

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

PODSUMOWANIE BADAŃ KINETYKI NIEKATALITYCZNEGO SPALANIA NISKOSTĘŻONYCH MIESZANIN METAN- POWIETRZE W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki badań kinetycznych niekatalitycznego spalania niskostężonych mieszanin metan-powietrze na monolitycznym wypełnieniu strukturalnym w szerokim zakresie temperatur, prowadzonych w ramach pracy doktorskiej [1]. W pracy wykazano, że mechanizm i kinetyka reakcji zależą nie tylko od wielkości i rodzaju powierzchni wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania, ale również od temperatury w tej strefie. Sformułowano hipotezę dotyczącą zależności udziału heterogenicznego spalania powierzchniowego (na ściankach wypełnienia) i homogenicznego (w wolnej przestrzeni) w zależności od temperatury w strefie spalania. Opracowano stosowne równania kinetyczne.

The paper presents results of kinetic studies of noncatalytic combustion of lean methane-air mixtures in monolith bed in a wide range of temperatures being carried out within PhD Thesis [1]. The study reveals an influence of size, type of monolith's surface and temperature in combustion zone on the reaction mechanism and its kinetics. A hypothesis that the share of combustion type: heterogeneous with surface effect (on the monolith's wall) and homogeneous (in the free space) depends on the temperature in the combustion zone was formulated. The appropriate kinetic equations were estimated.

1. WPROWADZENIE

Spalanie niskostężonych mieszanek metanu z powietrzem, połączone z utylizacją ciepła reakcji, stanowi ważne zagadnienie dla przemysłu wydobywczego. Kopalnie węgla kamiennego są znaczącym źródłem emisji metanu. Metanowość bezwzględna, czyli całkowita ilość metanu uwalnianego ze złoża podczas eksploatacji węgla kamiennego w polskich kopalniach jest bardzo wysoka. Szacuje się, że rocznie w samych polskich kopalniach wydzielą się ponad 800 mln m³ metanu, z czego około 70% tej ilości ulega rozrzedzeniu tworząc mieszaniny powietrzno-metanowe tzw. metan wentylacyjny - VAM (*Ventilation Air Methane*), który następnie emitowany

jest do atmosfery. Roczną światową emisję metanu tą drogą szacuje się na 18-20 $\text{Mt}_{\text{CH}_4}\cdot\text{rok}^{-1}$. Główny problem w utylizacji VAM stanowi zawartość metanu w mieszaninie powietrznej. Różne wartości jego stężenia podawane są wg dostępnych źródeł np. wg [2]: Polska – średnio ok. 0,3 % wag. (0,55 % obj.); Chiny – średnio 0,46 % obj. (od 0,3 do 0,6 % obj.); Australia średnio ok. 0,4 % obj.

Ze względu na niskie stężenie VAM obiecującym rozwiązaniem w jego utylizacji wydaje się autotermiczne spalanie w niekatalitycznych, termicznych reaktorach rewersyjnych TFRR (*Thermal Flow Reversal Reactor*). Z tego względu prowadzone badania kinetyki były ukierunkowane na zastosowanie wyników w symulacjach tego rodzaju reaktorów. Opis kinetyki jak i mechanizmu reakcji stanowi istotny element stosowanego w nich modelu matematycznego.

2. MECHANIZMY SPALANIA METANU

Reakcja spalania metanu jest reakcją wolnorodnikową. W literaturze można znaleźć cały szereg mechanizmów opisujących kinetykę reakcji utleniania metanu. Wśród nich wyróżnia się mechanizmy szczegółowe (Tabela 1), które bardzo często zawierają po kilkaset reakcji oraz mechanizmy globalne [3-6] pomijające zapis rodnikowy, ograniczające się do dwóch, trzech reakcji.

Tabela 1. Porównanie szczegółowych mechanizmów wolnorodnikowych
Table 1. Comparison of free radical detailed mechanisms

Źródło	Ilość użytych rodników	Liczba reakcji wolnorodnikowych
Warnatz [7]	29	123
Tsang [8, 9]	27	371
Dagaut et al. [10]	31	395
Smith et al. [11]	30	350
Mackie [12]	31	294
Hunter et al. [13]	40	411
Ranzi et al. [14]	44	642
Barbe et al. [15]	42	835

Użyteczność szczegółowych mechanizmów, które mogłyby się wydawać bardziej dokładne od uproszczonych mechanizmów globalnych, jest uciążliwa a także wątpliwa z numerycznego punktu widzenia. Publikowane w [16] porównanie parametrów kinetycznych wybranych charakterystycznych reakcji spalania uzyskanych za pomocą dostępnych programów do modelowania kinetyki GRI-mech oraz CHEMKIN, pokazuje, że parametry tych samych reakcji rodnikowych czerpane z różnych źródeł znacznie się różnią. Jak dalej podaje [16] dostępne mechanizmy szczegółowe muszą być weryfikowane w oparciu o badania eksperymentalne, czego

prawdopodobnie wielu autorów nie czyni. Ponadto, przebieg rodnikowej reakcji łańcuchowej może zależeć od geometrii naczynia, w której zachodzi [17].

Problem z praktycznym wykorzystaniem dostępnych mechanizmów szczegółowych bardzo często polega na tym, iż brak jest danych na temat warunków, w jakich powinno się stosować daną kinetykę. Wykonane w [18] symulacje matematyczne TFRR z zastosowaniem uproszczonych kinetyk zaczerpniętych z kilku źródeł [19-21] wykazały znaczne różnice dotyczące przede wszystkim temperatury inicjacji reakcji (różnice dochodzące do 290°C) oraz maksymalnej temperatury w reaktorze (różnice dochodzące do 360°C). Przeprowadzone szczegółowe badania literaturowe oraz podjęte próby stosowalności wybranych dostępnych opisów kinetyki w symulacjach TFRR, zadecydowały o konieczności przeprowadzenia własnych eksperymentów kinetycznych. Ponieważ sam model matematyczny reaktora rewersyjnego jest bardzo skomplikowany, założono, że opis kinetyki termicznego spalania metanu powinien być prosty, opisujący wprost globalną kinetykę.

Pierwsze badania kinetyki termicznego spalania metanu prowadzone były [18, 22]:

- w ziarnistym wypełnieniu kulkami ceramicznymi,
- w monolicie o wąskich kanałach i dużej powierzchni właściwej (monolit ten w dalszej części będzie nazywany monolitem A).

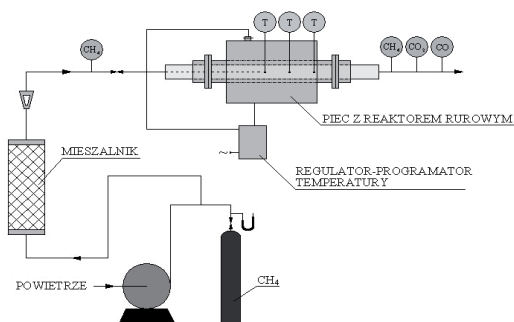
Badania te wskazywały, że uzyskany opis kinetyki spalania znacznie różni się w zależności od środowiska, w którym ono zachodzi. Literatura (m.in. [3]) wskazuje, że w pewnych, niedokładnie sprecyzowanych, warunkach może pojawiać się CO jako trwały produkt spalania. W omawianych w [18, 22] układach nie stwierdzono jego obecności, a do opisu kinetyki zastosowano prosty jednostopniowy model spalania do CO_2 i H_2O .

Celem pracy [1] było:

- podjęcie próby interpretacji zależności kinetyki spalania od wielkości i rodzaju powierzchni wypełnienia oraz temperatury w strefie spalania,
- zaprezentowanie wyznaczonych parametrów założonych równań kinetycznych dla reakcji spalania niskostężonego metanu w nieaktywnym katalitycznie wypełnieniu strukturalnym, zwanym dalej monolitem B, o innych parametrach geometrycznych niż monolit A.

3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania kinetyczne spalania metanu prowadzono w doświadczalnym reaktorze rurowym wypełnionym próbkami monolitu B. Reaktor umieszczono symetrycznie w piecu. Schemat instalacji doświadczalnej do badań kinetyki niekatalitycznego utleniania metanu pokazano na rys.1.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do badań kinetyki niekatalitycznego utleniania metanu
 Fig. 1. Scheme of experimental setup for kinetics study of noncatalytic methane oxidation

W badaniach monolitu B zastosowane wypełnienie w porównaniu do używanego wcześniej monolitu A charakteryzowało się nie tylko inną grubością ścianek, rozmiarem kanałów, ale przede wszystkim mniejszą wielkością powierzchni właściwej (monolit A – $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, monolit B – $870 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$). Porównanie parametrów procesu i wymiarów reaktorów doświadczalnych podaje Tabela 2, w której wprowadzono następujące oznaczenia grup eksperymentów: MA i MB – odnoszące się badań na monolitach A i B.

Tabela 2. Parametry procesu i wymiary reaktorów doświadczalnych
 Table 2. Process parameters and reactor dimensions

Eksperyment		MONOLIT A [22]	MONOLIT B	
Przyjęte oznaczenie		MA38	MB65/LT	MB65/HT
Max temp.	[°C]	590 – 643	684 – 760	760 – 819
Średnia temp. w strefie spalania	[°C]	565 – 619	682 – 740	722 – 750
Zakres stężeń	[% obj.]	0,2 – 1,7	0,38 – 1,2	0,44 – 0,97
Natężenie przepływu	[$\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	500	800	800
Średnica reaktora	[mm]	38	65	65
Długość reaktora	[mm]	400	700	700
Dostępna powierzchnia właściwa wypełnienia	[$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$]	1200	870	870

Liczby 38 i 65 przy symbolach MA i MB oznaczają średnicę reaktora badawczego w milimetrach. Eksperymenty MB65 prowadzono w dwóch wariantach LT i HT, różniących się zakresem temperatur, w których wykonywano badania oraz sposobem grzania reaktora. Oznaczenie LT (*Low Temperature*) odnosi się do badań prowadzonych w niższych temperaturach i przy aktywnych trzech strefach grzewczych. HT (*High Temperature*) dotyczy eksperymentów w wyższych temperaturach i przy aktywnej jednej strefie grzewczej powyżej temperatury inicjacji reakcji. Stosowanie w badaniach kinetycznych jedno- i trójstrefowego grzania

reaktora związane było koniecznością prowadzenia pomiarów przy różnych czasach przebywania reagentów w strefie reakcji.

W trakcie eksperymentów mierzono:

- stężenia gazów na wlocie do instalacji (metanu) i na wylocie z reaktora (metanu, dwutlenku węgla oraz tlenku węgla),
- temperaturę wzdłuż reaktora,
- wilgotność gazów wlotowych do instalacji.

Podane w dalszej części pracy (Tabela 3, Tabela 4) parametry kinetyczne wyznaczano dla założonej postaci równania kinetycznego:

$$r_{\text{hom},j} = -\varepsilon \frac{dC}{dt} = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \times C^{a_j} \quad (1)$$

W zależności od reakcji przyjmuje się:

- $C = C_{CH_4}$ dla reakcji bezpośredniego utleniania CH_4 do CO_2 oraz utleniania CH_4 do CO
- $C = C_{CO}$ dla reakcji utleniania CO do CO_2 .

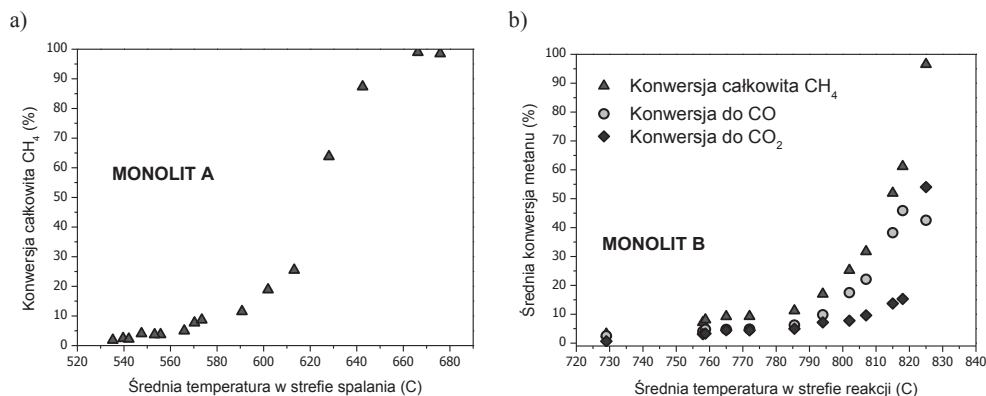
Szczegółowy opis sposobu wyznaczania parametrów kinetycznych podano w [23].

4. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania kinetyki spalania mieszanin metan-powietrze w wypełnieniu strukturalnym wykazały, że w zależności od zastosowanego niekatalitycznego wypełnienia reaktora (monolit A, monolit B) reakcja biegnie według różnych mechanizmów. Zaobserwowano zależność składu jakościowego spalin od stosowanego wypełnienia. Dokładne pomiary stężeń poszczególnych składników gazu poreakcyjnego nie wykazały, w przypadku monolitu A, oprócz metanu, wody i dwutlenku węgla, obecności tlenku węgla w spalinach w całym zakresie temperatur (rys. 2a). Stąd też w opisie kinetyki założono prosty jednostopniowy model spalania CH_4 do CO_2 , którego parametry kinetyczne zawiera Tabela 3.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych dla badań na monolicie A [22]
Table 3. The estimated values of kinetic parameters for monolith A

MECHANIZM REAKCJI	REAKCJA	E_j [J·mol ⁻¹]	$k_{0,j}$ [mol ^(1-a) ·m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_j [-]	Δ_{r_j} [%]	Δ_{C_j} [%]
JEDNOSTOPNIOWY	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	130 622	$6,861 \times 10^6$	0,94	6,096	0,9



Rys. 2. Średnie konwersje metanu względem średniej temperatury w strefie reakcji: a) w układzie reakcyjnym z monolitem A; b) w układzie reakcyjnym z monolitem B

Fig. 2. Average methane conversions vs. average temperature in combustion zone for: a) monolith A, b) monolith B

W przypadku badań w monolicie B, w pewnych zakresach temperatur stwierdzano obecność CO w trwałych produktach reakcji (patrz rys. 2b). Wypełnienie to miało być docelowo stosowane w instalacji badawczo-demonstracyjnej termicznego reaktora rewersyjnego. Ponieważ temperatury w takim obiekcie sięgają nawet $1200^{\circ}C$, konieczne było przeprowadzenie badań kinetycznych w odpowiednio szerokim zakresie temperatur. Analiza wyników badań w [1] dowiodła, że najlepszym mechanizmem do opisu kinetyki spalania jest mechanizm reakcji następczych (CH_4 do CO a następnie CO do CO_2). Okazało się, że nie jest możliwe opisanie kinetyki reakcji za pomocą tych samych parametrów kinetycznych w całym zakresie temperatur występujących w badaniach. Świadczą o tym zupełnie różne wartości parametrów (Tabela 4) dla tych samych reakcji w eksperymentach nisko (LT) i wysokotemperaturowych (HT). Jak wykazano w [1] weryfikacja parametrów równania kinetycznego (1) za pomocą narzędzia, jakim jest model matematyczny reaktora rewersyjnego nie pozwalała uzyskać zadowalających wyników zarówno, jeśli stosowano alternatywnie: kinetykę uzyskaną w eksperymentach MB65/LT albo w eksperymentach MB65/HT. Wyliczone szybkości reakcji jak i konwersje w wysokich temperaturach dla kinetyki MB65/LT były znacznie niższe od wartości rzeczywistych [24]. Natomiast próba zastosowania w modelu tylko i wyłącznie parametrów wyznaczonych w wysokich temperaturach (MB65/HT) powodowała, że inicjacja reakcji nie następowała przy temperaturach, przy których w rzeczywistości pojawiał się jej wyraźny zapłon. Spowodowane to było zbyt niską wyliczaną szybkością reakcji w temperaturach zbliżonych do rzeczywistej temperatury zapłonu. Dobrą zgodność w symulacjach inicjacji reakcji dawały natomiast parametry wyznaczone w badaniach MB65/LT. Problem opisu kinetyki w szerokim zakresie temperatur rozwiązano stosując zabieg łączenia numerycznego parametrów

uzyskanych w eksperymentach LT i HT w jednym algorytmie opisanym w [24]. Parametry kinetyczne prezentowane w [23, 24] wyznaczone były przy niepoprawnie zdefiniowanych stężeniach molowych odniesionych do objętości gazu w warunkach normalnych. By uzyskać w przybliżeniu poprawne wartości szybkości reakcji należało więc do zależności (1) podstawiać wartości stężeń wyliczane w odniesieniu do objętości gazu w warunkach normalnych. Tabela 4 zawiera skorygowane wartości parametrów kinetycznych wyliczane przy poprawnej definicji stężenia molowego odniesionego do warunków rzeczywistych w strefie spalania.

Tabela 4. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych w monolicie B

Table 4. The estimated values of kinetic parameters for monolith B

MECHANIZM REAKCJI		REAKCJA	E_i [J·mol ⁻¹]	$k_{0,i}$ [mol ^(1-a) ·m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_j [-]	Δr_j [%]	ΔC_j [%]
DWUSTOPNIOWY	MB65/LT	$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$	120 441	$19,8 \times 10^4$	0,9	20,76	2,34
		$2CO + O_2 = 2CO_2$	146 356	$3,61 \times 10^7$	1,1	13,77	7,49
	MB65/HT	$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$	222 551	$7,21 \times 10^{10}$	0,8	3,64	1,02
		$2CO + O_2 = 2CO_2$	293 880	$5,81 \times 10^{13}$	0,3	16,60	8,77

Ponadto eksperymenty wykazały, że temperatura zapłonu podobnych mieszanin silnie zależy również od rodzaju zastosowanego wypełnienia. O ile w przypadku monolitu A reakcja inicjowana była w temperaturze ~530°C to dla monolitu B zapłon następował dopiero w ~675°C. Zestawiając (patrz Tabela 5) te wartości z temperaturą zapłonu mieszaniny metan-powietrze zmierzoną w eksperymentach opisanych w [23], prowadzonych w wolnej przestrzeni (~830°C), można wnioskować, że wielkość powierzchni stałej, z jaką kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania ma istotny wpływ na warunki prowadzenia procesu.

Tabela 5. Porównanie wpływu wielkości powierzchni właściwej na skład jakościowy spalin i temperaturę inicjacji reakcji

Table 5. Comparison of influence of the monolith's specific surface size on the flue gas qualitative composition and its ignition temperature

Eksperyment	Skład jakościowy spalin	Temperatura zapłonu	Dostępna powierzchnia właściwa
MA38	$CH_4; CO_2$	~530 °C	1200 m ² ·m ⁻³
MB65/LT; MB65/HT	$CH_4; \underline{CO}; CO_2$	~675 °C	870 m ² ·m ⁻³
Wolna przestrzeń [23]	$CH_4; \underline{CO}; CO_2$	~830 °C	200 m ² ·m ⁻³

Na podstawie danych, które zawiera Tabela 5 można zauważyć, że im jest mniejsza dostępna powierzchnia właściwa materiału w strefie spalania, tym wyższa musi być temperatura konieczna do zapoczątkowania reakcji i większe jest

prawdopodobieństwo pojawienia się tlenku węgla w trwałych produktach spalania. Różnice te pozwalają twierdzić, iż mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników spowodowany wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia. Istotne różnice w temperaturach zapłonu mogą sugerować, że powierzchnia fazy stałej wykazuje działanie pseudokatalityczne aktywujące rodniki w fazie inicjacji reakcji chemicznej. Analiza wyników badań pozwala sformułować hipotezę dotyczącą mechanizmu procesu spalania w wypełnieniu monolitycznym w zależności od temperatury w strefie spalania. Wyniki badań kinetycznych prowadzą do stwierdzenia, że reakcja spalania niskostężonej mieszany metanu z powietrzem w zależności od temperatury zachodzi z większym lub mniejszym udziałem na powierzchni wypełnienia (spalanie heterogeniczne / powierzchniowe – rodniki tworzą się na ściankach wypełnienia) oraz w wolnej przestrzeni kanałów (spalanie homogeniczne). Porównanie, które pokazuje Tabela 6 wskazuje, że ze wzrostem temperatury rosną wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych E_j , $k_{0,j}$ w przyjętej dla reakcji następczych postaci równania (1), w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT zbliżają się do wartości uzyskanych dla wolnej przestrzeni [23] oraz pozwala przypuszczać, że w temperaturach bliskich inicjacji reakcji, spalanie przebiega na powierzchni wypełnienia. Natomiast w wysokich temperaturach spalanie zachodzi głównie w wolnej przestrzeni kanałów monolitu, o czym świadczą wysokie wartości E_j , $k_{0,j}$. Można oczekiwać, że w sytuacji, kiedy spalanie zachodziłoby na wypełnieniu o powierzchni właściwej jeszcze mniejszej niż w przypadku monolitu B to wyznaczone parametry kinetyczne osiągnęłyby wartości bliższe wartościom wyznaczonym w wolnej przestrzeni.

Tabela 6. Zestawienie wyznaczonych parametrów kinetycznych dla mechanizmów następczych w badanych układach reakcyjnych

Table 6. Summary of kinetic parameters for consecutive mechanisms in experimental setup

Reakcja	Eksperyment	E_j [J·mol ⁻¹]	$k_{0,j}$ [mol ^(1-a) ·m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_j [-]	T
$CH_4 \longrightarrow CO$	MB65/LT	120 441	$1,98 \times 10^5$	0,9	↓
	MB65/HT	222 551	$7,21 \times 10^{10}$	0,8	
	Wolna przestrzeń	363 055	$2,80 \times 10^{18}$	1,5	
$CO \longrightarrow CO_2$	MB65/LT	146 356	$3,61 \times 10^7$	1,1	↓
	MB65/HT	293 880	$5,81 \times 10^{13}$	0,3	
	Wolna przestrzeń	587 247	$6,25 \times 10^{28}$	1,7	

4. WNIOSKI

- Termiczne spalanie niskostężonych mieszanin metan-powietrze w reaktorze z wypełnieniem strukturalnym może przebiegać wg różnych mechanizmów.
- Uzyskane różnice (Tabela 5) dot. składu spalin jak i temperatur inicjacji reakcji spalania w zależności od układu reakcyjnego, pozwalają twierdzić, iż mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników

spowodowany wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania. Doświadczalnie wykazano, że im większa powierzchnia właściwa tym niższa temperatura zapłonu i mniejsza ilość CO w spalinach.

- c) Przeprowadzone eksperymenty ukazują, że reakcja w zależności od temperatury przebiega wg innego mechanizmu i opisanie procesu równaniem kinetycznym z zastosowaniem tych samych parametrów kinetycznych w szerokim zakresie temperatur staje się niemożliwe. Świadczą o tym zupełnie inne wartości parametrów kinetycznych wyznaczone w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT.
- d) Sformułowano hipotezę dotyczącą mechanizmu procesu spalania w wypełnieniu monolitycznym, który łączy w sobie spalanie powierzchniowe (rodniki tworzą się na ściankach wypełnienia) jak i homogeniczne w fazie gazowej. Wielkość udziałów tych 2 rodzajów spalania w całościowym procesie jest uzależniona od temperatury, w której ten proces zachodzi.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a_j	- wykładniki potęgowe dla stężenia metanu w równaniu kinetycznym exponents at methane concentration in the kinetic equation
C	- stężenie składnika, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ concentration of component
E_j	- energia aktywacji w j -tym równaniu kinetycznym, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ activation energy in the j -th kinetic equation
$k_{0,j}$	- stała szybkości reakcji w j -tym równaniu kinetycznym, $\text{mol}^{(1-a)}\cdot\text{m}^{-3(1-a)}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the j -th kinetic equation
R	- stała gazowa, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ gas constant
$r_{\text{hom},j}$	- szybkość reakcji, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate
t	- czas, s time
T	- temperatura, K lub $^{\circ}\text{C}$ temperature
Δ_{C_j}	- średni błąd modułowy stężenia wylotowego dla j -tej reakcji, % average relative error for the outlet concentration of the j -th reaction
Δ_{r_j}	- średni błąd modułowy szybkości j -tej reakcji, % average relative error for the reaction rate of the j -th reaction

AKRONIMY - ACRONYMS

HT	- eksperymenty wysokotemperaturowe High Temperature experiments
LT	- eksperymenty niskotemperaturowe Low Temperature experiments
MA38	- eksperymenty w monolicie A w reaktorze o średnicy 38 mm experiments in monolith A in reactor with a diameter of 38 mm
MB65	- eksperymenty w monolicie B w reaktorze o średnicy 65 mm experiments in monolith B in reactor with a diameter of 65 mm
TFRR	- termiczny reaktor rewersyjny Thermal Flow Reversal Reactor
VAM	- metan zawarty w powietrzu wentylacyjnym Ventilation Air Methane

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] PAWLACZYK, A., Rozprawa doktorska: Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych., Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, 2013, Gliwice. p. 213.
- [2] EPA, *Assessment of the Worldwide Market Potential for Oxidizing Coal Mine Ventilation Air Methane*. 2003.
- [3] SLEPTEREV, A. A., SALNIKOV, V. S., TSYRULNIKOV, P. G., NOSKOV, A. S., TOMILOV, V. N., CHUMAKOVA, N. A., and ZAGORUIKO, A. N., *Homogeneous high-temperature oxidation of methane*. React. Kinet. Catal. Lett., 2007, 91, No 2 273.
- [4] WESTBROOK, C. K., DRYER, F. L., *Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuel in Flames*. Combust. Sci. Technol., 1981, 27, 31.
- [5] COFFEE, T. P., KOTLAR, A. J., MILER, M. S., *The overall reaction concept in premixed laminar steady-state flames. 1. Stoichiometries*. Combust. Flame, 1983, 54, 155.
- [6] COFFEE, T. P., KOTLAR, A. J., MILER, M. S., *The overall reaction concept in premixed laminar steady- state flames. 2. Initial temperatures and pressures*. Combust. Flame, 1984, 58, 59.
- [7] WARNATZ, J., *Combustion Chemistry*. 1984, New York: Springer Verlag.
- [8] TSANG, W., HAMPSON, R. F., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, 15, 1087.
- [9] TSANG, W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2. Methanol*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, 16, 471.
- [10] DAGAUT, P., BOETTNER, J. C., CATHONNET, M., *Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study*. Combust. Sci. Technol., 1991, 77, 127.
- [11] SMITH, G. P., FRENKLACH, M., WANG, H., BOWMAN, T., GOLDEN, D., GARDINER, W., LISSIAWSKI, V., and SERAUSKAS, R. *The Combustion Research Bulletin*, 1994, 81.
- [12] MACKIE, J. C., *Partial Oxidation of Methane: The Role of the Gas-Phase Reactions*. Catal. Rev. - Sci. Eng., 1991, 33, 169.

- [13] HUNTER, T. B., WANG, H., LITZINGER, T. A., FRENKLACH, M., *The oxidation of methane at elevated pressures : experiments and modeling*. Combust. Flame, 1994, 97, 201.
- [14] RANZI, E., SOGARO, A., GAFFURI, P., PENNATI, G., and FARAVELLI, T., *A Wide Range Modeling Study of Methane Oxidation*. Combust. Sci. Technol., 1994, 96, 279.
- [15] BARBE, P., BATTIN-LECLERC, F., COME, G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K*. J. Chim. Phys., 1995, 92, 1666.
- [16] WILK, M., MAGDZIARZ, A., *Modele chemiczne procesu spalania metanu jako głównego składnika gazu ziemnego*. Archiwum Spalania, 2010, 10, 1-2 51.
- [17] WITEKOWA, S., *Kinetyka Chemiczna*. 1962, Warszawa: PWN.
- [18] GOSIEWSKI, K., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., TANCZYK, M., *Kinetics of thermal combustion of lean methane-air mixtures in reverse flow reactors*. Chemical and Process Engineering, 2007, 28, 335.
- [19] *European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003*.
- [20] BOSHOFF-MOSTERT, L., VILJOEN, H.J., , *Analysis of homogeneous combustion in monolithic structures*. Chem. Eng. Sci., 1996, 89, 1107.
- [21] COEKELBERGS, R. F. R., MATHIEU, M. P., *Quelques aspects cinétiques de la pyrolyse du methane*. Génie Chimique, 1963, 89, 183.
- [22] GOSIEWSKI, K., MATROS, Y. S., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., and TANCZYK, M., *Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors*. Chem. Eng. Sci., 2008, 63, 5010.
- [23] GOSIEWSKI, K., PAWLACZYK, A., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., *A study on thermal combustion of lean methane-air mixtures: Simplified reaction mechanism and kinetic equations*. Chemical Engineering Journal, 2009, 154, 9.
- [24] PAWLACZYK, A., GOSIEWSKI, K., *Simplified Kinetic Model For Thermal Combustion Of Lean Methane – Air Mixtures In a Wide Range Of Temperatures*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2013 11(1), 1.
- [25] EU PROJECT, *European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003*.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

SUMMARY OF HOMOGENEOUS COMBUSTION KINETIC STUDIES OF LEAN METHANE-AIR MIXTURES IN MONOLITH BED

The paper presents results of kinetic studies of non-catalytic combustion of lean methane-air mixtures in monolith bed in a wide range of temperatures being carried out within PhD Thesis [1].

Homogeneous oxidation of methane is obviously free-radical process that may consist of several (to several hundreds) of elementary reactions. It is very important to find a suitable description of kinetic mechanism of homogeneous methane combustion which will be a compromise between simple one- or two- stage and multi- stage models based on large number of reactions to be convenient for complex numerical simulation.

Computer thermal reversed flow reactor model simulations [18] with use of several kinetic models [20-22, 25] revealed large differences in simulation results. Divergence concerned mainly ignition

temperature of the reaction (difference approaching 290°C) what caused significant (of about 360°C) change of simulated maximum reactor temperature. The first kinetic experiments [22] on the monolith packing were carried out using ceramic samples with relatively narrow channel called in the paper as Monolith A. Neither experiments nor kinetic models used in these simulations included *CO* generation in products. As was shown in the further studies [23] *CO* production depends on the temperature and environment in which combustion takes place, especially on the area of the surface in contact with the gas phase.

Own kinetic studies were undertaken to obtain simplified model for combustion in the monolith channels geometries forecasted for further industrial applications (called as Monolith B). The kinetic experiments in [1] were carried out using a setup shown in Fig.1. The paper presents results of these studies on thermal methane combustion over monoliths, moreover comparing them with the earlier results carried out in the free space. The experiments revealed that reaction mechanism depends on temperature in combustion zone. Therefore it is not possible describe process by kinetic equation (1) with the same kinetic parameters in a wide range of temperature. This is confirmed by totally different values of E_j , $k_{0,j}$ obtained in experiments MB65/LT and MB65/HT. The problem with kinetic description in a wide range temperature was solved by combining kinetic parameters, obtained in LT and HT experiments, in one algorithm presented in [24].

The study revealed an influence of size, type of monolith's surface and temperature in combustion zone on the reaction mechanism and its kinetics. This has led to the conclusion that combustion in the monolith is not purely homogeneous, since it combines heterogeneous effects of the free radicals activation at the monolith surface with homogeneous combustion in the empty space of the monolith channels. Either the kinetic equations of the type (1) parameters E_j , $k_{0,j}$ or the light-off (i.e. ignition) temperature significantly vary with the combustion temperature. Therefore a hypothesis that the share of combustion type: heterogeneous with surface effect (on the monolith's wall) and homogeneous (in the free space) depends on the temperature in the combustion zone was formulated.