

НОВАЯ СХЕМА БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ СО В УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Аникина Валерия Денисовна (магистрант 1-го года обучения)

Савченко Григорий Борисович (ст.преподаватель)

(БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова)

В последнее время все более широкое распространение получают водородные технологии. Водород требуется в металлургии, химической и нефтехимической промышленности, энергетике и многих других областях. В энергетической отрасли растет доля энергии, получаемой с помощью так называемых топливных элементов (ТЭ) [1]. Небольшие размеры и низкая масса позволяют рассматривать ТЭ как перспективные источники энергии для летательных аппаратов (беспилотных – уже сейчас, и пилотируемых – в перспективе), а также для атмосферонезависимых установок, например, на подводных аппаратах [2].

Топливные элементы на водороде являются наиболее эффективными с точки зрения получения энергии по сравнению с другими ТЭ, но требуют для работы достаточно чистый водород. Это вызывает ряд проблем. С одной стороны, промышленное получение водорода – процесс весьма энергозатратный, и предприятия-производители находятся только в определенных районах, отвечающих запросам производства. С другой – произведенный водород необходимо доставлять к месту потребления. Если учесть, что ТЭ работают на газообразном водороде, то возникает задача хранения, а также доставки водорода в газообразном состоянии, либо его газификация уже на месте потребления. Всё это является задачами большой сложности в силу его физико-химических свойств. Газообразный водород из-за низкой плотности требует больших объемов для хранения и транспортировки, а большие емкости под высоким давлением представляют повышенную опасность. При использовании криогенной или металлгидридной формы водорода требуются дополнительные энергозатраты для его перевода в газообразное состояние. Из этого следует, что имеющиеся сложности с транспортировкой и хранением делают актуальной задачу получения водорода для ТЭ непосредственно на месте их применения.

Получение водорода можно осуществить несколькими способами. Производство с помощью ядерных реакторов для малогабаритных установок на ТЭ нецелесообразно. Электролиз требует затрат энергии выше, чем можно получить из конечного продукта, что энергетически неэффективно. Также установки на этих способах получения имеют значительные объемы и большую массу. Таким образом, для мобильных установок и установок с малой производительностью остаются только методы, основанные на использовании в качестве сырья традиционных углеводородов, применение которых позволяет создать компактные установки бортового, берегового или аэродромного базирования [3,4].

ЦКБ «Рубин» и БГТУ «ВОЕНМЕХ» уже несколько лет ведут достаточно успешные работы в области создания установок получения водорода методом парциального окисления традиционных углеводородов с последующей паровой каталитической конверсией образующегося в ходе реакций монооксида углерода.

В настоящее время в ЦКБ «Рубин» уже разработана и испытана установка получения водорода на кислороде и дизельном топливе в составе атмосферонезависимой энергетической установки. Также испытаны установки и на природном газе. Конечный продукт их работы (водородсодержащий газ) в целом отвечает требованиям, необходимым для использования его в ТЭ [5,6].

Технология получения водорода в установках на базе ВТР является двухступенчатой.

На первом этапе – парциальное окисление сырья в ВТР, на втором – паровая каталитическая конверсия монооксида углерода, образующегося при парциальном окислении в камере сгорания (КС), протекающая в блоке конверсии. Принципиальная технологическая схема установки, использующей для получения водорода дизельное топливо и обогащенный воздух, представлена на рисунке 1.

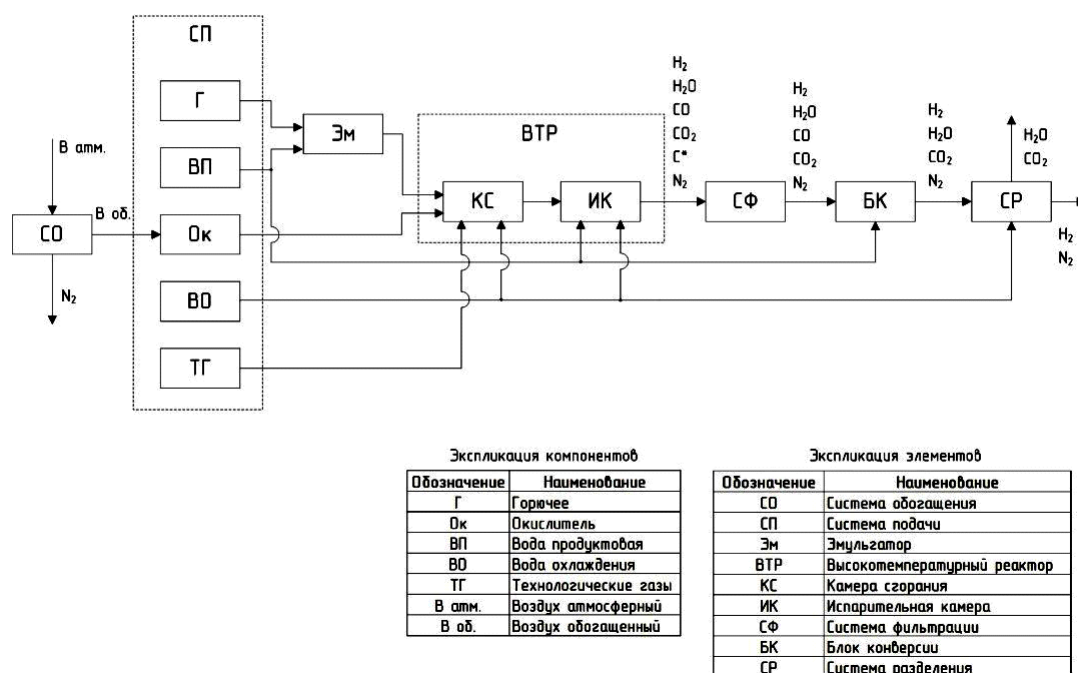


Рисунок 1. Технологическая схема установки

Работоспособность таких устройств была подтверждена расчетами и для кислорода, и для обогащенного воздуха при определенных условиях [7]. Основным конструктивным узлом установок является высокотемпературный реактор (ВТР), подобный газогенераторам жидкостных ракетных двигателей. Пример схемы ВТР представлен на рисунке 2.

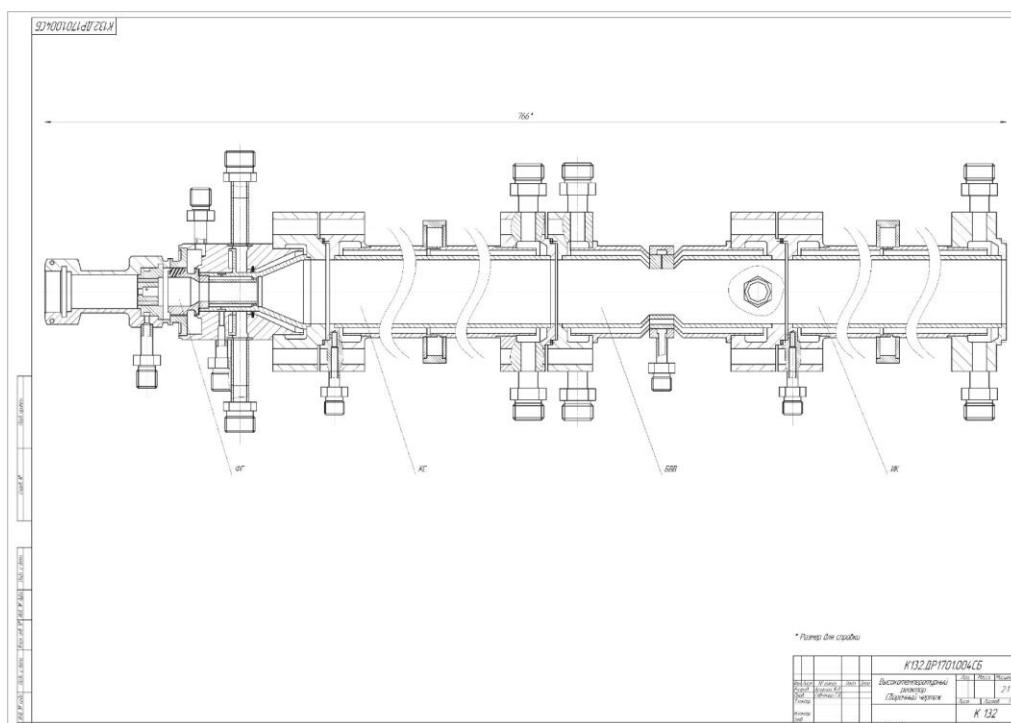


Рисунок 2. Схема конструкции ВТР

Такие установки получаются достаточно компактными, что обеспечивает их транспортабельность, низкую заметность и позволяет создавать на их базе мобильные комплексы. Основным недостатком при работе установок является интенсивное образование сажи в КС ВТР. Для борьбы с этим явлением и его последствиями предусмотрен ряд конструктивных и технологических решений:

- Использование водотопливной эмульсии вместо чистого жидкого сырья (для дизельного топлива) [8];
- Впрыск воды в жидкой и паровой фазе в КС ВТР;
- Установка системы фильтров на выходе из ВТР – насыпные и фильтры-циклоны.

Однако даже при такой системе мер во время опытной отработки установок наблюдалось осаждение значительного количества сажи в слое среднетемпературного катализатора блока конверсии (конвертора). Это приводит к уменьшению площади контакта катализатора с газом, несколько снижает эффективность процесса и значительно снижает срок эксплуатации блока конверсии (влечет необходимость замены катализатора).

Для уменьшения количества сажи, попадающей на катализатор, предлагается внедрение новой конструкции конвертора для первой ступени блока катализа, для насыпных фильтров и поглотителей соединений серы. Принципиально модернизация узла заключается в помещении цилиндрического блока с насыпным катализатором – каталитического реактора – в центральную часть внутреннего объема фильтра-циклона. В традиционном исполнении эта часть объема предназначена для движения потока очищенного газа к выходному отверстию циклона, расположенному в верхней его части. В новой конструкции поток очищенного газа будет на выходе сразу попадать в блок среднетемпературной конверсии через входное отверстие на нижней части корпуса цилиндрического каталитического реактора. Принципиальная схема предлагаемой конструкции конвертора с предварительной фильтрацией представлена на рисунке 3.

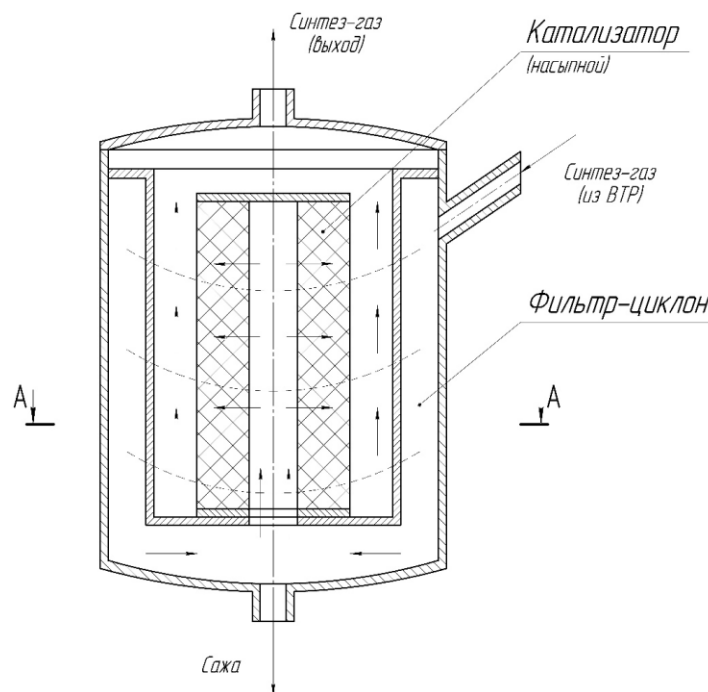


Рисунок 3. Схема предлагаемой конструкции каталитического циклон-конвертора

Конструкции каталитических реакторов, как правило, бывают двух типов — с движением потока газа через слой катализатора по оси аппарата (аксиальные реакторы) или радиально (радиальные). Радиальные реакторы представляют собой конструкцию типа «труба в трубе», движение потока газа через слой катализатора может осуществляться от центра к периферии, либо наоборот. Такие реакторы имеют более низкое гидравлическое сопротивление зернистого слоя и большую начальную поверхность контакта, чем аксиальные. Это значит, что возможно использование наиболее реакционно-активного мелкозернистого катализатора. Для увеличения длины пути газа через слой катализатора без увеличения размера всего реактора предлагается разделить объем кольцевой части реактора, где располагается насыпной катализатор, на спиральные каналы. Для этого вставляются вертикальные стенки — лепестковые направляющие, изогнутые по форме спирали Архимеда и задающие потоку направление от центра (входа) к периферии (выходу из катализатора) по закрученной траектории, что способствует также и улучшению теплообмена внутри слоя катализатора за счет теплопередачи по материалу лепестков. Схема расположения каналов, образованных лепестковыми направляющими, представлена на рисунке 4 (разрез А-А см. на рисунке 3). Каталитический реактор с такой организацией движения газа был разработан и запатентован Дмитрием Львовичем Астановским [9].

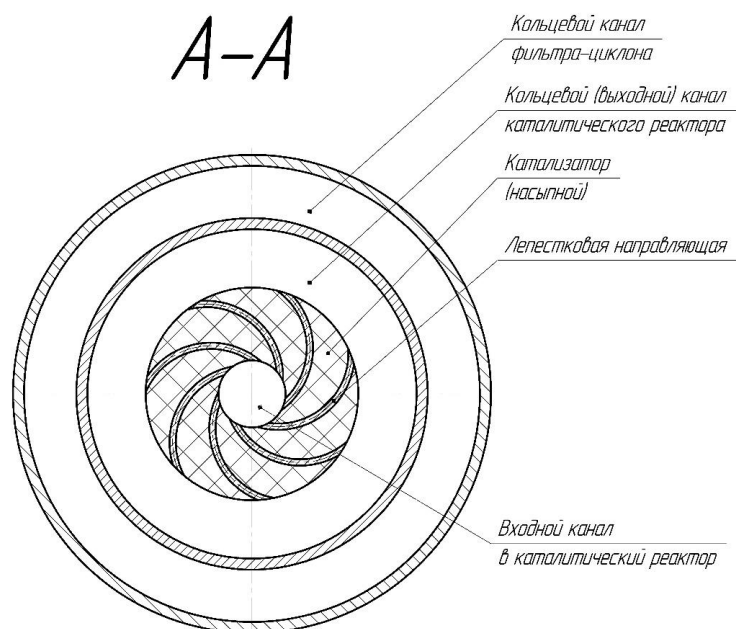


Рисунок 4. Поперечный разрез циклон-конвертора (А-А на рис. 3)

В отличие от уже существующих схем конверторов предлагаемая конструкция позволяет отделять значительную часть мелкодисперсной конденсированной фазы (К-фазы), что должно снизить загрязнение катализатора и тем самым увеличить срок его эксплуатации. По сути, циклон-конвертор – это тот же фильтр-циклон, центральную часть которого занимает блок катализа.

Процесс сепарации частиц К-фазы в предлагаемом циклон-конверторе можно разделить на несколько этапов, обусловленных конструкцией блока:

- Первый участок сепарации – кольцевая щель между внутренней стенкой циклона и внешней стенкой блока катализа. Здесь наблюдается максимальная скорость потока (в данном блоке установки), наибольшее влияние оказывают центробежные силы. Происходит отбрасывание к периферии крупных, тяжелых частиц, которые затем осыпаются вниз вдоль стенки. Однако мелкодисперсные и легкие частицы увлекаются потоком за счет вязкости газа и на данном этапе не отделяются;

- Второй участок начинается там, где заканчивается стенка каталитического реактора. Происходит резкое увеличение площади поперечного сечения проточной части, что влечет значительное падение скорости газового потока. В этих условиях происходит осаждение частиц мелкодисперсной К-фазы за счет силы тяжести, так как при низких скоростях потока ее влияние значительно;

- Третий участок – лобовой слой насыпного катализатора. Этот участок изначально для фильтрации не предназначен, однако выполняет эту функцию ввиду невозможности полного отделения на предыдущих этапах особо мелких частиц К-фазы. Они оседают на лобовом слое катализатора, не затрагивая более глубокие слои, так как скорость потока на входе достаточно низкая для захвата остаточной сажи. Такая ситуация загрязнения только тонкого лобового слоя гораздо более благоприятна, чем прохождение сажи в глубокие слои катализатора (при больших скоростях и меньшей предварительной очистке).

По сравнению с простым увеличением количества фильтров перед блоком катализа данная схема имеет важные преимущества. Во-первых, дополнительный элемент – фильтр-циклон – занимает минимум полезного объема, так как блок среднетемпературной конверсии и/или блок сероочистки (насыпной фильтр) переносится внутрь этого фильтра.

Таким образом, размеры элемента определяются размерами фильтра-циклона. Этот факт важен для условия обеспечения малогабаритности и мобильности всего комплекса. Во-вторых, совмещенный блок циклон-конвертор более безопасен, чем просто фильтр-циклон того же объема. Это объясняется тем, что запасенная внутри корпуса фильтра-катализатора энергия давления газа меньше, чем в обычном циклоне, благодаря занятости центральной части объема корпусом с катализатором.

Вместе с тем, у конструкции имеются и очевидные недостатки. К ним можно отнести сложность измерения и контроля температуры катализатора, а также усложнение процедуры активации и пассивации катализатора, что связано с трудностями обеспечения теплообмена в блоках конверсии такой конструкции. Впрочем, последний недостаток частично компенсируется возможностью изготовления собственно блока катализатора в виде быстроремонного картриджа.

Важно отметить, что предлагаемая конструкция имеет большой потенциал для модификации, следовательно, и широкую область возможного применения. Например, для использования предлагаемой конструкции в качестве фильтрационной системы достаточно заменить цилиндрический корпус с катализатором на цилиндрическую ёмкость с насыпным фильтрационным материалом. Конструкция при этом упрощается, так как движение потока в фильтре можно организовать вертикально, а все обозначенные выше преимущества по сравнению с отдельными циклоном и фильтром сохраняются. Еще один вариант модификации – использование поверхностного катализатора на фольге. Вместо насыпного катализатора и лепестковых направляющих в цилиндрический корпус устанавливается большое количество лепестков фольги с нанесенным катализатором, между которыми образуются тонкие каналы для потока газа. Технология изготовления такого нанокаталитического материала для данной модификации принадлежит Центральному НИИ конструкционных материалов «Прометей» и подробно описана в патентах [10,11].

В дальнейшем планируется проработка конструкции циклона-катализатора на основе предложенной принципиальной схемы с учетом требований конкретных установок получения водорода. Потребуется тепловые расчеты для проверки необходимости включения теплообменных элементов в каталитический реактор. Также планируется провести моделирование течения газа (однофазного течения) через циклон-катализатор для определения гидродинамических параметров проточной части. Моделирование сепарации частиц К-фазы (многофазного течения) является крайне сложной задачей, поэтому, возможно, будет осуществляться только в упрощенном виде. В дальнейшем будут проводиться прочностные расчеты конструкции, с учетом особенностей нагруженного состояния – давления газа внутри, расположения опор каталитического реактора, крепления всего блока к установке, концентраторов напряжения в местах расположения патрубков подвода и отвода компонентов.

Библиографический список:

1. Топливные элементы: виды и принцип работы [Электронный ресурс] // Econet: новостной портал. 2018. URL: <https://econet.ru/articles/86640-toplivnye-elementy-vidy-i-printsip-raboty> (дата обращения 18.03.2018)
2. Патент № 2381951 РФ С1 В63G8/08 Энергетическая установка подводной лодки [Текст] / Прохоров Н.С., Соколов В.С., Ченцов М.С., Янкевич А.И. Патентообладатель ОАО "ЦКБ МТ Рубин" - заявл. № 2008151297/06, 23.12.2008, опубл. 20.02.2010.
3. Патент № 2561077 РФ Способ получения водорода из углеводородного сырья [Текст] / Филимонов Ю. Н., Савченко Г.Б., Левихин А.А., Загашвили Ю.В. Патентообладатель

- ООО "ВТР" - заявл. № заявл. 11.07.2013; опубл. 20.08.2015, Бюл. №23
4. Савченко, Г.Б. Способы получения водорода на основе критических технологий/ Савченко Г.Б.// Насосы. Турбины. Системы. – 2014. - №1 (10) – с.21-25
 5. Аникина В.Д., Савченко Г.Б. Применение технологии получения водородсодержащего газа на базе ВТР с использованием обогащенного воздуха в мобильных установках заправки БПЛА // Инновационные технологии и технические средства специального назначения: материалы IX Общероссийской научно-практической конференции/ Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2017.
 6. Аникина В.Д. Разработка высокотемпературного реактора в составе заправочного комплекса для обеспечения работы беспилотных летательных аппаратов: 13.03.03 Энергетическое машиностроение. – СПб., 2017 год. – 75 стр.
 7. Аникина В.Д., Савченко Г.Б. Анализ работы установки получения водородсодержащего газа на базе высокотемпературного реактора при использовании обогащенного воздуха // Молодежь. Техника. Космос: материалы IX Общероссийской молодежной науч.-техн. конф. / Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2017.
 8. Геллер С.В.Топливные эмульсии: проблемы и перспективы [Электронный ресурс] // URL: <http://technic.itizdat.ru/Uploads/carma555/FIL13389692750N894515001/.pdf> - свободный (Дата обращения: 07.06.2017).
 9. Патент №2371243 РФ С1 В01J 8/00 Каталитический реактор [Текст] / Астановский Д.Л., Астановский Л.З.; патентообладатель Астановский Д.Л. – заявл. №2008116262/12 28.04.2008; опубл. 27.10.2009 бюл. №30
 10. Патент №2532807 РФ С2 В01J 37/00 В82В 3/00 В01J 35/04 Способ получения нанокаталитического материала [Текст] / Виноградова В.С., Фармаковский Б.В., Красиков А.В. и др.; патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» – заявл. №2012151083/04 2.11.2012; опубл. 10.11.2014 бюл. №31
 11. Патент №2335339 РФ С1 В01J 23/83 В01J 23/883 В01J 21/04 В01J 32/00 В01J 37/04 Способ изготовления каталитического элемента [Текст] / Куранов А.Л., Корабельников А.В., Виноградова В.С., Фармаковский Б.В.; патентообладатель ОАО «НИПГС» – заявл. №2006145488/04 20.12.2006; опубл. 10.10.2008 бюл. №28