

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

## OPIS KINETYKI NIEKATALITYCZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE NISKICH I WYSOKICH TEMPERATUR

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

Wyniki symulacji niekatalitycznego reaktora – rewersyjnego (tzw. termicznego, oznaczanego akronimem: TFRR) z zastosowaniem parametrów kinetycznych opisanych w [4,5] wykazały, iż równania te dobrze opisywały kinetykę tylko w niskich temperaturach do około 700°C. W związku z tym zaistniała potrzeba opracowania nowej metody badawczej pozwalającej na wyznaczenie takich parametrów tych równań, które dobrze opisywałyby kinetykę reakcji spalania dla temperatur wyższych do około 900°C. W pracy przedstawiono wyniki badań kinetycznych spalania metanu w zakresie temperatur 660 – 820°C oraz 770 – 900°C. Zaproponowano sposób obliczania szybkości reakcji, wykorzystujący parametry kinetyczne uzyskane dla obu zakresów temperatur.

The kinetic parameters presented in [4,5] were used in simulation of non-catalytic reversal reactor (*Thermal Flow Reversal Reactor* –TFRR). It has been found that those equations describe the kinetics well for only low temperatures up to about 700°C. Thus, it was necessary to find a new experimental method for evaluation of kinetic parameters valid for the higher temperatures up to 900°C. The paper presents results of methane combustion kinetic studies within the temperature range of 660 – 820°C and 770 – 900°C. It was proposed a method of the reaction rate calculation with use of the kinetic parameters obtained in both ranges of temperatures.

### 1. WPROWADZENIE

W polskim górnictwie węgla kamiennego od wielu lat prowadzone są prace związane z podziemnym odmetanowaniem złóż i gospodarczym wykorzystaniem energetycznym ujętego metanu. Jak podaje [1] w r. 2006 całkowita ilość metanu uwalniana z polskich kopalń wynosiła 871 mln m<sup>3</sup> metanu/rok. W przybliżeniu przyjmuje się, że wraz z powietrzem wentylacyjnym uwalnia się ok. 66,7% (581 mln m<sup>3</sup>/rok) całego metanu pochodzącego ze złóż węgla kamiennego, czyli

ok. 0,415 Mt  $\text{CH}_4$ /rok dla górnictwa krajowego. Roczna światową emisję metanu tą drogą szacuje się na 15 Mt/rok. Ten metan, będący cennym paliwem gazowym, jest niepotrzebnie tracony, jednocześnie wzmacniając efekt cieplarniany. Nic więc dziwnego, że obecnie zauważa się rosnące zainteresowanie problemem utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego w krajach, które nie zamierzają całkowicie zrezygnować z energetyki węglowej (Polska, ale także m. in. USA, Australia, czy Kanada). Z tego względu istnieje zapotrzebowanie na urządzenia, które pozwalałyby stabilnie i efektywnie produkować energię cieplną lub elektryczną wykorzystując to nisko stężone paliwo. W kopalniach krajowych pojedynczy szyb emituje od 270 000 nawet do 1,4 miliona  $\text{Nm}^3/\text{h}$  mieszaniny powietrzno-metanowej. Obniżenie tej emisji ma więc ważne znaczenie z punktu widzenia ekonomii, ochrony środowiska i energetyki. W Polsce powietrze wentylacyjne zawiera  $\text{CH}_4$  w stężeniach niższych niż 0,7%obj. (średnio ok. 0,3%obj.). W warunkach kopalń krajowych stężenia to waha się dość silnie i jak podano wyżej w zasadzie nie przekracza 0,7%obj. Spalanie metanu w tak niskich stężeniach możliwe jest tylko w specjalnych urządzeniach wykorzystujących ciepło spalania do podgrzania chłodnego powietrza wentylacyjnego (autotermia), do temperatur powyżej 700 °C. Wprawdzie teoretycznie powietrze wentylacyjne mogłoby zasilać kotły energetyczne dużej mocy, gdzie zawarty w nim metan zostałby spalony w wysokich temperaturach panujących w komorze spalania, rzadko jednak takie rozwiązanie udaje się zastosować w praktyce. Natomiast utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego poprzez bezpośrednie utlenienie w zwykłym procesie spalania bez dodatkowego paliwa nie jest możliwa. Jednak taka mieszanina może być brana pod uwagę jako alternatywne paliwo do produkcji energii, przy pomocy nowoczesnych, np. rewersyjnych technologii spalania, w których ciepło reakcji wykorzystuje się metodą regeneracyjną dla uzyskania autotermii procesu spalania.

## 2. SPALANIE METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM

Reaktor rewersyjny FRR (*Flow Reversal Reactor*) to obiekt, w którym autotermiczną pracę uzyskuje się poprzez regeneracyjny odzysk ciepła reakcji, uzyskiwany drogą cyklicznej zmiany kierunku przepływu przez jego wypełnienie. Mogą to być reaktory katalityczne CFRR (*Catalytic Flow Reversal Reactor*), względnie podobne, lecz niekatalityczne reaktory, w których zachodzi homogeniczne spalanie termiczne: TFRR (*Thermal Flow Reversal Reactor*). Jak wykazały badania opisane w [4,5], zjawiska zachodzące na powierzchni niekatalitycznego wypełnienia mają prawdopodobnie istotny wpływ na kinetykę reakcji spalania i dlatego raczej będziemy używać określenia spalanie „termiczne” niż „homogeniczne”. Badania i symulacje reaktora CFRR, prowadzone w ramach projektu europejskiego [2], w którym uczestniczył IIC PAN pokazują, iż występować w nich mogą również względnie wysokie temperatury pracy, dochodzące do 800°C. Nawet dla odpornego

termicznie katalizatora np. 0,5%wag. Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tak wysoka temperatura może prowadzić do jego dezaktywacji lub nawet zniszczenia. Próby stosowania tańszych katalizatorów tlenkowych, jak np. Cu-Cr-O/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wskazywały [2], że temperatury występujące w CFRR znacznie przewyższają ich odporność termiczną. Trudne warunki pracy związane z silnie zapyłonym i wilgotnym gazem mogą dodatkowo mieć negatywny wpływ na żywotność takiego katalizatora. Badania wykonywane w projektach [2,3] wykazały, że nawet w reaktorze katalitycznym panują na tyle wysokie temperatury, że poważny udział w spalaniu ma reakcja homogeniczna w fazie gazowej. Wobec tego stwierdzono, że ciekawą alternatywą mogłoby być całkowicie niekatalityczne spalanie metanu na złożu inertnym w reaktorze TFRR.

Narzędziem służącym do optymalizacji takich urządzeń są zwykle symulacje z zastosowaniem modeli matematycznych. Jeśli symulacje mają być użyteczne dla analizy procesu to niezbędne jest posiadanie wiarygodnego i w miarę prostego opisu kinetyki spalania. Stąd też konieczne było podjęcie badań kinetycznych w celu uzyskania opisu procesu niekatalitycznego spalania nisko stężonych mieszanin metan-powietrze, szczególnie w wypełnieniu monolitycznym przewidzianym do stosowania w takich reaktorach. Znajomość zarówno mechanizmu jak i kinetyki tego spalania ma istotne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania TFRR.

Reakcja termicznego utleniania metanu niewątpliwie jest reakcją wolnorodnikową składającą się z kilku do nawet kilkuset reakcji elementarnych. Z praktycznego punktu widzenia symulacje kilkuset reakcji stają się nie tylko uciążliwe, ale i wątpliwe z numerycznego punktu widzenia, bowiem nikt nie zajmuje się propagacją błędów numerycznych w przypadkach jednoczesnego rozwiązywania kilkuset silnie nieliniowych równań różniczkowych. Obszerne studia literaturowe wykazały, iż brak jest wytycznych, który z wielu publikowanych, bardzo złożonych, modeli powinien być stosowany w konkretnym przypadku praktycznym. Z tego względu obok tych bardzo złożonych modeli kinetycznych od dawna podejmowano próby opisu spalania homogenicznego przy pomocy jednostopniowego lub co najwyżej kilkustopniowego uproszczonego modelu reakcji.

Celem niniejszej pracy jest:

- wyznaczenie parametrów dla założonych równań kinetycznych, dobrze opisujących kinetykę reakcji spalania metanu dla temperatur do około 900°C,
- opracowanie sposobu obliczania szybkości reakcji w całym zakresie temperatur, jakie występują w rzeczywistym termicznym reaktorze rewersyjnym.

### 3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Przeprowadzono badania termicznego spalania mieszaniny metan – powietrze o stężeniu metanu odpowiadającym jego zawartości w górniczych gazach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego. Doświadczenia wykonano w reaktorze rurowym symetrycznie umieszczonym w piecu, wypełnionym wkładami

monolitycznymi o łącznej długości 1200mm. Szczegółowe parametry wypełnienia monolitycznego podano w Tabeli 1.

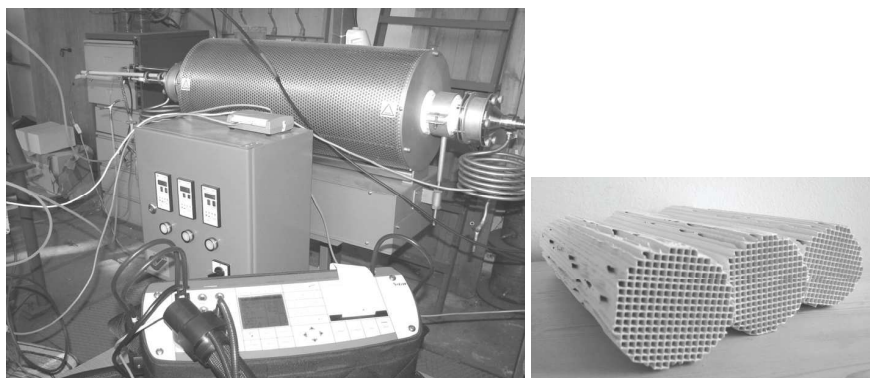
Tabela1. Parametry wypełnienia monolitycznego

Table 1. Parameters of the monolith packing

Ilość	Jednostka	Monolit B
Średnica reaktora	cm	6,5
Długość monolitu <sup>*)</sup>	cm	120 (4 × 30)
Szerokość kanału	mm	3
Grubość ścianki	mm	0,7
OFA (Open frontal area)	%	66
GSA (Geometric surface area)	m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup>	870
CPSI (Channels per square inch)	1·inch <sup>-2</sup>	~50

<sup>\*)</sup> Całkowita długość monolitu nie oznacza długości strefy spalania, która była określana dla każdego eksperymentu oddzielnie.

Reaktor umieszczono w piecu ze sterowanymi oddzielnie trzema strefami grzałek. Stanowisko badawcze oraz wycinki monolitu pokazano na rys.1.



Rys.1. Ilustracja stanowiska badawczego do badań spalania w bloku monolitycznym i wycinki monolitu stosowane w badaniach

Fig.1. Experimental installation to study combustion over the monolith packing and specimens of monoliths used in experiments

Badania prowadzono w dwóch wariantach grzania: jedno lub trójstrefowym, czyli tylko z jedną lub z trzema strefami grzewczymi pieca nagrzanymi powyżej temperatury zapłonu reakcji. Parametry procesu zestawiono w Tabeli 2.

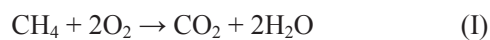
Tabela 2. Parametry procesu dla reaktorów ze złożem monolitycznym  
 Table 2. Process parameters for reactors with monolith packing

Wariant grzania	Jednostka	System grzewczy	
		Jednostrefowy	Trójstrefowy
Zakres temperatur	°C	770 – 900	660 – 820
Zakres stężeń metanu	% obj.	0,44 – 0,97	0,38 – 1,2
Natężenie przepływu	Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	0,8	0,8

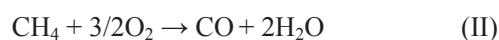
W czasie eksperymentów mierzono temperaturę wewnątrz reaktora oraz stężenia metanu na wlocie do instalacji oraz tlenku i dwutlenku węgla oraz metanu na wylocie z instalacji.

W badaniach przyjęto, że proces globalnie opisują 3 następujące reakcje:

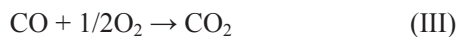
Pełne spalanie metanu do CO<sub>2</sub>:



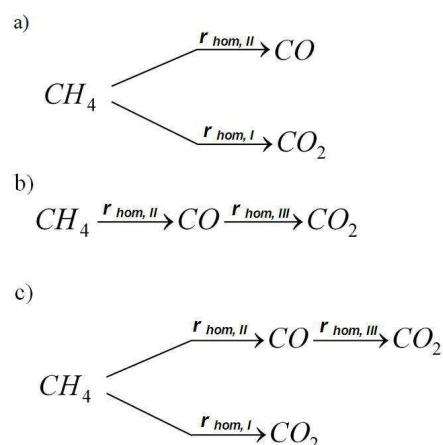
Półspalanie metanu do CO:



Spalanie CO do CO<sub>2</sub>:



Z uwagi na fakt, że w produktach reakcji pojawiał się tlenek węgla, założono następujące trzy mechanizmy: równoległy, następczy, następczo- równoległy (rys.2).



Rys.2. Założone teoretycznie mechanizmy termicznego spalania metanu: a) równoległy, b) następczy, c) następczo-równoległy

Fig.2. Reaction mechanisms studied for the thermal combustion of methane: a) parallel, b) consecutive, c) consecutive-parallel

### 3.1. WYZNACZANIE KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE NISKICH TEMPERATUR

Badania kinetyki termicznego spalania przeprowadzono w dwóch wariantach. Początkowo były to badania z aktywnym trójstrefowym systemem grzewczym. Badania te szczegółowo opisano w [4]. Aby móc odpowiedzieć na pytanie, który z proponowanych prostych mechanizmów najlepiej opisuje proces, przeprowadzono obliczenia kinetyczne dla wymienionych trzech mechanizmów. Ze względu na duży nadmiar tlenu i pomijalnie małą zmianę jego stężenia przyjęto równania kinetyczne w ogólnej postaci:

$$r_{hom,i} = - \frac{dC}{dt} = k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \times C^a \quad (1)$$

W zależności od reakcji przyjmuje się:  $C=C_{CH_4}$  dla reakcji (I) i (II) lub  $C=C_{CO}$  dla reakcji (III). Parametry kinetyczne wyznaczone dla wszystkich założonych mechanizmów reakcji spalania przedstawiono w Tabeli 3.

Przeprowadzona w [4] analiza otrzymanych wyników wykazała, że mechanizm następczo – równoległy najlepiej opisuje kinetykę reakcji spalania metanu w wypełnieniu monolitycznym.

Uzyskane równania i parametry kinetyczne wprowadzono do modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego. Model ten, w formie parabolicznych równań cząstkowych, stanowi dynamiczny opis matematyczny

procesów reakcji, wymiany ciepła i masy, jakie zachodzą w całym reaktorze rewersyjnym, wraz ze specyficzną zmianą warunków początkowych i brzegowych, wywołanych każdorazową rewersją przepływu.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych (3 strefy grzewcze)  
Table 3. The estimated values of the kinetic parameters (3 heating zones)

MONOLIT (zakres temperatur w doświadczeniu)	MECHANIZM REAKCJI		REAKCJA	$E_i$	$k_{0,i}$	$a$
				[J mol <sup>-1</sup> ]	[mol <sup>(1-a)</sup> m <sup>-3(1-a)</sup> s <sup>-1</sup> ]	[-]
3 STREFY GRZEWECZE (660-820°C)	DWUSTOPNIOWY	RÓWNOLEGLY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	79 904	$2,84 \times 10^2$	1
			$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,I}} CO_2 + 2H_2O$	260 304	$8,71 \times 10^{11}$	1
	NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	112 996	$2,52 \times 10^4$	0,9	
		$2CO + O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,III}} 2CO_2$	138 388	$2,95 \times 10^6$	1,1	
	TRÓJSTOPNIOWY	NASTĘPCZO- RÓWNOLEGLY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	127 734	$1,39 \times 10^5$	0,8
			$2CO + O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,III}} 2CO_2$	170 952	$9,84 \times 10^7$	1
$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\eta_{hom,I}} CO_2 + 2H_2O$			306 927	$6,95 \times 10^{13}$	0,7	

Pierwsze testy symulacji z użyciem równań kinetycznych wyznaczonych przy trójstrefowym sposobie grzania, nie dawały wyników całkowicie zgodnych z doświadczeniem (patrz Tabela 4). Mianowicie szybkości reakcji, wyliczone dla wysokich temperatur (nawet powyżej 1100°C), były niewielkie, zaś obliczana konwersja metanu nie przekraczała 13%. Natomiast, jak wykazały badania w rzeczywistym reaktorze TFRR, w temperaturach rzędu 1000°C metan spalał się całkowicie.

Tabela 4. Porównanie maksymalnej temperatury i konwersji metanu wyliczonych z zastosowaniem parametrów kinetycznych, wyznaczonych przy długich czasach przebywania mieszaniny metan-powietrze w strefie spalania

Table 4. The comparison of the maximum temperature and the methane conversion, calculated using kinetic parameters determined for long residence time methane-air mixture in the combustion zone

Mechanizm reakcji	$T_{max}$ w złożu [°C]		Konwersja metanu [%]	
	$r_{hom,i} \times 1$	$r_{hom,i} \times 100$	$r_{hom,i} \times 1$	$r_{hom,i} \times 100$
NASTĘPCZY	1115	1137	1,48	98,45
NASTĘPCZO- RÓWNOLEGLY	1120	1128	12,90	98,91

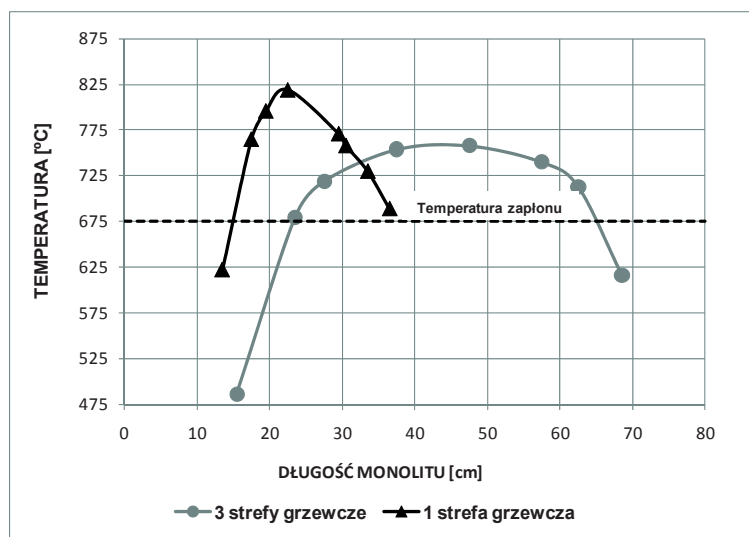
Okazało się, że obliczenia szybkości reakcji wg równania kinetycznego typu (1), z parametrami z Tabeli 3 znacząco zaniżają tę szybkość w wysokich temperaturach. Dopiero 100-krotne zwiększenie szybkości reakcji pozwalało dla takich temperatur uzyskiwać konwersję powyżej 95%. Niemniej, otrzymane parametry wg Tabeli 3 w zakresie niskich temperatur dobrze odwzorowują kinetykę do temperatury około 700°C. W związku z tym zaistniała potrzeba opracowania metody badawczej i wyznaczenia parametrów kinetycznych dobrze opisujących kinetykę spalania dla wyższych temperatur, co najmniej do około 900°C, które jak pokazały eksperymenty na badawczo-demonstracyjnej instalacji TFRR panują na znacznej długości drogi przepływu gazów przez rzeczywisty reaktor.

Problem z pomiarem szybkości reakcji przy grzaniu trójstrefowym polegał na tym, że aby uzyskać wiarygodne wyniki eksperymentalne należało je wykonywać jedynie przy niskich konwersjach. Ze względu na długi czas przebywania, po nastawieniu wyższych temperatur w 3 strefach grzewczych, następował gwałtowny zapłon i konwersja skokowo wzrastała do 100%. Aby uzyskać niewielkie stopnie przemiany, przy temperaturach w strefie reakcji wyższych niż ok. 700°C, należało więc skrócić czas przebywania w tej strefie. Dokonano tego przez znaczne skrócenie długości nagrzonej części wkładu monolitycznego (patrz p. 3.2).

### 3.2. WYZNACZANIE KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE WYSOKICH TEMPERATUR

W celu wyznaczenia bardziej wiarygodnych parametrów dla zakresu wyższych temperatur, opracowano nową metodykę badań polegającą przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania. Zmniejszenie ilości stref grzewczych reaktora (z 3 na 1) pozwoliło uzyskać w piecu laboratoryjnym nowy, o wiele węższy profil temperatury, niż w przypadku grzania trójstrefowego [4]. Długość strefy spalania również uległa zmniejszeniu z około 40 cm do około 20 cm. Porównanie profili temperatur wzdłuż reaktora dla grzania jedno- i trójstrefowego przedstawiono na rys.3. Zmiana sposobu grzania dała wyższe temperatury w strefie spalania niż przy grzaniu trójstrefowym, przy konwersji metanu nie przekraczającej 25%.

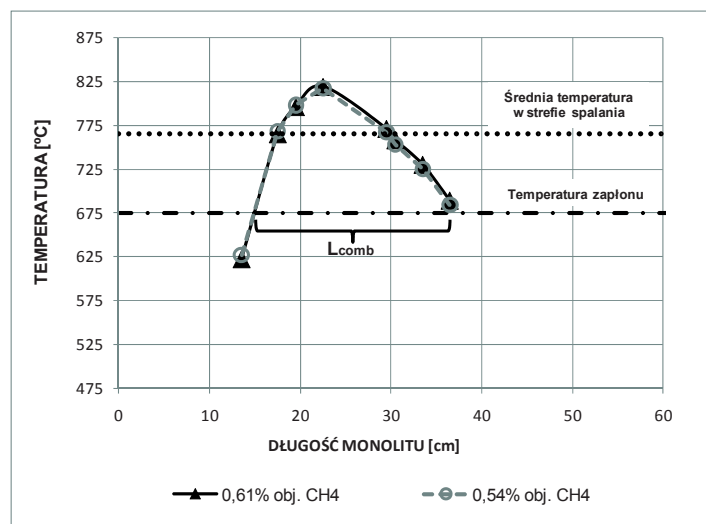




Rys. 3. Porównanie profili temperatur dla różnej długości strefy spalania, przy zastosowaniu dwóch różnych sposobów grzania pieca rurowego  
 Fig. 3. Comparison temperature profiles for different length of combustion zone with using different method of heating up

Podobnie jak w pracach [4,5,6], do obliczania parametrów kinetycznych reakcji homogenicznego spalania metanu, przyjęto upraszczające założenie izotermiczności w strefie spalania. Za strefę spalania przyjmowano tę część wypełnienia, w której temperatura była wyższa od temperatury zapłonu mieszaniny. Natomiast za temperaturę zapłonu przyjmowano najwyższą temperaturę w wypełnieniu, dla której niezależnie od stężenia wlotowego  $\text{CH}_4$  nie pojawiały się jeszcze na wylocie produkty spalania (patrz rys.4 – linia punktowa).

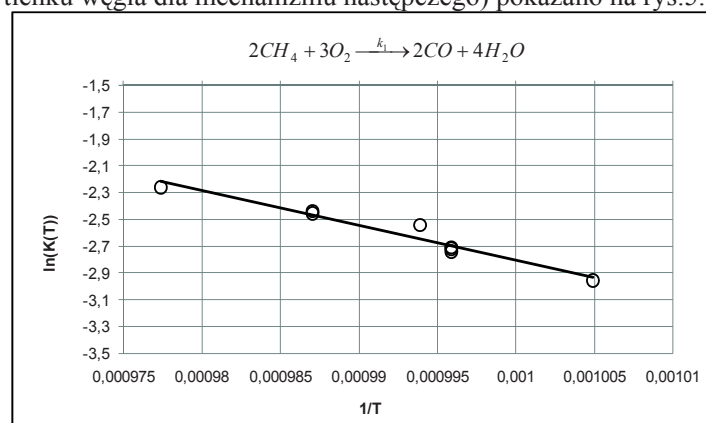
W czasie eksperymentów dla każdej zadanej temperatury pieca i stężenia wlotowego metanu mierzono temperaturę wzdłuż monolitu uzyskując w ten sposób rzeczywiste profile temperatur. Jak pokazano na rys.4, profile te praktycznie nie zależą od wartości stężenia wlotowego metanu. Znajomość rzeczywistych temperatur wzdłuż drogi przepływu gazów przez reaktor oraz temperatury zapłonu pozwoliła wyznaczyć tzw. długość strefy spalania w monolicie  $L_{comb}$ , a tym samym tę część monolitu, w której zachodziło spalanie.



Rys.4. Przykładowy profil temperatur wzdłuż monolitu przy stałej wartości zadanej temperatury pieca i zmiennym stężeniu wlotowym metanu [% obj.]

Fig.4. An example of the temperature profiles along the monolith for the constant preset temperature of the oven and various inlet methane concentrations [vol. %] during kinetic experiments

Jako temperaturę spalania metanu w omawianej strefie przyjmowano wartość równą średniej z temperatur występujących w tej strefie (patrz rys.4 – linia wielopunktowa), która w dalszej kolejności posłużyła do wyznaczania kolejnych punktów na wykresach Arrheniusa. Przykład takiego wykresu (dla reakcji spalania metanu do tlenku węgla dla mechanizmu następczego) pokazano na rys.5.



Rys.5. Wykres Arrheniusa dla reakcji (II) i mechanizmu następczego – konwersja metanu do tlenku węgla

Fig.5. The Arrhenius plot for reaction (II) and the consecutive scheme – conversion of methane to carbon monoxide

Na podstawie danych eksperymentalnych opracowano parametry równania kinetycznego (1) dla mechanizmu reakcji następczych (Tabela 5 – dane dla 1 strefy grzewczej). Po skróceniu strefy nagrzanej, był to jedyny mechanizm spośród trzech tj. równoległego, następczego i następczo-równoległego, dla którego wyznaczenie parametrów  $E_i$ ,  $k_{0,i}$ ,  $a$  było możliwe. Próby wyznaczenia tych parametrów dla pozostałych mechanizmów dawały wyniki całkowicie niewiarygodne.

Tabela 5. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych dla mechanizmu następczego (1 strefa grzewcza)

Table 5. The estimated values of the kinetic parameters for consecutive mechanism (1 heating zone)

MONOLIT (zakres temperatur w doświadczeniu)	MECHANIZM REAKCJI	REAKCJA	$E_i$	$k_{0,i}$	$a$	Błąd <sup>*)</sup>
			[J mol <sup>-1</sup> ]	[mol <sup>(1-a)</sup> m <sup>-3(1-a)</sup> s <sup>-1</sup> ]	[-]	[%]
<b>1 STREFA GRZEWCZA</b> (770-900°C)	NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{r_{hom,II}} 2CO + 4H_2$	215 836	$1,14 \times 10^{10}$	0,8	3,65
		$2CO + O_2 \xrightarrow{r_{hom,III}} 2CO_2$	291 361	$2,91 \times 10^{13}$	0,3	16,60

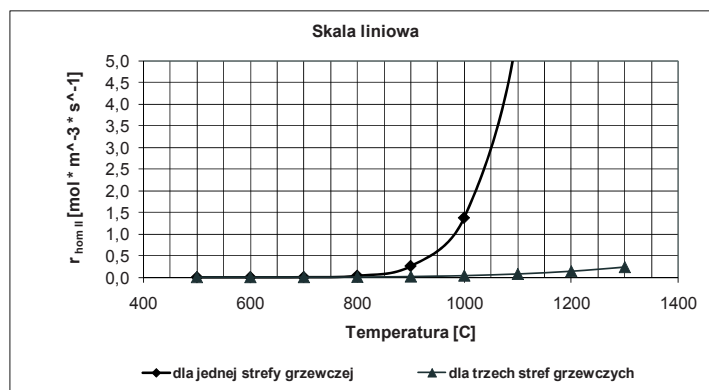
<sup>\*)</sup> Średni błąd względny modułowy wyliczony z zależności (2)

Średni błąd szybkości reakcji wg przyjętego równania kinetycznego (1) obliczano z zależności

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|r_{i,meas} - r_{i,calc}|}{r_{i,meas}} \times 100\% \quad (2)$$

Według wniosków zamieszczonych w [4,5], najlepszym mechanizmem opisującym spalanie metanu w zakresie niskich temperatur jest mechanizm następczo-równoległy. Ponieważ jednak w zakresie wysokich temperatur możliwe było wyznaczenie wiarygodnych parametrów równania kinetycznego tylko dla mechanizmu następczego, to do wyliczania szybkości reakcji w modelu matematycznym TFRR, wykorzystano mechanizm reakcji następczych, zarówno dla wyników z grzania jedno- jak i trój-strefowego.

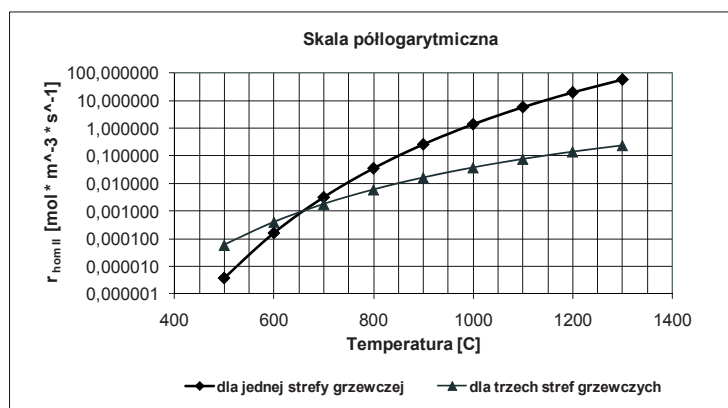
Na rys. 6 porównano obliczone szybkości reakcji ( $r_{hom,II}$ ) utleniania metanu do tlenku węgla dla stężenia metanu 1%obj. na podstawie równania kinetycznego (1) z parametrami wyznaczonymi dla zakresu niskich (3 strefy grzewcze) i wysokich temperatur (1 strefa grzewcza).



Rys. 6. Porównanie szybkości reakcji w zależności od temperatury dla mechanizmów reakcji następczych wyznaczonych przy dłuższej (3 strefy grzewcze) oraz krótkiej (1 strefa grzewcza) strefie spalania w skali liniowej

Fig. 6. Comparison reaction rate depending on temperature for consecutive scheme obtained for long (3 heating zones) and short (1 heating zone) combustion zone in the linear scale

W temperaturach powyżej 850°C, obserwuje się gwałtowny wzrost wyliczanej szybkości reakcji przy zastosowaniu parametrów kinetycznych otrzymanych w doświadczeniach z jedną strefą grzewczą, co dobrze widać na rys.6 w skali liniowej.



Rys.7. Porównanie szybkości reakcji w zależności od temperatury dla mechanizmów reakcji następczych wyznaczonych przy dłuższej (3 strefy grzewcze) oraz krótkiej (1 strefa grzewcza) w skali półlogarytmicznej

Fig. 7. Comparison reaction rate depending on temperature for consecutive scheme obtained for long (3 heating zones) and short (1 heating zone) combustion zone in the semi-logarithmic scale

Natomiast różnica wartości wyliczanych szybkości reakcji  $r_{\text{hom,II}}$  w zależności od temperatury, dla równania reakcji ( $\text{CH}_4$  do  $\text{CO}$ ) w zakresie niskich temperatur jest

lepiej widoczna na takim samym wykresie, jednak przedstawionym w skali półlogarytmicznej (rys.7).

Ostatecznie w modelu matematycznym TFRR zastosowano kinetykę opartą na mechanizmie reakcji następczych będącą złożeniem parametrów kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym. Zastosowanie w modelu tylko i wyłącznie kinetyki wyznaczonej przy grzaniu jednostrefowym nie było celowe ze względu na to, iż parametry kinetyczne równania (1) wyznaczano w zakresie temperatur 770-900°C, tj. w temperaturach o wiele wyższych niż temperatura zapłonu. W zakresie niskich temperatur (do około 700°C) pomimo, iż w rzeczywistym reaktorze TFRR wyraźnie zachodziła już reakcja spalania, wyliczana szybkość reakcji (z uwzględnieniem parametrów kinetycznych uzyskanych dla wysokich temperatur), była zbyt niska. Widać to na rys.7, gdzie szybkość reakcji utleniania CH<sub>4</sub> do CO ( $r_{\text{hom,II}}$ ) dla mechanizmu następczego wyznaczona dla 3 stref grzewczych w [4] jest wyraźnie większa w zakresie temperatur do około 700°C niż szybkość obliczana z zastosowaniem parametrów kinetycznych wyznaczonych dla jednej strefy grzewczej. Wstawienie do modelu w tym zakresie parametrów kinetycznych wyznaczanych w wysokich temperaturach powodowało, że reakcja „nie startowała” przy temperaturach, przy których w rzeczywistości następował już jej wyraźny zapłon. Stąd też całkowity obszar temperatur występujących w reaktorze, podzielono na dwie strefy: niskich i wysokich temperatur, w których stosowano różne parametry równań kinetycznych. Do rozgraniczenia tych stref wprowadzono w modelu przełączenie (tzw. „*switch point*”). Jest to temperatura, w której wykresy zależności szybkości reakcji spalania CH<sub>4</sub> do CO ( $r_{\text{hom,II}}$ ) (rys.7) od temperatury przecinają się. Model matematyczny TFRR wykorzystuje obie kinetyki, między którymi następuje przełączenie, gdy spełniony zostaje warunek:

$$r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}} \geq r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}} \quad (3)$$

gdzie:  $r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}}$  - wyznaczone przy jednej strefie grzewczej

$r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}}$  - wyznaczone przez 3 strefach grzewczych.

Zmiana parametrów opisujących model kinetyczny (1) w poszczególnych strefach temperatur na granicy „*switch point*’u” dokonywana jest na zasadzie porównania wartości szybkości reakcji  $r_{\text{hom,II}}$  wyznaczonej zarówno z parametrów dla niskich jak i wysokich temperatur. Do kolejnych obliczeń stosuje się te parametry równania typu (1) dla których wartość  $r_{\text{hom,II}}$  w danej temperaturze była większa. Do momentu przełączenia określonego zależnością (3) liczone są obie szybkości reakcji tzn.  $r_{\text{hom,II}}$  oraz  $r_{\text{hom,III}}$  z modelu kinetyki dla niższych temperatur (parametry zamieszczone w Tabeli 3), a następnie z modelu dla temperatur wyższych (patrz Tabela 5).

Przeprowadzono również identyfikację modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego w oparciu o dane uzyskane z rzeczywistego obiektu

doświadczalnego. Identyfikacja ta wykazała, że wyniki symulacji matematycznych reaktora z zastosowaniem tak obliczanych szybkości reakcji dobrze odzwierciedlają wyniki uzyskane z eksperymentów spalania w reaktorze badawczym w stosunkowo dużej skali wymiarów. Tym samym można przyjąć, że obliczenia reaktora demonstracyjnego w skali technicznej można będzie opierać o tak wyznaczone zależności kinetyczne.

#### 4. WNIOSKI

- a) Prosty opis kinetyki niekatalitycznego spalania metanu ma istotne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania TFRR.
- b) Nowo opracowana metodyka badań kinetycznych polegająca przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania poprzez zmniejszenie ilości stref grzewczych (z 3 na 1), pozwoliła uzyskać w badaniach kinetycznych wyższe temperatury w strefie spalania przy konwersji metanu umożliwiającą wyznaczenie parametrów równań kinetycznych w szerszym niż w [4] zakresie temperatur.
- c) Zastosowanie w modelu matematycznym reaktora TFRR kinetyki bazującej na mechanizmie reakcji następczych będącej złożeniem równań kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym dość dobrze odzwierciedla wyniki uzyskane z eksperymentów spalania na rzeczywistym obiekcie w stosunkowo dużej skali wymiarów w całym zakresie temperatur.

*Praca była częściowo finansowana przez MNiSW (Projekt Badawczy Rozwojowy Nr R 14 020 02 a także w ramach Projektu Promotorskiego Nr N N209 436439).*

#### OZNACZENIA - SYMBOLS

$a$	- wykładniki potęgowe dla stężenia metanu w równaniu kinetycznym exponents at methane concentration in the kinetic equation
$C$	- stężenie składnika $i$ , $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ concentration of component $i$
$E_i$	- energia aktywacji w $i$ -tym równaniu kinetycznym, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ activation energy in the $i$ -th kinetic equation
$k_{0i}$	- stała szybkości reakcji w $i$ -tym równaniu kinetycznym, $\text{mol}^{(1-a)}\cdot\text{m}^{-3(1-a)}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the $i$ -th kinetic equation
$L_{comb}$	- długość strefy spalania, cm length of the combustion zone
$n$	- ilość punktów eksperymentalnych uwzględnianych w obliczeniach kinetyki number of experimental points used in the estimation of kinetics
$R$	- stała gazowa, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	gas constant
$r_i^{meas}$	- szybkość reakcji mierzona eksperymentalnie, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate measured experimentally
$r_{\text{hom},i}^{calc}$	- szybkość reakcji wyliczana z równania kinetycznego, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate calculated from kinetic equation
$r_{\text{hom},i}$	
$t$	- czas, s time
$T$	- temperatura, K lub $^{\circ}\text{C}$ temperature
$\Delta$	- średni błąd modułowy szybkości reakcji, % average relative error for the reaction rate

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] NAWRAT S., GATNAR K., *Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego*. Polityka energetyczna., 2008, 11, 69-84.
- [2] 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.
- [3] PROJEKT BADAWCZY KBN NR 3 TO9C 042 18: *Katalityczne usuwanie metanu z górniczych gazów wentylacyjnych w reaktorach niestacjonarnych ze wstępnym wzbogacaniem mieszaniny gazowej metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*. (2001-2003)
- [4] PAWLACZYK A., GOSIEWSKI K., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., *Uprozczone mechanizmy i parametry kinetyczne homogenicznego spalania nisko stężonych mieszanin metan - powietrze*. Prace Naukowe ICh PAN, 2008, 11, 87-103.
- [5] GOSIEWSKI K., PAWLACZYK A., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., *A study on thermal combustion of lean methane - air mixtures: simplified reaction mechanism and kinetic eqations*. Chemical Engineering Journal , 2009, 154, 9-16.
- [6] GOSIEWSKI K., MATROS YU. SH., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., et al., *Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors*. Chemical Engineering Science, 2008, 63, 5010-5019.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

KINETICS OF NON-CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE IN MONOLITH BED AT LOW AND HIGH TEMPERATURE

As statistics shows total amount of the coal mine methane in Poland is about 851 mln  $\text{m}^3/\text{year}$  [1]. 30% of that is caught by special underground draining systems. The rest of methane is diluted with air to permissible concentration of methane and discharged into atmosphere. This lean mixture of methane

and air is the so-called VAM (Ventilation Air Methane). The concentration of methane in VAM is not very high. The real amount of methane in VAM varies in the range of 0.2-0.6 vol.%, thus, utilization of this methane via conventional combustion processes without supplemental fuel is impossible. This lean mixture can be considered as an alternative fuel for energy production by mean of modern combustion technologies, however. The flowrates of this air from a single ventilation shaft usually exceed 500 000 m<sup>3</sup>/h. Due to the very low CH<sub>4</sub> concentration one of the most reasonable options seems to be the combustion of CH<sub>4</sub> in reverse-flow reactors with the simultaneous heat recovery. Both catalytic (CFRR) and non-catalytic (thermal) flow-reversal reactors (TFRR) are intensively studied. In both types of reactors homogeneous combustion occurs partially (in CFRR) or totally (in TFRR) in the gas phase. Therefore, the knowledge of the mechanism and kinetics of the combustion is crucial in the design and simulation studies. The modelling and design of such reactor requires a reliable and relatively simple kinetic model of the combustion. Although a number of detailed descriptions of the kinetics of homogeneous combustion are available in the literature (including those which take into account complex free-radical reactions), their practical usefulness is doubtful. In the present study a simple model is proposed which directly describes global kinetics and neglects intermediates and radicals. Special attention is paid to the mechanism of the possible formation of carbon monoxide.

Kinetic experiments were carried out in the two modes: in longer combustion zone (previously published in [4]) for the lower temperatures and in a shorter combustion zone for the higher temperatures. Reaction rates were investigated for three different reaction mechanisms, based on the arbitrarily assumed forms of kinetic equations.

Kinetic studies were carried out on the bench-scale set-up, where oven with 3 heating zones was used to heat up a tube filled with the ceramic monolith cylindrical specimens. As the first approach the kinetic parameters were investigated in the oven with its 3 heating zones switched on. That way, the combustion zone was relatively long (~40 cm). Experiments carried out that way revealed that in such circumstances the kinetic parameters could have been investigated in the temperature range of 660 – 820 °C. It was found later, when the mathematical model simulations were compared with experimental results obtained from the demonstration plant that these parameters considerably underestimate the reaction rates in higher temperatures. Thus, the next experiments were carried out with only 1 heating zone active, so with shorter combustion zone (~ 20 cm ). That way the residence time was lowered which is what enabled kinetic experiments in higher temperature up to 900 °C.

In the TFRR model the consecutive mechanism was finally applied and the current value of the reaction rate  $r_{\text{hom, II}}$  was calculated using a “switch” between the two values of  $r_{\text{hom, II}}^{LT}$  ( the value of reaction II rate, obtained in lower temperatures) and  $r_{\text{hom, II}}^{HT}$  (the value of reaction II rate, obtained in higher temperatures).

The switch is done when:

$$r_{\text{hom, II}}^{HT} \geq r_{\text{hom, II}}^{LT},$$

then both values of reaction rates  $r_{\text{hom, II}}$  and  $r_{\text{hom, III}}$  for the consecutive mechanism were calculated using parameters obtained in the one heating zone experiments. This algorithm assured good agreement with real plant, when the model was validated by the TFRR model simulations.