

УДК 66.097.3

UDC: 66.097.3

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ БИОГАЗА**INCREASE EFFICIENCY OF DEVELOPING OF CATALYTIC SYSTEM FOR BIOGAS UTILIZERS**

Онучин Евгений Михайлович
к.т.н., доцент

Onychin Evgeny Mihailovich
Cand.Tech.Sci., assistant professor

Медяков Андрей Андреевич
аспирант

Medyakov Andrei Andreevich
postgraduate student

Каменских Александр Дмитриевич
аспирант

Kamenskih Aleksandr Dmitrievich
postgraduate student

Анисимов Павел Николаевич
студент

Anisimov Pavel Nikolaevich
student

Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола, Россия

Mari State Technical University, Ioshkar-Ola, Russia

В статье предлагается способ повышения эффективности функционирования каталитических систем. Новые схемно-конструктивные решения каталитических систем для процессов получения биогаза из органических отходов основываются на анализе существующих разработок

The article suggests a way to improve the efficiency of the operation of catalytic systems. The new circuit-design solutions of catalytic systems for the processes of producing biogas from organic waste are proposed. They are based on the analysis of existent tech. solutions

Ключевые слова: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, КАТАЛИЗАТОР, КАТАЛИТИЧЕСКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ, БИОГАЗ, ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ ЦИРКУЛИРУЮЩИЙ СЛОЙ

Keywords: CATALYST SYSTEM, CATALYST, CATALYTIC FILLER, BIOGASE, CIRCULATING FLUIDIZED BED, CFB

Обзор существующих разработок

В настоящее время разработаны различные конструкции каталитических устройств для сжигания. Наибольшее количество конструкций включают в себя неподвижный слой катализатора, через который пропускается топливовоздушная смесь. Однако из-за высокой экзотермичности реакции сжигания метана в первой части неподвижного слоя катализатора возникают «горячие точки» с температурой выше 1500 °С. [1] Это обстоятельство предъявляет особые требования к конструкции каталитических наполнителей и каталитических систем.

При высоких температурах может произойти постепенное разрушение каталитического наполнителя и выход из строя всей каталитической системы. В связи с этим в каталитических системах используют высоко-

температурные каталитические наполнители, в частности в работе [2] предлагается использовать спеченные металлические частицы, покрытые высокопористыми керамическими слоями (рисунок 1).

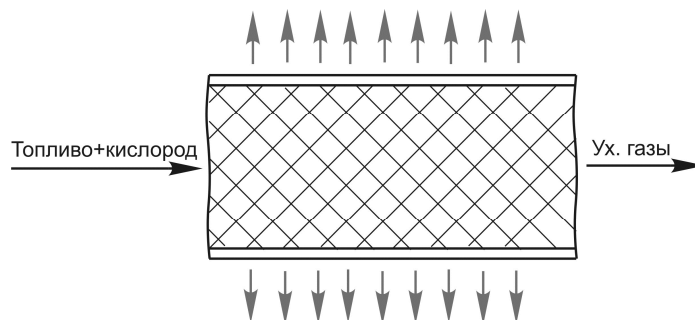


Рисунок 1 - Каталитические системы с высокотемпературным каталитическим наполнителем

В таких реакторах топливо и кислород подаются на входной патрубке каталитической системы, при прохождении через наполнители смесь сгорает с выделением теплоты, которая передается через стенку каталитической системы, уходящие газы удаляются через выходной патрубок каталитической системы. При таком способе работы будет поддерживаться высокая температура каталитического наполнителя, обусловленная балансом производимой в каталитической системе теплоты и теплоты, которая может быть передана через стенку каталитической системы при конкретной температуре наполнителя.

Однако использование таких каталитических систем фактически не приводит к снижению температуры процесса горения, что не позволяет обеспечить конструктивные преимущества каталитических устройств сжигания и сократить выбросы вредных газов в атмосферу. Так же снижение минимальной концентрации топлива в смеси до 0,5 % объема приводит в реакторах с неподвижным слоем катализатора к образованию фронта охлаждения катализатора, связанного с большим количеством холодной смеси на входе, который в процессе функционирования заполняет весь слой катализатора и реакция прекращается.

Для снижения температуры каталитического наполнителя до необходимых значений применяют контролируемый и распределенный ввод топлива и окислителя (кислорода). В частности в работе [3] предлагается каталитическая система с введением кислорода в две стадии (рисунок 2).

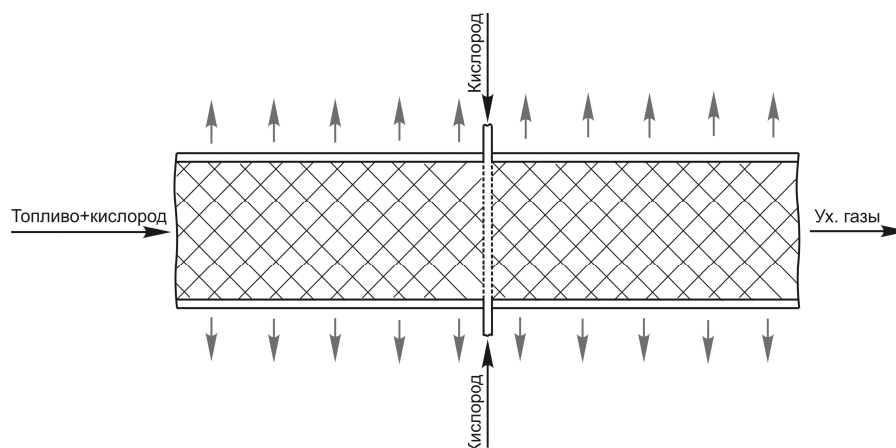


Рисунок 2 – Каталитическая система с контролируемым и распределенным вводом топлива и окислителя

В таких каталитических системах топливо и кислород подаются на входной патрубке каталитической системы, причем окислитель подается в концентрации меньшей стехиометрической. При прохождении через первый слой наполнителя определенная часть топлива и окислителя сгорают с выделением теплоты, которая передается через стенку первой части каталитической системы. Затем уходящие газы и остаток топлива двигаются в следующий слой наполнителя, в который подается оставшаяся порция окислителя. Во второй части каталитической системы происходит догорание топлива и выделение теплоты реакции. Уходящие газы удаляются через выходной патрубок каталитической системы.

При таком способе работы температура конкретного слоя каталитического наполнителя будет зависеть от количества сгораемого в каждой части каталитической системы топлива, что так же обусловлено балансом производимой в каждой части каталитической системы теплоты и теплоты,

которая передается через стенку каждой части каталитической системы при конкретной температуре наполнителя.

Однако использование таких каталитических систем требует создания сложных систем распределенного ввода окислителя, либо топлива, а так же сложной системы регулирования количества вводимых в каждой части каталитической системы топлив и окислителя. Аналогично предыдущему снижению минимальной концентрации топлива в смеси до 0,5 % объема приводит к образованию фронта охлаждения катализатора.

Для снижения температуры каталитического наполнителя до необходимых значений применяют дополнительное внешнее охлаждение. В частности в работе [1] описывается каталитические горелки с применением внешнего водяного охлаждения (рисунок 3).

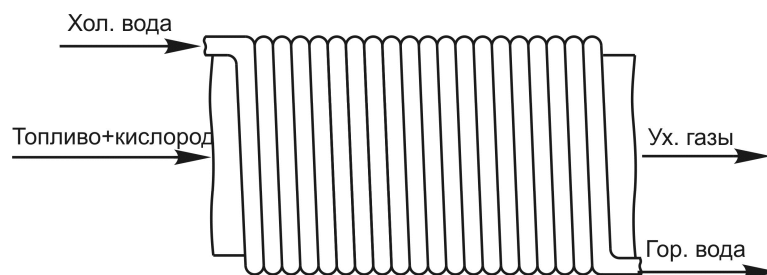


Рисунок 5 – Каталитическая система с дополнительным внешним охлаждением

В таких каталитических системах топливо и кислород подаются на входной патрубок каталитической системы, при прохождении через наполнителя смесь сгорает с выделением теплоты, которая передается циркулирующему в системе охлаждения теплоносителю, уходящие газы удаляются через выходной патрубок каталитической системы. При таком способе работы температура каталитического наполнителя будет зависеть от интенсивности охлаждения каталитической системы, что обусловлено балансом производимой каталитической системе теплоты и теплоты, которая передается циркулирующему теплоносителю при конкретной температуре наполнителя.

Однако использование таких каталитических систем создает градиент температуры внутри наполнителя от центра к его периферии, что связано с необходимостью интенсивного охлаждения каталитических систем. В результате происходит охлаждение пристеночных слоев наполнителя вплоть до прекращения в них процесса горения. Аналогично предыдущему снижению минимальной концентрации топлива в смеси до 0,5 % объема приводит к образованию фронта охлаждения катализатора.

Охлаждение наполнителя может осуществляться так же с помощью дополнительного внутреннего охлаждения. В работе [4] предлагается для этого использовать керамическую трубчатую каталитическую систему с сопряженным по теплу внутренним алюминиевым теплообменником (рисунок 4).

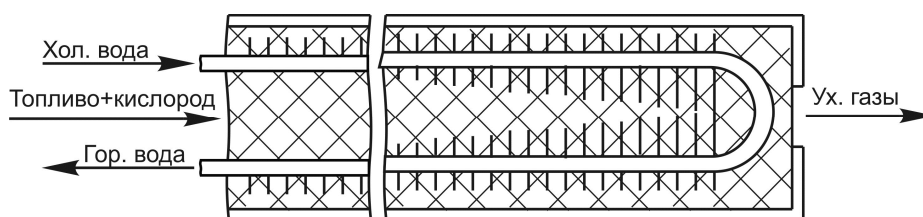


Рисунок 4 - Каталитическая система с дополнительным внутренним охлаждением

В таких каталитических системах топливо и кислород подаются на входной патрубке каталитической системы, при прохождении через наполнители смесь сгорает с выделением теплоты, которая передается через обширную теплообменную поверхность циркулирующему во внутренней системе охлаждения теплоносителю, уходящие газы удаляются через выходной патрубок каталитической системы. При таком способе работы температура каталитического наполнителя будет зависеть от интенсивности охлаждения каталитической системы, что обусловлено степенью сопряжения по теплу теплообменника с производимой каталитической системе теплотой и теплоты, которая передается циркулирующему теплоносителю.

Однако использование таких каталитических систем требует создания сложных теплообменных устройств и необходимостью предварительного сопряжения их по теплу с каталитической системой. Аналогично предыдущему снижению минимальной концентрации топлива в смеси до 0,5 % объема приводит к образованию фронта охлаждения катализатора.

Определенную группу представляют собой катализаторы, работающие не в стационарном режиме.

В связи с образованием фронта горения (охлаждения) в неподвижном слое катализатора при низких концентрациях топлива в смеси был предложен реверс-процесс, позволяющий изменять направление движения фронта на обратное при изменении направления подачи смеси топлива-окислитель (рисунок 5).

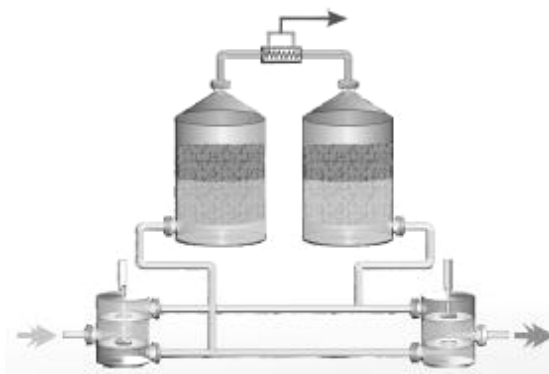


Рисунок 5 - Схема реверс-процесса

Реверс-процесс основан на периодическом изменении (каждые 5-100 мин) направления потока через неподвижный слой катализатора. Выделяющееся в ходе реакции тепло служит для нагрева смеси, что обеспечивает автотермичность процесса. Периодический реверс газового потока позволяет создать в центре слоя катализатора высокотемпературную зону реакции (300-600 °С), а торцам слоя (заполненным инертным материалом) отводится роль регенераторов тепла. [5]

В связи с особенностями функционирования, реверсируемые каталитические системы могут применяться для очистки больших объемов воз-

духа от горючих примесей. А так же в связи с охлаждением проходящей непосредственно через них смесью топлива и воздуха, подобные каталитические системы не требуют для своего функционирования дополнительных систем охлаждения. Однако подобные каталитические системы требуют сложной системы реверса потоков, которая должна быть способна функционировать при высоких температурах до 600 °С.

Промежуточное место между каталитическими системами, работающими в стационарном и режиме, и системами, работающими в нестационарном режиме, занимают каталитические системы с псевдооживленным слоем каталитического наполнителя. В работе [6] описывается каталитический генератор тепла с кипящим слоем со встроенными теплообменными устройствами (рисунок 6).

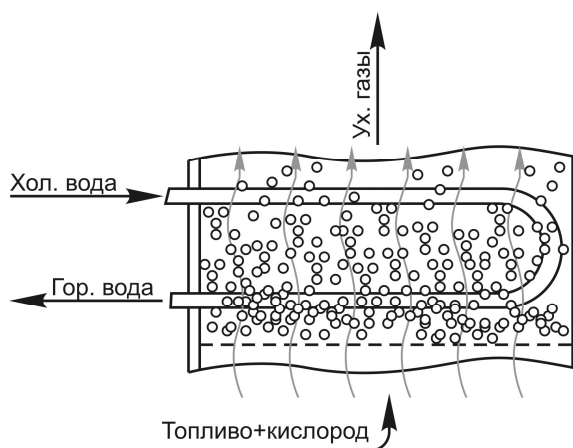


Рисунок 6 – Каталитическая система с псевдооживленным слоем катализатора

В таких каталитических системах топливо и кислород подаются снизу на решетку, на которой расположен слой каталитического наполнителя, при прохождении через наполнители смесь сгорает с выделением теплоты, а так же захватывает частицы катализатора с собой. Затем частицы под действием силы тяжести возвращаются обратно в слой. Выделяющаяся в процессе горения теплота передается циркулирующему в теплообменнике теплоносителю. Уходящие газы удаляются через выходной патрубок каталитической системы. При большой толщине слоя наполнителя и малой скорости потока, псевдооживленный слой катализатора превраща-

ется в неподвижный слой, работающий в стационарном режиме. При малой толщине слоя и высокой скорости потока смеси, псевдооживленный слой работает в нестационарном режиме, что связано с интенсивным движением каталитического наполнителя от решетки к верхней границе слоя и наоборот.

Использование каталитических систем с псевдооживленным слоем со встроенными теплообменными устройствами позволяет поддерживать необходимую температуру каталитического наполнителя. Интенсивно перемещающийся каталитический наполнитель препятствует формированию фронта (горения) охлаждения, что позволяет использовать подобные системы для обедненных топливо-воздушных смесей. Однако в подобных системах недостаточно интенсивно осуществляется перемещение наполнителя по горизонтали, что создает при естественном внешнем охлаждении температурный градиент внутри наполнителя. Так же сложным является определение оптимальной толщины псевдооживленного слоя, связанной с уменьшением эффекта псевдооживления при увеличении толщины каталитического слоя и снижением времени взаимодействия катализатора с реагентами при уменьшении толщины слоя.

Очевидно, что каталитические системы с подвижным слоем катализатора обладают большей равномерностью распределения температур в толще каталитического наполнителя, что обеспечивает равномерное протекание реакции окисления во всем объеме каталитической системы. Это обусловлено перемешиванием каталитического наполнителя в направлении движения потока реагентов, что позволяет распределить высокотемпературные центры по всей толщине слоя, и в направлении перпендикулярном движению потока реагентов, что позволяет сгладить неравномерность температур при естественном охлаждении поверхности систем.

Повышение эффективности каталитических систем

Для решения задачи повышения эффективности функционирования каталитических систем, было предложено увеличить время контакта ката-

литического наполнителя с потоком смеси реагентов. Для этого было предложено вводить каталитический наполнитель непосредственно в поток реагентов. В результате будет образовываться реагирующий поток, состоящий из транспортируемой смеси топливо-воздух и каталитического наполнителя, на поверхности которого будет происходить взаимодействие компонентов смеси. Причем скорость движения потока будет увеличиваться в связи с температурным расширением газов при экзотермической реакции. При своем движении поток может охлаждаться как с помощью внешних, так и внутренних теплообменников. Отделение каталитического наполнителя от потока уходящих газов может быть организовано разными способами.

На рисунке 7 представлена схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с продольным отделением от потока.

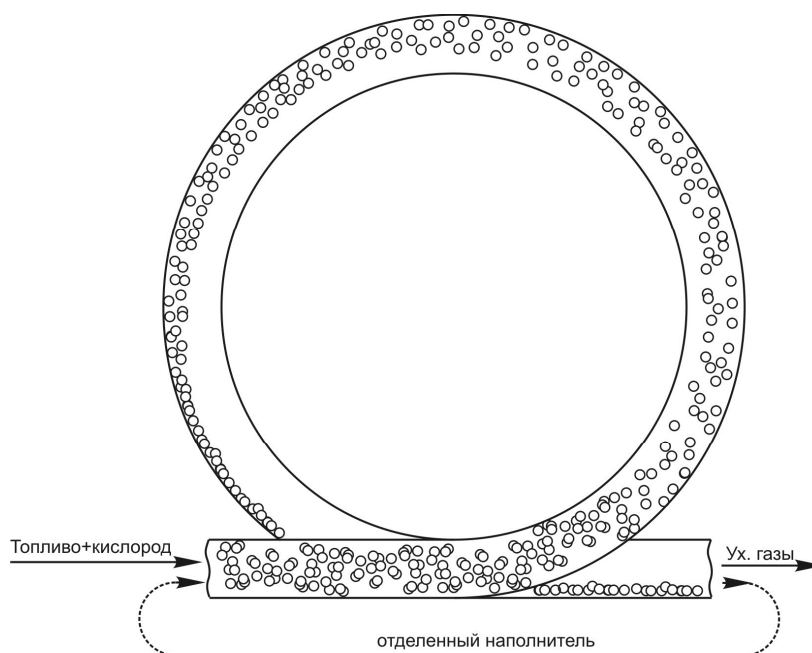


Рисунок 7 – Схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с продольным отделением от потока

Отделение наполнителя от потока происходит при движении по кольцу. Под действием центробежных сил каталитический наполнитель, обладающий большей плотностью по сравнению со смесью реагентов, при движении по кольцу смещается к периферии. Затем наполнитель отделяет-

ся с помощью продольного отделителя и транспортируется в зону подачи топливно-воздушной смеси.

Для описанной схемы функционирования была предложена конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с продольным отделением от потока, представленная на рисунке 8.

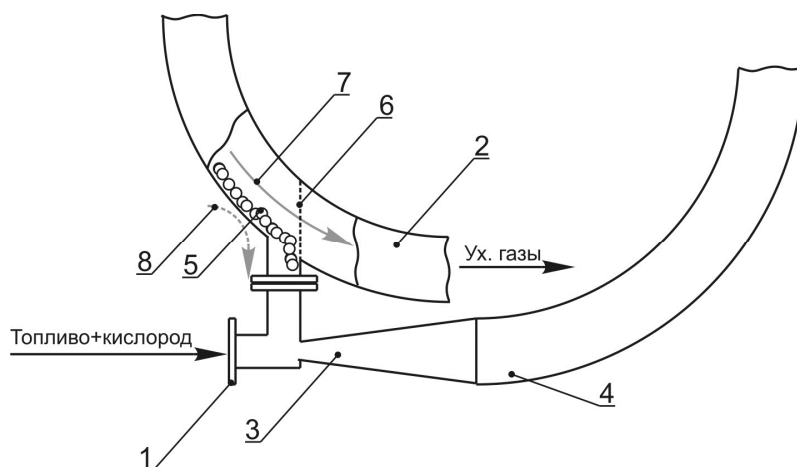


Рисунок 8 – Конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с продольным отделением от потока

1 – входной патрубок; 2 – выходной патрубок; 3 – струйный смеситель; 4 – кольцо для отделения наполнителя; 5 – каталитический наполнитель; 6 – сетчатая решетка; 7 – направление потока; 8 – направление движения наполнителя.

Отделение и транспортировка наполнителя осуществляются следующим образом. У входного патрубка системы подключен струйный смеситель, который за счет движения топливно-воздушной смеси создает разрежение в патрубке, через который возвращается наполнитель. Таким образом, при движении по периферии кольца наполнитель встречает сетчатое ограждение на своем пути и под действием разрежения вместе с частью уходящих газов возвращается в поток топливно-воздушной смеси.

На рисунке 9 представлена схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с поперечным отделением от потока. Отделение наполнителя от потока происходит при движении по спиральной направляющей. Под действием центробежных сил каталитический наполнитель, обладающий большей плотностью по

сравнению со смесью реагентов, при движении по спиральной направляющей смещается к периферии трубы. Затем наполнитель отделяется от потока с помощью поперечного отделителя и транспортируется в зону подачи топливно-воздушной смеси.



Рисунок 9 – Схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с поперечным отделением от потока

Для описанной схемы функционирования была предложена конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с поперечным отделением от потока, представленная на рисунке 10.

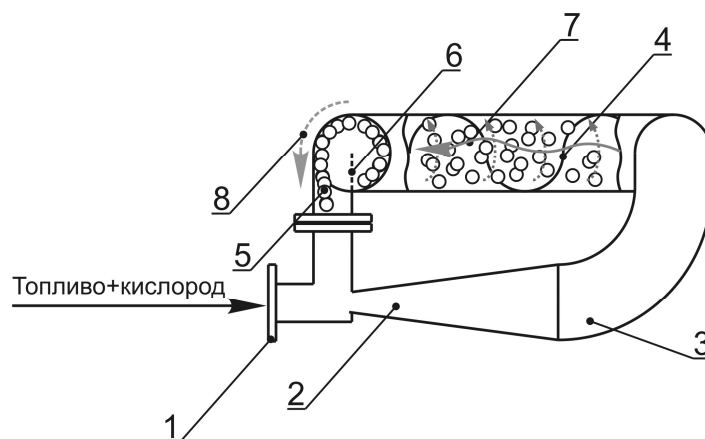


Рисунок 10 – Конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с поперечным отделением от потока
1 – входной патрубок; 2 – струйный смеситель; 3 – каталитическая камера;
4 – спиральная направляющая; 5 – каталитический наполнитель; 6 – сетчатая
решетка; 7 – направление потока;
8 – направление движения наполнителя.

Отделение и транспортировка наполнителя осуществляются следующим образом. У входного патрубка системы подключен струйный смеситель, который за счет движения топливно-воздушной смеси создает разрежение в патрубке, через который возвращается наполнитель. Таким образом, при движении по спиральной направляющей наполнитель смещается к периферии трубы. Затем у возвратного патрубка отделяется с помощью

сетчатого ограждения и под действием разряжения вместе с частью уходящих газов возвращается в поток топливно-воздушной смеси.

На рисунке 11 представлена схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с сепарационным отделением от потока. Отделение наполнителя от потока происходит в специальном сепарационном устройстве. Под действием центробежных сил каталитический наполнитель, обладающий большей плотностью по сравнению со смесью реагентов, при движении по сепарационному устройству смещается к его периферии. Затем наполнитель под действием силы тяжести удаляется через нижний патрубок сепарационного устройства, а уходящие газы удаляются через верхний патрубок. Затем осуществляется транспортировка наполнителя в зону подачи топливно-воздушной смеси.

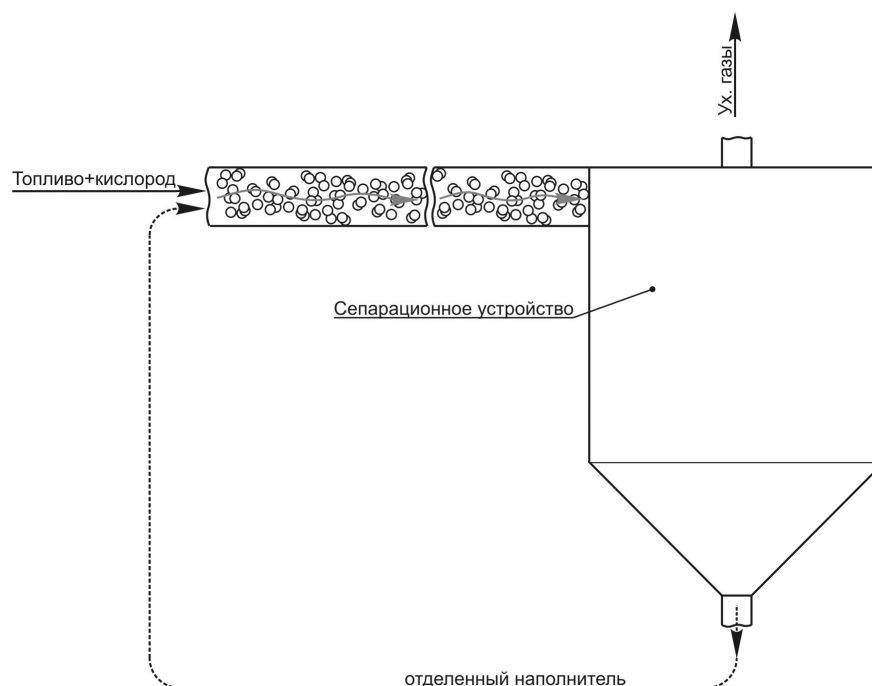


Рисунок 11 – Схема функционирования каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с сепарационным отделением от потока

Для описанной схемы функционирования была предложена конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с сепарационным отделением от потока, представленная на рисунке

12. Транспортировка наполнителя в зону подачи топливно-воздушной смеси осуществляется аналогично предыдущим системам с помощью струйного смесителя.

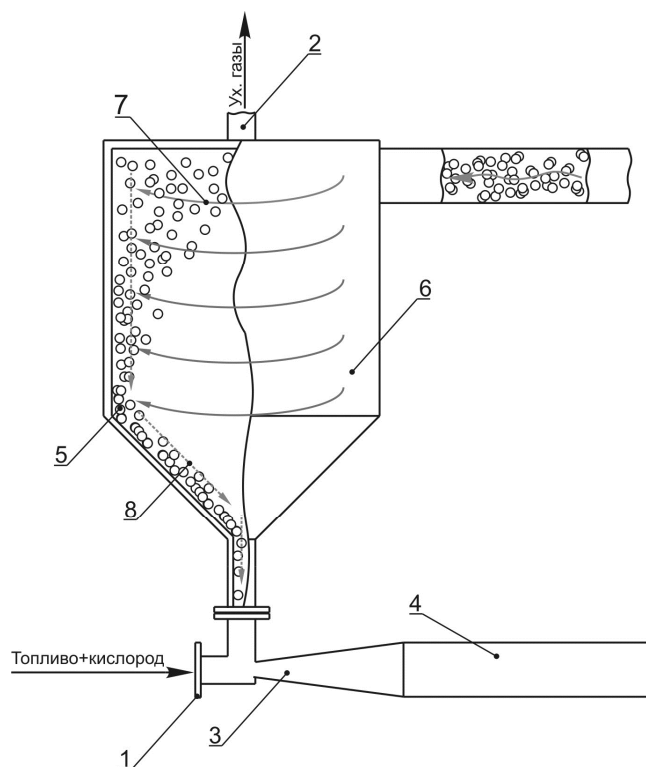


Рисунок 12 – Конструкция каталитической системы с перемещаемым каталитическим наполнителем с сепарационным отделением от потока
1 – входной патрубок; 2 – выходной патрубок; 3 – струйный смеситель; 4 – каталитическая камера; 5 – каталитический наполнитель; 6 – сепарационное устройство; 7 – направление потока; 8 – направление движения наполнителя.

Вывод

На основе анализа существующих технических решений в области каталитических устройств, предложено вводить каталитический наполнитель непосредственно в поток реагентов для образования нестационарного реагирующего потока, состоящего из транспортируемой смеси топливно-воздух и каталитического наполнителя, на поверхности которого будет происходить взаимодействие компонентов смеси. Таким образом, в результате использования разработанных технических решений увеличится время контакта каталитического наполнителя с потоком смеси реагентов,

что позволяет повысить эффективность функционирования каталитических систем.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (государственный контракт № 16.552.11.7050 от 29 июля 2011 г.) с использованием оборудования ЦКП «ЭБЭЭ» ФГБОУ ВПО «МарГТУ».

Библиографический список

1. Лукьянов, Б. Н. Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах / Б. Н. Лукьянов, Н. А. Кузин, В. А. Кириллов, В. А. Куликов, В. Б. Шигаров, М. М. Данилова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – №9. – с. 667 – 677
2. van Giezen, J. C. The development of novel metal-based combustion catalysts / J.C. van Giezen, M. Intven, M. D. Meijer et al. // Catal. Today. – 1999. - № 47. – p. 191-197
3. Zhi-yong, P. A novel two-stage process for catalytic oxidation of methane to synthesis gas / P. Zhi-yong, D. Chao-yang, S. Shi-kong // Ranliao Huaxue Xuebao. – 2000. - № 4. – p. 348.
4. Theophilos, P. Development of a novel heat-integrated wall reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas / P. Theophilos, V. Xenophon // Catal. Today. – 1998. - № 46. – p. 71-81.
5. Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН – РЕВЕРС-ПРОЦЕСС - Каталитическая очистка отходящих газов [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1483, свободный.
6. Ismagilov, Z. R. Fluidized bed catalytic combustion / Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev // Catal. Today. – 1999. - № 47. – p. 339-346.