

# INTENSYFIKACJA PROCESU DOPALANIA GAZÓW O NISKIEJ REAKTYWNOŚCI

<sup>1</sup>Wojciech M. BUDZIANOWSKI, <sup>2</sup>Ryszard MILLER

Politechnika Wrocławska ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27 50-370 Wrocław

<sup>1</sup> Zakład Procesów Chemicznych i Biochemicznych, Wydział Chemiczny

<sup>2</sup> Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Wydział Mechaniczno-Energetyczny  
[wojciech.budzianowski@pwr.wroc.pl](mailto:wojciech.budzianowski@pwr.wroc.pl); [ryszard.miller@pwr.wroc.pl](mailto:ryszard.miller@pwr.wroc.pl)

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań spalania mieszaniny propan-metan. Porównano krzywe zapłonu propanu i metanu w konwertorze monolitycznym obrazujące wyższą temperaturę zapłonu mniej reaktywnego metanu. Dla zintensyfikowania spalania metanu w mieszaninie zastosowano konwertor rekuperacyjny z recyrkulacją ciepła spalania. Uzyskano wzrost konwersji metanu dzięki osiąganym wyższym temperaturom spalania. Stwierdzono występowanie minimum na krzywej konwersji w funkcji składu mieszaniny dla względnej zawartości metanu około 35%, potwierdzające wpływ dwóch zjawisk, t.j. reaktywności składnika oraz recyrkulacji ciepła spalania.

### Oznaczenia:

$d_h$	średnica hydrauliczna strefy katalitycznej (m)
$mf$	strumień przepływającej masy ( $\text{kg s}^{-1}$ )
$L_C$	grubość warstewki katalitycznej (m)
$L_{CONV}$	długość strefy katalitycznej (m)
$L_{NC}$	długość strefy niekatalitycznej (m)
$L_{RCC}$	długość rekuperacyjnego konwertora katalitycznego (m)
$x/y$	ułamek molowy / masowy składnika palnego
$\eta$	konwersja składnika
$\psi$	względny udział molowy składnika palnego w mieszaninie metan-propan

## 1. Wstęp

W mieszaninach gazów dopalanych katalitycznie często występują składniki o znacznie obniżonej reaktywności w danych warunkach aparaturowo-procesowych. Przyczyną występowania obniżonej reaktywności gazów w procesach dopalania katalitycznego są np.: chemizm reakcji związany z wysoką barierą energetyczną, konieczną do rozbicia wiązań (metan), mechanizm adsorpcyjny reakcji katalitycznej związany z blokowaniem centrów aktywnych, niekorzystny dla niektórych układów gaz palny-katalizator oraz zjawiska fizyczne, np. zwiększone opory dyfuzji w porach dla pewnych reagujących gazów, szczególnie, gdy opory te są duże, jak np. w katalizatorach nanoporowatych czy zeolitycznych oraz opory wnikania masy do fazy katalitycznej związane ze współczynnikiem dyfuzji w fazie gazowej, zwłaszcza gdy jest to mechanizm limitujący proces, co ma zwykle miejsce w bardzo wysokich temperaturach, gdy przekrój kanałów jest duży, a przepływ gazu wysoki. Występują także liczne inne niekiedy złożone zjawiska ograniczające reaktywność gazów palnych, np. adsorpcyjne blokowanie centrów aktywnych katalizatora przez składniki gazu/paliwa/produkty spalania (chlor, para wodna), itp. Problemy towarzyszące zjawiskom warunkującym szybkość utleniania są tak liczne, iż nie jest możliwe ich proste kompleksowe rozwiązanie. Dlatego konieczne jest wskazywanie kolejnych skutecznych sposobów

intensyfikacji procesów dopalania katalitycznego, skutkujących możliwością sprostania wysokim wymaganiom w zakresie emisji gazów palnych w odniesieniu do konkretnych procesów. W związku z tym w niniejszej pracy podjęto próbę redukcji składnika mieszaniny, który wykazuje obniżoną reaktywność w danych warunkach dla wybranej mieszaniny modelowej propan-metan z wykorzystaniem recyrkulacji ciepła spalania.

## 2. Metody badawcze

Reaktywność składnika można opisać za pomocą wewnętrznej szybkości reakcji katalitycznej, która dla niektórych układów składnik palny-katalizator jest dostępna w literaturze. Szybkość reakcji utleniania propanu przy nadmiarze powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym na katalizatorze PdO opisano równaniem [1]:

$$R_{C_3H_8} = 5 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-89.8 \cdot 10^3}{R_g T}\right) \frac{x_{C_3H_8} P_c M_{C_3H_8}}{R_g T} \quad (1)$$

natomiast szybkość reakcji utleniania metanu opisano równaniem [1]:

$$R_{CH_4} = 6.2 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-131 \cdot 10^3}{R_g T}\right) x_{CH_4}^{0.72} M_{CH_4} \quad (2)$$

Wysoka wartość energii aktywacji dla metanu wynika z niezwykle wysokiej bariery energetycznej koniecznej do rozbicia wiązań C-H w cząsteczce CH<sub>4</sub>. W studium przypadku przyjęto, że modelowa mieszanina zawiera dwa składniki t.j. propan i metan oraz nadmiar powietrza. Proces spalania prowadzi się w adiabatycznym cylindrycznym jednokanałowym konwertorze katalitycznym oraz w rekuperacyjnym konwertorze katalitycznym, którego model przedstawiono w pracy [1].

## 3. Wyniki i dyskusja

Dla zwięzłego wyjaśnienia sposobów intensyfikacji dopalania gazów o niskiej reaktywności posłużono się niżej zdefiniowanymi pojęciami. Względny udział molowy metanu w mieszaninie propan-metan scharakteryzowano za pomocą parametru  $\psi$ :

$$\psi_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}}{x_{CH_4} + x_{C_3H_8}} \quad (3)$$

stąd  $\psi_{C_3H_8} = 1 - \psi_{CH_4}$ . Miarą efektu cieplnego spalania jest adiabatyczny przyrost temperatury zupełnego spalania mieszaniny propan-metan-powietrze, określony zależnością:

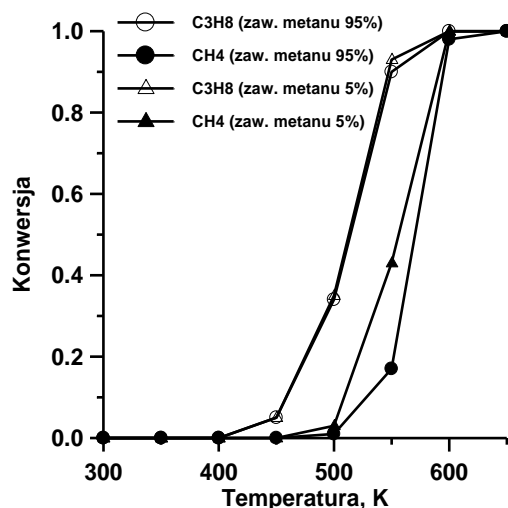
$$\Delta T_{ad}^{comb} = \frac{fcv}{c_p^{gaz}} \quad (4)$$

gdzie  $fcv = y_{CH_4} \Delta H_{CH_4}^{comb} + y_{C_3H_8} \Delta H_{C_3H_8}^{comb}$  to wartość kaloryczna mieszaniny.

Konwersję składnika palnego i konwersję sumaryczną zdefiniowano jako:

$$\eta_i = \frac{y_i^{IN} - y_i^{OUT}}{y_i^{IN}} \quad \eta_{\Sigma} = \frac{y_{CH_4}^{IN} + y_{C_3H_8}^{IN} - (y_{CH_4}^{OUT} + y_{C_3H_8}^{OUT})}{y_{CH_4}^{IN} + y_{C_3H_8}^{IN}} \quad (5)$$

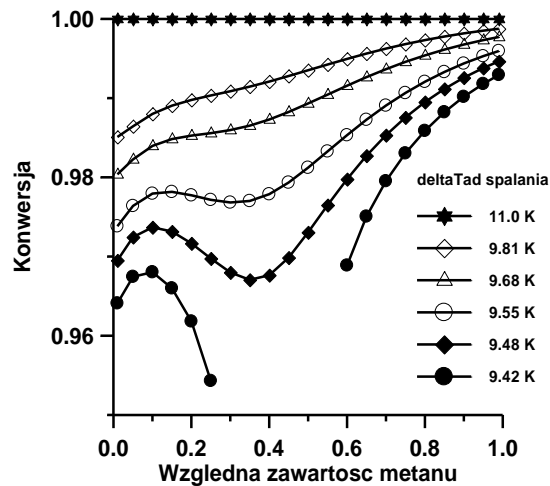
W celu zobrazowania różnic dopalania metanu i propanu, na rys. 1 przedstawiono krzywe zapłonu w adiabatycznym cylindrycznym jednokanałowym konwertorze katalitycznym, który można uznać za przybliżenie konwertora monolitycznego dla dwóch składów dopalanych gazów o małej i dużej względnej zawartości metanu.



Rys. 1. Krzywe zapłonu propanu i metanu dla dwóch skrajnych względnych składów i stałej wartości kalorycznej doprowadzanej mieszaniny propan-metan-powietrze w adiabatycznym cylindrycznym, jednokanałowym konwerterze katalitycznym. Parametry:  $\psi_{CH_4} = 0,05$  i  $0,95$ ;  $\Delta T_{ad}^{comb} = 10,3$  K;  $L_{CONV} = 1,0$  m;  $d_h = 2,0$  mm;  $L_C = 30$   $\mu$ m;  $m\dot{f}_{in} = 2,0 \cdot 10^{-6}$  kg s $^{-1}$

Z rys. 1 widać, że propan spala się w niższej temperaturze niż metan, a przebieg krzywej zapłonu jest niemal niezależny od względnego składu mieszaniny. Jedynie górna część krzywej zapłonu propanu przebiega nieco korzystniej dla mieszaniny bogatszej w propan. Wynika to z faktu, iż w badanym konwerterze niemal pełne spalanie propanu zachodzi w temperaturach, w których konwersja metanu dopiero się rozpoczyna. Przy niewielkiej konwersji propanu efekt cieplny spalania jest nieznaczny więc konwersja propanu nie zależy od zawartości propanu. Z kolei przy wyższej konwersji propanu efekt cieplny spalania jest już znaczący ( $\Delta T_{ad}^{comb} = 10,3$  K), dzięki czemu konwersja propanu jest nieco wyższa, gdy mieszanina jest bogatsza w propan. Z kolei metan, korzystając z efektu cieplnego spalania propanu, spala się nieco lepiej gdy jest go mniej. Przyczyną różnic w przebiegu krzywych zapłonu propanu i metanu jest większa energia aktywacji dla reakcji utleniania metanu, dzięki czemu dla uzyskania konwersji tego składnika konieczna jest znacznie wyższa temperatura, tutaj o około 60 K. Wpływ względnego składu mieszaniny palnej  $\psi$  na krzywe zapłonu zanika dopiero dla skrajnie niskiej wartości kalorycznej, gdy efekt cieplny spalania nie wpływa na temperaturę w konwerterze, czyli rozkład temperatury w konwerterze nie zależy ani od  $\Delta T_{ad}^{comb}$  ani od  $\psi$ .

Należy więc stwierdzić, że pełne dopalenie metanu wymaga wyższych temperatur oczyszczanego gazu, doprowadzania do konwertera większej ilości energii na sposób cieplny bądź dodatkowego paliwa. Aby uniknąć tych kosztownych zabiegów zaproponowano recyrkulację ciepła spalania w konwerterze rekuperacyjnym [1], w celu znacznego zwiększenia temperatury w strefie katalitycznej t.j. uzyskano efekt superadiabatyczny. W warunkach superadiabatycznych zupełne dopalenie składników gazu najkorzystniej można przeprowadzić doprowadzając zimny oczyszczany gaz o pewnej minimalnej progowej wartości kalorycznej, gdyż wówczas występują duże różnice temperatur spalin i surowca intensyfikujące transport ciepła. Dopalenie mieszaniny metan-propan w konwerterze rekuperacyjnym wykazuje odmienne cechy, aniżeli taki proces w konwerterze monolitycznym. Jak wynika z rys. 2 sumaryczna konwersja składników palnych jest pełna powyżej  $\Delta T_{ad}^{comb} = 11$ K, natomiast poniżej jest najwyższa dla mieszanin o dużej zawartości niskoreaktywnego metanu.



Rys. 2. Zależność konwersji sumarycznej metanu i propanu  $\eta^{\Sigma}$  od względnego składu oczyszczanego gazu  $\psi_{CH_4}$  przy kilku skrajnie niskich wartościach kalorycznych mieszaniny  $f_{cv}$  w rekuperacyjnym konwertorze katalitycznym. Parametry:  $\Delta T_{ad}^{comb} = 9,81; 9,68; 9,55; 9,48; 9,42$  K;  $L_{CONV} = 0,5$  m;  $d_h = 1,28$  mm;  $L_C = 30$   $\mu$ m;  $L_{NC} = 0,4$  m;  $L_{RCC} = 0,5$  m;  $mf_{in} = 2,0 \cdot 10^{-6}$  kg s $^{-1}$ ;  $T_{in} = 300$  K

To korzystne zjawisko wynika z faktu, iż mieszaniny mniej reaktywne reagują głębiej w strefie katalitycznej, przez co stwarzają korzystniejsze warunki dla recyrkulacji ciepła spalania i w efekcie autotermiczne temperatury procesu są wyższe. Jest to rezultat zasadniczo odmienny od uzyskiwanego dla konwertora monolitycznego, gdzie konwersja metanu była znacznie niższa, niż konwersja propanu (rys 1). Kolejną interesującą własnością rekuperacyjnego utleniania badanej mieszaniny jest występowanie charakterystycznego minimum dla  $\psi_{CH_4} \approx 0,35$ . To minimum na krzywej konwersji sumarycznej pogłębiało się wraz z obniżaniem wartości kalorycznej ( $\Delta T_{ad}^{comb}$ ), w końcu prowadząc do gaśnięcia w pierwszej kolejności mieszanin o składzie odpowiadającym temu minimum. Przyczynę tego złożonego zjawiska można przypisać wzajemnemu konkurowaniu dwóch zjawisk składowych. Gdy  $\psi_{CH_4} \rightarrow 0$  (dużo propanu) mieszanina jest reaktywna, ale ciepło reakcji uwalnia się na wlocie do strefy katalitycznej. Dla  $\psi_{CH_4} \rightarrow 1$  (dużo metanu) mieszanina jest mniej reaktywna, dzięki czemu ciepło reakcji uwalnia się głębiej w strefie katalitycznej zwiększając recyrkulację ciepła spalania i autotermiczną temperaturę. Z kolei wyższa temperatura w strefie katalitycznej zwiększa siłę napędową dla transportu ciepła, również zwiększając recyrkulację ciepła spalania. W efekcie w aparacie ustala się znacząco wyższa temperatura, co przyspiesza wszystkie reakcje i prowadzi do uzyskania wysokiej konwersji.

#### 4. Wnioski

Dzięki zastosowaniu recyrkulacji ciepła spalania można uzyskać efekt spalania superadiabatyicznego i w efekcie pełną konwersję ubogich kalorycznie oczyszczanych gazów. Ponadto dzięki właściwej konstrukcji aparatu zawartość składników o mniejszej reaktywności można wykorzystać dla uzyskania zwiększonej recyrkulacji ciepła, wzrostu temperatury i w efekcie intensyfikacji procesu i redukcji emisji składników niedopalonych.

#### Literatura

1. Budzianowski W.M., Miller R., Can. J. Chem. Eng., (2008), 86, 4 w druku