

Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловський

Особливості згоряння рідких палив на твердих каталізаторах у дифузійних джерелах тепла для термогенераторів

*Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58002, м. Чернівці,
Головпошта, а/с 86, тел.(03722) 4-55-32, E-mail: anatykh@inst.cv.ua*

Наведено результати дослідження каталітичного дифузійного джерела тепла на рідкому паливі випарного типу для термогенераторів. Виявлено особливості окиснення рідких палив на твердих каталізаторах у пусковому та стаціонарному режимах роботи. Показано, що стабільність теплових параметрів джерел тепла забезпечується механізмом саморегулювання зі зворотнім зв'язком. Визначено головні чинники, які обмежують величину теплової потужності каталітичних джерел тепла випарного типу для використання у термоелектричних генераторах.

Ключові слова: каталізатор, дифузійне джерело тепла, рідке паливо, термогенератор.

Стаття постуила до редакції 15.07.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Сьогодні найбільш перспективним методом одержання теплової енергії є каталітичне спалювання органічних палив. Такі пристрої на основі твердих каталізаторів використовуються у різних галузях техніки як джерела тепла з невисокою (350-500°C) і стабільною температурою випромінюючої поверхні [1]. Застосування каталітичних дифузійних джерел тепла у термогенераторах дозволяє вирішити ряд проблем теплового регулювання, автономної і надійної роботи генераторів в широкому діапазоні витрат палива.

Однак, незважаючи на різноманітне використання дифузійних каталітичних джерел тепла, у літературі вони практично не описані. Особливо це стосується джерел тепла, що працюють на рідкому паливі. Конструкції таких джерел тепла і термогенераторів на їх основі для конкретних застосувань наведено переважно у патентній літературі [2-4]. У відомих роботах за цією тематикою відсутня інформація про закономірності роботи каталітичних джерел на рідкому паливі, що не дозволяє оцінити вплив різних факторів (конструктивні особливості, дифузійні та масообмінні процеси, повнота згоряння палива і т. ін.) на стабільність температурних параметрів джерел тепла.

Специфіка горіння та тепловиділення у дифузійних джерелах в тому, що складні вуглеводні рідкого палива містяться у вихідній суміші у великих концентраціях і реагують з киснем повітря за умов, близьких до стехіометрії з виділення великої

кількості тепла. З цього витікає, що будь-яке суттєве відхилення співвідношення паливо/ повітря від стехіометрії неминуче впливає на ефективність тепловиділення і стабільність температурних параметрів споживачів тепла.

Метою роботи є визначення і оцінка основних шляхів підвищення стабільності температурних параметрів і ефективності спалювання рідкого палива у каталітичних дифузійних джерелах тепла для термогенераторів.

І. Результати дослідження та їх аналіз

Процес горіння вуглеводнів рідкого палива у дифузійному джерелі тепла здійснюється на твердій поверхні каталізатора, який має пористу структуру. У даному дослідженні за каталізатор використано суміш оксидів Со, Сг, Ні, нанесених на твердий кремнезем волокнистої структури. Активна фаза каталізатора промотована невеликими добавками паладію. Теплова потужність каталітичного джерела тепла в залежності від витрати палива складає 500-1000 Вт. За паливо використано бензин марки Б-70 і нестильований бензин А-95. Повноту згоряння (ступінь конверсії бензину) визначали на хроматографі СХ-04П. Вміст кисню у газовій суміші на виході каталізатора визначали за допомогою газоаналізатора 604ЭХ09М.

Схема каталітичного джерела тепла та напрямки руху реагентів і продуктів реакції наведено на рис. 1.

Пари рідкого палива, які утворюються у

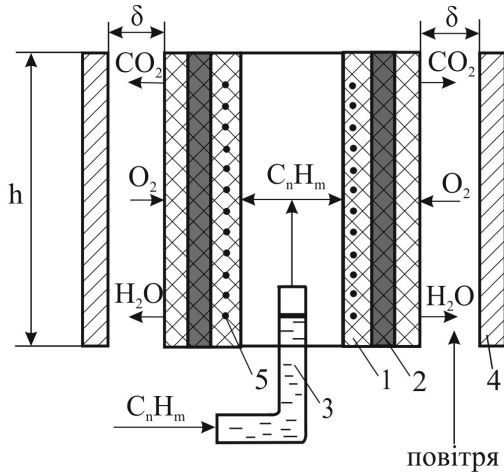


Рис. 1. Схема дифузійного каталітичного джерела тепла на рідкому паливі: 1 – каталізатор; 2 – зона горіння; 3 – випарник; 4 – теплоприймальна поверхня; 5 – електричний нагрівач.

випарнику 3, надходять до каталізатора 1 і проникають у пористий шар шляхом природної дифузії. З протилежного боку у каталізатор, також шляхом природної дифузії, надходить повітря. Хімічна реакція каталітичного горіння палива відбувається у тонкому прошарку каталізатора (зона горіння) 2, розташування якого залежить від швидкості дифузії реагентів, їх концентрації, температури та структури каталізатора.

Випаровування палива у випарнику відбувається внаслідок нагрівання від внутрішньої поверхні каталітичного шару, а відведення тепла від каталізатора і нагрівання теплоприймальної поверхні споживача теплової енергії 4 здійснюється шляхом випромінювання та конвекцією гарячих продуктів хімічної реакції горіння. Запалювання реакції каталітичного горіння палива здійснюється за допомогою електричного нагрівача 5 вмонтованого в шар каталізатора.

В роботі дифузійного каталітичного джерела тепла є дві важливі стадії: перша – початковий період, власне запалювання каталітичної реакції і досягнення стабільного режиму горіння; друга – кінетика роботи джерела тепла у стабільному режимі.

Запалювання реакції окиснення на стаціонарному шарі каталізатора – це особливий вид перехідного режиму горіння. Початковими умовами є низькі температури шару каталізатора, а кінцевий стан – це високотемпературний зовнішньодифузійний процес [5]. Протягом цього періоду у деякий момент часу настає явище різкого самоприскорення хімічної реакції (ріст температури), яке виникає при досягненні критичних співвідношень між параметрами: температура каталізатора, швидкість тепловиділення та витрати тепла (рис. 2).

З наведених даних видно, що час досягнення максимальної температури поверхні джерела тепла суттєво залежить від питомої теплової потужності, яка витрачається на попередній розігрів каталізатора і запалювання реакції горіння. Для вибраних початкових умов дифузійного джерела тепла

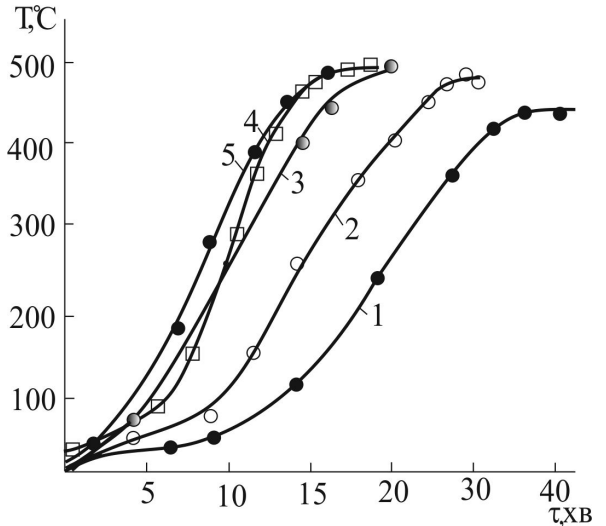


Рис. 2. Температура випромінюючої каталітичної поверхні джерела тепла на рідкому паливі в залежності від питомої теплової потужності для запалювання реакції горіння, Вт/см²: 1 – 0.1; 2 – 0.15; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. T₀ = 20°C, паливо – бензин Б-70.

випарного типу (T₀ – 20°C, паливо – бензин Б-70, каталізатор Co-Cr-Ni / SiO₂) оптимальна теплова потужність для запалювання реакції каталітичного горіння знаходиться на рівні 0.2-0.3 Вт/см². Характерно, що при зменшенні стартової теплової потужності спостерігається зменшення максимальної температури поверхні джерела тепла. Така закономірність зумовлена переміщенням зони горіння (прошарку каталізатора з максимальною температурою) ближче до внутрішньої поверхні шару каталізатора і залежністю витрати рідкого палива від температури каталізатора.

Інтенсивність випаровування, а відповідно і кількість парів палива, що надходить до каталізатора, залежить від його температури і визначається повнотою згоряння, тобто надходженням кисню до зони горіння. Така особливість каталітичного джерела тепла на рідкому паливі є важливою з точки зору забезпечення автономності його роботи, оскільки в режимі випаровування джерело тепла працює як саморегулююча система зі зворотнім зв'язком. Суть процесу саморегулювання та стабілізації температури каталізатора пояснюється рис. 3 і 4.

Якщо у початковий період запалювання реакції (рис. 3) або у стаціонарному режимі роботи в результаті конвективного підведення повітря, кількість кисню на поверхні каталізатора – у надлишку, то пари палива, що надходять до каталізатора, повністю згоряють. Температура каталізатора зростає і лімітується надходженням парів палива. Зростання температури каталізатора призводить до збільшення витрати палива і збільшення його концентрації на виході з каталітичного шару. Концентрація кисню навпаки зменшується, що зумовлено утворенням продуктів реакції (розбавлення суміші CO₂ і парами води) і

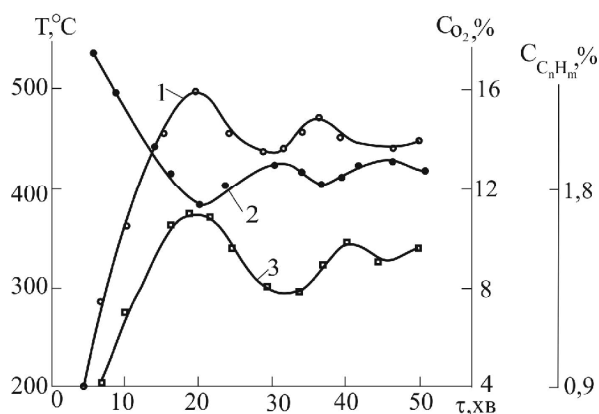


Рис. 3. Залежність температури (1) випромінюючої поверхні, концентрації кисню (2) і палива (3) у шарі каталізатора (на віддалі 3 мм від поверхні випромінювання) від часу (τ).

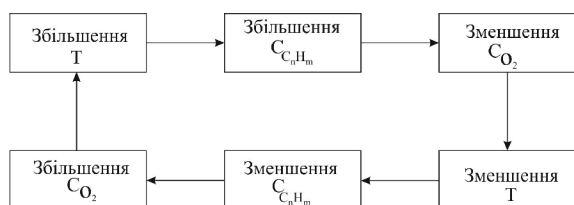


Рис. 4. Схема саморегулювання температури каталітичного джерела тепла на рідкому паливі випарного типу.

погіршенням зустрічної дифузії повітря у шар каталізатора. Внаслідок зменшення концентрації кисню температура каталізатора понижується, що призводить до зменшення інтенсивності випаровування палива, наступного покращення дифузії O_2 , тобто збільшення його концентрації і, як наслідок збільшення температури каталізатора. Послідовність процесів, що протікають при саморегулюванні джерела тепла випарного типу, наведено на рис. 4.

У будь-якому з наведених вище варіантів ($C_{O_2} > C_{C_nH_m}$, $C_{O_2} < C_{C_nH_m}$) температура у зоні горіння буде прагнути до величини, яка визначається, з одного боку, кількістю палива, що надійшло у зону горіння, а з другого – дифузією кисню, необхідною для горіння.

Схематично умови стабільності температури в каталітичному джерелі тепла на рідкому паливі з електричним запуском реакції горіння наведено на рис. 5. Схема побудована з врахуванням того, що реакція каталітичного горіння протікає в дифузійній області (тобто лімітується швидкістю випаровування палива), залежності швидкості реакції і витрат тепла від температури мають лінійний характер, хімічна активність каталізатора постійна.

Умова стабільності досягається в точці перетину кривих надходження і витрати тепла, стабільна температура на схемі позначена – T_c , температура запуску реакції – T_3 . Щоб показати вплив оберненого зв'язку на величину стабільної температури, на схемі наведено кілька варіантів, які відрізняються

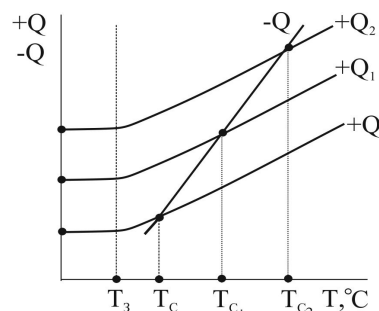


Рис. 5. Умови стабільності процесу горіння у каталітичному дифузійному джерелі тепла на рідкому паливі: $+Q$, $-Q$ – відповідно надходження і витрати тепла; T – температура.

кількістю стартового тепла ($Q < Q_1 < Q_2$).

Видно, що більш висока температура стаціонарного процесу окиснення буде, коли величина $+Q$ найбільша. Якщо кількість стартового тепла недостатня або система має великі теплові втрати, то запалювання хімічної реакції не відбувається.

Завдяки саморегулюванню джерела тепла на рідкому паливі мають стабільні параметри і придатні для довготривалої роботи в автономному режимі, зокрема для використання у складі термоелектричних генераторів. У таких пристроях випромінююча поверхня каталізатора розташована паралельно теплоприймальній поверхні генератора. Віддаль між ними (δ) визначається двома чинниками: для ефективної теплопередачі ці поверхні повинні бути якомога ближче одна до одної. З іншого боку величина проміжку між ними повинна бути достатньою для надходження до каталізатора необхідної кількості повітря шляхом природної дифузії.

У цілому у такій системі важко регулювати дифузійну кисню, оскільки вона залежить від градієнта концентрацій на поверхні каталізатора. У стаціонарному режимі горіння кисень дифундує в шар каталізатора назустріч продуктам окиснення, що зменшує його концентрацію у приповерхневому шарі каталізатора. Окрім цього, дифузія O_2 інтенсивніша ніж інших газів, оскільки він вигоряє і внаслідок цього зберігається великий градієнт концентрацій. Азот дифундує повільніше, оскільки не вигоряє в шарі каталізатора, тому дифузія O_2 з повітря відбувається вибірково, що, в свою чергу, ще більше знижує концентрацію кисню у приповерхневому шарі повітряного проміжку.

У вертикальному джерелі тепла циліндричної форми, наведеному на рис.1, гарячі гази у повітряному проміжку рухаються вгору внаслідок природної конвекції. При цьому по ходу руху газів концентрація кисню зменшується, а кількість продуктів реакції збільшується. Як наслідок, ефективність каталітичного окиснення вуглеводнів палива у верхній частині джерела тепла зменшується. Збільшення висоти каталітичного джерела тепла збільшує інтенсивність температурної конвекції і швидкість надходження кисню, однак таке

збільшення не завжди компенсує вплив пониження концентрації кисню по висоті каталізатора, особливо при великих величинах співвідношення висоти джерела до його діаметра.

Для вибраного варіанту циліндричного джерела тепла на рідкому паливі тепловою потужністю 500-1000 Вт величина проміжку δ визначена експериментально (рис. 6).

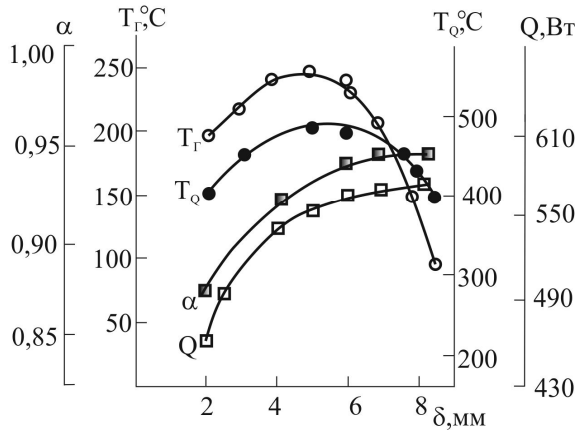


Рис. 6. Залежність температури теплоприймальної поверхні (T_G), тепловіддаючої поверхні (T_Q), теплової потужності джерела тепла (Q) та повноти згорання бензину (α) від величини повітряного проміжку (δ) між каталізатором та теплоприймальною поверхнею.

Як видно з наведених даних, оптимальна величина δ знаходиться в межах 5-6 мм. Максимальна температура теплоприймальної поверхні складає 250 °С, поверхні каталізатора 480-490 °С. Теплова потужність джерела тепла складає 580-600 Вт при максимальній повноті згорання для вибраного каталізатора 0.95.

Експериментальна залежність величини δ і температури випромінюючої поверхні каталізатора від висоти дифузійного джерела тепла h циліндричної форми за умови збереження співвідношення висота/діаметр = 1.2-1.5 наведено на рис. 7. При збільшенні висоти джерела більше 200 мм величина δ експоненційно зростає, оскільки для збереження максимальної повноти згорання необхідно забезпечити надходження відповідної кількості повітря для окиснення палива. При використанні такого джерела тепла у складі термогенератора це призводить до падіння температури (рис. 7) каталізатора, а відповідно і температури теплоприймальної поверхні термогенератора.

Отже, висота циліндричних дифузійних джерел тепла при використанні у термогенераторах обмежується рівнем 280-300 мм. При співвідношенні висоти джерела тепла до діаметра у наведених вище межах і питомій теплопродуктивності вибраного каталізатора на рівні 2-2.5 Вт/см² теплова потужність такого джерела тепла складає 5-6 кВт.

Компенсувати зниження концентрації O_2 по висоті і товщині шару каталізатора при незмінній

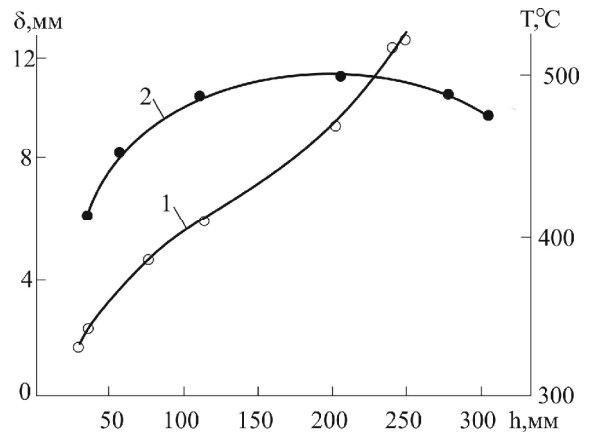


Рис. 7. Залежність величини δ (1) і максимальної температури каталітичної поверхні циліндричного джерела тепла (2) на рідкому паливі від його висоти (h) (співвідношення висота/діаметр = 1.2).

величині δ можна підвищенням ефективності масоперенесення шляхом примусової подачі повітря у повітряний прошарок. При цьому насамперед варто визначити чинники, які впливають на рух газової суміші у шарі каталізатора і повітряному проміжку між каталізатором та теплоприймальною поверхнею: 1 – дифузія палива, спрямована від внутрішньої поверхні каталізатора до зовнішньої; 2 – зустрічна дифузія кисню у шар каталізатора при збереженні великого градієнта концентрації від ~ 20 -21 % біля випромінюючої поверхні каталізатора до близької до 0 біля внутрішньої поверхні каталізатора; 3 – температурна конвекція гарячих газів у повітряному проміжку. Наведені вище чинники взаємозв'язані і зміна одного з них неминуче призводить до зміни інших.

Результати дослідження впливу примусової подачі повітря у повітряний прошарок на розподіл концентрації реагентів у каталізаторі наведено на рис. 8.

Видно, що подача додаткового повітря збільшує концентрацію кисню у шарі каталізатора. При цьому концентрація палива по товщині каталізатора зменшується внаслідок інтенсифікації зустрічної дифузії повітря, що примусово надходить до поверхні каталізатора. Разом з цим, як у випадку природної конвекції повітря, так і примусової подачі, концентрації кисню і бензину у зонах горіння збігаються. Тобто за умови примусової подачі повітря відбувається лише зміщення зони з максимальною температурою (на рис. 8 точки перетину концентраційних кривих) ближче до внутрішньої (вхід палива) поверхні каталізатора. Наслідком цього є пониження температури випромінюючої поверхні каталізатора, а відповідно і теплоприймальної поверхні генератора. Одночасно збільшення концентрації кисню в шарі каталізатора і інтенсифікація масообмінних процесів у повітряному проміжку підвищує повноту згорання рідкого палива на ~ 10 %. В цілому таке підвищення практично не впливає на зміну температури каталітичної поверхні дифузійного джерела тепла. Більш важливим тут є

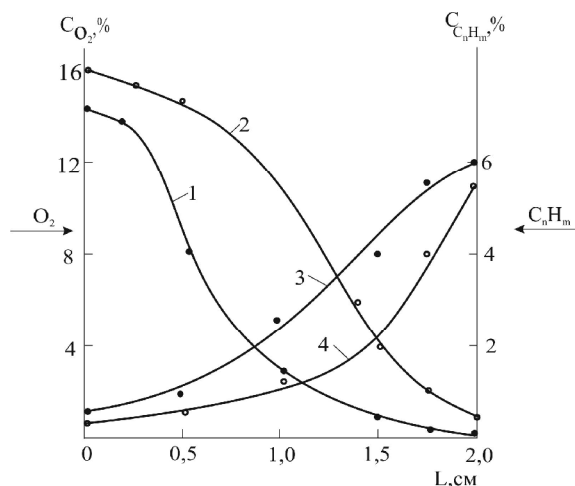


Рис. 8. Розподіл концентрації кисню (1, 2) та бензину (3, 4) по товщині (L) каталітичного шару за умови природної конвекції повітря у повітряному проміжку (1,3) та примусової подачі повітря (2, 4) зі швидкістю $0.6 \text{ л/см}^2 \cdot \text{год}$.

суттєве (в 1.3-1.5 рази) зменшення у продуктах згоряння кількості токсичних речовин, зокрема оксидів вуглецю та азоту, які завжди утворюються у певних концентраціях при спалюванні органічних палив як полум'яним, так і каталітичним методами.

Висновки

1. Залежність витрати палива від температури

- [1] В.Я. Михайловський. Про перспективи використання каталітичних джерел тепла та електрики // *Доповіді НАН України, серія Енергетика*, (4), сс. 111-115 (2002).
- [2] Пат. US 4218266. МКИ: H01L35/28. *Liquid hydrocarbon-fueled thermoelectric generator with counter-flow type regenerative heat exchanger* / Guazzoni G., Herchakowski A. (US) – Опубл. 19.08.80.
- [3] Пат. WO 2005064698. МКИ: H02L 35/30, H02 №11/00. *Thermoelectric generator* / Funahashi Ryoji (JP) – Опубл. 14.07.2005.
- [4] Пат. JP 2003070275. МКИ H02 №11/00, H01L 35/28. *Portable thermoelectric generator* / Tanaka Hideji, Esashi Masaki (JP) – Опубл. 07.03.2003.
- [5] Ю.Ш. Матрос. *Каталитические процессы в нестационарных условиях*, Новосибирск, Наука, 227 с. (1987).

L.T. Strutynska, V.Ya. Mykhailovsky

Peculiarities of Combustion of Liquid Fuels on Solid Catalysts in Diffusion Heat Sources for Thermogenerators

Institute of Thermoelectricity of the National Academy of Sciences and Ministry of Education of Ukraine, 58002, Chernivtsi, Central Post Office Box 86, tel (03722) 4-55-32, E-mail: anatysh@inst.cv.ua

The results of investigation of catalytic diffusion heat source on vaporizing-type liquid fuel for thermogenerators are presented. The peculiarities of oxidation of liquid fuels on solid catalysts in starting and stationary operating modes are determined. It is shown that the stability of thermal parameters of heat source is provided with self-regulatory feedback mechanism. Main factors that limit thermal power of catalytic vaporizing-type heat sources for application in thermoelectric generators are defined.

Key words: catalyst, diffusion heat source, liquid fuel, termogenerator.

каталізатора у дифузійному джерелі тепла випарного типу зумовлює виникнення механізму саморегулювання і стабілізації температурних параметрів джерела тепла, який полягає в тому, що за умови надлишку кисню на поверхні каталізатора ($C_{O_2} > C_{C_nH_m}$) зростання його температури лімітується надходженням палива до зони горіння, а за умови $C_{O_2} < C_{C_nH_m}$ температура регулюється надходженням кисню до зони горіння.

2. Теплова потужність каталітичних дифузійних джерел тепла випарного типу на рідкому паливі при використанні у термогенераторах обмежується величиною 5-6 кВт. Головним чинником цього є зменшення концентрації O_2 у проміжку між випромінюючою та теплоприймальною поверхнями при оптимальній величині δ , яка визначає ефективність теплообміну між цими поверхнями.

3. Іntenсифікація масообмінних процесів на тепловиділяючій поверхні каталізатора збільшує концентрацію кисню у шарі каталізатора з одночасним зміщенням зони максимальних температур до внутрішньої поверхні шару каталізатора, що підвищує повноту згоряння на ~10%, однак мало впливає на зміну температури випромінюючої поверхні джерел тепла при їх використанні у термогенераторах.

Струтинська Л.Т. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Михайловський В.Я. – доктор фіз.-мат. наук, завідувачий відділу.