

研究论文

微量有机化合物和一氧化碳催化燃烧反应器数学模拟

应卫勇 廖仕杰 侯秋实 房鼎业

(华东理工大学化学工程系, 上海 200237)

摘 要 建立了废气中含有甲苯、一氧化碳、丙烯混合物催化燃烧反应器的数学模型。多组分混合物催化燃烧反应动力学模型采用吸附解离态的氧与吸附态的反应物反应的机理推导得到了反应速率方程。模拟计算了废气处理量、废气中各组分的浓度、床层入口温度对转化率的影响。

关键词 甲苯 丙烯 一氧化碳 催化燃烧反应器 数学模拟

中图分类号 TQ 032 TQ 052

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 02-0202-05

SIMULATION OF CATALYTIC COMBUSTION REACTOR OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND CARBON MONOXIDE

YING Weiyong, LIAO Shijie, HOU Qiushi and FANG Dingye

(Department of Chemical Engineering, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A one-dimensional mathematical model was presented for the catalytic combustion reactor. The conversions of toluene, carbon monoxide and propylene and the profile of temperature with the height of the catalytic bed were obtained. The effects of waste gas flow rate, inlet concentration and inlet temperature on conversion were simulated. The conversions of toluene, carbon monoxide and propylene decreased with increasing waste gas flow rate. In the mixture, the effect of the inlet concentration of toluene on the conversions of carbon monoxide and propylene is slight, but the inlet concentrations of carbon monoxide and propylene did affect the conversion of toluene. Reciprocal inhibition effects existed in the catalytic combustion of toluene, carbon monoxide and propylene.

Keywords toluene, propylene, carbon monoxide, catalytic combustion reactor, simulation

引 言

化工厂、印刷厂排出的废气中主要含有苯系物、烃类、卤代烃以及一氧化碳等有毒有害物质^[1], 城市垃圾焚烧排放气中可能含有极微量的氯苯、氯酚以及二噁英^[2]。垃圾焚烧处理、能量利用是我国城市垃圾无害化、资源化的主要方向之一。催化燃烧是脱除微量有机物、一氧化碳的有效方法。许多学者对催化燃烧进行了大量的研究^[3], 使用的催化剂通常有铂、钯等贵金属催化剂^[4,5]及过

渡金属(如锰、铜、铁、镍、钴)氧化物催化剂^[6]。文献[7]介绍了一种金属壁与催化层一体化 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 该催化剂用于汽车尾气净化、有机化合物以及一氧化碳催化燃烧。Pt/Al₂O₃ 催化剂以金属材料为基体, 采用阳极氧化的方法形成载体, 然后负载催化组分 Pt 制备而成。

催化燃烧反应器是脱除有机化合物、一氧化碳的关键设备。通过对催化燃烧反应器的模型研究, 可确定催化剂的用量, 获得催化床温度、组分浓度分布和反应器出口转化率。本文建立用于处理工厂

2002-09-23 收到初稿, 2002-12-27 收到修改稿。

联系人及第一作者: 应卫勇, 男, 45 岁, 博士, 教授。

基金项目: 上海市重点学科建设项目资助。

Received date: 2002-09-23.

Corresponding author: Prof. YING Weiyong. E-mail: wying

@ecust.edu.cn

废气中有机物、一氧化碳的催化燃烧反应器的数学模型, 模拟计算废气处理量、废气中有机物、一氧化碳浓度等对转化率的影响。

1 催化燃烧反应器的数学模型

催化燃烧反应器采用单段固定床反应器, 反应器催化床直径为 D 。反应器内装填波纹状金属壁与催化层一体化催化剂, 见图 1。

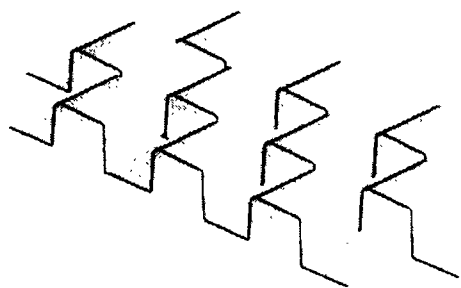
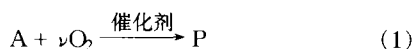


Fig.1 Corrugation type catalyst

1.1 数学模型

反应物 A 在催化剂上的催化燃烧反应为



A 代表甲苯、一氧化碳或丙烯, P 表示生成物二氧化碳和水。组分 i 的催化燃烧反应速率为

$$r_i = - \frac{dN_i}{dw} \quad (2)$$

催化燃烧反应器的数学模型采用一维拟均相数学模型, 模拟计算操作条件对反应器出口转化率、温度等的影响规律。催化床一维拟均相数学模型不考虑径向的温度差和浓度差, 只考虑轴向的温度差和浓度差; 按气流主体中反应组分浓度和温度来计算反应速率, 而将气体与催化剂外表面之间的浓度差和温度差、催化剂内部的浓度差和温度差、催化剂的还原、衰老等因素都计入校正系数中。在催化床高度 l 处取微元 dl , 并将组分的转化率 $x_i = \frac{N_{i,\text{in}} - N_i}{N_{i,\text{in}}}$, $dw = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} dl \cdot \rho_b$ 代入式(2), 整理得甲苯、一氧化碳、丙烯转化率随床层高度变化的微分方程

$$\frac{dx_i}{dl} = C_{OR,i} \frac{\pi D^2 \rho_b}{4 N_{i,\text{in}}} r_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3)$$

温度随床层高度变化的关系式

$$\frac{dT}{dl} = \sum_{i=1}^3 \frac{-\Delta H_{R,i} N_{i,\text{in}}}{N_T c_p} \cdot \frac{dx_i}{dl} \quad (4)$$

初始条件: $l = 0, x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 0, t = t_m$ 。

式(3)和式(4)是描述甲苯、一氧化碳、丙烯的转化率、温度随床层高度分布的微分方程组, 用 Runge-Kutta 法求解。

1.2 催化燃烧反应动力学

通过阳极氧化在金属铝表面形成氧化铝层, 然后采用浸渍法将活性组分负载到氧化铝载体上, 焙烧后制成催化剂 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。金属铝板厚度为 0.3 mm, 催化层厚度约 0.1 mm, 中间金属层厚度约 0.1 mm。催化剂的平均孔半径 5.5 nm, 铂组分的负载量 $1.02 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (外表面积)。

甲苯、一氧化碳、丙烯催化燃烧反应实验测定在直流流动积分反应器中进行。将制成的催化剂剪成 1~1.5 mm 见方的小块, 用石英砂稀释后, 装入反应器, 催化剂装填量 0.248 g, 按制成波纹状筐体计算, 体积 1.35 ml。反应器入口气体流量 225~450 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速为 10 000~20 000 h^{-1} 。反应前后的气体, 甲苯、丙烯用带氢火焰检测器的气相色谱仪分析, 一氧化碳采用红外分析。

甲苯、一氧化碳、丙烯混合物催化燃烧反应动力学模型为

$$r_i = \frac{k_{O_2} k_i p_i p_{O_2}}{k_{O_2} p_{O_2} B (p_1 p_2 p_3)^{1/3} + \sum_{i=1}^3 \nu_i k_i p_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5)$$

式中 B 为参数。

由实验测定数据, 对动力学模型进行参数估值, 获得式(5)中的参数^[8]

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.084 \times 10^9 \exp[-2.018 \times 10^5 / (RT)] \\ k_2 &= 1.499 \times 10^8 \exp[-1.871 \times 10^5 / (RT)] \\ k_3 &= 4.896 \times 10^9 \exp[-2.096 \times 10^5 / (RT)] \\ k_{O_2} &= 1.225 \times 10^{15} \exp[-1.335 \times 10^5 / (RT)] \\ B &= 6.925 \times 10^{11} \exp[-1.842 \times 10^5 / (RT)] \end{aligned}$$

1.3 反应焓

标准燃烧焓、组分的恒压热容见文献[9], 反应焓随温度的变化采用基希霍夫公式, 推导得出的甲苯、一氧化碳、丙烯的反应焓分别为

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,1} &= -4.05620 \times 10^6 + 121.3530 \times T + 0.779624 \times T^2 + \\ &\quad 0.114012 \times 10^{-3} \times T^3 - 0.260955 \times 10^{-7} \times T^4 \\ \Delta H_{R,2} &= -2.9154 \times 10^6 - 12.5856 \times T + 0.139747 \times T^2 - \\ &\quad 0.3658 \times 10^{-3} \times T^3 \\ \Delta H_{R,3} &= -2.1061 \times 10^6 + 50.5990 \times T + 0.371898 \times T^2 + \\ &\quad 0.26486 \times 10^{-4} \times T^3 - 0.3328 \times 10^{-8} \times T^4 \end{aligned}$$

2 模拟计算结果与讨论

某催化燃烧反应器催化床直径 1 m, 装填金属壁与催化层一体化催化剂, 设计条件为废气处理量 $15000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} (\text{stp})$, 反应器入口压力 0.15 MPa, 入口气体中甲苯、一氧化碳、丙烯摩尔分率分别为 0.0001、0.0005、0.0001, 催化剂床层密度 $0.41 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 床层空隙率 0.8.

在上述操作条件下床层进口温度为 300°C , 当要求转化率达到 95%, 求得床层高度为 1.936 m, 催化床体积 1.52 m^3 . 甲苯、一氧化碳、丙烯的转化率、温度随床层高度的分布见图 2 和图 3.

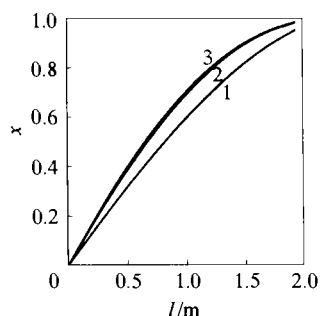


Fig.2 Conversion at different heights of catalytic bed
1—toluene; 2—carbon monoxide; 3—propylene

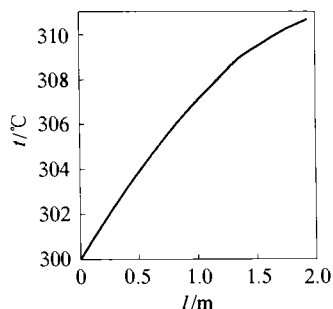


Fig.3 Profile of temperature of catalytic bed

从图 2 转化率与温度关系曲线可以看出: 一氧化碳、丙烯易转化, 甲苯转化比一氧化碳和丙烯难. 从图 3 可知, 催化床轴向温度变化平缓, 从床层进口到床层出口温升约 11°C . 由于催化床空隙率大, 床层的压力降小, 约 18.6 kPa.

2.1 废气处理量对转化率、床层出口温度的影响

在相同的催化床层下, 气量从 $13000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} (\text{stp})$ 增大到 $17000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} (\text{stp})$, 反应器出口转化率及出口温度见表 1, 甲苯、一氧化碳、丙烯转化率随床层高度的变化曲线与图 2 类似.

Table 1 Effect of waste gas flow rate on conversion and outlet temperature

$V_{in}(\text{stp})/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	x_1	x_2	x_3	$t_{out}/^\circ\text{C}$
13000	0.9960	1.0000	1.0000	311.0
15000	0.9500	0.9814	0.9825	310.6
17000	0.8871	0.9445	0.9475	310.1

在相同的催化床体积下, 废气处理量增大, 停留时间减少, 转化率下降, 其中甲苯的转化率下降较大.

2.2 废气中各组分浓度对转化率的影响

在进口气量 $15000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} (\text{stp})$ 、入口温度 300°C 、入口压力 0.15 MPa 的操作条件下, 甲苯、一氧化碳、丙烯的摩尔分率分别从 80×10^{-6} 、 300×10^{-6} 、 80×10^{-6} 增大到 120×10^{-6} 、 700×10^{-6} 、 120×10^{-6} 时, 模拟计算结果见表 2.

Table 2 Relationship of conversion and temperature with inlet concentration of toluene, carbon monoxide and propylene

$y_{1,in}$	$y_{2,in}$	$y_{3,in}$	x_1	x_2	x_3	$t_{out}/^\circ\text{C}$
0.00008	0.0005	0.0001	0.9671	0.9893	0.9898	309.6
0.00010	0.0005	0.0001	0.9500	0.9814	0.9749	310.6
0.00012	0.0005	0.0001	0.9346	0.9730	0.9602	311.6
0.0001	0.0003	0.0001	1.0000	0.9956	0.9956	310.2
0.0001	0.0005	0.0001	0.9500	0.9814	0.9749	310.6
0.0001	0.0007	0.0001	0.9200	0.9645	0.9669	311.1
0.0001	0.0005	0.00008	0.9674	0.9894	0.9899	310.1
0.0001	0.0005	0.00010	0.9500	0.9814	0.9749	310.6
0.0001	0.0005	0.00012	0.9343	0.9729	0.9647	311.0

从表 2 可以看出: 废气中丙烯浓度的变化对甲苯转化的影响较大, 而对一氧化碳转化的影响较小; 一氧化碳浓度的变化对甲苯转化的影响较大, 对丙烯转化的影响较小; 甲苯浓度的变化对一氧化碳和丙烯转化的影响较小。在甲苯、一氧化碳、丙烯混合物催化燃烧中, 各组分之间相互影响, 这种影响是各组分在催化剂活性位上的竞争吸附引起的。Barresi 等^[10,11]研究了苯-苯乙烯混合物、苯-甲苯、二甲苯-苯乙烯混合物的催化燃烧, 混合物中各组分也存在相互影响作用。

2.3 入口温度对转化率的影响

在入口气体甲苯、一氧化碳、丙烯的摩尔分率分别为 1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-4} , 入口压力 0.15 MPa, 入口气量 $15000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (stp) 的操作条件下, 入口温度从 280 °C 升高到 320 °C, 催化床出口处甲苯、一氧化碳、丙烯的转化率及温度见表 3。随着入口温度的升高, 反应速率加快, 出口转化率提高。床层出口温度随着入口温度的升高而升高, 但是催化床温升随入口温度的变化较小。

Table 3 Changes of conversion and temperature at outlet with inlet temperature

$t_{\text{in}}/\text{°C}$	x_1	x_2	x_3	$t_{\text{out}}/\text{°C}$
280	0.9251	0.9738	0.9692	290.6
300	0.9500	0.9814	0.9825	310.6
320	0.9693	0.9876	0.9909	330.4

3 结 论

本文建立了含甲苯、一氧化碳、丙烯混合物废气处理催化燃烧反应器数学模型, 设计了催化燃烧反应器, 并得到了温度、转化率随床层高度的分布。

模拟计算了废气处理量、废气中各组分浓度、床层入口温度对转化率、出口温度的影响。结果表明废气处理量增大, 转化率下降; 床层入口温度升高, 转化率提高; 废气中甲苯浓度的变化对一氧化碳、丙烯转化率的影响较小, 而一氧化碳、丙烯浓度的变化对甲苯转化率影响较大。

符 号 说 明

C_{OR} ——催化剂活性校正系数

c_p ——恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

D ——催化床直径, m

ΔH_R ——反应焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

k ——反应速率常数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$

k_{O_2} ——氧的吸附速率常数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$

l ——床层高度, m

N ——摩尔流量, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$

p ——压力, MPa

R ——气体通用常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

r ——反应速率, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

T ——温度, K

t ——温度, °C

V ——流量(stp), $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

w ——催化剂质量, g

x ——转化率

y ——摩尔分率

ν ——化学反应计量系数

ρ_b ——催化剂床层密度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

下角标

i —— i 组分(1 为甲苯, 2 为一氧化碳, 3 为丙烯)

in——反应器进口

out——反应器出口

T——总量

References

- 1 Rong Haiqin (荣海琴), Zheng Jingtang (郑经堂), Wang Maozhang (王茂章). Volatile Organic Compounds in Living Atmosphere and Application of Porous Carbon Materials in Their Elimination. *Advances in Environmental Science* (环境科学进展), 1999, 7(6): 104—109
- 2 Hiraoka M. Present Situation and Trends of Dioxin Problems. *Resources and Environment (in Japanese)*, 1999, 8(3): 169—180
- 3 Spivey J J. Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26: 2165—2180
- 4 Lee C, Chen Y. Effect of Basic Additives on Pt/Al₂O₃ for CO and Propylene Oxidation under Oxygen-Deficient Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36: 1498—1506
- 5 Sungkono I E, Ying W, Yamamoto K, Kameyama H, Koya T. Development of Anodic Oxidation Catalyst for Catalytic Combustion of Exhaust Gas. In: Proceedings of the 4th Asian-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization · II. Bangkok: Chulalongkorn University, 1997. 570—575
- 6 Larsson P O, Anderson A, Wallerberg L R, Svensson B. Combustion of CO and Toluene, Characterization of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron and Manganese Oxide. *J. Catal.*, 1996, 163: 279—293
- 7 Ying Weiyong (应卫勇), Fang Dingye (房鼎业). Preparation and Application of Catalyst with Metal Wall and Catalytic Layer. *Chem. Ind. Eng. Prog.* (化工进展), 1999, 18(5): 39—42

- 8 Ying Weiyong(应卫勇), Liao Shijie(廖仕杰), Fang Dingye(房鼎业), Kameyama H. Catalytic Combustion of Toluene, Propylene and Carbon Monoxide and Kinetics. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53**(10): 1051—1055
- 9 Shi Jun(时钧), Wang Jiading(汪家鼎), Yu Guozong(余国琮), Chen Minheng(陈敏恒). *Chemical Engineering Handbook* · I (化学工程手册·卷一). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 31—34, 82—93
- 10 Barresi A A, Baldi G. Deep Catalytic Oxidation Kinetics of Benzene—Ethenylbenzene Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, **47**: 1943—1953
- 11 Barresi A A, Baldi G. Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics. *Chem. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**: 2967—2974

《化工进展》2004 年第 2 期目录

专题报道(材料工程)

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 信息功能材料的研究现状和发展趋势 | 王占国 (117) |
| 镁合金材料的塑性变形理论及其技术 | 陈振华 夏伟军 严红革 傅定发 陈吉华 (127) |

进展与述评

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 多层纳米线的研究进展 | 姚素薇 孔亚西 迟广俊 (136) |
| 一维非碳纳米结构材料研究的动向 | 陈泉水 高后秀 刘双翼 张贵杰 杨渝钦 (140) |
| 橡胶型电子元件胶黏剂的配方设计 | 周卫平 翟泽军 尹艺青 龙正宇 (146) |
| 改善聚丙烯树脂性能用的成核剂评述 | 翟羽伸 (153) |
| 双相钙磷生物陶瓷研究进展 | 傅小妮 季金苟 冉均国 立 王方瑚 (158) |
| 喷动床技术在烟气脱硫中的应用及最新进展 | 张少峰 赵 卷 张占锋 彭培英 刘 燕 (162) |
| 碳纤维石墨化设备的研究与进展 | 李东风 王浩静 朱星明 王心葵 (168) |
| 循环流化床反应器理论研究进展 | 胡金榜 李进龙 李艳平 宗润宽 (173) |

研究开发

- | | |
|--|-----------------------|
| 化学改性乙烯—乙酸乙烯酯共聚物(EVA)的形状记忆性能研究(I)
——拉伸比和乙酸乙烯酯(VA)含量对其形状记忆性能的影响 | 韦复海 金 和 顾有伟 王彦荣 (177) |
| 以壳聚糖为载体固定化青霉素酰化酶的研究 | 宋建彬 任孝修 (181) |
| 锐钛型钛白粉白段制备工艺参数优化研究 | 邹建新 王 军 (185) |
| 苯甲酸加氢用钨催化剂制备、失活及再生研究 | 宛悍东 张晓昕 宗保宁 (188) |
| 低阳离子度交联聚丙烯酸的性能研究 | 鲁红升 唐蜀忠 梁媛媛 (192) |

应用技术

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 选择加氢催化剂载体氧化铝的改性及其工业应用(I) | 朱 警 戴 伟 穆 玮 宋 硕 郭彦来 彭 晖 (196) |
| 粉煤灰复合固体酸催化合成环己烯的应用研究 | 古绪鹏 余维琴 黄玉荣 (199) |
| 烷基二甲基叔胺的清洁生产 | 刘学民 李在均 殷福珊 (202) |
| 基于信息融合策略的化工过程故障智能诊断系统的研究 | 池红卫 张世英 张鹏飞 (206) |
| 应用遗传算法实现精馏分离序列优化综合 | 董宏光 王 涛 秦立民 姚平经 (209) |

专栏(石化科技与管理)

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 包膜型缓释/控释复合肥造粒工艺分析 | 周代红 李灿华 何翼云 王晓君 戴建新 (221) |
| 环己烷氧化废碱液酸化污水处理研究 | 傅送保 李惠友 朱泽华 (215) |
| 气相色谱分析过程中环己基过氧化氢干扰的消除 | 汤 琴 盛品正 姜 峰 (224) |
| 双向拉伸尼龙 6 薄膜的加工机理及制造工艺 | 樊凯非 沈 飞 任 诚 (227) |
| 群件技术在中石化办公综合业务处理系统中的应用和意义 | 李 娟 陈 岗 (230) |

成果交流

- | | |
|----------------------|-----------|
| 墨轱辘净创新产品及其拓展应用 | 盘永才 (233) |
|----------------------|-----------|