

Calculations of Basic Characteristics of High Temperature Recuperator with Intensifications Heat Transfer in Tubes

Soroka B.S., Vorobyov N.V., Karabchievskaya R.S.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The engineering calculation technique and computer code allowing the optimization of design and operation characteristics of heat exchanger, has been developed for high temperature tube recuperator arranged with the secondary emitters within the tubes. The numerical analysis has been carried out by variation the assemblies of recuperator design. Analysis of energy and mass-boundary characteristics of the heat exchanger has showed the advantages of the design equipped with the inserts within the tubes in comparison with recuperators composed of smooth tubes. Considerable (of 100 °C order) increase of an air preheating temperature as well as of lowering the tube walls temperature has been determined, which proves an earlier experimental data and the CFD modeling results.

Key words: air flow preheating, balance equations, criterion equation, heat recovery, high temperature heat transfer, secondary emitter, specific metal content, tube recuperator.

Received October 5, 2011

УДК 542.973:66.074.33:66.074.36

Очистка газов от примесей в миллисекундном адиабатическом реакторе при использовании их в качестве моторных топлив

Лунев Н.К., Стрижак П.Е.

Институт физической химии НАН Украины, Киев

Предложен способ очистки газов от кислорода, водорода, монооксида углерода, метана в каталитическом миллисекундном адиабатическом реакторе, который не требует предварительного подогрева очищаемых газов. Применение миллисекундного адиабатического реактора с двухслойным расположением металлических проволок, через которые пропускают электрический ток, позволяет достигнуть степени очистки биогаза от кислорода и водорода от монооксида углерода до 98 %, а вентиляционного газа от шахтного метана до 85 %.

Ключевые слова: миллисекундный адиабатический реактор, биогаз, водород, кислород, монооксид углерода, метан.

Запропоновано спосіб очистки газів від кисню, водню, монооксиду вуглецю, метану у каталітичному мілісекундному адиабатичному реакторі, який не потребує попереднього підігріву газів, що очищуються. Використання мілісекундного адиабатичного реактору з двохшаровим розташуванням металічних дротів, через які пропускають електричний струм, дозволяє досягти ступеню очистки біогазу від кисню та водню від монооксиду вуглецю до 98 %, а вентиляційного газу від шахтного метану до 85 %.

Ключові слова: мілісекундний адиабатичний реактор, біогаз, водень, кисень, монооксид вуглецю, метан.

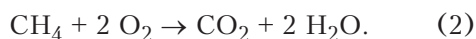
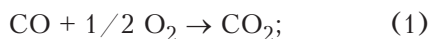
Моторные топлива производятся из ископаемого сырья, в основном из нефти. С учетом того, что запасы нефти уменьшаются, возникает необходимость поиска альтернативного сырья для получения моторных топлив. Одними из

перспективных альтернативных моторных топлив являются водород и биогаз [1, 2]. Однако применение таких видов топлива требует высокой степени их чистоты. Так, содержание монооксида углерода в водороде для его использова-

ния в низкотемпературных топливных элементах не должно превышать 10 млн^{-1} [3]. Биогаз, который состоит в основном из метана, диоксида углерода и азота, не должен содержать следовых количеств кислорода, наличие которого препятствует безопасному компримированию и дальнейшему использованию сжатого биогаза [2]. Таким образом, переход на альтернативные источники топлива требует развития энергосберегающих методов очистки различных газов от примесей. Аналогичная проблема возникает при очистке вентиляционных газов от шахтного метана, так как он в небольших концентрациях приводит к взрывоопасной ситуации при добыче угля в шахтах.

Данная работа посвящена способам очистки газов от примесей, в частности, очистке биогаза от кислорода, водорода от монооксида углерода, а также вентиляционного газа от метана с использованием миллисекундного адиабатического каталитического реактора, обладающего низким гидравлическим сопротивлением и не требующего предварительного подогрева очищаемого газа.

Для решения этой задачи необходимо выбрать такие условия проведения гетерогенно-каталитического процесса, чтобы в случае очистки водорода от CO протекало избирательное окисление его кислородом, а в случае очистки биогаза или вентиляционного газа — избирательное окисления метана:



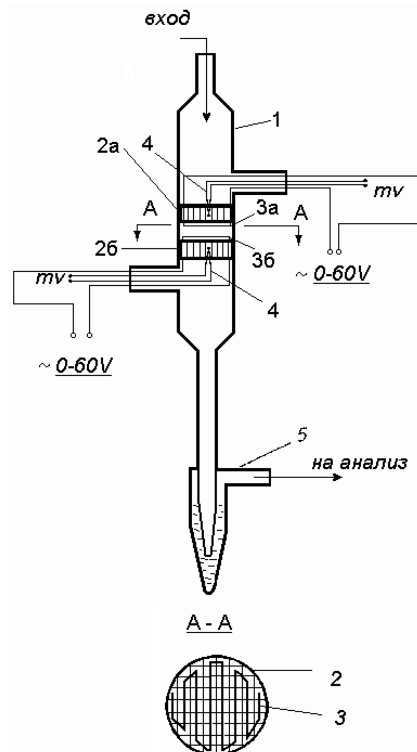
Обе эти реакции являются термодинамически выгодными при низких температурах (ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$), что обуславливает возможность их проведения в миллисекундных адиабатических реакторах, которые нашли применение в портативных источниках водорода [4–11]. Применение миллисекундных реакторов может решить проблему очистки газов от вредных примесей при низком гидравлическом сопротивлении. Эти реакторы обычно работают в условиях, близких к адиабатическим, так как выделяемое тепло реакции невозможно отвести за несколько миллисекунд [8–11].

Для низкотемпературного окисления метана и монооксида углерода обычно используют катализаторы на основе переходных металлов или их оксидов [12]. Нанесенные благородные металлы активны при более низких температурах, чем оксиды переходных металлов. Так, катализаторы на основе Pt и Pd эффективны уже при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. По этой причине в данной работе в

качестве катализаторов были использованы металлические Pt, Pd, Rh, Ir в виде проволок разного диаметра. Вместо предварительного нагрева всего объема очищаемого газа через сетку металлического катализатора пропускали электрический ток.

Эксперименты проводили на установке, состоящей из блоков подготовки и очистки газов, миллисекундного реактора и газоаналитической системы. Газовые смеси анализировали хроматографически на содержание метана, кислорода, азота, оксидов углерода, водорода и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$.

На рисунке представлен проточный реактор с миллисекундными временами контакта с внутренним диаметром 32 мм. Между двумя боковыми отводами реактора расположены два керамических блочных цилиндра (2а, 2б), на поверхности которых закреплены нити (3а, 3б), изготовленные из проволоки благородных металлов диаметром 0,1–0,25 мм и длиной 1,2 м. В таком реакторе реакция протекает в адиабатическом режиме при миллисекундных временах контакта на катализаторах подгруппы платины: Pd, Pt, Ir, или сплава Pt–Rh (10 % Rh). Цилиндры (2а, 2б) располагаются таким образом, чтобы плоскости изгибающихся проволок (3) были перпендикулярны направлению потока газовой смеси (сечение А-А). Расстояние ме-



Конструкция миллисекундного адиабатического реактора.

жду проволоками 3–7 мм. При проведении процесса очистки одну или две проволоки нагревали с помощью электрического тока, подавая напряжение до 55 В (сила тока до 2,5 А). Температуру измеряли в разных точках реактора с помощью термопар (4). При этом температура T_1 соответствует температуре на входе в верхнюю сетку (t_1), T_2 — на выходе из второй сетки (t_2). Процесс проводили, нагревая металлические нити до температуры их слабо-розово-красного каления (T_1 и T_2 меньше 560 °С) при скорости газового потока 10–70 дм³/ч. Такие условия проведения эксперимента обуславливают время контакта менее 10⁻³ с.

Для исследования очистки биогаза от кислорода были приготовлены газовые смеси, имитирующие состав биогаза, в которых концентрация кислорода варьировалась от 0,5 до 6,5 % (об.), а содержание метана, диоксида углерода, азота составляло 40–60; 14–50; 2–30 % (об.) соответственно. Состав вентиляционного газа был смоделирован следующей газовой смесью, % (об.): метан — 1,7; кислород — 13,8; азот — 84,5. Очистку водорода от оксида углерода изучали с использованием газовой смеси следующего состава, % (об.): Н₂ — 20; СО — 2; О₂ — 1; N₂ — 78.

В табл.1 приведены результаты экспериментов по очистке биогаза от кислорода при

разном его содержании для различных комбинаций пар каталитических нитей с диаметрами проволок из благородных металлов разного диаметра, через которые пропускали ток.

Состав очищаемого биогаза (За/Зб), % (об.): метан — 53,1/37,75; кислород — 2,18/6,4; азот — 8,5/25,6; диоксид углерода — 36,3/30,9; этан — 0,20/-; пропан — 0,07/- . Для опытов 1–8 диаметр проволоки составлял 0,1 мм, для 9–10 — $d_{Pt} = 0,2$ мм; $d_{Pd} = 0,25$ мм; $d_{Pt/Rh} = 0,2$ мм.

Данные табл.1 иллюстрируют, что степень конверсии кислорода в миллисекундном реакторе чувствительна к скорости потока газа. Степень очистки снижается с увеличением скорости потока, но при этом увеличивается температура возле обеих сеток. Температура в зоне второй сетки (Зб) является достаточно высокой даже в случае, когда через эту сетку не пропускается электрический ток. С увеличением концентрации кислорода снижается степень его конверсии.

Сравнение результатов опытов 1 и 2 позволяет предположить, что при увеличении скорости подачи газа температура за второй (палладиевой) сеткой резко увеличивается от 390 до 550 °С. Кислород эффективно реагирует даже тогда, когда через вторую палладиевую нить не пропускается электрический ток. Комбинация

Таблица 1. Степень очистки биогаза от кислорода в миллисекундном реакторе

Номер опыта	Состав проволоки (За/Зб)	Сила тока на проволоках (За/Зб), А	Скорость потока газа, дм ³ /ч	Температура на проволоках (За/Зб), °С	Конверсия O ₂ , %
1	Pt/Pd	1,0/0	10	480/390	92,9
2	Pt/Pd	1,3/0	68	440/550	90,0
3	Pt/Pd	0,55/0,6	14	480/505	95,3
4	Pd/Pt	1,0/0	28	485/420	95,4
5	Pd/Pt	1,0/0	70	470/560	86,4
6	Pt/Pd	0,85/0,6	60	190/535	86,9
7	Pt-Rh/Pd	1,2/0	70	495/480	88,6
8	Ir/Pd	1,1/0	40	480/440	91,4
9	Pt/Pd	2,4/0	14	480/352	94,8
10	Pt-Rh/Pd	2,5/0	28	475/440	95,0

Таблица 2. Степень очистки различных смесей от СО для разных условий проведения эксперимента в миллисекундном реакторе

Номер опыта	Состав проволоки (За/Зб)	Сила тока на проволоках (За/Зб), А	Скорость потока газа, дм ³ /ч	Температура на проволоках (За/Зб), °С	Конверсия СО, %
1	Pt/Pd	1,2/0	16	462/340	94,2
2	Pd/Pt	0,6/0,8	16	476/452	96,4
3	Pt/Pd	0,25/0	28	—	98,5
4	Pt/Pd	0,5/0	150	—	95,0
5	Pt/Pd	0/0,25	16	85/275	97,2
6	Pt/Rh/Pd	1,8/1,5	16	475/440	96,8

пар нитей Pd/Pt по сравнению с парой Pt/Pd более предпочтительна (опыты 1а и 4а), пара Ir/Pd по эффективности несколько уступает последней, пары нитей Pt/Pd и Pt-Rh/Pd характеризуются примерно одинаковой конверсией кислорода. С увеличением диаметра проволок от 0,1 до 0,2–0,25 мм и с увеличением силы тока от 1 до 2,5 А не снижается эффективность очистки биогаза от кислорода.

Полученные данные показывают, что максимальная степень очистки биогаза от кислорода достигает 95 % при расположении сеток Pt-Rh/Pd с диаметром проволок 0,2 мм.

Миллисекундный адиабатический реактор также применим для очистки от монооксида углерода разных газов, в частности, воздуха или водорода. В табл.2 приведены результаты по очистке таких газов от монооксида углерода для различных условий проведения эксперимента.

Состав очищаемого газа, % (об.): а) CO — 1,4; O₂ — 20,7; N₂ — 77,9; б) H₂ — 20,0; CO — 2,0; O₂ — 1,0; N₂ — 77,0. Для опытов 1–4 диаметр проволоки составлял 0,1 мм, для 5, 6 — d_{Pt} = 0,2 мм; d_{Pd} = 0,25 мм; d_{Pt/Rh} = 0,2 мм.

Из данных, приведенных в табл.2, следует, что максимальная степень очистки воздуха, содержащего примеси монооксида углерода (1,4 % (об.)), составляет 97,2 %, что реализуется для пары нитей Pt/Pd с диаметром проволок 0,2 и 0,25 мм. Ток пропускали только через палладиевую проволоку. При том же их расположении и пропускании электрического тока силой 1 А через Pt проволоку диаметром 0,1 мм степень очистки газовой смеси, содержащей 1,4 % CO, составляла 94,6 %. Температура возле проволоки 3а составляла 462 °С, а возле 3б — 341 °С.

Для очистки водорода от монооксида углерода были использованы пары, изготовленные из платины и палладия диаметром 0,1 мм. Через платиновую проволоку пропускали ток

силой 0,25 или 0,5 А. Степень очистки газа от монооксида углерода составляла 98,5 и 95,0 % соответственно.

Применение миллисекундного реактора также возможно и для очистки вентиляционного газа от шахтного метана.

В табл.3 приведены результаты по очистке вентиляционного газа в беспламенном режиме (содержание метана 1,7 % (об.)).

Состав очищаемого газа, % (об.): метан — 1,7; кислород — 13,8; азот — 84,5. Для экспериментов 1–4 диаметр проволоки составлял 0,1 мм, для 8, 9 — d_{Pt} = 0,2 мм; d_{Pd} = 0,25 мм; d_{Pt/Rh} = 0,2 мм.

Из данных, приведенных в табл.3, следует, что в отличие от выше рассмотренных примеров эффективность очистки от метана существенно зависит от того, какие комбинации пар проволок используются. Степень превращения метана также существенно зависит от объемной скорости подаваемого очищаемого газа. В отличие от очистки водорода с увеличением объемной скорости степень конверсии метана существенно уменьшается. Наибольшая степень конверсии метана (85 %) наблюдается для комбинации проволок Pt-Rh/Pd.

Таким образом, в данной работе проиллюстрирована возможность применения миллисекундного адиабатического реактора для очистки различных газов от нежелательных примесей. В частности, показано, что применение проволок из благородных металлов, через которые пропускается электрический ток, в миллисекундном адиабатическом реакторе позволяет эффективно удалять монооксид углерода, кислород или метан из газовых смесей.

Выявлено, что наиболее эффективным является удаление монооксида углерода из водородсодержащей газовой смеси. Последнее, по-видимому, связано с промотирующим действием водорода на реакцию окисления CO, которое приводит к значительному снижению темпе-

Таблица 3. Степень очистки вентиляционного газа от метана для разных условий проведения эксперимента в миллисекундном реакторе

Номер опыта	Состав проволоки (3а/3б)	Сила тока на проволоках (3а/3б), А	Скорость потока газа, дм ³ /ч	Температура на проволоках (3а/3б), °С	Конверсия метана, %
1	Pd/Pt	0,9/0	14	480/455	83,7
2	Pd/Pt	0,8/0,5	18	480/348	75,9
3	Pd/Pt	0,9/0	40	480/515	56,0
4	Pt/Pd	0/0,85	12	110/480	84,6
5	Pt/Pd	0/0,8	40	90/485	62,2
6	Pt-Rh/Pd	0,8/0,6	28	490/460	81,2
7	Ir/Pd	0,8/0,6	14	490/445	83,1
8	Pt/Pd	1,8/1,5	14	485/460	84,7
9	Pt-Rh/Pd	1,8/1,5	14	480/455	85,0

ратуры процесса в условиях применения палладиевых катализаторов [12].

Применение миллисекундного адиабатического реактора позволяет создать энергосберегающую технологию очистки газов, что особенно актуально в настоящее время. Так, пропускание через металлическую сетку катализатора небольшого по напряжению и силе тока устраняет необходимость предварительного нагрева всей газовой смеси. Каталитическая система очистки обладает низким гидравлическим сопротивлением и высокой продуктивностью, что является одним из основных критериев для очистки водорода от монооксида углерода.

Миллисекундные реакторы легко масштабируются для создания промышленных установок простым изменением диаметра каталитического реактора без изменения других производственных параметров, так как реакторы работают близко к адиабатическим условиям при всех размерах реактора.

Список литературы

1. Сульман Э.М., Кислица О.В., Алферов В.В. и др. Катализ в энергосберегающих технологиях получения топлив на основе биомассы и органических отходов // Катализ в промышленности. — 2004. — № 1. — С. 43–49.
2. Yamashita K., Barreto L. Energyplexes for 21st century : Coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and liquid fuels // Energy. — 2005. Vol. 30. — P. 2453–2473.
3. Markovic N.M., Ross P.N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalyst // J. Surf. Sci. Rep. — 2002. — Vol. 45. — P. 117–229.
4. Choundary V.R., Uphade B.S., Belhecar A.H. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO₃ Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO₂ Reforming Reactions : Influence of Partial Substitution of La // J. Catal. — 1996. — Vol. 163, № 2. — P. 312–318.
5. Choundary V.R., Uphade B.S., Belhecar A.H. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalysts Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides // J. Catal. — 1997. — Vol. 172, № 2. — P. 281–293.
6. Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Catal. Today. — 1995. — Vol. 23, № 1. — P. 3–15.
7. Hickman D.A. and Schmidt L.D. Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane // Science 259. Science. — 1993. — Vol. 259. — P. 343–346.
8. Tornaiainen T., Chu X., Schmidt L.D. Comparison of Monoliths-Supported Metals for the Direct Oxidation on Methane to Syngas // J. Catal. — 1994. — Vol. 146. — P. 1–10.
9. Hohn K.L., Witt P.M., Davis M.B., Schmidt L.D. Methane Coupling to Acetylene over Pt Coated Monoliths at Millisecond Contact times // Catal. Letters. — 1998. — Vol. 54. — P. 105–112.
10. Schmidt L.D. Millisecond Chemical Reactions and Reactors // Studies in Surface Sciences and Catalysis 130. — 2000. — P. 61–81.
11. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием кислорода. — Киев : Наук. думка, 1997. — 360 с.
12. Лунев Н.К., Власенко В.М., Курилец Я.П. Газовое промотирование каталитического окисления окиси углерода // Укр. хим. журн. — 1982. — Т. 48, № 4. — С. 366–370.

Поступила в редакцию 09.02.11

Gas Purification from Impurities in Millisecond Reactor by they Application as Motor Fuels

Lunev N.K., Strizhak P.E.

The Institute of Physical Chemistry of NASU, Kiev

The method of gas purification from oxygen, hydrogen, carbon monoxide, methane in catalytic millisecond adiabatic reactor is proposed. The method does not require of cleared gases preliminary heating. The application of millisecond adiabatic reactor with double layered metallic nets through which an electric current passes allows to achieve biogas clearing degree from oxygen, hydrogen and carbon monoxide up to 98 %, ventilating gas clearing degree from methane up to 85 %.

Key words: моторное топливо, очистка, catalysis, millisecond reactor.

Received February 9, 2011