fig. 2 NH_4^+ in absorption solution samples at different temperature zone

三聚氰酸等大分子聚合物^[15-16]，而三聚氰酸分解的产物主要是 HNCO，随着温度的升高，尿素热解的残留物中尿素含量很小，因此温度高于 260 °C 后，氨气的生成量较小。而对于添加了催化剂的尿素水解，生成的氨气主要来自 133~300 °C，其中 133~230 °C 产氨率为 55%，230~260 °C 为 25%，260~300 °C 为 12%。金属氧化物促进了 HNCO 的水解反应进行，避免了三聚氰酸等聚合物的大量生成。在 133~200 °C 阶段，生成的 NH_3 量比不含水汽的热解工况约增加 42%，小于一半的 HNCO 进行了水解反应，可能仍有部分 HNCO 缩聚成大分子聚合物；在 230~260 °C 阶段，生成的 NH_3 量为热解工况的 5 倍左右，尿素和聚合物分解出的 HNCO 都水解为 NH_3 。

2.2 HNCO 的水解特性

图 3 是各种不同的金属氧化物对 HNCO 的催化水解特性，实验方法同文献[17]，将尿素溶液喷入 550 °C 的石英反应器中，停留时间为 0.5 s，确保尿素溶液完全热解为 NH_3 和 HNCO，然后热解产物通

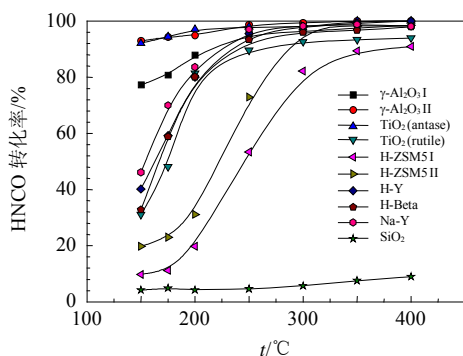


图 3 不同的金属氧化物对 HNCO 水解的特性
Fig. 3 Activity of different metal oxides for the hydrolysis of isocyanic acid

过不同的金属氧化物，反应温度在 150~400 °C，最终的气体产物进入芬兰 Temet 公司的 Dx4000 傅里叶红外烟气分析仪进行分析(测量精度为 $\pm 2\%$)。由于 HNCO 的水解反应相当迅速，催化水解过程中空速比 $\rho_{\text{GHSV}} = 6 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ，同时定义 HNCO 的转化率为

$$\eta = \frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： ε_{in} 为催化剂入口的 HNCO 浓度； ε_{out} 为催化剂出口的 HNCO 浓度。

从图 3 中可知，锐钛型的纳米 TiO_2 的催化效果最好，其次是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，再到各种不同骨架结构的沸石分子筛，这与 Piazzesi 的研究结论一致^[5]，不同的是 SiO_2 催化效果稍有差异，在各个温度下， SiO_2 对 HNCO 的水解几乎不起催化效果，即使空速比降到 $\rho_{\text{GHSV}} = 6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ，HNCO 的转化率依然低于 10%。在 200 °C 以下，除了 TiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外，HNCO 在其余的金属氧化物上的转化率均低于 80%，HNCO 的水解反应受温度影响，随着温度的升高，HNCO 的转化率也逐渐提高，当温度达到 250 °C 后，除 SiO_2 和 H-ZSM5 外，HNCO 的转化率均达到 90% 以上。

在 HNCO 的催化水解反应中，由于水汽是过量的，水解反应可不考虑水汽的影响，准一级反应的速率常数可用下式^[18]计算：

$$k = \frac{V}{W} \ln(1 - \eta) [\text{cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{s})] \quad (4)$$

式中： k 为速率常数； V 为实际温度和压力下的气体流速； W 为催化剂的质量。图 4 是 HNCO 在 4 种不同的催化剂上的反应速率常数与温度的关系。由图可知，在低温下，HNCO 在不同催化剂下反应速率常数相差较大，而随着温度的升高，差距逐渐减少。

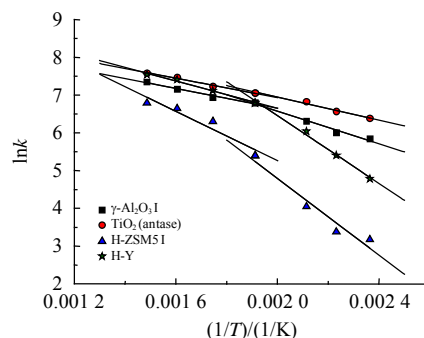


图 4 HNCO 在不同催化剂上的反应速率常数
Fig. 4 Reaction rate constants for hydrolysis of HNCO for catalysts

根据 Arrhenius 公式计算得出 HNCO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、H-ZSM5 和 H-Y 上水解反应的表观活化能在低温区域(150~250 °C)分别为 18、13.9、42.8 和 36.9 kJ/mol, 而在高温区域(250~400 °C)为 11、10.5、26.7 和 14.8 kJ/mol, 反应的活化能很低, 因此 HNCO 的水解反应主要受传质作用的影响。

表 2 是各种催化剂的物性分析, HNCO 的水解反应也受催化剂的表面特征影响。金红石型的 TiO_2 的催化效果低于锐钛型, 由于金红石型的 TiO_2 的比表面积过小, 不利于吸附 HNCO, 因此降低了其催化效果。此外, 催化剂表面的酸性位, 如 Lewis 酸利于 HNCO 的水解, 而 Brønsted 酸则是不利于水解反应的^[19]。锐钛型的纳米 TiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面酸位均为 Lewis 酸^[20-21], 因此其对 HNCO 的水解表现出很高的活性。虽然分子筛有更大的比表面积, 但是分子筛中含有较多的 Si 原子, 从图 3 中可知 SiO_2 对 HNCO 的水解没有催化效果, 因此相对锐钛型的 TiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而言, 其在低温下的活性相对较差。而沸石分子筛中骨架 Al 原子含量越高, 分子筛的酸性中心就越多, 催化剂的活性中心也就越多, 如 H-ZSM5 II 分子筛的硅铝比低于 H-ZSM5 I, 因此 H-ZSM5 II 对 HNCO 的催化水解效果好于 H-ZSM5 I。对于 HNCO 的水解催化活性, $\text{Na-Y} > \text{H-Y} > \text{H-Beta} > \text{H-ZSM5 II} > \text{H-ZSM5 I}$ 。

表 2 各种金属添加物的物性分析

Tab. 2 Properties of various metal additives Analysis

材料	BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	特性
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ I	141.2	0.42	纳米
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ II	194.2	0.28	普通
TiO_2 I	88.2	0.28	锐钛型
TiO_2 II	48.9	0.11	金红石型
H-ZSM5 I	235	0.12	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=22.34$
H-ZSM5 II	277	0.19	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=16.14$
H-Y	330.1	0.21	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=5.27$
H-Beta	374	0.29	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=15.53$
Na-Y	334.8	0.26	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)=6.3$

2.3 流化床尿素催化水解结果分析

为了考察金属催化剂的耐磨程度, 进行了流化态下的尿素催化水解实验, 实验方法如前所述。

图 5 是流化态下不同催化剂对尿素热解水解制氨的结果。

锐钛型的纳米 TiO_2 的催化活性最高, 纳米

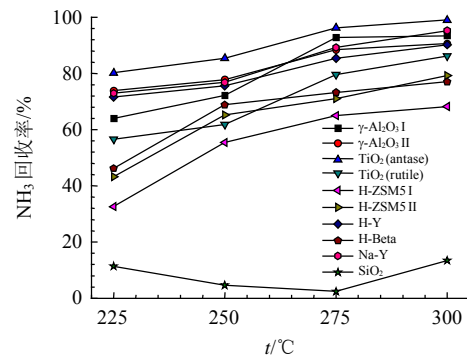


图 5 不同的床料对尿素溶液的热解水解的效果

Fig. 5 Effect of different materials for the thermalhydrolysis of urea solution

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 次之, 沸石分子筛中, Na-Y 和 H-Y 的效果最好, 而 SiO_2 几乎没有催化效果, 与图 3 结果相符。在 225 °C 时, 除 SiO_2 外, 尿素溶液在其余催化剂的作用下产氨率均高于 65%, 而在锐钛型纳米 TiO_2 做床料时, 产氨率更是高达 90.1%, 高于尿素混合物在管式炉中的水解产氨率(55%)。产氨率随着温度的升高而增加, 当温度为 275 °C, 在 TiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Na-Y 和 H-Y 的催化作用下, 产氨率高于 90%, 实际应用中建议温度不低于 275 °C。

定义磨损率为反应后粒径在 0.25~0.5 mm 之间损失的质量占最初质量的百分比。表 3 是不同催化剂作床料时的磨损结果。从床料磨损的角度来看, SiO_2 最耐磨, 其次到纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 沸石分子筛虽然较大的比表面积, 但是其不耐磨损, 磨损率在 9% 以上, 大颗粒在流态化过程中不断碰撞破碎成小颗粒从而被气体挟带走, 因此质量损失也最大。 TiO_2 的催化活性最高, 相对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其磨损率也较高, 因此纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更适合于用作催化床料。

表 3 不同的床料的磨损结果

Tab. 3 Wear result of different materials

材料	催化剂质量/g			磨损率 (0.25~0.5)/%
	开始	结束	0.25~0.5(结束)	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ I	10	9.87	9.72	2.8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ II	10	9.79	9.66	3.4
TiO_2 I	10	9.45	9.12	8.8
TiO_2 II	10	9.42	9.22	7.8
H-ZSM5 I	10	9.35	8.98	10.2
H-ZSM5 II	10	9.31	9.11	8.9
H-Y	10	9.28	8.81	11.9
H-Beta	10	9.36	9.05	9.5
Na-Y	10	9.24	9.02	9.8
SiO_2	10	9.95	9.92	0.8

3 结论

1) 在纯尿素的热解、水解过程中, NH_3 的生成主要在 230°C 之前, 金属氧化物的添加能促进尿素的水解, 生成更多的氨气。金属氧化物能有效阻止 HNCO 与尿素之间的进一步反应, 避免了大分子固体副产物如三聚氰酸等生成, 同时对 HNCO 的水解反应起到催化作用。

2) 在 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 温度区间, 空速比为 $6\times 10^5\text{h}^{-1}$ 情况下, 当温度高于 250°C 时, 在催化剂的作用下, HNCO 的转化率高达 90%。HNCO 的催化水解反应的活化能较低, 反应速率随着温度升高迅速上升。在催化剂作用下, HNCO 的水解反应在低温时 ($<250^\circ\text{C}$) 主要受传热作用影响, 而在高温区域 ($>250^\circ\text{C}$) 主要受传质作用的影响。

3) 在所研究的 10 种金属氧化物中, 锐钛型的纳米 TiO_2 的催化效果最好。综合材料的耐冲刷、磨损性能, 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更适合作催化床料。尿素溶液催化水解的温度宜高于 275°C 才能确保 90% 以上的尿素转换成 NH_3 。

参考文献

- [1] 梁秀进, 仲兆平, 金保升, 等. 添加 Na_2CO_3 对尿素作还原剂的选择性非催化还原工艺影响的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(32): 51-57.
Liang Xiujin, Zhong Zhaoping, Jin Baosheng, et al. Experiment research on the influence of the addition of Na_2CO_3 to selective non-catalytic reduction process with urea as reducing agent[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(32): 51-57(in Chinese).
- [2] 吕洪坤, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原法在电站锅炉上的应用[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 14-19.
Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou ZhiJun, et al. Application of selective non-catalytic reduction on a power plant boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 14-19(in Chinese).
- [3] 陈镇超, 杨卫娟, 周俊虎, 等. 尿素溶液雾化颗粒在锅炉炉内的运动轨迹[J]. 热力发电, 2010, 39(2): 18-23.
Chen Zhenchao, Yang Weijuan, Zhou Junhu, et al. The moving locus of urea solution atomizing particles in furnace of boiler[J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(2): 18-23(in Chinese).
- [4] Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR : a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines[J]. Catalysis Today, 2000, 59(3-4): 335-345.
- [5] Piazzesi G. The catalytic hydrolysis of isocyanic acid (HNCO) in the Urea-SCR process[D]. Italy: ETH Zurich, 2006.
- [6] 周俊虎, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原过程中 N_2O 生成与排放[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(13): 91-95.
Zhou Junhu, Yang Weijuan, Zhou Zhijun, et al. Nitrous oxide formation and emission in selective non-catalytic reduction process[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(13): 91-95(in Chinese).
- [7] Koebel M, Elsener M, Marti T. NO_x Reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction [J]. Combustion Science and Technology, 1996, 121(1): 85-102.
- [8] Muzio L J, Quartucy G C. Implementing NO_x control: research to application[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1997, 23(3): 233-266.
- [9] Tayyed Javed M, Irfan N, Gibbs B M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 83(3): 251-289.
- [10] Fang H L, DaCosta H F M. Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(1): 17-34.
- [11] Mahalik K, Sahu J N, Patwardhan A V, et al. Kinetic studies on hydrolysis of urea in a semi-batch reactor at atmospheric pressure for safe use of ammonia in a power plant for flue gas conditioning[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1): 629-637.
- [12] 吕洪坤, 杨卫娟, 周俊虎, 等. 尿素溶液高温热分解特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(17): 35-40.
Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou Junhu, et al. Investigation on thermal decomposition characteristics of urea solution under high temperature[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(17): 35-40(in Chinese).
- [13] Krocher O, Elsener M. Materials for thermohydrolysis of urea in a fluidized bed[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(1): 167-176.
- [14] Eichelbaum M, Farrauto R J, Castaldi M J. The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1-2): 98-107.
- [15] Schaber P M, Colson J, Higgins S, et al. Thermal decomposition(pyrolysis) of urea in an open reaction vessel[J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(1-2): 131-142.

- [16] Stradella L, Argentero M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA[J]. *Thermochimica Acta*, 1993(219): 316-323.
- [17] Chen Zhenchao, Yang Weijuan, Zhou Junhu, et al. HNCO hydrolysis performance in urea-water solution thermohydrolysis process with and without catalysts [J]. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 2010, 11(11): 849-856.
- [18] Kleemann M, Elsener M, Koebel M, et al. Hydrolysis of isocyanic acid on SCR catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(11): 4120-4126.
- [19] Piazzesi G, Devadas M, Krocher O, et al. Isocyanic acid hydrolysis over Fe-ZSM₅ in urea-SCR[J]. *Catalysis communication*, 2006, 7(8): 600-603.
- [20] Akbas A, Mitzel H, Honice D. Investigation of acid sites on V₂O₅/TiO₂(A) catalysts by FTIR with adsorption of pyridine[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 1996(20): 38-42.
- [21] Medema J, Van-Bokhoven J J G M, Kuiper A E T. Adsorption of base on γ -Al₂O₃[J]. *Journal of catalysis*, 1972, 25(2): 238-244.



陈镇超

收稿日期: 2011-07-11。

作者简介:

陈镇超(1983), 男, 博士研究生, 从事电厂低 NO_x 技术的研究, tomyson@zju.edu.cn;

杨卫娟(1976), 女, 副教授, 研究方向为能源清洁利用、锅炉 NO_x 控制, yangwj@zju.edu.cn;

周俊虎(1962), 男, 教授, 博士生导师, 从事理论燃烧、新能源开发、能源清洁利用等领域的研究。

(责任编辑 车德竞)