

УДК 541.128:662

Эффективное сжигание метана в псевдооживленном слое катализатора

А. Д. СИМОНОВ, Н. А. ЯЗЫКОВ, Ю. В. ДУБИНИН

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: simonov@catalysis.ru*

(Поступила 03.07.12)

Аннотация

Исследован процесс сжигания метана в псевдооживленном слое сферического оксидного катализатора, содержащего смешанный хромит меди и магния на упрочненном оксиде алюминия (ИК-12-73), в зависимости от температуры и концентрации метана в смеси с воздухом. Показано, что степень окисления метана до CO_2 при его содержании 2 об. % возрастает от 72 % при 500 °С до 99 % при 700 °С. Увеличение концентрации метана до 8 об. % не приводит к снижению степени окисления метана в области температур 600–750 °С. Показано, что концентрация оксидов азота при сжигании метана при температурах 500–750 °С не превышает 3–5 м. д. Присутствие в реакционной смеси CO и H_2 не приводит к увеличению степени окисления метана при объемном соотношении $\text{CH}_4/(\text{CO} + \text{H}_2) = 4 : 19$.

Ключевые слова: сжигание, псевдооживленный слой, катализ

ВВЕДЕНИЕ

Существующий дефицит топливных ресурсов делает заманчивым предложение использовать в теплоэнергетике метан, который в огромных количествах выбрасывается с вентиляционными газами угольных шахт. Применение традиционного факельного сжигания затруднительно ввиду низких и переменных концентраций метана в вентиляционных газах [1]. Катализаторы позволяют инициировать процесс сжигания бедных смесей метана и воздуха при относительно низких входных температурах, а при добавлении их к метановоздушной смеси CO и H_2 снижается температура зажигания и стабилизируется процесс каталитического горения метана [2].

Одним из способов стабилизации процесса горения метана может стать сжигание его в псевдооживленном слое дисперсного катализатора [3]. Высокая теплоемкость и изотермичность псевдооживленного слоя позволяют в любой его точке поддерживать постоянную

температуру, необходимую для устойчивого горения метана. Однако при этом предъявляются повышенные требования к термической и механической прочности катализаторов.

В Институте катализа СО РАН разработан сферический оксидный катализатор, содержащий смешанный хромит меди и магния на упрочненном оксиде алюминия (ИК-12-73) [4]. Катализатор проявляет высокую термическую и механическую стойкость в процессах сжигания различного вида жидких и твердых топлив в псевдооживленном слое. Стабилизация температуры обеспечивается отводом избыточной теплоты за счет погруженных в слой теплообменников. Опыт непрерывной промышленной эксплуатации катализатора ИК-12-73 при сжигании дизельного топлива в каталитических теплофикационных установках показал, что срок его службы превышает 8 мес. при сохранении высокой каталитической активности [5].

В настоящей работе исследованы эффективность сжигания метана в псевдооживлен-

ном слое катализатора ИК-12-73 и влияние присутствия СО и Н₂ в исходной метановоздушном смеси на процесс горения метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по сжиганию метана и смеси СН₄, СО и Н₂ проводили на лабораторной установке, состоящей из реактора с псевдооживленным слоем катализатора, воздухоподогревателя, системы подачи горючих газов, системы подачи воздуха, системы очистки дымовых газов, системы отвода теплоты, выделяющейся в процессе окисления топлив.

Реактор представляет собой цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и высотой 1000 мм. В нижней части реактор снабжен газораспределительной решеткой, в верхней части – теплообменником для отвода избыточной теплоты из псевдооживленного слоя и охлаждения дымовых газов. Для исключения поршневого режима кипения частиц в слое внутри реактора расположены насадки в виде решеток с ячейкой 14 × 14 мм. Расстояние между решетками 14 мм. Система очистки дымовых газов от пыли состоит из циклона с бункером. Ввод горючих газов в реактор осуществляется на высоте 50 мм от газораспределительной решетки. В качестве горючих газов использовали природный газ с содержанием СН₄ 94.34 %, а также смесь СО и Н₂ в азоте с концентрацией 3.44 и 6.75 % соответственно.

Для отбора проб газа из реактора на анализ предусмотрены штуцеры на высоте 200, 400 и 600 мм. Отбор проб дымовых газов на анализ проводился на выходе газов из циклона. Воздухонагреватель использовался для предварительного нагрева воздуха и, соответственно, слоя катализатора в режиме псевдооживления. Максимальная мощность воздухонагревателя составляла 1 кВт, мощность воздухонагревателя регулируется с помощью прибора Р133. Снаружи реактор снабжен электронагревателем для дополнительного регулирования температуры в псевдооживленном слое. Высота электронагревателя 600 мм, максимальная мощность 1.5 кВт. Подача горючих газов проводилась из баллонов. Каждая линия снабжена редуктором, блоком регулирования расхода газа и ротаметром. Подача го-

рючих газов и их смесей в реактор проводилась через один и тот же ввод. Также в установке предусмотрена продувка газовых линий азотом. Температура в реакторе контролировалась с помощью термомпары ХА и прибора КСП-4. Загрузка катализатора ИК-12-73 (алюмомеднохромовый) с размером частиц 1.5–2.0 мм составляла 600 см³ (насыпная плотность 1 г/см³).

Отбор газовых проб на анализ проводился с использованием воздушного эжектора и системы двух шестиходовых кранов с пробоотборными петлями для подачи газовых проб на хроматографы. Для анализа газов использовали хроматографы ЛХМ-80 с детекторами по теплопроводности, снабженные колонкой с NaX для разделения Н₂, О₂, N₂, СО, СН₄ и колонкой с парапаком Q для определения СО₂; длина колонок 3 м, газ-носитель – гелий. Смесь газов, поступающая на анализ в хроматограф с парапаком Q, предварительно пропускалась через колонку с силикагелем для удаления паров воды. Смесь газов, поступающая на анализ в хроматограф с NaX, дополнительно пропускалась через колонку с аскаритом для удаления СО₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость общей степени окисления метана от температуры псевдооживленного слоя катализатора ИК-12-73. Концентрация метана в исходной смеси составляет около 2 об. % и не превышает предела его воспламенения, равного 4.4 об. %. При температуре 500 °С степень окисления метана равна 92.2 %. При дальнейшем повышении температуры степень окисления метана возрастает и достигает 99.7 % при температуре 700 °С. В дымовых газах наряду с продуктами глубокого окисления СО₂ и Н₂О присутствуют СН₄ и СО. Водород в продуктах окисления не обнаружен. Концентрация оксидов азота в дымовых газах в интервале температур 500–750 °С не превышает 5 м. д. Степень окисления метана до продуктов глубокого окисления в зависимости от температуры существенно ниже общей степени окисления метана (см. рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости окисления метана в псевдоожив-

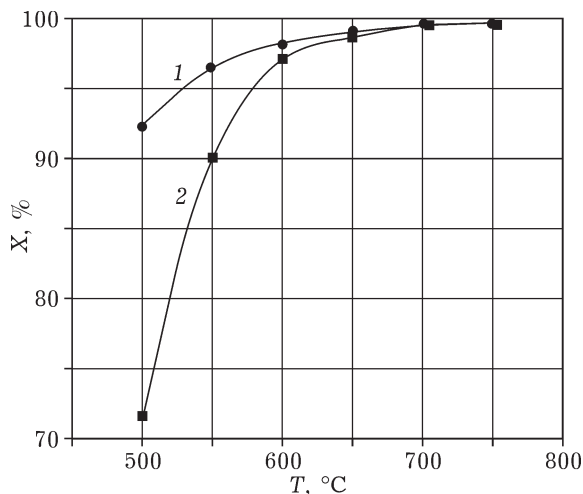


Рис. 1. Степень превращения метана X в зависимости от температуры по CH_4 (1), CO_2 (2).

женном слое алюмомеднохромового катализатора от температуры. Скорость рассчитывалась для реактора идеального смешения по уравнению первого порядка в отношении окисления метана. Энергия активации процесса окисления метана при 500–750 °С составляет 23,5 ккал/моль и близка энергии активации в стационарном слое катализатора CuCr_2O_4 при температуре 300 °С в кинетической области протекания процесса (23 ккал/моль) [6].

Энергия активации окисления метана в псевдооживленном слое до продуктов глубокого окисления при 500–700 °С равна 33,5 ккал/моль

(см. рис. 2). Однако в интервале температур 600–750 °С она снижается до 23,5 ккал/моль.

В псевдооживленном слое катализатора скорость окисления метана до продуктов глубокого окисления существенно ниже скорости окисления метана, рассчитанной по убыли метана (см. рис. 2). Кроме того, скорость окисления метана до CO_2 с ростом температуры выше 600 °С уменьшается в соответствии со снижением энергии активации процесса (см. рис. 2). Снижение энергии активации окисления метана до CO_2 в кипящем слое, по-видимому, обусловлено протеканием процесса по радикальному механизму с участием CO и H_2 . В этом случае добавление водорода и CO в исходную реакционную смесь должно влиять как на состав продуктов окисления CH_4 , так и на скорость глубокого окисления. В частности, в работе [2] показано, что присутствие легко окисляемых CO и H_2 способствует увеличению степени превращения CH_4 на монолитном катализаторе LaMnO_3 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах ниже 800 °С. Реакционная способность соединений уменьшается в ряду: $\text{CO} > \text{H}_2 > \text{CH}_4$.

При окислении смеси CO и H_2 в псевдооживленном слое катализатора при температурах 600–700 °С степень их окисления превышает 99,9 %. При снижении температуры процесса до 500 °С в продуктах окисления присутству-

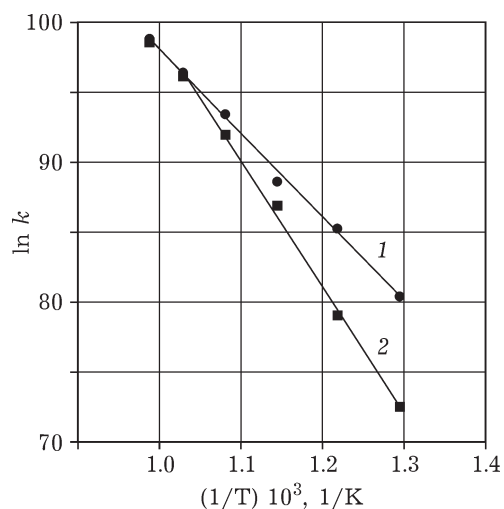


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости окисления метана ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$): 1 – по CH_4 , $E = 23,5$ ккал/моль, $k_0 = 108,0 \cdot 10^6$; 2 – по CO_2 , $E = 35,5$ ккал/моль, $k_0 = 54,8 \cdot 10^9$.

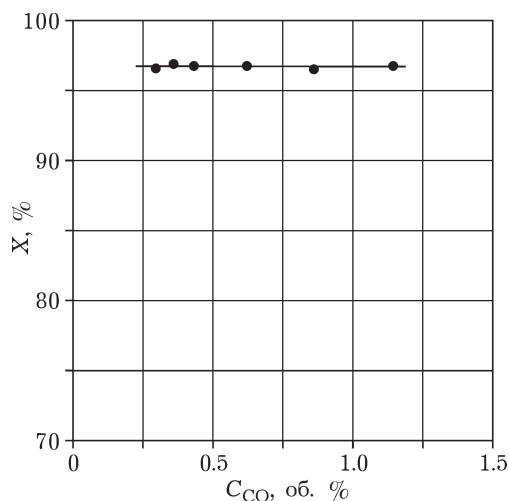


Рис. 3. Изменение степени превращения монооксида углерода X в зависимости от его исходной концентрации C_{CO} .

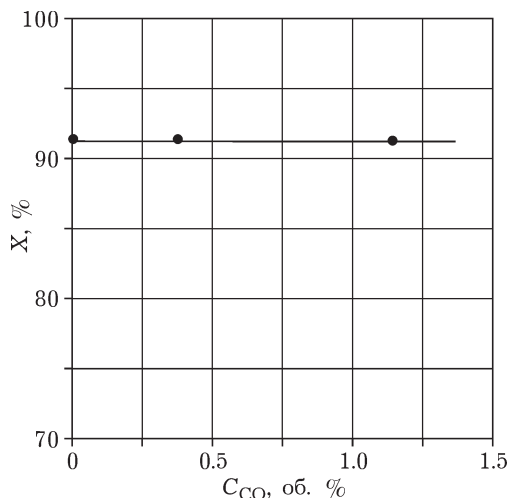


Рис. 4. Изменение степени превращения метана X при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от концентрации CO в исходной смеси CH_4 , CO и H_2 .

ет CO . Изменение степени окисления CO в зависимости от его концентрации при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведено на рис. 3. С ростом концентрации CO степень его окисления практически не изменяется. Водород же в интервале температур $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ окисляется практически полностью.

На рис. 4 приведена зависимость степени окисления метана от концентрации CO и H_2 в реакционной смеси. Видно, что присутствие CO и H_2 в любых концентрациях не приводит к увеличению степени окисления метана. Максимальные концентрации CO и H_2 в нижней части реактора при смешении с воздухом составляли 1.14 и 2.23 об. % соответственно.

В работах [7, 8] сделано предположение, что при температурах до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс окисления метана на однородной поверхности оксида меди (I) протекает по слитному механизму через образование на поверхности катализатора карбоксилатных соединений (вероятно, в виде формиатов) и последующее их разрушение на поверхности катализатора в присутствии кислорода газовой фазы. С повышением температуры начинает преобладать стадийный механизм окисления, при котором карбоксилатные комплексы разрушаются относительно быстро без участия кислорода газовой фазы, а скорость окисления определяется стадией взаимодействия окисляемого вещества с поверхностным кислородом катализатора. При этом скорости окисления ме-

тана, рассчитанные по убыли метана и по образованию CO_2 , практически одинаковы, как в области слитного, так и стадийного механизмов окисления метана [9].

При окислении метана в псевдооживленном слое катализатора CuO на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур $400\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ также не наблюдается образования CO при изменении скорости псевдооживления в два раза и концентрации метана от 0.15 до 3.0 об. % [3]. В продуктах реакции присутствуют только CO_2 и CH_4 .

При окислении углеводородов на неоднородной поверхности хромита меди одновременно присутствуют карбоксилатные и карбонильные соединения, при разложении которых образуются CO_2 и CO [10].

По-видимому, в псевдооживленном слое катализатора CuCr_2O_4 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно также присутствие адсорбированных на поверхности карбоксилатных и карбонильных соединений в виде формиатов и формальдегидов. При разложении формальдегида при относительно низких температурах ($400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется CO в качестве промежуточного продукта окисления метана (см. рис. 2).

Эффективность процесса сжигания метана определяется полнотой сгорания метана до продуктов глубокого окисления – CO_2 и H_2O , – а также количеством выбрасываемых с дымовыми газами оксидов азота. При сжигании метана оксиды азота образуются за счет взаимодействия кислорода и азота воздуха, и их количество зависит только от температуры процесса сжигания. При температурах каталитического горения ($500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) расчетная концентрация термических оксидов азота не превышает 10 мг/м^3 , что соответствует санитарным нормам по их содержанию в дымовых газах [11]. Таким образом, эффективность процесса каталитического сжигания метана определяется полнотой его сгорания до CO_2 и H_2O . Из данных рис. 1 следует, что только при достижении температуры $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень каталитического окисления метана в псевдооживленном слое катализатора ИК-12-73 удовлетворяет санитарным нормам по содержанию в дымовых газах CO (не выше 0.05 об. %). Концентрация оксидов азота при этом равна 3–8 м. д., или $4\text{--}10\text{ мг/м}^3$, что также соответствует санитарным нормам. При этих температурах увеличение концентрации метана

в исходной смеси с 2 до 8 об. % не приводит к снижению эффективности сжигания метана.

Таким образом, в псевдоожигенном слое катализатора ИК-12-73 можно проводить процесс экологичного сжигания метановоздушных смесей при температурах около 700 °С.

Адиабатическую температуру горения метановоздушной смеси можно приближенно определить как

$$T^a = T^b + Q_p C_0 / (\rho c_p)$$

где T^b – начальная температура воздуха; Q_p – теплота сгорания метана при постоянном давлении; C_0 – концентрация метана в газовой смеси; ρ – плотность смеси; c_p – теплоемкость смеси [12]. Обычно концентрация метана в вентиляционных газах шахт $C_0 \approx 1$ %. Адиабатический разогрев такой метановоздушной смеси составляет $\Delta T \approx 275$ °С, а для экологичного сгорания метана в псевдоожигенном слое катализатора ИК-12-73, как показано выше, необходимо поддерживать температуру в реакторе около 700 °С. Для достижения адиабатического разогрева $\Delta T \approx 700$ °С концентрация метана в вентиляционных газах должна быть увеличена до 2.5–3.0 %.

Таким образом, процесс прямого сжигания низкоконцентрированных метановоздушных смесей (~1 % метана) в псевдоожигенном слое катализатора для экологических целей невозможно осуществлять без добавления дополнительного топлива.

Преимущества сжигания топлив в псевдоожигенном слое для энергетических и теплофикационных целей определяются, в первую очередь, высокими коэффициентами теплоотдачи от слоя к поверхностям теплообмена, погруженным в слой [13]. При относительно низком градиенте температур между слоем и теплоносителем и высокими коэффициентами теплопередачи (350 Вт/(м²·К) поверхность теплообмена в слое воспринимает около 70–80 % теплоты, выделяющейся при сжигании стехиометрических топливовоздушных смесей (теоретическая адиабатическая температура горения выше 2000 °С). Это позволяет проводить процесс сжигания при существенно более низких температурах по сравнению с температурой адиабатического горения и снимать равное или даже большее количество теплоты, чем при высокотемпературном теплообмене “дымовые газы – теплоноси-

тель” с коэффициентом теплопередачи около 35 Вт/(м²·К).

При сжигании бедных топливно-воздушных смесей эти преимущества псевдоожигенного слоя практически сходят на нет. Вся выделяющаяся теплота расходуется на подогрев смеси до 700 °С и выносится из слоя с дымовыми газами. Охлаждение дымовых газов осуществляется в теплообменнике, расположенном вне слоя, с низким коэффициентом теплопередачи, т. е. 35 Вт/(м²·К).

При обезвреживании шахтного метана в псевдоожигенном слое катализатора целесообразно использовать сопутствующий уголь в качестве дополнительного топлива. Как показано нами ранее [4, 13], в псевдоожигенном слое катализатора можно с высокой эффективностью сжигать ископаемые угли. При этом эффективность каталитического сжигания углей мало зависит от их качества. Более того, чем больше содержание в угле летучих веществ, тем выше степень его выгорания в слое катализатора. Следовательно, можно совместить процесс обезвреживания шахтного метана со сжиганием углей для теплофикационных и энергетических целей. При установке дополнительного теплообменника решается проблема нагрева воздуха, подаваемого в шахту.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс сжигания метана в псевдоожигенном слое катализатора ИК-12-73 в зависимости от температуры и концентрации метана в смеси с воздухом. Показано, что степень окисления метана до CO_2 при его содержании 2 об. % возрастает от 72 % при 500 °С до 99 % при 700 °С. Увеличение концентрации метана до 8 об. % не приводит к снижению степени окисления метана в области температур 600–750 °С. Показано, что концентрация оксидов азота при сжигании метана при температурах 500–750 °С не превышает 3–5 м. д.

2. Исследован процесс сжигания смеси CO и H_2 в псевдоожигенном слое катализатора ИК-12-73 в зависимости от температуры. Показано, что при температурах 600–700 °С степень окисления CO и H_2 превышает 99 %. При

температуре 500 °С степень окисления СО снижается до 96 % и практически не зависит от изменения исходной концентрации СО и Н₂ в смеси с воздухом.

3. Исследован процесс сжигания метана в смеси с СО и Н₂ в псевдооживленном слое катализатора ИК-12-73. Установлено, что присутствие в реакционной смеси СО и Н₂ не приводит к существенному возрастанию степени окисления метана при объемном отношении $CH_4/(CO + H_2) = 4-19$.

4. Использование процесса сжигания метановоздушных смесей в псевдооживленном слое катализатора для утилизации шахтного метана в теплофикационных и энергетических целях возможно при содержании метана в смеси 2–2.5 об. %, т. е. при адиабатических разогревах метановоздушных смесей (500–700 °С). При более низких концентрациях метана требуется введение дополнительного топлива.

Работа выполнена в соответствии с Госконтрактом Минобрнауки РФ № 16.526.12.6012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рубан А. Д., Артемьев В. Б., Забурдяев В. С. Подготовка и разработка высокогазоносных угольных пластов. М.: Горная книга, 2010.
- 2 Cimino S., Benedetto A. Di, Pirone R., Russo G. // Catal. Today. 2003. Vol. 83. P. 33.
- 3 Iamarino M., Chirone R., Lisi L., Pirone R., Salatino P., Russo G. // Catal. Today. 2002. Vol. 75. P. 317.
- 4 Пармон В. Н., Исмагилов З. Р., Кириллов В. А., Симонов А. Д. // Катализ в пром-сти. 2002. № 3. С. 20.
- 5 Simonov A. D., Yazykov N. A., Vedyakin P. I., Lavrov G. A., Parmon V. N. // Catal. Today. 2000. Vol. 60. P. 139.
- 6 Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, Вып. 5. С. 1190.
- 7 Аншиц А. Г., Соколовский В. Д., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, Вып. 1. С. 95.
- 8 Anshiz A. G., Sokolovskii V. D., Boreskov G. K. // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. Vol. 7, No. 1. P. 87.
- 9 Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 196.
- 10 Hertl W., Farrauto R. J. // J. Catal. 1973. Vol. 29. P. 352.
- 11 Котлер В. Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
- 12 Померанцев В. В., Арефьев К. М., Ахмедов Д. Б., Коновач М. Н., Корчунов Ю. Н., Рундыгин Ю. А., Шагалов С. Л., Шестаков С. М. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
- 13 Симонов А. Д., Языков Н. А., Ведякин П. И., Лавров Г. А., Пармон В. Н. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 1. С. 97–104.