

提高热效,降低污染的催化燃烧法^①

厦门大学(361005) 陈笃慧

摘要 传统的火焰燃烧法热利用率不高,且伴随着产生相当数量的 NO_x。催化助热燃烧技术利用催化剂点燃和保持气相反应,确保燃料完全燃烧,提高热效率;又因稳定地调节火焰温度,减少 NO_x 的排放量,减少了空气污染,具有相当实用价值。研究活性组分和优质载体是实现催化燃烧的关键因素。

关键词 CST 燃烧法 NO_x 排放 陶瓷蜂 窝载体 活性独石

1 概述

能源关系到国民经济的全局,但却是我国一个较薄弱的环节。我国每生产一吨产品所消耗的能量比工业化国家多出数倍,主要原因是煤炭在我国耗用的全部能源中所占的比重超过 70%,因气化程度差而热效率不高、污染严重,明显地制约着国民经济的快速发展。为了改变这种落后面貌,部署了尽快推广煤的气化技术,集民用、工业用和化工用为一体,联合造气、联合供气及热电联供,推行高效粉煤燃烧和烟道气除硫等技术。这些措施的顺利实施,将突破单纯依靠数量增长实现发展的传统模式,成为能源工业扭转局面、实现腾飞的重要里程碑。

提高热效率,防治因燃烧造成的环境污染,应坚持严格的标准。我们至今一直采用传统的火焰燃烧法,热利用率较低,且不可避免地排出相当数量的 NO_x。加快催化助热燃烧(Catalytically Supported Thermal Combustion,简称 CST 燃烧)技术的一系列研究,并逐渐普及推广,再配合其他行之有效的燃烧、净化方法,热能利用才能达到更洁净、高效的水平。

CST 燃烧法已有约 20 年历史,在一般燃用低热值燃料的场合得到应用,但直接用于大型发电厂的尝试还是最近的事情,这可能因为耐高温活性材料一直不很过关,而且过去 NO_x 排放标准也不太严格。最近燃气轮机制造商开始对这项技术表示关注,1993 年底前该技术的中试付诸实施^[1]。

尽管我国把当今国际上先进的煤气化发电一体化计划(Integrated Gasification Combined Cycle,

IGCC)列入“八五”攻关^[2],有助于提高大型发电厂的热能利用率和改善 NO_x 的排放污染。也不应放松关于除去 NO_x 的 SCR(Selective Catalytic Reduction)及 CST 燃烧法的研究。工业化国家从几方面同时努力的成功经验值得借鉴。

2 CST 燃烧法

美国首先于 70 年代初开始催化助燃烧技术的研究,这是在汽车尾气处理技术基础上发展起来的。汽车尾气中 CO 和烃类化合物通过催化氧化作用得到净化,借助铂等贵金属催化剂可使燃烧产物中残存 CO 充分转化,NO_x 排放量降低 1~2 个数量级,这是燃烧技术中引进催化作用的令人鼓舞的初期战绩^[3~5]。

传统的火焰燃烧器的燃烧温度甚至超过 2000℃,产生大量 NO_x(图 1a)。如果降低燃烧的浓度(即当量比 $\Phi < 1$),并采用预混合和预热的办法,也可以如图 1b 所表示的明显地降低燃烧温度,但燃烧是不稳定的,存在着熄火危险,下面还将提到这样的燃烧状况带来的其他问题,这些是传统的火焰燃烧器的固有弱点。普通的催化氧化反应器虽有促进 CO、烃类化合物氧化转化的能力,但其热负荷却比火焰燃烧器小得多,这是因为在稳态反应条件下,最大的反应速率只取决于反应物扩散到催化剂表面或产物脱离离开表面的速度,而与催化剂的活性无关,这个质量扩散规则限制了总反应速率的继续提高。如果在普通的燃烧器中引入适当的催化剂,则它将兼备催化反应器控制有害气体排放和燃烧器热负荷大的优点,

① 国家自然科学基金资助项目

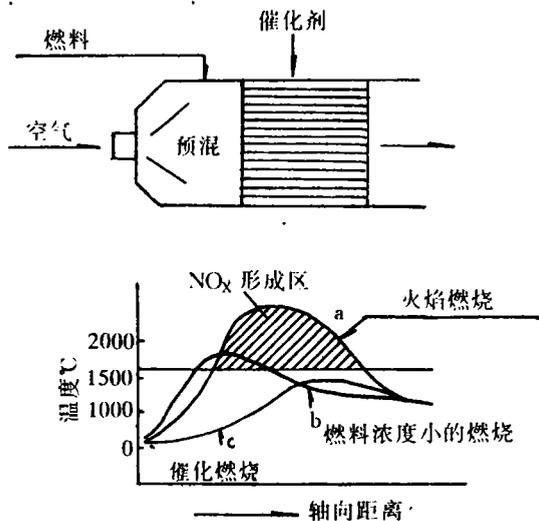


图1 燃烧器中的温度分布与 NO_x 排放情况

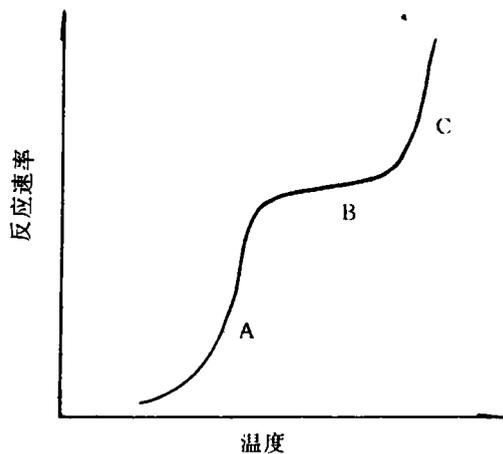


图2 CST 燃烧器中总反应速率与温度的关系

- A 表面动力学控制区
- B 质量扩散控制区
- C 催化助燃匀相反应区

从而使燃烧情况显著改善。图1是这种催化燃烧的构造示意图。预混和预热过的燃料空气混合物通过催化剂床层,其起始段的温度低,所进行的反应归表面动力学控制范围,它的反应速率随温度上升而迅速增加(图2A)。反应速率增至一定程度后,它将受限于反应物或产物的扩散速率,进入图2B所代表的

质量扩散控制区,这时因质量迁移系数几乎与温度无关,使反应速率基本不受温度的影响。反应器轴向温度变化情况如图1C所示,在催化剂床层的适当位置上,催化剂表层的温度及与之接近的火焰温度已足够高,以致诱发和点燃了气相的均相反应,促进了完全燃烧,使它的反应速率再次随温度的增加而指数式上升(图2C)。由于催化剂床层的热惰性,故即使燃料浓度很低($\Phi < 1$)也能稳定燃烧。以上的催化燃烧整体历程实质上是催化活性基质材料的表面引发均相反应,并稳定地进行燃烧过程,称之为催化助热(CST)燃烧。它的突出优点是可通过燃料空气比在较大范围内的调节,也就是变化当量比 Φ 的值,控制燃烧温度,达到充分完全燃烧,提高热效,抑制 NO_x 生成。

CST 燃烧技术不限于气体燃烧,对某些液体油料也同样适用,还可使用含氮有机物的燃料^[6~9]。CST 燃烧法是燃烧技术的一次引人注目的进步,国际上已举办了多次该专题的学术讨论会。

3 NO_x 的产生和控制

燃烧产物中的 NO_x 来自空气中 N_2 在高温下的氧化,以及燃烧中含氮有机化合物的氧化反应, NO_x 排放量与燃烧器类型及燃烧条件等有关。

一般认为,空气中 N_2 于高温下与 O_2 作用生成 NO_x 的反应,可以用 Zeldovich 机理加以解释^[10]。这个反应在 1500°C 以上变得不可忽略,此后,火焰温度每增加 40°C , NO_x 的生成速率将增加1倍,所以称燃烧产物中的这部分 NO_x 为热 NO 。燃料中含氮化合物转化为 NO_x 与氮在燃料中的键合形式关系不大,而与燃烧时一次和二次空气的比例,以及其他燃烧条件有关。

为减少热 NO 的排放,应尽量降低燃烧温度。传统的火焰燃烧器以预混合及低燃料浓度燃烧法,抑制热 NO 的形成,但这种 $\Phi < 1$ 的烧燃值稳定性差、而且燃烧温度下降,会使 $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$ 反应向右转移,增大 CO 排放量。催化燃烧法可以在燃料浓度很低($\Phi = 0.1 \sim 0.4$)的条件下高效稳定地燃烧,这时由于燃料空气比连续可调,控制了燃烧温度,使热 NO 生成量保持在很低的水平上^[11],图3是以上几种燃烧器中热 NO 和 CO 的生成情况。

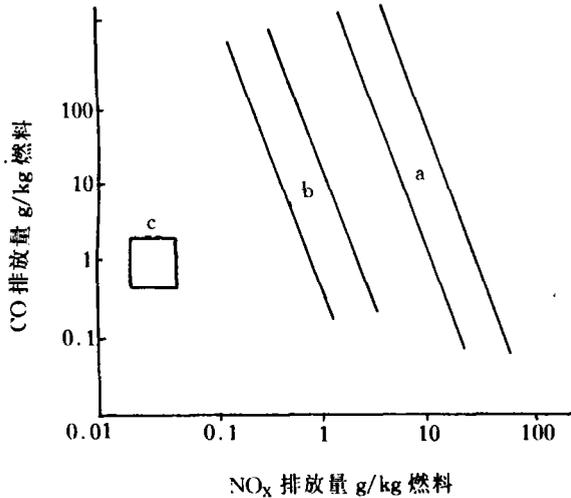
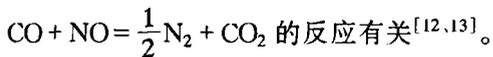


图3 各类燃烧器 CO、NO_x 排放量

- a 传统的锅炉燃烧器
- b 预混合低排放燃烧器
- c 催化燃烧器

传统燃烧器无法防止燃料的含氮化合物转化为 NO_x，而 CST 烧燃法由于可以挑选所采用的催化剂，故能控制燃料中含氮化合物的定向转化。例如，对于 Pt 催化剂 $\Phi = 0.75$ 时，40% 的燃料含氮化合物被转化为 NO；若使用 Cr₂O₃-Co₃O₄ 等过渡系金属氧化物催化剂，却出现 80% 以上的含氮化合物变为 N₂ 的现象。这个抑制 NO_x 生成的过程可能与



4 活性组分及载体

CST 燃烧器的催化剂体系一般由活性组分和载体(基质材料及涂层)所组成，它应该满足以下的普遍要求：

——对所用的燃料空气混合物具有尽量低的点燃温度；

——在高空速工作条件下 ($> 10^5 \text{h}^{-1}$) 其催化活性仍足够高，以保证完全燃烧；

——燃烧产物通过催化剂床层时压力损失尽量小，以保持高的燃烧效率；

——在燃烧温度 $> 1100^\circ\text{C}$ 下长期使用后，载体的比表面不会变小，热稳定性能良好；

——有好的耐压、耐磨损等机械性能。

70 年代时大多采用在汽车尾气排放处理中得到广泛应用的活性独石催化剂系统。这是多孔性陶瓷蜂窝载体上负载贵金属或过渡系氧化物活性组分制成的。

陶瓷蜂窝载体均以挤压法成型，具有许多平行的通道，壁薄、开孔面积大、热容量小、缩短了达到点燃温度的时间，压力损失也比颗粒状反应床层小得多，采用堇青石质配方 ($2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)，提高载体的热稳定性^[14]。表 1 列举了美国 70 年代一些独石反应器的性能。

堇青石蜂窝使用温度较低，大多在 1200°C 左右，比表面很小，仅约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。若直接负载活性材料，体积利用率必很低，因而常附上一高比表面的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层加以改善。要求涂层与基质材料牢固结合，它们之间的相互作用很小，以免损坏涂层。各国都对陶瓷蜂窝及其 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层材料的制备法进行了专利保护，只有少数的公开报道透露了这方面的制作情节^[15,16]。经过这样处理后，能得到 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面，为顺利进行活性组分的高效负载创造了条件。

近年来更发展了高比表面陶瓷载体的合成，它们可不必采用附加涂层法而直接负载活性组分，因而在更多的工业部门得到推广应用。表 2 是美国 Corning Glass Works 最近推出的新产品^[17]。

金属质蜂窝载体也取得长足的进步。过去用含铝合金按热处理过程中表面铝的富集，牢固地附着涂层材料(表 1)。现在则直接采用不锈钢基质材料，以电化学方法控制涂层的成长，这样制得的蜂窝载体的壁厚仅 0.06mm ，为陶瓷蜂窝的 $1/5$ ，且开孔率大、热容量小，因而具有更加优越的性能，这样的金属蜂窝载体已投入实际使用^[18]。

Pt、Pd 等贵金属是常用的促进 CO、烃类化合物完全氧化的活性材料，它们比活性高、起燃温度低、抗硫等毒物的能力强，易制成高分散度的微细颗粒而方便地载于惰性载体上。但在 1000°C 左右的高温下已开始烧结，颗粒变大，分散度下降而降低其活性，在这样的温度下，Pt 等贵金属的挥发性也不可忽略，因而使它们不能很好使用于较高燃烧温度的场合。这是高温催化燃烧催化剂与目前广泛采用的 Pt-Rh 系三效汽车尾气净化剂的明显区别。

表1 某些商品独石反应器的特性

基质组成	商品名	制造商	热稳定性	强度	使用温度℃
锂辉石	thermacomb 843	Am. Lava Co.			1100
堇青石	thermacomb LTE	(3M 公司)			1200
堇青石	thermacomb 795	Am. Lava Co.	+++	++	1200
ZrO ₂ 莫来石	thermacomb 784	Am. Lava Co.	++	++	1480
莫来石	thermacomb MD-3	Am. Lava Co.	+	++	1430
Al ₂ O ₃	thermacomb 614	Am. Lava Co.	+	++	1540
堇青石	celcor 9475	Corning Glass works	+++	++	1200
Al ₂ O ₃	Torvex	E. I. Dupont	+	++	1500
莫来石	Torvex	E. Dupont	+	++	1350
堇青石	Versagrid	Gen. Refr.	++	++	1400
碳化硅	Spectramic Rx387	Norton Co.	++	+++	1650
金属	Fecralloy	Johnson Mattlay Co.	+++	++	1300
金属	Kenthal	Kentucky Metakls	+++	++	1400

表2 高比表面陶瓷独石载体的特性

载体	燃烧温度 ℃	比表面 m ² /g	开孔率 %	孔径平均值 mμ	孔径分布 mμ	密度 g/cc
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	500	260	62.1		5.5 14	1.04
	1000	155	64.0		8.3 19	1.24
	1250	25.1	37.5		12 230	2.20
Al ₂ O ₃ - MgO	500	79.3	61.0	18	22.8	1.33
	1000	44.8	60.8	26	40.8	1.37
	1200	29.3	46.7	26	39.3	1.80
TiO ₂ - SiO ₂	500	98.3	55.9	30	4 32.5	1.59
	810	75.1	55.5	30	4 32.5	1.64
	1000	30.0		31	4 32.5	

碱性金属氧化物也具有促进 CO 和烃类化合物氧化转化的催化性能,而且,复氧化物的催化燃烧性能甚至优于单独氧化物,它们的点燃温度低、高温下挥发少,抗烧结。含稀土和过渡系元素的钙钛型构型化合物尤其受到重视^[19]。不过要把它们用于超过 1000℃ 的催化燃烧场合,仍应从制备方法、添加稳定剂等方面设法改进其高温性能。

日本的研究人员开发了以 Al₂O₃ 为基础,添加

BaO、La₂O₃ 等稳定剂的高温陶瓷材料,进而把活性组份引入载体材料的晶格^[20],获得了高温稳定的陶瓷材料。它们对烃类化合物完全氧化的活性虽不如镧系复合氧化物,但却更适用于高温催化燃烧领域。近年来,世界上掀起了甲烷氧化偶联的研究热潮,在这过程中我们讨论过一些高温氧化催化剂体系^[21],相信对这些体系进行适当调整后,也能在高温催化燃烧中得到应用,此项研究正在进行中。

CST 催化燃烧法是燃烧技术的一次重大改革,既提高了热效率,又保证稳定燃烧和减少污染,它融合了燃烧、催化和材料等学科的新成果,具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1]C&EN, 34(1992. 9. 7)
 [2]煤炭转化, 15(2)1 (1992)
 [3]ASME Paper 75 - WA/FU-1(1975)
 [4]Combust, sci Technol 1975 (10)233
 [5]NASA. T. M. 1975 × -71747
 [6]T. J. Rosjpor, presented at 4th workshop on catalytic Consbystion, Cincinnati, ohio (1980. 5)
 [7]W. J Dodds , presented at 5th workshop on Catalytic Combustion San Autonio, Texas(1981. 9)
 [8]Ruckenstein Combust. Sei technol 1981 , 27 (1&2)45

[9]E. K. Chu and J. P. Kesselring, Presented at 3rd workshop on Catalytic Combustion, 1979, EPA-600/7-79-038

- [10]Aeta Physicochem, 1946 USSR(21)557
 [11]Combust. sci. Technol, 1980, (23) 271
 [12]ibid, 1981, (24)222
 [13]Int. Chem. Eng. 1977, (17)282
 [14]Adv. Catal, 1975(24)51
 [15]华东化工学院学报, 1984, 401
 [16]Stud. Sarf. Sci. Catal. 1987. 30. 333
 [17]In Catalysis, 1987, 531
 [18]Catal. Today, 1992, (13)23
 [19]Science, 1977, 195, 827
 [20]J. Cotal, 1989, 120, 377
 [21] 203rd, ACS National Meeting, Div, Fuel Chem. 1992, 37(1)356 , San Francisco

综合信息

江苏中丹化工集团第三条靛蓝生产线投产

去年四季度,江苏中丹化工集团公司隆重举行第三条靛蓝生产线投产庆典仪式。江苏省石化厅、泰兴市委、市政府负责同志参加了庆典仪式。来自印度、泰国、印度尼西亚和台湾、香港等国家和地区的客商及国内部份靛蓝用户的代表也参加了庆典仪式。

江苏中丹化工集团公司目前年产万吨氨基苯醚类产品,是世界上最大的同类产品生产厂家,被国家化工部列为“全国百家出口培植基地”之一。1993年,该集团公司与香港大丰化学实业有限公司组建了合资企业——泰兴泰丰染料有限公司。三年以来,泰

兴染料有限公司生产经营向前跨了三大步。由合资前的年产靛蓝 400 多吨先后增加到 1000 多吨、2200 吨。今年上半年,双方根据国内外市场对靛蓝产品需求看好,畅销不衰的形势,又一次增加投资 1650 万元,扩大生产规模,于 4 月 23 日破土动工兴建第三条年产 1300 吨的还原靛蓝生产线,并于 9 月 13 日一次投入运转,顺利投产,工程耗时只有 142 天时间,使集团公司具有年产 3500 吨靛蓝产品的生产规模,成为世界上第二大靛蓝产品生产企业。

(本刊通讯员 沈镇平)

CHEMICAL INDUSTRY

TIMES(CIT)

(Monthly)

Start in 1987

Vol. 11 No. 1 Jan. 1997

(Sum. No. 115)

Published on Jan. 25. 1997

Sponsor

Southeast University

Nanjing Xin Ye Group Inc.

Chief Editor

She Jian

Editor and Publisher

Magazine House of "CIT"

Distributor

Publishing Dept. of "CIT"

Address

Southeast Univ. Nanjin 210096

Main Contents

International Market, Transnational Production and Yangtse Petrochemical Corporation Zhang Wangjun (3)

Abstract Transnational production plays an important role in market internationalization. Yangtse - BASF Corporation can be a component of our national economy. A successful corporation depends on sincerity and capacity of cooperators. Some of the discussing programs of Yangtse - BASF are also introduced.

Key words transnational production, Yangtse Corporation, BASF

How to Set Up Sustainable Developing Strategy in An Enterprise Ma Jin(6)

Abstract The history of "sustainable developing strategy" and requirements Chinese 9th "five - year plan" are reviewed. proposals are also discussed for domestic enterprises.

Key words Sustainable developing strategy, China

A Brief Report on "Responsible Care Asia Pacific '96" Meeting in Beijing Zhu Zhenhui(8)

The Prospect and Trend of PVC Industry in the Next Century Zhang Youmo (12)

Abstract This paper discusses the general picture of the PVC industry, its main difficulties and new technology to be developed. It is suggested that corporation of PVC industry with petrochemical industry would be a subdued strategy for the next century.

Key words polyvinylchloride, petrochemical industry

Progress and Future of Biotechnology (I)..... Jiang Fulong et al. (18)

Abstract Devoting major efforts to developing biotechnology is claimed by economic strategy all over the world. Biotechnology has been widely used in agriculture, medicine and light chemical industry, and shows a fascinating future.

Key words biotechnology, progress

Catalytic Supported Thermal Combustion Chen Duhui (23)

Abstract Catalytic combustion has advantage over conventional flame combustion; emission of NO_x can be greatly diminished by lower operating temperature, and higher thermal efficiency can be attained by stable and lean fuel combustion. A great deal of efforts are focused on the development of heat resistant materials, which retain a large surface area at high operating temperature (> 1200°C) and have enough catalytic activity under working conditions.

Key words Catalytic combustion, NO_x emission control, honey support, ceramic monolith

Synthesis of a New UV-absorbent UV-1200 Gao Shixiang et al. (28)