

УДК 542.943.7

Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах

Б. Н. ЛУКЪЯНОВ, Н. А. КУЗИН, В. А. КИРИЛЛОВ, В. А. КУЛИКОВ, В. Б. ШИГАРОВ, М. М. ДАНИЛОВА

Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: lukjanov@catalysis.nsk.su

(Поступила 29.05.2001)

Аннотация

Разработаны новые теплопроводные металлопористые армированные катализаторы, созданы и испытаны различные конструкции каталитических нагревательных элементов (КНЭ) на их основе. Проведены теплофизические, гидравлические и экологические испытания КНЭ. Изготовлен и испытан опытный образец каталитического водогрейного котла с КНЭ мощностью 25 кВт. Экологические показатели такого котла характеризуются низкой эмиссией вредных выбросов. Объемная доля газов в них составляет: CO 5–10 млн⁻¹, NO_x – следы, CH₄ 10–20 млн⁻¹, CO₂ 10 %, остальные газы – 89.5 %. Показана принципиальная возможность использования КНЭ в качестве источника экологически чистого тепла в бытовой теплоэнергетике.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий с минимальным загрязнением атмосферы, так называемых технологий “чистого воздуха” – одна из главных задач в энергообеспечении нашей цивилизации. Сочетание устойчивого экономического развития с сохранением здоровой среды обитания основано на концепции обязательного снижения вредных выбросов энергообъектов в будущем [1].

В настоящее время использование углеводородного топлива для получения тепловой энергии основано преимущественно на его пламенном сжигании в различных горелочных устройствах при температурах выше 1200–1500 °С. При пламенном сжигании природного газа основными загрязнителями в продуктах сгорания являются монооксид углерода CO, несгоревшие углеводороды (НУВ) и оксиды азота NO_x. Выбросы CO и НУВ могут быть минимизированы путем повышения температуры сжигания. Образование термических NO_x,

наоборот, можно снизить, проводя процесс горения метана при температуре ниже 1500 °С. Так как объемная доля азота в природном газе мала (0.23–1.1 % [2]) и он не реагирует с кислородом, то вклад топливных NO_x в отходящих газах отсутствует. Используя различные модернизации горелок пламенного сжигания природного газа [3], удалось снизить содержание оксидов азота с 320 до 50 млн⁻¹, что в экологическом плане, по-видимому, является предельно возможным для этого способа.

Принципиально новые результаты могут быть достигнуты применением каталитических способов окисления природного газа (метана) [4–6]. Использование катализаторов обеспечивает более полную конверсию природного газа, позволяет снизить температуру в зоне горения и соответственно понизить содержание NO_x в продуктах реакции. На рис. 1 приведены данные по выбросам для различных типов горелок, в том числе и каталитических. Как видно, каталитическое беспламенное сжигание обеспечивает минималь-

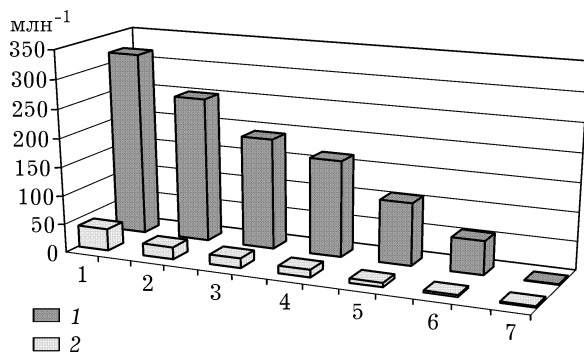


Рис. 1. Изменение содержания NO_x (1) и CO (2) в выбросах при сжигании природного газа в различных горелочных устройствах [1]: 1 – атмосферная горелка, 2 – простая распределенная горелка, 3 – горелка с вентиляционным наддувом, 4 – оптимизированная распределенная горелка, 5 – горелка с полным предварительным смещением, 6 – горелка с вентиляционным наддувом и цилиндрической поверхностью сжигания, 7 – каталитическая горелка.

ный уровень вредных выбросов. Это открывает возможность создания нового экологически чистого способа получения тепла. Частичное решение этой проблемы путем создания каталитических нагревательных устройств до 10 кВт тепловой мощности рассмотрено ранее в нашей работе [7].

Для сжигания природного газа предложены катализаторы, которые по активности, термической стабильности и температуре использования можно условно разделить на три группы. Высокой активностью обладают катализаторы, содержащие оксиды палладия [6, 8–10]. Их применяют при низких температурах: 500–850 °С. Нанесенные палладиевые катализаторы характеризуются сложным поведением при сжигании метана при температуре выше 900 °С из-за превращения PdO в металлический Pd. Эти трансформации приводят к большому гистерезису в скоростях сжигания метана [10–12]. Другие благородные металлы, такие как платина, родий, и металлические оксиды типа Fe₂O₃ и Mn₂O₃ предпочтительны для применения в катализаторах для средних температур: 800–1000 °С [13]. При высоких температурах вплоть до 1200 °С используют гексаалюминатные [14–18] и перовскитные [19] катализаторы, а также катализаторы на основе волокнистых керамических материалов [20], обладающие высокой термической стабильностью.

Основной проблемой в использовании процесса каталитического окисления топлива для получения тепла в энергетических устрой-

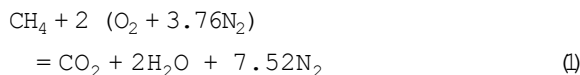
ствах является отвод тепла от катализатора к нагреваемому рабочему телу. Из-за высокой экзотермичности реакции сжигания метана ($\Delta H = -802.3$ кДж/моль) в первой части неподвижного слоя катализатора возникают “горячие точки” с температурой выше 1500 °С [21]. Предложены различные решения отвода тепла: в реакторах с неподвижным слоем катализатора путем введения кислорода в две стадии [22]; в каталитических генераторах тепла с кипящим слоем с помощью встроенных теплообменных устройств [23, 24]; в реакторах с неподвижным слоем путем использования спеченных металлических частиц, покрытых высокопористыми керамическими слоями [25, 26]; в каталитических горелках с применением внешнего водяного охлаждения [27, 28]; в керамическом трубчатом реакторе с помощью сопряженного по теплу внутреннего алюминиевого теплообменника [29]. Следует отметить, что все указанные выше устройства, кроме каталитических генераторов тепла, проходят лабораторные исследования. Выделяемая тепловая мощность этих устройств не превышает 10 кВт.

Принципиально новый подход в решении проблемы эффективного теплоотвода – создание теплогенерирующих каталитических систем, не разделенных пространственно с поверхностью теплоотвода. Ранее нами было показано [30–32], что на основе порометаллических носителей (армированных и неармированных) можно создать новые каталитические материалы, обладающие хорошей теплопроводностью и обеспечивающие хорошую передачу тепла к теплоносителю.

В предлагаемой статье рассмотрены некоторые аспекты создания теплогенерирующих устройств различной тепловой мощности, работающих по принципу беспламенного каталитического окисления углеводородных газов. Цель данной работы – исследование свойств и характеристик нового класса каталитических нагревательных элементов для получения экологически чистого тепла в бытовой энергетике.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ

Реакция горения метана в стехиометрическом объеме воздуха описывается уравнением



Конечная температура после сжигания метановоздушной смеси по уравнению (1) около 2040 °С.

Каталитическое сжигание принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как газ окисляется на поверхности твердого катализатора без образования пламени вообще. Процесс каталитического гетерогенного "горения" схематически можно представить как химическое взаимодействие компонентов газа с поверхностным кислородом катализатора с последующей регенерацией восстановленной поверхности кислородом воздуха [13]. В зависимости от активности катализатора, которая определяется энергией связи поверхностного кислорода с активным компонентом катализатора, процесс полного окисления углеводородных топлив может протекать при температурах 500 – 900 °С.

Высокая экзотермичность реакции (1) определяет следующие требования к катализатору: 1) механическая прочность, термостойкость; 2) длительный ресурс работы (не менее 6000–8000 ч); 3) невысокая стоимость; 4) достаточно простая замена; 5) наличие теплообменных свойств; 6) обеспечение полноты сгорания газа в одну стадию при температуре не выше 850–950 °С. Выше этой температуры возникает термическая дезактивация катализатора и одновременно увеличивается гомогенная составляющая горения метана.

Для решения такой задачи были созданы новые катализаторы на армированных порометаллических носителях. Армированный катализатор представляет собой нанесенную на армирующую основу (металлическую сетку) порометаллическую никель-алюминиевую или

титан-алюминиевую матрицу, в которую включены частицы активного компонента катализатора. В качестве последних были выбраны Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃. В табл. 1 приведены основные характеристики пористой структуры каталитических слоев.

Армированный катализатор изготавливается в виде плоских и гофрированных лент, которые затем послойно наматываются на металлическую газораспределительную трубку (ГРТ), образуя бидисперсную пористую структуру. Толщина намотки каталитического слоя подбирается исходя из необходимой степени превращения окисляемого углеводорода. Катализатор с трубкой спекается в инертной среде при температуре 900 °С. Процесс спекания порошков никеля (титана) с алюминием основан на технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллидов [33, 34] и начинается с температуры плавления алюминия (660 °С). Образовавшийся расплав быстро растекается по поверхности частиц никеля (титана), что резко увеличивает площадь взаимодействия компонентов. Происходит ускорение образования интерметаллидов с резким повышением температуры, т. е. возникает тепловой "взрыв". После спекания толщина каталитического слоя с каждой стороны армирующей сетки составляла » 0.25 мм, а его доля от общей массы с сеткой – 60–65 %. Катализатор имеет крупнопористую структуру: основной объем пор составляют поры радиуса (1.0–6.0) × 10⁴ нм, суммарный объем пор V_с » 0.12 см³/г, удельная поверхность S_{уд} » 3 м²/г, размер частиц Pt (Pd) – 8 (11) Å. Применение данного способа изготовления позволяет обеспечить хорошую теплопроводность слоя катализатора (до 5 Вт/(м·К)) и отсутствие тепловых сопротивлений в местах контактов лент между собой и с ГРТ. Сформированный каталитический слой характеризуется высокой меха-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики каталитических слоев, отделенных от армирующей сетки

Массовая доля компонентов каталитического слоя, %		V _с , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г
Катализатор	Ni	Al	
5.5 (0.9 % Pd)/Al ₂ O ₃	70.5	24.0	0.13
5.0 (1.0 %Pt)/Al ₂ O ₃	71.0	24.0	0.11

нической прочностью и достаточно надежно связан с металлической сеткой.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛА

Конструкция КНЭ зависит от необходимой тепловой мощности, способа подачи реагентов в каталитический слой и теплоотвода. Элементы, работающие с предварительным смешением по схеме спутной или раздельной подачи реагентов, рассмотрены нами ранее [7].

При *спутной* (прямоточной) подаче углеводородный газ (пропан, метан) смешивается с кислородом воздуха в соотношении 1.05 от стехиометрического, затем смесь подается внутрь ГРТ так, чтобы она равномерно распределялась по ее длине (рис. 2). Под влиянием перепада давления между окружающей средой и внутренней частью трубки происходит фильтрация реагентов через каталитический активный слой с одновременным протеканием в нем экзотермической реакции окисления. Продуктами реакции являются пары воды и углекислый газ. Температура внешней поверхности каталитического слоя находится на уровне 800–850 °С.

При *раздельной* (противоточной) подаче реагентов углеводородный газ подается внутрь ГРТ, распределяется по ее длине и выходит радиально в слой катализатора. В зону реакции кислород воздуха поступает за счет естественной конвекции и диффузии в порис-

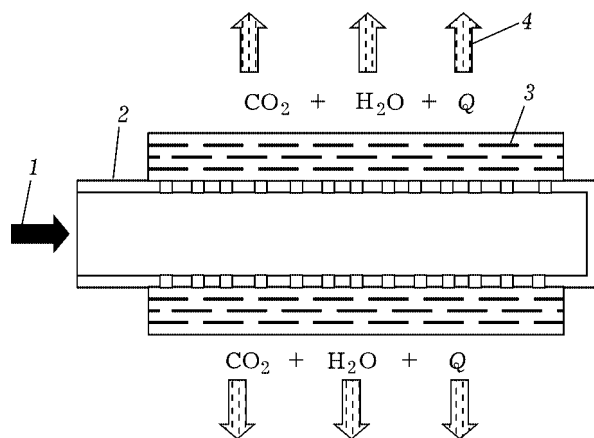


Рис. 2. Схема нагревательного элемента со спутной подачей реагентов: 1 – газовоздушная смесь, 2 – газораспределительная трубка, 3 – слой катализатора, 4 – продукты реакции.

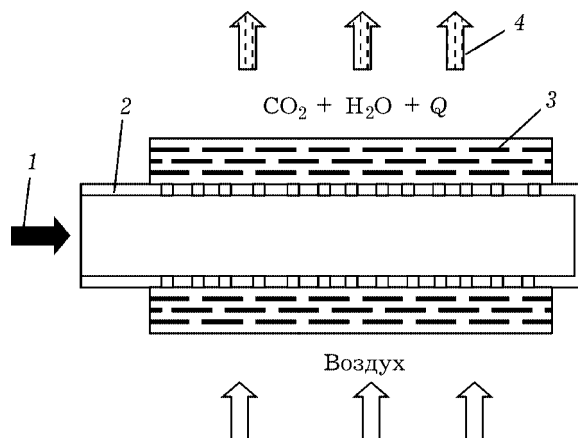


Рис. 3. Схема нагревательного элемента с раздельной подачей реагентов: 1 – газ, 2 – газораспределительная трубка, 3 – слой катализатора, 4 – продукты реакции.

той среде (рис. 3). Продуктами реакции также являются вода и углекислый газ, температура внешней поверхности каталитического слоя находится на уровне 500–550 °С. В отличие от нагревателей со спутной подачей нагреватели данного типа имеют ограничения по мощности, связанные с процессами массообмена каталитического элемента с окружающей средой.

При спутной подаче газозвушная смесь равномерно подается снаружи на каталитический слой, который спечен с внешней стороны непроницаемой металлической трубки (рис. 4). Внутри трубка омывается жидкостью, подлежащей нагреву. Такой тип нагревателя, который в дальнейшем будем называть каталитическим теплообменником, применим в тех случаях, когда хладагент

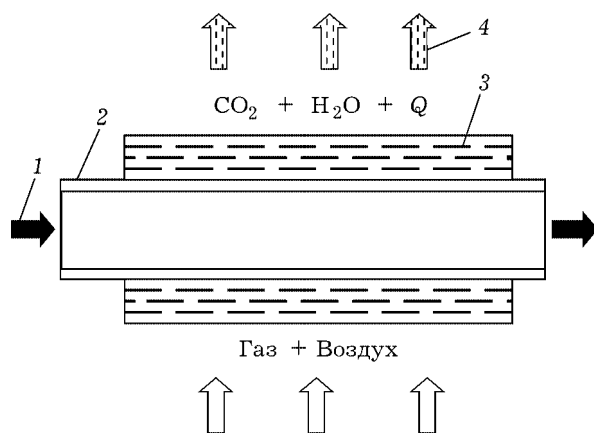


Рис. 4. Схема нагревательного элемента с непроницаемой стенкой: 1 – вода для нагрева, 2 – газораспределительная трубка, 3 – слой катализатора, 4 – продукты реакции.

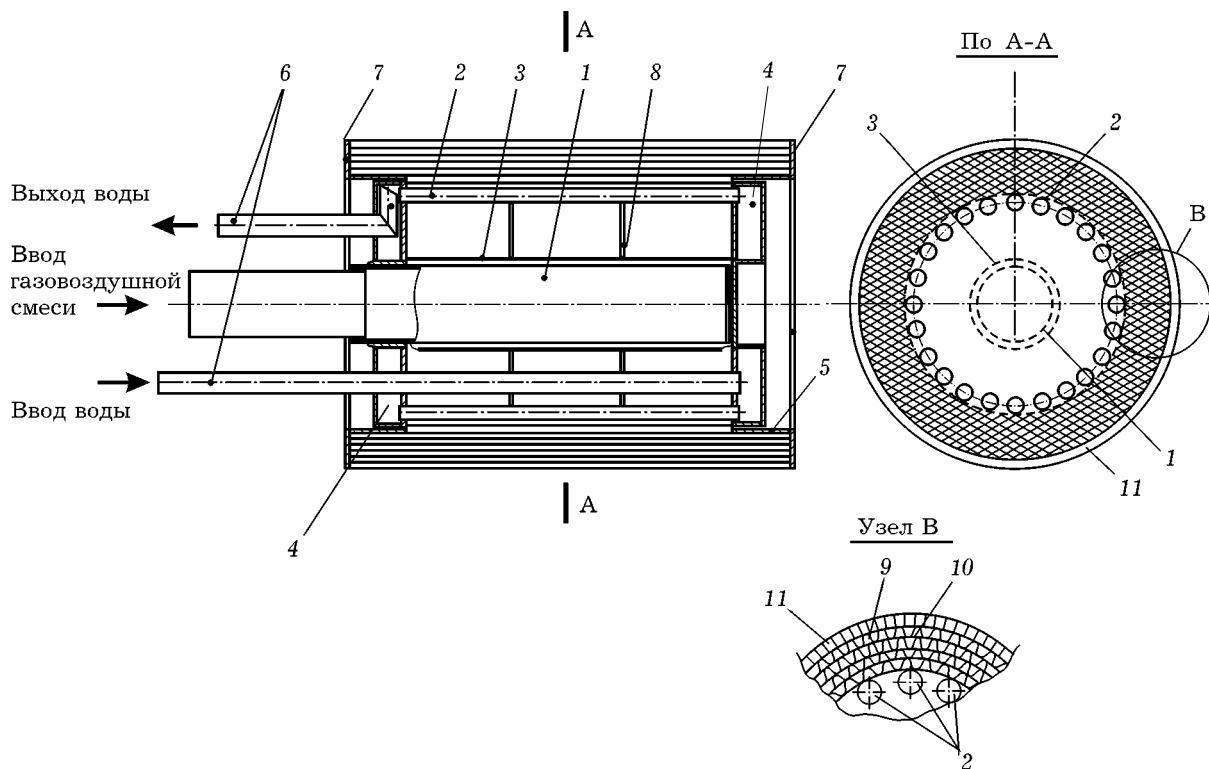


Рис. 5. Общий вид КНЭ 25 кВт: 1 - газораспределительная трубка, 2 - соединительная трубка внутреннего водоохлаждаемого теплообменника, 3 - рассекатель струй, 4 - коллекторы воды, 5 - кольцо торцевое, 6 - трубки ввода и вывода воды; 7 - фланец, 8 - ребро жесткости, 9 - гофрированная каталитическая лента, 10 - плоская каталитическая лента, 11 - пусковой слой катализатора.

и продукты реакции находятся в разных фазах или когда их смешение недопустимо по технологическим или иным соображениям.

Рассмотренные выше образцы КНЭ имеют ограничения по выделяемой тепловой мощности и практически не превышают 10 кВт. Эти ограничения связаны с необходимостью увеличить теплосъем с внутренней или наружной поверхности каталитического слоя. Поэтому для КНЭ мощностью 3, 10, 25 кВт и выше были разработаны устройства, содержащие кроме газораспределительной трубки внутренний водоохлаждаемый теплообменник.

Конструкция КНЭ мощностью 25 кВт приведена на рис. 5 [32]. Она представляет собой трубчатый теплообменник кольцевого типа, внутри которого расположена газораспределительная трубка. Предварительно смешанные природный газ и воздух подаются в ГРТ и через отверстия поступают в межтрубное пространство и в слой катализатора. По схеме подачи газовой смеси рассматри-

ваемый КНЭ относится к прямоточному КНЭ со спутной подачей. Тепло, образующееся в результате реакции окисления в слое катализатора, частично уносится продуктами реакции в окружающую нагревательную среду, а также отводится за счет инфракрасного излучения. Другая часть тепла за счет теплопроводности передается воде, циркулирующей в трубках теплообменника. Количество трубок теплообменника и их диаметр выбираются таким образом, чтобы создать опорную конструкцию для слоя катализатора и обеспечить минимальное гидравлическое сопротивление при прохождении через них воды.

Технические характеристики разработанных конструкций КНЭ даны в табл. 2. Они могут быть применены в качестве теплогенерирующих устройств мощностью до 100 кВт путем набора одинаковых элементов меньшей мощности.

При полном превращении углеводородного газа тепловой поток с поверхности нагревателя определяется соотношением

$$q = VQ / S \quad \varnothing$$

ТАБЛИЦА 2

Технические характеристики каталитических нагревательных элементов

К Н Э	Тип	Тепловая мощность, кВт	Тепловой поток, кВт/м ²	Размер, м		Площадь поверхности каталитического слоя, м ²	Сжигаемый газ	Температура катализатора, °С	Катализатор (толщина слоя, мм)	Теплоотвод (доля)	Охлаждающий реагент
				Длина	Диаметр						
Со спутной подачей реагентов снаружи каталитического слоя, с внутренним охлаждением	Прямоточный каталитический теплообменник с предварительным смешением	0.5	21.7	0.5	1.45 × 10 ⁻²	2.3 × 10 ⁻²	Водород, бензол, нитробензол	260	Pd/Al ₂ O ₃ (2.0)	Конвекцией, радиацией, водой	Вода
С отдельной подачей реагентов (кислород снаружи, газ из каталитического слоя)	Противоточный	0.75	24.4	0.35	2.8 × 10 ⁻²	3.1 × 10 ⁻²	Пропан-бутан	520	Pd/Al ₂ O ₃ (9.0)	Конвекцией (0.28), радиацией (0.72)	Нет
Со спутной подачей реагентов из каталитического слоя	Прямоточный с предварительным смешением	10	126.4	0.6	6.0 × 10 ⁻²	7.9 × 10 ⁻²	Пропан-бутан, природный газ	800	Pd/Al ₂ O ₃ (20.0)	Конвекцией (0.53), радиацией (0.47)	Нет
Со спутной подачей реагентов из каталитического слоя, с внутренним охлаждением	Прямоточный каталитический теплообменник с предварительным смешением	25	132.9	0.286	0.21	0.188	Природный газ	780	Pd/Al ₂ O ₃ (22.0)	Конвекцией и радиацией (0.35), продуктами (0.28), водой (0.37)	Вода

где V – объем подаваемого углеводородного газа; Q – тепловой эффект реакции окисления; S – площадь внешней поверхности каталитического слоя.

Доли теплоотвода определялись с использованием коэффициента общего теплообмена a , который рассчитывался по уравнению теплового потока (2), отнесенного к перепаду температур между поверхностью КНЭ и окружающей средой, а также с помощью коэффициента радиационного теплообмена:

$$\alpha_{\text{раа}} = \frac{\chi_0 \sigma_0 (T_{\text{п}}^4 - T_0^4)}{T_{\text{п}} - T_0} \quad (3)$$

где σ_0 – степень черноты поверхности нагревателя, принятая, по нашим оценкам, равной 0.8; $T_{\text{п}}$, T_0 – температура поверхности каталитического слоя и окружающей среды соответственно; χ_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела.

При известных a и $a_{\text{рад}}$ конвективный коэффициент теплообмена $a_{\text{конв}}$ определяется как разность $a - a_{\text{рад}}$.

Из результатов, приведенных в табл. 2, можно выделить следующее: 1) при раздельной подаче реагентов по сравнению со спутной основной теплосъем осуществляется за счет радиации; 2) при спутной подаче реагентов (без охлаждения) радиационная и конвективная составляющие достаточно близки; 3) при спутной подаче реагентов с водяным охлаждением слоя почти треть тепла отводится с водой, поэтому тепловой поток с внешней поверхности каталитического слоя уменьшается до 83.7 кВт/м².

ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разработка эффективных КНЭ включала в себя стендовые испытания: гидродинамические, теплофизические, экологические и ресурсные. Наиболее детально был испытан КНЭ мощностью 25 кВт, поэтому мы приведем результаты испытаний, относящиеся в основном к этому элементу.

Экспериментальные исследования режимов работы КНЭ 25 кВт выполнены на специальном оборудованном стенде. В экспериментах в

зависимости от расхода подаваемой газовой смеси измерялись следующие параметры: температура в разных точках внешней поверхности каталитического слоя, а также по его толщине, концентрация оксидов азота и углерода, содержание не прореагировавшего метана в продуктах окисления, гидравлическое сопротивление нагревательного элемента, температура воды на входе и выходе из внутреннего теплообменника.

Гидравлические испытания

Толщина каталитического слоя КНЭ 25 кВт составляет 22 мм, пористость 0.8–0.85, высота каналов 1–2 мм, скорость фильтрации \gg 0.5 м/с. По оценкам, перепад давления в таком слое не может быть существенным, поэтому равномерность распределения газовой смеси должна обеспечивать газораспределительная трубка. Параметрами, управляющими распределением газовой смеси, являются количество и диаметр отверстий в ГРТ, а также шаг перфорации. Экспериментальные исследования в нормальных условиях воздухом (“холодные” испытания) были выполнены на ГРТ диаметром 18 и 28 мм и длиной 300, 400 и 500 мм. Было показано, что степень неравномерности расхода газа

$$e \approx (kF)^2 / 2 \quad (4)$$

(где k – коэффициент поджатия струи, равный 0.6–0.67; F – отношение суммы сечений отверстий к поперечному сечению ГРТ) практически не зависит от расхода газа, диаметра и длины перфорированного участка ГРТ. Гидравлическое сопротивление КНЭ по газу складывается из сопротивлений ГРТ и каталитического слоя. На рис. 6 приведены сравнительные данные по общему газовому сопротивлению КНЭ 25 кВт в “холодных” и в рабочих (“горячих”) условиях. Данные показывают, что в номинальном режиме работы КНЭ основное сопротивление создает ГРТ и оно составляет около 30 мм H₂O; каталитический слой увеличивает сопротивление на 16 % по сравнению с ГРТ; в результате протекания реакции сопротивление увеличивается еще примерно на 20 %.

Чтобы определить влияние намотки каталитических лент на распределение скоростей

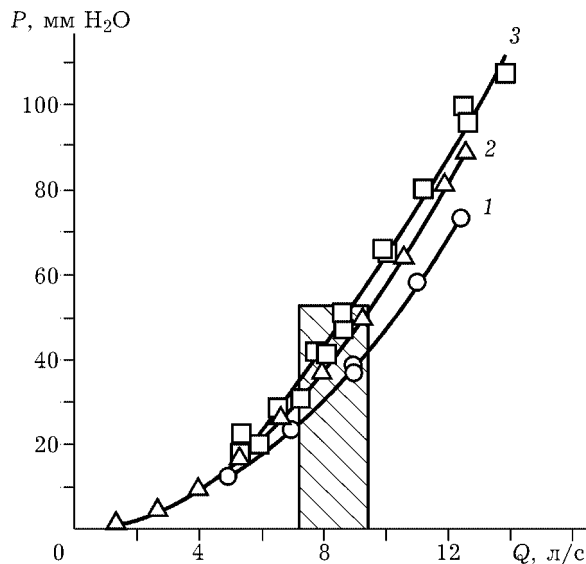


Рис. 6. Зависимость гидравлического сопротивления КНЭ 25 кВт от расхода газовой смеси: 1 - продувка газораспределительной трубки воздухом ($Q = 4.9-12.5$ л/с), 2 - то же, с каталитическим слоем в "холодных" условиях ($Q = 1.3-12.7$ л/с); 3 - то же, в "горячих" условиях ($Q = 5.4-14.0$ л/с); штриховкой показана область номинального режима работы КНЭ.

газовоздушной смеси у поверхности слоя методом термоанемометрии исследованы локальные скорости истечения в различных точках поверхности внешнего каталитического слоя КНЭ 25 кВт (рис. 7). Видно, что при средней

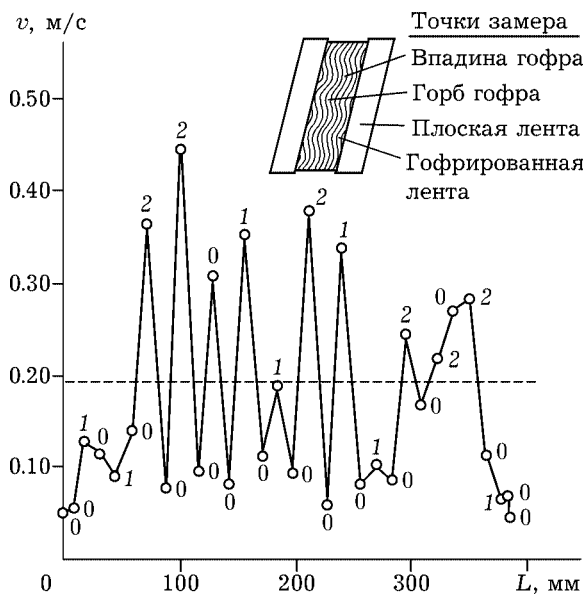


Рис. 7. Распределение скорости потока воздуха на выходе из каталитического слоя: штриховая линия - средняя скорость истечения (0.19 м/с); 0 - значения скорости, измеренные над плоской лентой, 1 - между плоскими лентами (впадина гофра), 2 - между плоскими лентами (горб гофра).

скорости истечения 0.19 м/с над поверхностью каталитического слоя имеют место флуктуации скорости, причем скорости потока в некоторых точках слоя различаются более чем в два раза.

Теплофизические испытания

Прямые измерения локальных температур поверхности внешнего каталитического слоя проводились четырьмя неподвижными термопарами, размещенными между внешней плоской и гофрированной лентами. Одновременно измерялись температуры входа и выхода воды внутреннего водоохлаждаемого теплообменника КНЭ. Измерения выполнялись в стационарном режиме при варьировании выделяемой тепловой мощности КНЭ от 16 до 30 кВт. Результаты температурных измерений даны в табл. 3. Как видно, на внешней стороне каталитического слоя КНЭ имеется температурная неоднородность с максимальной разностью температур 61 °С.

Измерение профиля температуры по толщине каталитического слоя показало, что он имеет максимум температуры примерно в середине слоя (рис. 8). Низкие значения температуры в начале профиля обусловлены охлаждением газовой смеси внутренним

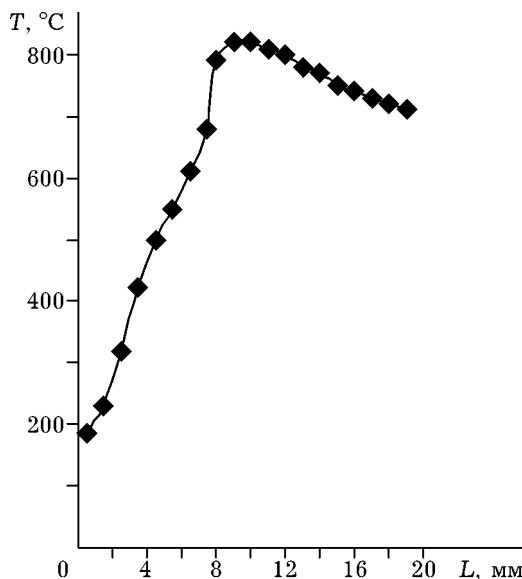


Рис. 8. Распределение температуры по глубине каталитического слоя КНЭ в номинальном режиме работы ($Q = 8.3$ л/с, $a = 1.22$, расход воды в теплообменнике КНЭ $Q_{H_2O} = 69.5$ г/с). Точки - эксперимент.

ТАБЛИЦА 3

Результаты измерений локальных температур внешнего каталитического слоя и внутреннего водоохлаждаемого теплообменника КНЭ при изменении выделяемой тепловой мощности

Показания термомпар, °С					Мощность, кВт	
№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	на входе H ₂ O	на выходе H ₂ O	
792	836	803	792	9,9	55,0	30,3
814	781	814	753	11	58,3	30,0
759	726	759	715	11	51,7	23,6
770	737	759	715	11	48,4	23,6
737	781	748	748	9,9	41,8	23,1
726	704	715	671	11	38,5	19,0
682	649	505	627	11	27,5	16,0
671	649	594	627	11	47,3	16,0

теплообменником. Снижение температуры в области, близкой к внешней поверхности слоя, происходит из-за внешнего теплообмена и полного сгорания метана.

Результаты измерений температуры по глубине каталитического слоя позволяют установить вклад различных механизмов переноса тепла в общий тепловой поток, а также оценить коэффициенты теплообмена и теплопроводности слоя катализатора. Плотность поверхностного теплового потока при варьировании выделяемой мощности от 16 до 30 кВт изменяется от 69 до 129 кВт/м². Расчет долей выделяемой мощности, отводимых по каждому направлению, сделан на основании теплового баланса КНЭ и представлен в табл. 2.

Экологические испытания

Экологические испытания КНЭ были разделены на краткосрочные и ресурсные. В ходе краткосрочных испытаний проводились контрольные измерения температуры, давления, расхода природного газа, воздуха, воды и состава отходящих газов в рабочем режиме КНЭ.

При сжигании магистрального природного газа (объемные доли, %: метан 97.46, этан 1.11, пропан 0.37, изобутан 0.06, бутан 0.06, пентан 0.02) экологические показатели для КНЭ 25 кВт в номинальном режиме по объемной доле отходящих газов были следующие, %: СО 5–10 млн⁻¹, NO_x – следы, СН₄ 10–20 млн⁻¹, СО₂ 10, остальные газы – 89.5. Ресурсные

испытания в течение 1000 ч показали, что катализатор сохраняет свою активность и при этом отклонений экологических параметров от стартовых значений не зафиксировано (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее перспективной областью применения каталитического принципа окисления углеводородных газов типа природного газа или пропан-бутана на основе КНЭ являются теплогенерирующие устройства единичной мощностью до 100 кВт. Такие устройства, обеспечивающие отсутствие в продуктах сгорания оксидов углерода и азота, могут быть использованы в качестве локальных источников получения тепла для обогрева бытовых и производственных помещений, получения горячей воды для бытовых и санитарных нужд, приготовления пищи и создания комфортных условий для жизни человека.

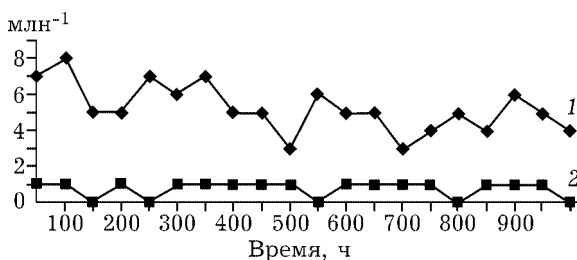


Рис. 9. Изменение содержания СО (1) и NO_x (2) в отходящем газе в период ресурсных испытаний КНЭ в номинальном режиме работы.

Проведенные исследования и конструкторские проработки вариантов решений показали, что на основе КНЭ с отдельной подачей реагентов целесообразно создавать приборы сравнительно малой мощности (не более 5–6 кВт) конвективного, радиационного или комбинированного нагрева.

Нагреватели конвективного типа или конвекторы представляют собой устройства, состоящие из корпуса прямоугольной или иной формы, внутри которого размещены противоточные КНЭ с отдельной подачей реагентов. В зависимости от количества размещенных нагревателей мощность конвектора изменяется в пределах 1.5–4.5 кВт. С помощью таких устройств нагрев окружающего объема осуществляется за счет естественной конвекции теплого воздуха, выходящего из конвектора.

В нагревателях радиационного (инфракрасного) типа один или несколько элементов помещаются в фокусе отражающей изогнутой поверхности. Используя ее отражательные способности, производится нагрев за счет инфракрасного излучения. Мощность данного устройства находится в пределах 0.75–1.5 кВт.

В нагревателях комбинированного типа используются как конвективный, так и инфракрасный механизмы теплопереноса. Оказалось, что такой тип устройства наиболее перспективен для приготовления продуктов питания, сушки материалов. Примером конкретной реализации нагревателя комбинированного типа является каталитическая шашлычница. Она состоит из двух цилиндрических створок, в корпусе которых последовательно размещены нагревательные элементы с шампурами с нанизанным на них мясом или иными продуктами питания. Подогрев продуктов производится за счет конвекции и радиационного переизлучения от нагревателей и цилиндрических стенок. На этом принципе могут быть созданы также грили, газовые плиты и иные бытовые приборы. Демонстрационные образцы всех указанных приборов были изготовлены в Институте катализа и испытаны на смесях пропан–бутан – воздух. Во всех случаях была показана высокая экологичность (отсутствие оксидов углерода и азота в продуктах сгорания) и эффективность преобразования энергии.

Важной и перспективной областью применения каталитических нагревательных элементов со спутной подачей реагентов могут быть бытовые водогрейные котлы и автономные отопительные системы на их основе. Демонстрационный образец водогрейного котла мощностью 25 кВт был изготовлен и испытан на топливе природный газ – воздух.

Испытания этого образца показали его высокие экологические характеристики и существенные преимущества по сравнению с существующими бытовыми аналогами. КПД котла составляет 96 %, а с применением конденсационной ступени – 103 %. Показана экологическая чистота продуктов окисления, обусловленная отсутствием вредных для здоровья выбросов CO и NO_x. Проведенные испытания каталитических нагревательных элементов и аппаратов на их основе показали, что они удовлетворяют существующим санитарным нормам и имеют самые низкие показатели в мире по выбросам токсических продуктов сгорания.

Авторы выражают благодарность Международному научно-техническому центру МНТЦ (Москва) за финансовую поддержку данной работы (проект № 763), а также В. А. Кузьмину, В. М. Ханаеву и О. П. Кленову за участие в экспериментах и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Н. Х. Афган, М. Г. Карвальо, М. Кумо, *Теплоэнергетика*, 3 (2000) 70.
- 2 Н. Л. Стаскевич, Г. Н. Северинец, Д. Я. Вигдорчик, *Справочник по газоснабжению и использованию газа*, Недра, Ленинград, 1990, с. 762.
- 3 Т. В. Jannemann, Proc. of 1st Eur. Conf. on Small Burner Technology and Heating Equipment, Zurich, September 25–26, 1996, Vol. 1, p. 23.
- 4 D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, 7 (1983) 249.
- 5 A. Nishino, *Catal. Today*, 10 (1991) 107.
- 6 M. F. M. Zwinkels, S. G. Jaras and P. G. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35 (1993) 319.
- 7 В. А. Кириллов, Н. А. Кузин, А. В. Куликов, *Теплоэнергетика*, 1 (2000) 18.
- 8 R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan and L. E. J. Hofer, *Ind. Eng. Chem.*, 53 (1961) 809.
- 9 K. Sekizawa, M. Machuda, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, 142 (1993) 655.
- 10 R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly and E. M. Waterman, *Appl. Catal. A: General*, 81 (1992) 227.
- 11 P. Salomonsson, S. Johansson and B. Kasemo, *Catal. Lett.*, 33, 1–2 (1995) 1.

- 12 J. G. McCarty, *Catal. Today*, 26, 3-4 (1995) 283.
- 13 Г. К. Боресков, *Кинетика и катализ*, 14 (1973) 2.
- 14 M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, 120 (1989) 377.
- 15 M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *Ibid.*, 123 (1990) 477.
- 16 J. G. McCarty and H. Wise, *Catal. Today*, 8 (1990) 31.
- 17 P. Salomonsson, T. Griffin and B. Kasemo, *Appl. Catal. A: General*, 104, 2 (1993) 175.
- 18 G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti et al., *Studies in Surface and Catalysis*, 5 (1998) 71.
- 19 F. M. Ortega, C. Batiot, J. Barrault et al., *Ibid.*, 5 (1998) 45.
- 20 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, T. V. Christyachenko et al., *Ibid.*, 5 (1998) 83.
- 21 A. M. Groote and G. F. Froment, *Appl. Catal. A: General*, 138 (1996) 245.
- 22 P. Zhi-yong, D. Chao-yang, S. Shi-kong, *Ranliao Huaxue Xuebao*, 28, 4 (2000) 348.
- 23 Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 32, 1-2 (1990).
- 24 Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, *Catal. Today*, 47 (1999) 339.
- 25 J. C. van Giezen, M. Intven, M. D. Meijer et al., *Ibid.*, 47 1-4 (1999) 191.
- 26 A. Q. M. Boon, Ph. D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1990.
- 27 P. Brockerhoff and B. Emonts, 2nd Eur. Congress on Economics and Management of Energy in Industry, 5-6 April, Estoril, Portugal, 1994.
- 28 B. Emonts and P. Brockerhoff, Proc. of 1st Eur. Conf. on Small Burner Technology and Heating Equipment, Zurich, September 25-26, 1996, Vol. 1, p. 119.
- 29 I. Theophilos, V. Xenophon, *Catal. Today*, 46, 2-3 (1998) 71.
- 30 В. А. Кириллов, Н. А. Кузин, В. А. Кузьмин и др., *Хим. пром-сть*, 5 (1994) 332.
- 31 В. А. Кириллов, Н. А. Кузин, А. В. Куликов, и др., Каталитический нагревательный элемент, Пат. 2062402 РФ, 1996.
- 32 В. А. Кириллов, Н. А. Кузин, А. В. Куликов и др., Каталитический нагревательный элемент, Заявка 20001053317 РФ, приоритет от 03.03.2000.
- 33 Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин, *ФТВ*, 11, 3 (1975) 343.
- 34 А. П. Савицкий, Л. С. Марцунова, Н. Н. Бурцев и др., *Изв. АН СССР. Металлы*, 2 (1985) 191.