

Mechanisms and Applications of Catalytic Combustion of
Natural Gas in the Presence of Sulphur Compounds

张世红 [法] Dupont Valerie [英] Williams Alan [英] Rickett Gavin 著

硫化化合物存在时 天然气催化燃烧 机理和应用

646
72-2

 科学出版社
www.sciencep.com

硫化物存在时天然气催化 燃烧机理和应用

Mechanisms and Applications of Catalytic
Combustion of Natural Gas in the Presence of
Sulphur Compounds

张世红

〔法〕Dupont Valerie

〔英〕Williams Alan

〔英〕Rickett Gavin

著

TE646

2172-2 科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是对国外贫甲烷/空气混合物催化燃烧的理论研究和国内天然气催化燃烧实际应用的总结。全书共5章。第1章是对贫甲烷催化燃烧近零污染物排放机理的研究,发现了铂表面的异相反应,抑制了气相氧化反应的程度,并且提高了单相点燃的表面温度。第2、第3章通过将反应器实验与数值模型相结合,推导出滞止点流动反应器(SPFR)内固-气异相反应动力学速率的新方法。这种方法主要用来开发和研究低浓度 H_2S 和 SO_2 在贵金属催化剂上对贫甲烷催化燃烧的影响。第4、第5章分析了天然气催化燃烧的应用和产业化,提出了天然气催化燃烧方式可以实现燃料的完全转化,并且可以根除污染物排放。

本书可供从事动力工程、燃烧、供热、化工、制冷空调及能源工程和热物理等专业的本科生、研究生使用,也可作为相关专业研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

硫化合物存在时天然气催化燃烧机理和应用 = Mechanisms and Applications of Catalytic Combustion of Natural Gas in the Presence of Sulphur Compounds / 张世红等著. —北京:科学出版社,2010.2

ISBN 978-7-03-026713-9

I. ①硫… II. ①张… III. ①天然气-催化-燃烧原理 IV. ①TE646
②TK175

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 020750 号

责任编辑:刘宝莉 闫井夫 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:鑫联必升

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年2月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2010年2月第一次印刷 印张:6 1/4

印数:1—2 500 字数:112 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

Preface

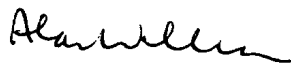
We are delighted to write a foreword to this exciting book which presents the results of a comprehensive investigation into the catalytic combustion of natural gas as a near-zero emissions technology for potential use in domestic boilers. Catalytic combustion has been known since 1818, the year in which Sir Humphrey Davies observed that coal-gas and oxygen were able to sustain a combustion reaction on a platinum wire in the absence of a flame, giving off thermal radiation from the wire in its place. The advantage of burning gaseous fuels completely, that is, without forming carbon monoxide or leaving fuel unreacted, and flamelessly in a large excess of air, and at temperatures below the threshold of nitrogen oxides formation, has been exploited in many combustion applications since the 1970s. The technology showed a slow uptake in commercialization due to the high cost and limited lifetime of the supported noble metal catalysts required for the catalytic oxidation reactions, the comparatively low cost of competing conventional combustion burners, and the then lenient legislation on NO_x , CO and unburnt hydrocarbon emissions. But as the decades passed, the stability and costs of the materials for catalytic combustion improved enormously, often benefiting from the knowledge gained from the related technology of the catalytic oxidation for motor vehicle exhausts converters, as well as improvements in catalyst manufacture processes. With growing concerns over both urban and indoor air quality, increases in population in many parts of the world and fast growing economies resulting in increased demands in heat and power from the industry, commercial and domestic sectors, the more mature catalytic combustion becomes attractive to the environmentally conscious countries and legislators. In addition, the combustion and thermal efficiencies of the fuel-lean catalytic burners are larger than those of conventional combustion, offering a low-carbon energy technology in addition to its zero emission claims, potentially helping countries fulfilling their wish to reduce carbon emissions. To date, commercial catalytic burners or combustors can be found in space heaters, process heaters, gas turbines, cookers, and water heaters, and many handheld small-scale heating devices such as cordless hair dryers, or hand warmers. Most large natural gas distributor companies as well as gas turbine manufacturers have a significant programme of research into catalytic combustion. Catalytic burners are also able to burn most hy-

drocarbon gaseous fuels, with little sensitivity to their sulphur content as long as the combustion temperature is above approximately 800°C where the sulphur oxides no longer bind to the surface and cannot poison it. This book presents the results of fundamental research carried out by the authors in the department of Fuel and Energy at Leeds University, UK, and continued later on with a practical applications approach in the Thermal Fluids Division of the Beijing University of Civil Engineering and Architecture (BUCEA). This is reflected in the early chapters authored by the Leeds team, which relied heavily on Dr S. H. Zhang's PhD thesis work on honeycomb platinum and palladium coated monolithic catalytic burners, and the later chapters authored by the BUCEA team, when Dr Zhang returned upon completion of her thesis and set out to incorporate catalytic burners in domestic water heaters and investigate their thermal efficiency, zero pollutant claims, and perhaps most importantly their stability and longevity, without which its commercialization could not be envisaged. It is a considerable feat of dynamism that Dr Zhang has been able to communicate her knowledge, enthusiasm and faith for this technology to the remaining authors of the BSCA team, resulting over the years, in the long term demonstration of several catalytic burners in a domestic boiler setting, certified with zero pollutant emissions. We are proud of having contributed to the foundations of this feat and by the publication of this book, we would hope to increase the number of converts to the clean technology of catalytic combustion.



Dr Valerie Dupont

(PhD, INSA Lyon Energy Engineering, member of the Combustion
Institute, member of the American Chemical Society)



Professor Alan Williams

(Commander of the British Empire-CBE, Fellow of the Royal Academy of
Engineering-FREng, BSc, PhD, CEng, CChem, FRSC, FEI, FIGEM, FRSA)

前 言

矿物燃料普通燃烧所产生的排放物 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 、 CO 和未完全燃烧的碳氢化合物(UHC),以及石油和煤矿开采排放出的甲烷(CH_4)等气体,都会造成环境污染。但是催化燃烧反应较低的活化能容许反应在贫碳氢化合物浓度下发生,因此绝热反应的温度低于 NO_x 形成的限制,并可完全氧化,不会形成 CO 和未完全燃烧的碳氢化合物,且燃烧发生在常规气相易燃极限之外,使得燃烧更加稳定。

本书是在一个大气压下、稳态的滞止点流动反应器(SPFR)内的多晶铂箔上,对贫甲烷/ O_2 / N_2 混合气体的燃烧进行的实验研究,同时用数值模拟方法重现了实验结果。在数值模拟与实验的比较中,模拟运用了异相和单相氧化机理的综合和分步化学反应分子运动论,针对 CH_4 转化率和 CO 选择性与铂表面温度的依赖关系,研究发现了铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应的程度,并且提高了单相点燃的表面温度。

针对在硫组分存在的情况下,贵金属催化剂会在一定程度上发生中毒,本书通过反应器实验与数值模型相结合,推导出 SPFR 内固-气异相反应动力学速率的新方法,这种方法主要用来开发和研究低浓度 H_2S 和 SO_2 在贵金属催化剂上对贫甲烷催化燃烧的影响。本书还针对 CH_4 和 SO_2 的贫氧化反应分别提出了相应的一阶段和二阶段化学反应机理并针对 H_2S 在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的转化率和它对 SO_2 和 SO_3 的选择性采用三阶段机理进行准确模拟。

在此理论的指导下,开发研制了催化燃烧 I、II、III、IV、V 型炉。改造后的催化燃烧 IV⁺ 型冷凝锅炉排出的烟气平均温度仅为 109℃。烟气温度大幅度降低,说明了改造后的催化燃烧 IV⁺ 型锅炉烟气热损失降低了,相应的热效率也随之提高,最高可达 101%。天然气高温催化燃烧排放物 NO_x 、 CO 已低于 4ppm(4×10^{-6}),达到近零污染排放,同时燃烧效率可达近 100%。催化燃烧 V 型冷凝锅炉的热效率在实验中接近甚至超过了 100%。在小输入功率、大水流量的情况下,催化燃烧 V 型冷凝锅炉测得的最高热效率达到了 108%。通过室温及室内空气的相对湿度查看一个大气压下的焓湿图,可以看出排烟温度降低至接近当时空气的露点温度。

由上述研究结果可知,天然气催化燃烧实现了燃料的完全转化,燃料的热

值得到了充分利用。如果采用普通燃烧,其产生的污染物处理费会很高且无法根治,而采用催化燃烧,则相当于节省了此费用,并将获得巨大的经济效益和社会效益。这一成果的推广应用将为环保和节能做出贡献。

本书第1~3章是由张世红、Dupont Valerie、Williams Alan 和 Rickett Gavin 撰写,第4、第5章是由张世红撰写,且“天然气催化燃烧”图标的版权归其所有。

本书中基础研究的结果是作者们在英国利兹大学能源和资源研究院(Energy and Resources Research Institute at the University of Leeds, UK)得到的,后续的研究和研发工作是在北京建筑工程学院进行的。

衷心的感谢郭慕孙院士、于隶群老师、岳光溪院士、李猷嘉院士、魏复盛院士、钱军教授、汪苏教授、李德英教授、吴元炜教授、邵震宇教授、傅忠诚教授、钱申贤教授、王立教授、郑丹星教授、王玮教授、葛蕴珊教授、王瑞祥教授、魏炳林教授、李锐教授、解国珍教授、张衍国教授、周琦老师、王克黎老师、李德章老师、尹余生老师、周春老师、王义老师、郭全老师、林林老师、高峰明老师、贾金岭老师、王鸿川老师、史学能老师、毛亚林老师、王绪东老师、王亚贤老师、李铁勋老师、周忠老师、冯立彬老师、詹淑慧老师、刘蓉老师、房雨清老师、薄纯芝老师、贾佩玲老师、李鹏老师、史永征老师、郭士和老师对此工作给予的支持和帮助。对张杰、石远方、刘方舟、李宁、耿博潇、何林、孙威和王智华等同学参加了催化燃烧炉实验研究工作表示诚挚的谢意。

本书研究成果得益于以下基金项目: The Overseas Research Students Awards(Joint Funding The University of Leeds and the UK's Engineering and Physical Sciences Research Council);北京市供热、供燃气、通风与空调工程重点实验室基金。

由于作者水平有限,书中难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

主要符号

拉丁字母

a	Arrhenius 参数, 反应物指数(用于 $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_x$)
A	Arrhenius 参数, 频率因数, cm/s
b	Arrhenius 参数, 反应物指数(用于 O_2)
dA	A 相应的不确定性, %
dE	E 相应的不确定性, %
dl	喷射器与催化剂轴向距离的微分, cm
D	喷射器与催化剂的直径, cm
E	Arrhenius 参数, 活化能, kJ/mol
F	组分表面质量流量, $\text{g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$
K	应用于方法的线性系数 ($K_1 \sim K_5$)
L	喷射器与催化剂之间的距离, cm
p	总压力, Pa
R	摩尔气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
SEL	产物的选择性, %
T	温度, K
U	轴向速度, cm/s
$\dot{V}$	体积流量, cm^3/s
W	摩尔质量, g/mol
x	CH_4 变为 CO_2 的转化率, %
X	摩尔分数
y	相关硫反应物的转化率, %
Y	质量分数

希腊字母

α	反应混合物的燃料强度, $\alpha = \dot{V}_{\text{CH}_4} / (\dot{V}_{\text{CH}_4} + \dot{V}_{\text{O}_2})$
γ	每摩尔反应物产生组分 k 的化学计量系数
ρ	入口处混合气体的密度, g/cm^3

$\dot{\omega}$	组分的纯气相产生率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$
ω_{HET}	组分纯异相摩尔表面消耗率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$
	下 标
i	方法中线性系数
k	气体组分
0	反应器(喷射器)入口位置
s	在气体-催化剂的交接面位置
	上 标
+	入口处的真实速度和温度(预热影响的校正)

目 录

Preface

前言

主要符号

第 1 章 绪论	1
1-1 催化剂的特性	2
1-2 催化剂的失活	5
参考文献	7
第 2 章 H_2S 和 SO_2 存在的情况下 CH_4 在铂催化剂上氧化的动力学	8
2-1 概述	8
2-2 实验装置	9
2-3 实验条件	11
2-4 模型	12
2-5 结果	17
2-6 讨论 CH_4 氧化的动力学数据与类似相关研究做比较	26
2-7 讨论硫对 CH_4 氧化的促进机理和 SO_2 氧化的动力学	28
2-8 讨论 CeO_2 的作用	29
2-9 讨论总体重要性	29
2-10 结论	30
参考文献	31
第 3 章 在贵金属催化剂上 CH_4 、 H_2S 和 SO_2 氧化的机理	33
3-1 概述	33
3-2 硫存在的情况下 CH_4 在铂催化剂上的氧化	34
3-3 硫存在的情况下在铈催化剂上的 CH_4 氧化动力学	41
3-4 硫存在的情况下在钯催化剂上的 CH_4 氧化动力学	45
3-5 结论	54
参考文献	55
第 4 章 催化燃烧炉工作温度和热效率	56
4-1 催化燃烧 III 型炉温度变化曲线	56

4-2	催化燃烧Ⅳ型炉独石通道内气体温度分布	63
4-3	催化燃烧Ⅳ ⁺ 型锅炉热效率实验研究	70
4-4	催化燃烧Ⅴ型冷凝锅炉热效率的研究	73
	参考文献	77
第5章	天然气高温催化燃烧特性的应用	78
5-1	近零污染物排放的无焰催化燃烧冷凝锅炉	78
5-2	催化燃烧烤箱与电烤箱对肉制品加工的比较	82
5-3	催化燃烧的其他应用	88
	参考文献	89

第1章 绪 论

天然气催化燃烧能从源头上防治污染和保护生态环境,有助于形成低投入、低消耗、低排放和高效率的节约型增长方式,有利于对消耗高、污染重、技术落后的工艺和产品实施淘汰,降低污染物排放总量,加强资源综合利用,加强污染防治。

国外催化燃烧技术主要集中在近零污染物排放、催化剂中毒的机理和实验研究方面,发展较经济、可再生、稳定的催化剂是目前催化燃烧领域的一个新课题。

国内在贵金属和稀土材料催化剂、催化剂制备及涂层技术、 CH_4 催化燃烧实验、催化燃烧应用探索及催化热水器的研制等方面进行了广泛的研究。由于我国实行“西气东输”战略,天然气的用量会逐年增加,逐步取代燃煤,这对于降低 SO_2 和粉尘污染会起到决定性作用。然而,采用燃用天然气所引发的氮氧化物污染问题目前尚未解决,特别是污染类型正向以 NO_x 为主过渡,因此,及早进行天然气低 NO_x 燃烧技术的开发是十分必要的。

催化燃烧技术与普通气相燃烧相比所具有的优势是,在使用极贫燃料的状态下,由于低温以及完全异(多)相氧化, NO_x 、 CO 以及未完全燃烧碳氢化合物等污染物可达到近零排放。在一定的条件下,催化反应还能增加燃烧过程的稳定性,降低了爆炸或火焰熄灭的风险,从而增加了其安全性。

将处理低热值生物质及垃圾燃料作为燃料源,使得燃料资源得以多元化,并且将含有微量硫组分的烃类气体混合物作为催化燃烧过程中有待开发的燃料正在逐渐成为此类研究的焦点。尽管在三通催化转换器中的硫组分中毒效应是众所周知的,但是催化燃烧器中的相关数据还是相对较少。

到目前为止,大多数在等温插流(柱塞流)或良好搅拌的微型反应器中的相关实验研究指出,在硫组分存在的情况下,贵金属催化剂在一定程度上都会发生中毒,且在一定的条件下贵金属催化剂的再生能力,随着催化剂的性质及其他参数的不同而不同。

1-1 催化剂的特性

在催化剂表面上的气体反应物比无催化剂时相同反应的反应速率快,综合的催化反应的热力学与无催化反应相同。

采用异相催化反应,可加快化学反应速率。这是因为催化剂的作用是提供了具有较低活化能和可供选择的反应路径。首先反应物在催化剂表面被吸附,然后它们在催化剂表面进行分解,进而在催化剂表面复合成产物,最后产物从表面脱附。

异相与单相过程中反应路径的能量变化如图 1-1 所示。从图中可见,反应物的能量高于产物的能量,表明进行的是放热反应过程;异相反应的活化能要低于单相反应的活化能,并且异相反应的反应步骤要更多一些。

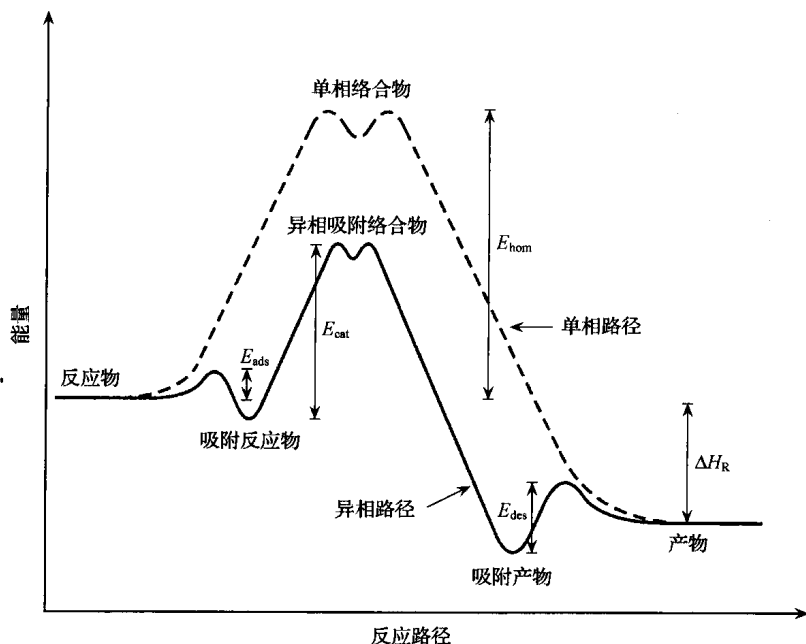


图 1-1 异相与单相反应过程中从反应物到产物能量的变化(Hayes, et al., 1997)

反应物必须吸附到催化剂的表面(吸附过程),反应物需要克服吸附的活化能 E_{ads} 。反应物的吸附是放热反应,吸附后的反应物能量降低,进而形成了一种吸附的络合物。络合物是一种中间体再反应生成吸附的产物,其需要再克服脱附反应的活化能 E_{des} ,最后放出产物(脱附过程)。每一种不同的反应

物和产物都有不同的起始能量和吸附及脱附的活化能。反应的吸附特性与催化剂有关。温度与转化率之间的关系及热力学平衡曲线如图 1-2 所示。

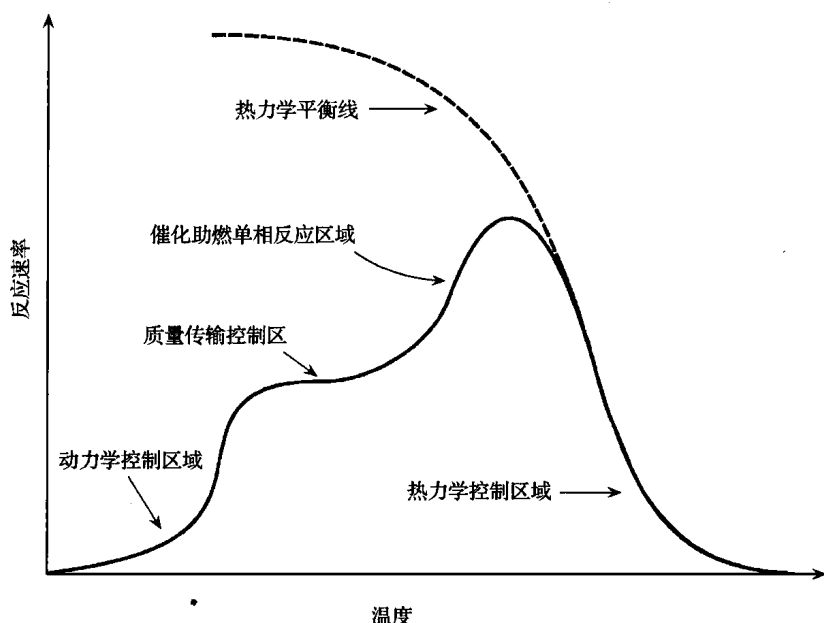


图 1-2 温度与转化率之间的关系及热力学平衡曲线

从图 1-2 中可以看出,在低温下,反应速率取决于催化剂的活性。在质量传输作用的限制下,随着催化剂温度的增加,反应速率也增加。随着温度的进一步增加,催化单相助燃开始。图中最后的一个阶段试图说明可能发生什么情况:对于反应物 CH_4 将不会发生反应,但是对于反应物 SO_2 可能会发生反应。在开始部分,当生成物的热力学不稳定性限制了转化率时,可以用热力学计算反应速率,除此以外,热力学并不能用来计算反应速率,图中虚线代表了热力学的平衡转换,在这部分,通过入口流速可计算反应速率。

催化燃烧反应较低的活化能容许反应在贫碳氢化合物浓度下发生,因此绝热反应的温度低于 NO_x 形成的限制,并完全氧化,不会形成 CO 和 UHC ,燃烧发生在常规气相易燃极限之外,因此燃烧更加稳定。

在一个大气压下、稳态的 SPFR 内的多晶铂箔上,对贫甲烷/ O_2/N_2 混合气体的燃烧进行了实验研究,同时用数值模拟方法重现了实验结果。根据分步化学机理方法模拟出的结果可以得出,铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应的程,并且提高了单相点燃的表面温度。实验观察到的抑制作用比预

期的要强烈。实验表明在催化燃烧的高温区,抑制作用在这一较大区域里一直起主导作用(Dupont, et al., 2001),如图 1-3 所示。

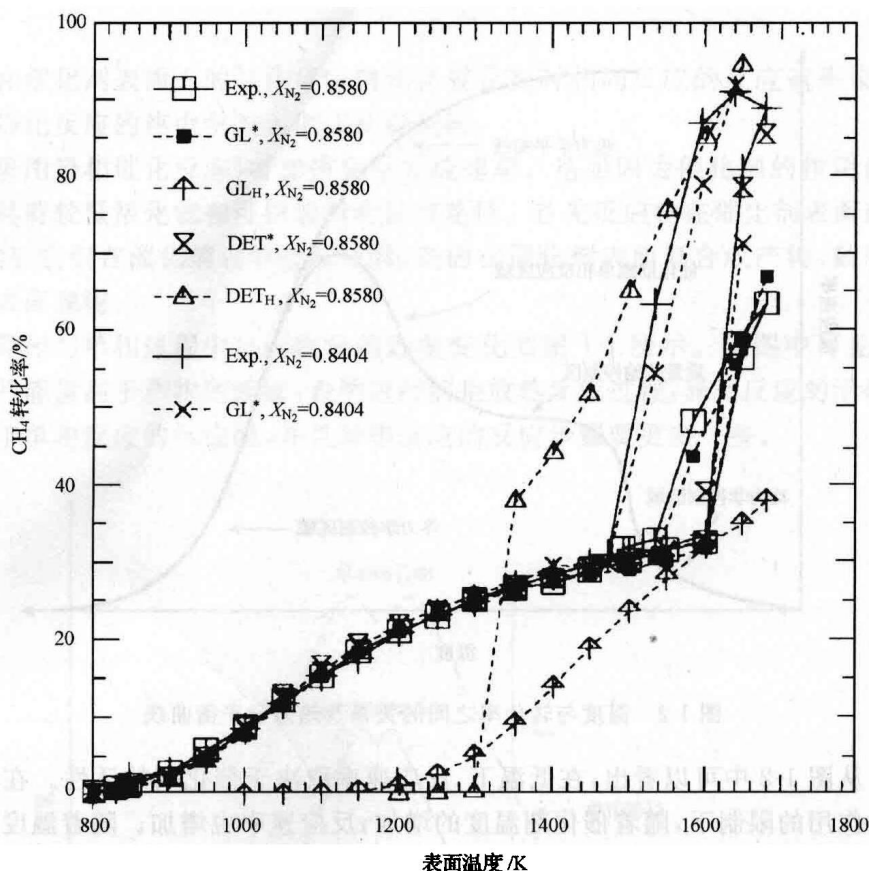


图 1-3 GL*、GL_H、DET* 和 DET_H 机理及实验条件下 CH₄ 转化率的比较

(对整个热循环 $\alpha = 0.3$, $X_{N_2} = 0.858$ 或 $X_{N_2} = 0.8404$)

催化剂体系由两部分组成:催化剂和载体。这两部分的合理选择对催化燃烧顺利发展有重要影响。大多数符合工程性能的催化剂是多组分的。在多组分固体催化剂中,各组分起着不同作用,大体分为三类:活性组分、载体和助催化剂。下面分别对三类组分(高正中, 1996)进行说明:

(1) 活性组分或称主催化剂。活性组分对催化剂的活性起着主要作用,没有它,催化反应几乎不发生。此外,活性组分不一定只有一个。

(2) 助催化剂。它本身对某一反应没有活性或者活性很小,但在加入催化剂后能使催化剂具有所期望的活性、选择性或稳定性。加入助催化剂是为了帮助载体或者帮助活性组分。

(3) 载体。载体最重要的功能是分散活性组分、作为活性组分的基底,使活性组分保持大的表面积。使用载体还有节省贵重材料的意图,例如,贵金属铂分散在较经济的载体上就可以使它得到最有效的使用而不会耗费大量的铂。

催化剂载体通常由两部分组成:基质和涂层。分别介绍如下:

(1) 基质。普遍应用的载体基质是陶瓷。应用陶瓷通常会碰到热冲击和材料稳定性的问题,目前采用金属基质可以克服这些问题。基质可以做成各种几何形状,例如,蜂窝状、切晶片、火管(在传统火管锅炉里覆盖基质和催化剂)、线网和波纹板。从实际应用角度来说,蜂窝状堇青石陶瓷体是应用于催化燃烧中的最理想的基质。

(2) 涂层。通过涂敷薄金属氧化材料涂层(例如 Al_2O_3)可以增加蜂窝陶瓷的表面积。 Al_2O_3 涂层与陶瓷载体非常匹配,并且可以极大提高比表面积。实际上,这些催化剂涂层的主要作用之一就是使催化层有均匀和稳定的沉积。

1-2 催化剂的失活

在矿物燃料普通燃烧产生的污染物排放中, NO_x 是由在空气中高温碳氢化合物氧化而形成, CO 和 UHC 及火焰不稳定是由在空气中低温碳氢化合物氧化而形成。这些污染物会导致光化学烟雾发生,从而引发刺激、激发哮喘病和呼吸疾病,同时再加上酸的沉积会损害植物和建筑物。

但是,催化燃烧技术的推广所面临的最大问题就是催化剂的寿命问题。在催化燃烧热量应用的领域中,往往催化剂的温度很高,催化剂会烧结或热失活。在燃烧应用中催化剂失活的机理有许多,被分成六种固有的失活机理如表 1-1 所示(Bartholomew, 2001)。

表 1-1 催化剂失活机理

失活机理	类型	描述
中毒	化学	有毒组分强烈的化学吸附在催化剂的活性点上,阻碍催化反应的进行
堵塞	物理	流体状态的组分在催化剂表面和催化剂细孔中沉积
热降解	热	热引起了催化剂表面积、载体表面积和活性状态载体反应的衰减
水蒸气的形成	化学	催化剂上的气体反应产生了挥发性化合物
水蒸气-固和固体反应	化学	流体、载体或助催化剂与催化相的反应产生了非活性状态
磨损	物理	由于磨损造成催化材料的损失

例如,硫组分在输入流中的出现,对铂催化剂中碳氢化合物的氧化可能起促进作用也可能起抑制作用。

从 SO_2 对铂、钯和铑的影响来看,大多数报道是降低了 CH_4 的转化率,其原因可能是由于很强的被化学吸附的 SO_2 的形成或硫酸盐颗粒的附聚作用。

图 1-4 为硫中毒可能的失活机理。由图中可以看出,硫中毒敏感性很复杂,且依赖于许多因素,如弥散和其他气体的出现等。

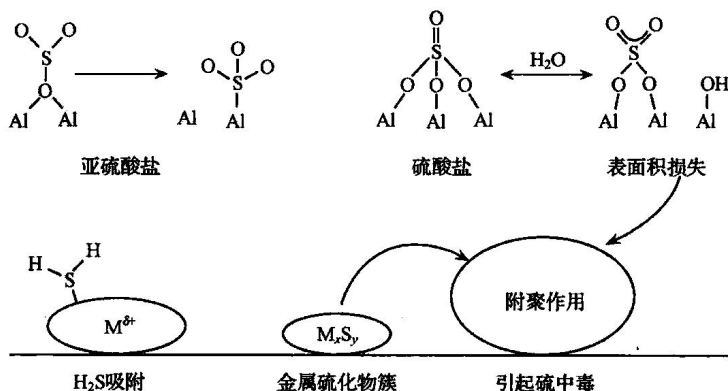


图 1-4 硫中毒可能的失活机理(Jones, et al., 2003)

对铂而言,也有报道是 SO_2 增加了 CH_4 的转化率,这是由于在 Al_2O_3 涂层的铂上和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面上有硫酸盐的形成(见图 1-5)。

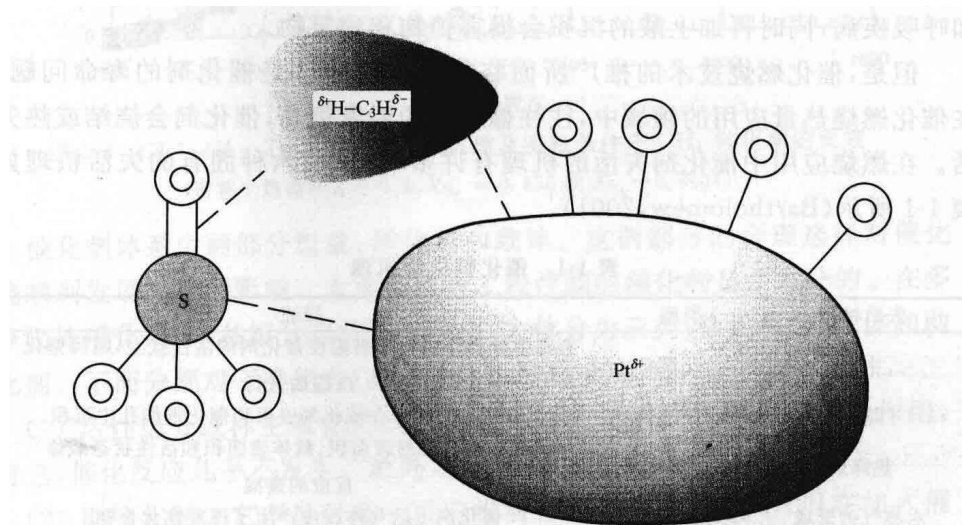


图 1-5 SO_2 提高丙烷活性机理(Burch, et al., 1998)