

# 铜锰负载型堇青石整体催化剂表面低浓度甲烷 催化燃烧本征动力学研究

王 越 张佳瑾 李 敏 李建伟\*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用等温积分反应器,在常压、600~700 ℃和甲烷体积分数0.1%~1%的条件下,对国产铜锰负载型堇青石整体催化剂上低浓度甲烷催化燃烧本征动力学特性进行了系统的实验研究。以单纯形法对动力学实验数据进行最优化参数估计,建立了低浓度甲烷催化燃烧双曲型本征动力学模型,数理统计和残差分布检验结果表明,所建模型与实验结果良好相容,是适宜和可信的。

**关键词:** 甲烷; 催化燃烧; 整体催化剂; 本征动力学

**中图分类号:** TQ534.9

## 引 言

低浓度甲烷是煤层气中主要的可燃有机组分,其直接排放不仅会进一步加剧大气环境的温室效应,而且严重时会造成重大矿难的发生<sup>[1]</sup>。因此,煤层气中甲烷的治理一直是人们关注的焦点。鉴于煤层气中甲烷的浓度比较低(体积分数0.1%~1%<sup>[2]</sup>),难以以常规明火的方式处理,而催化燃烧被认为是煤层气中低浓度甲烷脱除的最有效方法<sup>[3]</sup>。目前,应用于低浓度甲烷催化燃烧的催化剂主要分为两类,一类是贵金属催化剂,如铂和钯等,该类催化剂的优点是活性高,但耐热性差、易烧结、且价格昂贵<sup>[4]</sup>;另一类是过渡金属氧化物催化剂,如锰、铜、钴等<sup>[5]</sup>,尽管该类催化剂的活性略低于贵金属催化剂,但其明显的价格和资源优势吸引了众多研究者的关注,逐渐成为研究的焦点。

与贵金属催化剂相比,人们对过渡金属氧化物催化剂的研究主要集中在催化剂配方和制备工艺相关理论的研究,特别是动力学特性上的研究还很薄弱,这就造成了该类催化剂的进一步开发和工业反应器设计与应用上的理论指导欠缺。

本文以本课题组自主研发的铜锰复合氧化物负

载型堇青石整体催化剂为对象<sup>[6]</sup>,展开低浓度甲烷催化燃烧本征动力学的研究,探讨其动力学特性规律并建立与实验数据良好相容的本征动力学模型,为该类催化剂的进一步开发和工程应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂和实验气体

铜锰负载型堇青石整体催化剂,自制<sup>[6]</sup>。甲烷,体积分数99%,北京海谱气体有限公司。

### 1.2 实验装置

采用 $\phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 、L300 mm 不锈钢等温积分反应器,实验流程如图1所示。甲烷钢瓶气与来自VW-0.15/7型空气压缩机的空气按一定比例混合进入反应器,籍催化剂作用发生甲烷催化燃烧反应,反应尾气经冷凝、分离后,不凝性气体进入计量和色谱分析系统,冷凝水放入收集器中,以备检测。

床层温度由XL43P型温度控制仪自动控制,恒温时,床层温度波动在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。反应前后的气体组分分析均在配有TDX-01填充柱( $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ m}$  不锈钢柱)的SP-6890型气相色谱仪上完成,FID检测器,外标法定量。色谱分析条件为:汽化室温度200 ℃,检测室温度180 ℃,柱箱温度采用程序升温方式(以 $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至180 ℃),载气 $\text{N}_2$ 。

### 1.3 催化剂的装填

精确称取研磨至一定尺寸的催化剂装填于反应器恒温区内。催化剂床层上部和下部均装填与催化剂粒度相同的石英砂,上部装填的石英砂起到预热

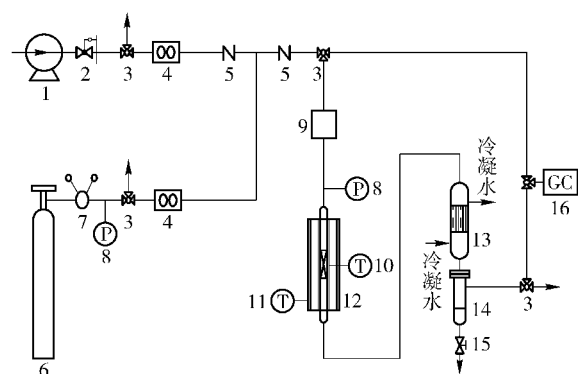
收稿日期: 2011-04-13

基金项目: 国家“863”计划(2006AA030201)

第一作者: 女,1986年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn



1—空气压缩机; 2—稳压阀; 3—三通阀; 4—质量流量计; 5—单向阀; 6—甲烷钢瓶; 7—减压阀; 8—压力表; 9—混合器; 10—温度显示仪; 11—温度控制仪; 12—反应器; 13—冷凝器; 14—气液分离器; 15—截止阀; 16—气相色谱仪

图1 低浓度甲烷催化燃烧本征动力学实验装置

Fig. 1 Diagram of the equipment used for the kinetic studies of lean methane catalytic combustion

原料气和均匀分布气流的作用,下部装填的石英砂起到稳定操作条件和防止催化剂流失的作用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 内、外扩散影响的消除

外扩散检验采用不同催化剂装填量下、变空速实验的方式进行,结果如图2所示。内扩散检验采用变粒度的方式进行,结果如图3所示,其中 $x(\text{CH}_4)$ 为甲烷转化率, $d_p$ 为催化剂粒径。

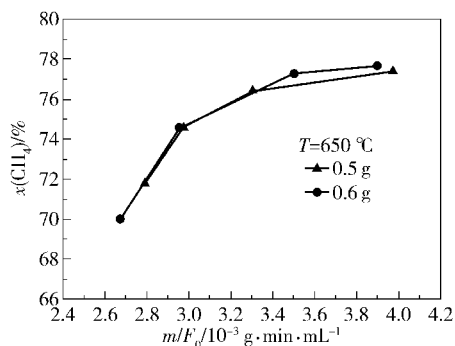


图2 外扩散检验结果

Fig. 2 External diffusion test of the catalyst particles

本文动力学实验选用粒度为0.225 mm的细粉催化剂,实验最小空速控制在 $40000 \text{ h}^{-1}$ (相当于 $m/F_0 = 2.7 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ ),反应器入口处甲烷体积分数为1%。其中, $m$ 为催化剂装填质量, $F_0$ 为进口物料流率。由图2和图3可见,此条件下可完全消除内、外扩散影响,保证实验在化学动力学控制范围内进行<sup>[7]</sup>。

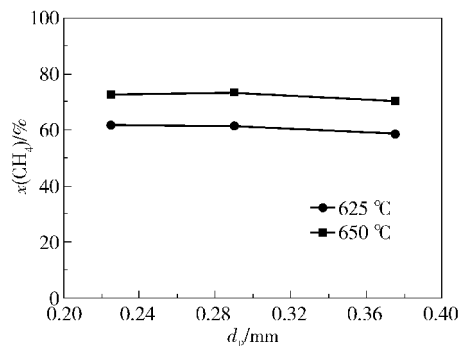


图3 内扩散检验结果

Fig. 3 Internal diffusion test of the catalyst particles

根据煤层气中甲烷体积分数分布范围和内、外扩散检验结果,以及本征动力学实验的要求,所确定的本征动力学实验条件为:催化剂粒度60~80目(平均粒径0.225 mm),常压,600~700 °C,空速 $40000 \sim 50000 \text{ h}^{-1}$ ,反应器入口甲烷体积分数为0.1%~1%。

### 2.2 本征动力学数据测定

根据所确定的本征动力学实验条件,按正交设计方法安排实验。对每一个实验点,当反应体系满足其设定要求后,为确保实验条件的稳定性,反应系统在该条件下进一步稳定2 h,然后再进行动力学数据的测定工作。

同样地,为确保动力学实验是在催化剂的相对活性稳定期内进行的,在动力学数据测定期间,定期在同一条件下反复检测催化剂的活性,反应器出口处甲烷浓度的相对偏差不得大于5%。最终获取的铜锰负载型堇青石整体催化剂上低体积分数甲烷催化燃烧的部分本征动力学数据列于表1中。

### 2.3 本征动力学模型的建立与参数估计

鉴于本文研究的主要目的是建立与实验数据良好相容的本征动力学模型,在对实验数据初步分析的基础上,选用文献[8]建议的Langmuir双曲型速率方程作为本文研究的动力学候选模型。其型式如式(1)所示。

$$r(\text{CH}_4) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) y(\text{CH}_4) y(\text{O}_2) / \left[1 + A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) y(\text{CH}_4)\right] \quad (1)$$

由于本征动力学实验是在完全消除了内、外扩散影响和高空速条件下进行的,实验所用的等温积分反应器可按理想置换反应器处理。对反应组分甲烷进行微分质量衡算可得

$$\frac{dx(\text{CH}_4)}{dm} = \frac{-dN(\text{CH}_4)}{N(\text{CH}_4)_{\text{in}} dm} = \frac{r(\text{CH}_4)}{N(\text{CH}_4)_{\text{in}}} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) y(\text{CH}_4) y(\text{O}_2)}{N(\text{CH}_4)_{\text{in}} \left[1 + A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) y(\text{CH}_4)\right]} \quad (2)$$

表1 本征动力学实验数据

Table 1 Data for the intrinsic kinetic experiments

序号	$T/\text{℃}$	$S_0/\text{h}^{-1}$	$y(\text{CH}_4)_{\text{in}}$	$y(\text{CH}_4)_{\text{out}}$	$y(\text{O}_2)_{\text{out}}$
1	625	47666	0.0097	0.0051	0.1910
2	650	48954	0.0090	0.0033	0.1889
3	675	51531	0.0095	0.0016	0.1846
4	600	50243	0.0092	0.0066	0.1950
5	675	46378	0.0092	0.0016	0.1852
6	700	48954	0.0100	0.0005	0.1813
7	600	46378	0.0095	0.0061	0.1935
8	625	51531	0.0100	0.0056	0.1914
9	700	50243	0.0090	0.0005	0.1833
10	625	47666	0.0090	0.0047	0.1917
11	650	46378	0.0100	0.0025	0.1854
12	675	50243	0.0097	0.0013	0.1836
13	600	48954	0.0097	0.0067	0.1944
14	650	51531	0.0092	0.0015	0.1850
15	700	47666	0.0095	0.0003	0.1820

这样,方程(2)和反应器入口条件就组成了一阶常微分方程的初值问题。只要给定动力学模型参数的初值,就可以由相应的数值方法求得反应器出口物料组成。然后,利用实验值和模型值之间的偏差信息调整参数,以适当方法对模型参数进行优化,就可获得动力学参数估计值。

本文选用 Runge-Kutta 法积分式(2),参数优化过程采用单纯形法。估值所用的目标函数为

$$F_{\text{obj}} = \sum_{j=1}^M (y(\text{CH}_4)_{\text{out}} - y(\text{CH}_4)_{\text{out}}^{\text{cal}})^2 \quad (3)$$

按上述方法对实验数据进行搜索、选优获得的本征动力学模型参数为: $k_0 = 1.04 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ,  $E = 1.01 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ,  $A_0 = 3.3 \times 10^5$ ,  $Q = 9.5 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

因此,本征动力学方程可表示为

$$r(\text{CH}_4) = \frac{1.04 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1.01 \times 10^5}{RT}\right) y(\text{CH}_4) y(\text{O}_2)}{1 + 3.3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{9.5 \times 10^4}{RT}\right) y(\text{CH}_4)} \quad (4)$$

## 2.4 本征动力学模型的适定性检验

利用  $F$  统计、复相关指数,以及反应器出口处甲烷浓度模型预测值与实验值相对偏差相结合的方式,对估值模型(4)的适定性进行严格的检验,结果如图4所示。

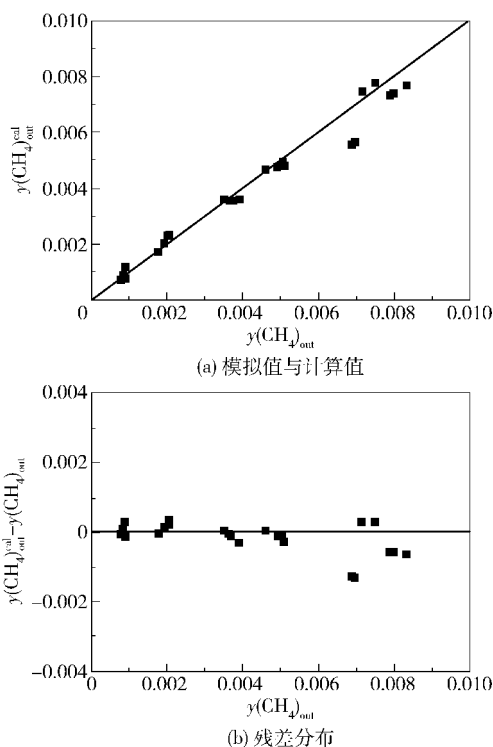


图4 反应器出口甲烷体积分数测定值与模型计算值比较与残差分布

Fig. 4 Comparison and residual distribution between the experimental  $\text{CH}_4$  molar fraction at the reactor outlet and the calculated value

由图4可见,所估模型预测的甲烷出口摩尔分数较好地吻合了实验室,相对偏差大部分都在5%以内,且模型参数均符合相应的物理-化学准则并满足秩和检验的要求,这说明估值模型(4)在统计学意义上能正确反映实验结果。且其复相关指数  $R^2 = 0.9865 > 0.9$ ,  $F$  统计量  $F(25, 4) = 108.5 > 10F_{0.01}(25, 4) = 41.8$ , 即  $F$  统计量大于置信域为99%的临界  $F$  统计量的10倍,因此,估值模型(4)从局部及整体上都是显著和可信的,用其描述实验所用整体式催化剂上低浓度甲烷催化燃烧本征反应动力学行为是适宜的。

## 3 结论

(1)以 Langmuir 双曲型方程描述铜锰负载型堇青石整体催化剂上低浓度甲烷催化燃烧本征动力学

行为是可行的。

(2) 在实验条件考察范围内, 实验所用铜锰负载型堇青石整体催化剂上低浓度甲烷催化燃烧本征动力学方程可表示为

$$r(\text{CH}_4) = \frac{1.04 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1.01 \times 10^5}{RT}\right) \gamma(\text{CH}_4) \gamma(\text{O}_2)}{1 + 3.3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{9.5 \times 10^4}{RT}\right) \gamma(\text{CH}_4)}.$$

### 符 号 说 明

$A_0$ ——吸附平衡常数指前因子

$E$ ——活化能, J/mol

$k_0$ ——反应速率常数指前因子, mol/(g·h)

$N(\text{CH}_4)_{\text{in}}$ ——反应器入口甲烷流量, mol/h

$Q$ ——吸附热, J/mol

$S_0$ ——空速, h<sup>-1</sup>

$\gamma(\text{CH}_4)_{\text{out}}$ ——反应器出口甲烷组成, 摩尔分数

$\gamma(\text{CH}_4)_{\text{out}}^{\text{cal}}$ ——反应器出口处甲烷浓度模型计算值

### 参考文献:

- [1] 李旭. 世界煤层气开发利用现状[J]. 煤炭加工与综合利用, 2006, 12(6): 41-45.  
Li X. Development and utilization of coalbed methane all over the world[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2006, 12(6): 41-45. (in Chinese)
- [2] 景兴鹏, 刘瑛良, 郑登峰. 煤层气利用技术研究现状[J]. 陕西煤炭, 2007(6): 10-13.  
Jing X P, Liu Y L, Zheng D F. Research of using coalbed methane[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2007(6): 10-13. (in Chinese)
- [3] 桑逢云, 赵国泉. 通风瓦斯利用技术比较与设备选择[J]. 中国煤层气, 2010, 7(2): 44-46.  
Sang F Y, Zhao G Q. Comparison of VAM utilization technology and equipments selection[J]. China Coalbed Methane, 2010, 7(2): 44-46. (in Chinese)
- [4] Biard P F, Bouzaza A, Wolbert D. Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor: kinetic modeling and contribution of mass transfer rate[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(8): 2908-2914.
- [5] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 234(1/2): 1-23.
- [6] 张佳瑾, 李建伟, 朱吉钦, 等. 助剂对 Cu-Mn 复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响[J]. 催化学报, 2011, 32(8): 1380-1386.  
Zhang J J, Li J W, Zhu J Q, et al. Effect of promoter on the performances of Cu-Mn complex oxide monolithic catalysts for lean methane catalytic combustion[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(8): 1380-1386. (in Chinese)
- [7] 朱炳辰. 无机化工反应工程[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1993.  
Zhu B C. Inorganic chemical reaction engineering[M]. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1993. (in Chinese)
- [8] 应卫勇, Sungkono I E, 龟山秀雄. MnCuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的催化燃烧及其动力学研究[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 636-640.  
Ying W Y, Sungkono I E, Kame Y H. Catalytic combustion in air over MnCuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its kinetic model[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1999, 25(6): 636-640. (in Chinese)

## Intrinsic kinetics of lean methane catalytic combustion over a Cu-Mn/cordierite catalyst

WANG Yue ZHANG JiaJin LI Min LI JianWei

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Intrinsic kinetic studies of the catalytic combustion of lean methane over a Cu-Mn/cordierite catalyst have been carried out in an integral reactor under the following conditions:  $p = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $t = 600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$  and feed composition  $\gamma(\text{CH}_4) = 0.1\% - 1\%$ . The kinetic model parameters were estimated by means of the Simplex optimal method. Statistical tests and residual distribution results showed that the kinetic model derived is acceptable and reliable.

**Key words:** methane; catalytic combustion; monolithic catalyst; intrinsic kinetics

<http://www.journal.buct.edu.cn>