

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

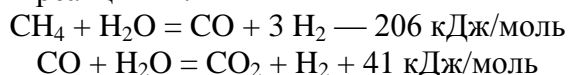
А.Л. Куранов, А.В. Корабельников, А.М. Михайлов

Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем
196066, Санкт-Петербург, Россия

Введение

Применение конверсии углеводородных топлив для целей охлаждения теплонапряжённых частей высокоскоростных ЛА и организации их горения в сверхзвуковом потоке воздуха рассматриваются специалистами с 60-х годов прошлого века [1-5]. Обзоры современных концепций управления тепловым состоянием ГЛА представлены в [6,7].

Паровая конверсия углеводородов является сильно эндотермическим процессом, требующим подвода большого количества тепла. Так, например, паровая конверсия метана описывается двумя реакциями:



Первая из них сильно эндотермична, вторая слабо экзотермична. Однако суммарно процесс паровой конверсии является эндотермическим. Указанные реакции проводят в присутствии катализаторов.

При осуществлении процесса паровой конверсии жидкого углеводородного топлива возникает серьезная проблема, связанная с появлением в продуктах конверсии углерода. Для исключения выделения углерода рекомендуется процесс конверсии разделить на две стадии [8]. Во время первой стадии топливо должно подвергаться газификации при пониженных расходах водяного пара и при температурах не выше 500 °С с использованием никелевых высокоактивных катализаторов с образованием при этом метана. Вторая сильно эндотермическая стадия состоит в паровой каталитической конверсии образовавшегося метана при температурах не ниже 700 – 800 °С.

1. Создание на базе плазмотрона ЭДП-109/200М установки с модельным термохимическим реактором

Для создания термохимического реактора был выбран жаростойкий конструкционный материал ХН78Т. Этот сплав используется для изготовления жаровых труб высокотемпературных камер сгорания турбореактивных двигателей, работающих при температурах 1000 – 1100 °С. [9]

На рисунке 1 представлена конструкция двухканального реактора, длина которого составляла 592 мм. В центральный прямоугольный канал реактора (5) из плазмотрона (1) через переходник (2) подавалась высокотемпературная струя азота, нагревавшая теплопередающие стенки двух щелевых каналов (4). В эти каналы, являющиеся собственно реактивной зоной длиной 571 мм, шириной 60 мм и высотой 4 мм, из камеры смешения (3) поступала предварительно нагретая смесь углеводородов с парами воды.

Тепловой режим в реакторе контролировался хромель-алюмелевыми термопарами, расположенными в верхнем канале. В нем находилось 7 термопар, определявших температуру стенки реактора t_{cm} на различных расстояниях от входа в него (65, 153, 332, 421, 501 и 559 мм) и 3 термопары, регистрировавших температуру газа t_z на расстояниях 65, 332 и 559 мм от входа в щелевой канал.

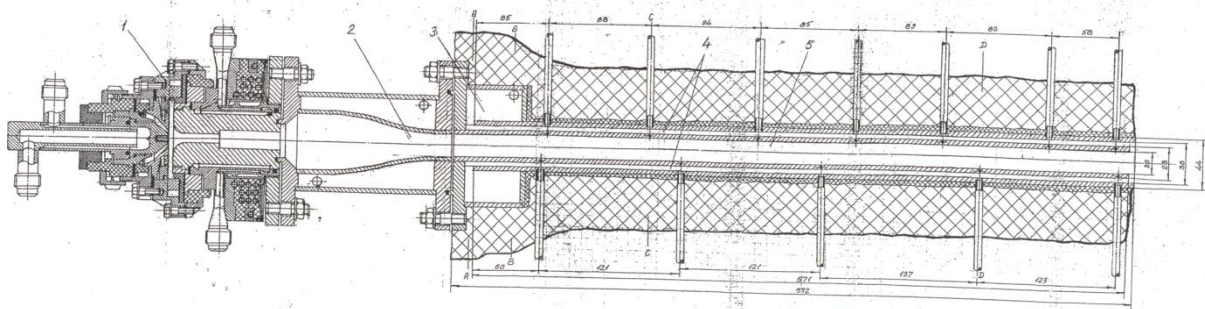


Рисунок 1 – Экспериментальный реактор из сплава ХН78Т

Для ввода термопар, определявших температуру газа в щелевых каналах, использовались штуцера, предназначенные для отбора проб газа. Спаи этих термопар устанавливались вблизи внутренней поверхности стенок реактора на расстоянии 1 мм от поверхности.

В камеру смешения реактора, поперечное сечение которой (сечение по В-В) показано на рисунке 1, метан и перегретый водяной пар, предварительно нагретые в своих электронагревателях, подавались по тангенциально расположенным каналам, что позволило улучшить процесс смешения компонентов перед входом их в щелевые каналы.

Для уменьшения потерь тепла во внешнюю среду наружная поверхность реактора была покрыта теплоизоляцией.

2. Экспериментальные исследования паровой каталитической конверсии метана в щелевом реакторе

Одной из целей испытаний экспериментального реактора была проверка его работоспособности при максимально допустимых температурах его теплопередающих стенок, а также оценка возможности использования реактора без катализаторов. В связи с этим нагрев указанных стенок осуществлялся до температур 1100 – 1175 °С.

К параметрам, оказывающим наибольшее влияние на процесс паровой каталитической конверсии метана, кроме температуры теплопередающих стенок и их каталитических свойств, следует отнести массовые расходы метана и водяного пара, а также соотношение этих расходов.

Испытания экспериментального реактора проводились в три этапа. При выполнении экспериментов, относящихся к I этапу, был выбран наибольший массовый расход парогазовой смеси. Он составлял около 0,69 г/с. При этом отношение массового расхода водяного пара к расходу метана составляло 2,2.

Исходный тепловой режим определялся величиной температуры стенки t_{2cm} , регистрировавшейся второй термопарой на расстоянии 153 мм от входа в реактор. При реализации I этапа испытаний значения t_{2cm} на всех режимах поддерживались на уровне близком к 1100 °С. Полученные при этих испытаниях результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные параметры процесса конверсии в щелевом канале реактора при реализации I этапа испытаний

Параметры	Значения параметров				
	2	3	4	5	6
1					
Очередность отбора проб газа из реактора на анализ	1	2	3	4	5
Расстояние места отбора пробы от входа в реактор, мм	501	421	247	153	65
Расход природного газа, г/с	0,212	0,21	0,217	0,21	0,22

		7		7	0
Расход водяного пара, г/с	0,480	0,48 2	0,482	0,48 2	0,47 0
Отношение расхода водяного пара к расходу природного газа	2,26	2,22	2,22	2,22	2,14
Расход азота через плазмотрон, г/с	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Мощность плазмотрона, кВт	30,97	30,9 7	30,97	30,9 7	30,9 7
Температура парагаза на выходе из электронагревателя, °С	443	446	446	446	446
Температура стенки реактора t_{1cm} на расстоянии 65 мм от входа, °С	1000	980	980	980	980
Температура стенки реактора t_{2cm} на расстоянии 153 мм от входа, °С	1100	1090	1095	1095	1095
Температура стенки реактора t_{3cm} на расстоянии 247 мм от входа, °С	1112	1125	1130	1130	1151
Температура стенки реактора t_{4cm} на расстоянии 332 мм от входа, °С	1115	1145	1163	1170	1175
Температура стенки реактора t_{5cm} на расстоянии 421 мм от входа, °С	1065	1125	1143	1152	1160
Температура стенки реактора t_{6cm} на расстоянии 501 мм от входа, °С	1017	1079	1104	1115	1119
Температура стенки реактора t_{7cm} на расстоянии 559 мм от входа, °С	925	982	1018	1030	1033
Температура газа в реакторе t_{1z} на расстоянии 65 мм от входа, °С	785	780	780	780	780
Температура газа в реакторе t_{4z} на расстоянии 332 мм от входа, °С	860	848	865	840	835
Температура газа в реакторе t_{7z} на расстоянии 559 мм от входа, °С	885	945	980	995	990
Скорость газа в реакторе на расстоянии 65 мм от входа, м/с	7,28	7,28	7,27	7,27	7,18
Степень конверсии метана в %	5,85	5,6	2,7	1,3	1,5
Состав «сухих» проб газа без воды в % об.					
CH ₄	91,7	93,1	97,2	93,3	98,7
CO	5,1	4,8	2,5	0,8	0,8
CO ₂	0,6	0,7	0,2	0,5	0,5
H ₂	2,6	1,4	0,1	0,4	0

Основной вывод, который можно сделать, анализируя указанные в таблице 1 данные, состоит в том, что при заданном массовом расходе парагазовой смеси 0,69 г/с и при ее температуре на входе в реактор, равной 446 °С, нагрев теплопередающих стенок реактора до высоких температур (до 1100 °С и выше) мало способствовал интенсивному развитию процесса конверсии в щелевых каналах реактора. Максимальная величина степени конверсии метана, которая была определена по результатам анализа состава пробы газа, отобранной на расстоянии 501 мм от входа в реактор, составляла всего 5,85%. Однако при этом следует заметить, что при подготовке реактора к испытаниям внутренние поверхности его щелевых каналов не подвергались какой-либо специальной обработке. Ее состояние соответствовало исходному состоянию поверхности применявшегося материала.

В процессе реализации I этапа испытаний было отобрано 5 проб газа из 5 штуцеров, расположенных вдоль оси реактора на расстояниях 65, 153, 247, 421 и 501 мм от входа. Отборы производились, начиная с последнего штуцера. Время, в течение которого они осуществлялись, составляло 30 минут. Как видно из таблицы 1, за этот период, несмотря на удержание t_{2cm} на одном уровне, происходило существенное увеличение температуры стенок в средней и выходной частях реактора. Значения t_2 также существенно увеличились в процессе отбора проб, но только в выходной части реактора. Наблюдавшийся разогрев реактора и газа на протяжении 30 минут при постоянной мощности плазмотрона 30,97 кВт можно объяснить инерционностью нагрева массивных стенок реактора, имевших толщину 4 мм.

Результаты, полученные при реализации I этапа испытаний реактора, убедительно показали, что для достижения более высоких значений степени конверсии метана без использования в щелевых каналах катализаторов, необходимо значительно уменьшить массовый расход поступающего в них парогазовой смеси и, тем самым, увеличить время ее пребывания в высокотемпературной зоне реакции. В связи с этим при проведении II этапа испытаний щелевого реактора массовый расход парогазовой смеси был уменьшен в 4,7 раза. Он составлял в среднем 0,149 г/с. При этом отношение массового расхода водяного пара к расходу метана находилось на уровне 2,2. Среднее значение температуры t_{2cm} во время отбора проб газа из 7 штуцеров составляло 1130 °С, а средняя температура парогазовой смеси на входе в реактор была 410 °С.

Во время экспериментов температура теплопередающей стенки контролировалась с помощью термопар в 7 точках, а температура газа в 6 точках. Места расположения указанных термопар даны в таблице 2. В ней же приведены основные результаты, полученные при реализации II этапа испытаний реактора.

Таблица 2 – Параметры процесса конверсии в щелевом канале реактора при проведении II этапа испытаний

Параметры	Значения параметров						
	2	3	4	5	6	7	8
Номера отборов проб газа	1	2	3	4	5	6	7
Расстояние места отбора проб от входа в реактор, мм	559	501	421	332	247	153	65
Время начала отбора пробы с момента включения плазмотрона, мин	10,5	13,7	17,5	21,4	25,6	31,3	37,0
Мощность плазмотрона, кВт	26,7 8	26,7 8	26,7 8	25,3 4	24,4 8	25,0 6	25,0 6
Расход азота через плазмотрон, г/с	9	9	9	9	9	9	9
Расход природного газа, г/с	0,04 7	0,04 5	0,04 6	0,04 6	0,04 6	0,04 6	0,04 65
Расход водяного пара, г/с	0,10 6	0,10 3	0,09 9	0,10 0	0,10 6	0,10 3	0,10 0
Отношение расхода водяного пара к расходу природного газа	2,23	2,29	2,13	2,15	2,28	2,21 5	2,21 5
Температура парогаса на выходе из нагревателя, °С	410	405	410	412	410	412	408
Температура стенки в I месте отбора пробы t_{1cm} , °С	1045	1040	1042	1025	1015	1012	1050
Температура стенки в II месте отбора пробы t_{2cm} , °С	1135	1135	1140	1140	1122	1118	1112
Температура стенки в III месте отбора пробы t_{3cm} , °С	1095	1115	1140	1145	1130	1125	1125
Температура стенки в IV месте отбора пробы t_{4cm} , °С	1055	1100	1135	1145	1145	1135	1125
Температура стенки в V месте отбора пробы t_{5cm} , °С	985	1020	1070	1095	1100	1105	1105
Температура стенки в VI месте отбора пробы t_{6cm} , °С	875	937	985	1015	1022	1025	1025
Температура стенки в VII месте отбора пробы t_{7cm} , °С	815	851	882	920	920	925	927
Температура газа в I месте отбора пробы t_{1z} , °С	562	605	630	642	667	668	680
Температура газа в II месте отбора пробы t_{2z} , °С	632	638	641	642	635	642	652
Температура газа в III месте отбора пробы t_{3z} , °С	652	667	675	695	694	681	680
Температура газа в V месте отбора пробы t_{5z} , °С	830	880	952	952	963	969	970
Температура газа в VI месте отбора пробы t_{6z} , °С	820	860	900	915	905	910	910
Температура газа в VII месте отбора пробы t_{7z} , °С	740	788	830	853	868	872	875
Скорость газа в I месте отбора пробы, м/с	1,26 5	1,28 2	1,29 8	1,32 4	1,41 4	1,38 9	1,37 9
Степень конверсии природного газа, %	35,4	34,0	30,6	28,2	19,2	11,5	3,1

Состав «сухих» проб газа без содержания воды в % об.							
CO ₂	4,5	4,2	3,8	3,3	3,4	2,5	2,3
CO	29,0	26,8	24,8	23,2	14,2	8,8	0,7
CH ₄	61,1	59,5	64,6	67,5	76,8	86,7	94,6
H ₂	5,4	9,4	6,8	6,0	5,6	2,1	2,4

Во время этих испытаний отбор проб газа осуществлялся из 7 штуцеров, которые находились на внешней стенке щелевого канала. Анализы составов этих проб показали, что значительное уменьшение массового расхода парогазовой смеси привело к существенному увеличению степени конверсии метана. В конце реактора на расстоянии 559 мм от входа степень конверсии достигла 35,4%. При этом наблюдалось значительное сближение в выходной части реактора температур t_{cm} и t_2 . Однако в передней части различие в этих температурах составляло более 400 °С.

Результаты, полученные при проведении двух этапов испытаний щелевого реактора, подтвердили правильность выбора этого конструкционного материала. Он позволил длительно (более 2 часов) эксплуатировать реактор при высоких температурах его теплопередающих стенок (до 1100 °С и выше) без появления на его поверхности видимых следов плавления и разрушения. Однако расчет на возможность использования реактора без специальной обработки внутренних поверхностей его щелевых каналов и без применения в них катализаторов не оправдался. Поэтому на III этапе испытаний в каналы реактора была вставлена металлическая сетка с нанесенным на ее поверхность никелевым катализатором. Условия проведения испытаний воспроизводились такие же как на I этапе.

В таблице 3 приведены основные параметры процесса паровой каталитической конверсии метана, которые были зафиксированы при проведении III заключительного этапа испытаний.

На основании результатов, приведенных в таблицах 1, 2 и 3, построены зависимости, изображенные на рисунке 2, которые характеризуют изменения степени конверсии метана S по длине реактора L , соответствующие каждому этапу испытаний. На рисунке 3 показаны изменения температур теплопередающей стенки T_{cm} по длине канала, из которого производился отбор проб продуктов конверсии на анализ.

Анализ состава проб продуктов конверсии осуществлялся в процессе проведения экспериментов с помощью масс-спектрометра МС7-100. На рисунке 4 приведены зависимости, которые характеризуют изменение объемных концентраций компонентов продуктов конверсии (CH₄, H₂, CO, CO₂) по длине реактора, наблюдавшиеся при проведении III этапа испытаний.

Таблица 3 – Основные параметры процесса конверсии в щелевом канале реактора при реализации III этапа испытаний

Расстояние места отбора пробы и измерения температуры стенки T_{cm} от входа в реактор, мм	60	181	302	439
Расход природного газа, г/с	0,215	0,225	0,260	0,265
Расход водяного пара, г/с	0,431	0,452	0,522	0,531
Расход азота через плазмотрон, г/с	9,02	9,02	9,02	9,02
Мощность плазмотрона, кВт	30,1	30,1	30,1	30,1
Температура природного газа на входе в реактор, °С	355	360	360	358
Температура водяного пара на входе в реактор, °С	400	410	410	412

Температура теплопередающей стенки реактора, °С	1044	1035	-	970
Степень конверсии метана, %	16,74	17,7	43,96	91,08
Состав «сухих» проб газа без воды в % об.				
H ₂	9,02	22,15	36,64	40,18
CH ₄	74,90	63,77	35,18	5,08
CO	13,51	11,35	25,75	48,78
CO ₂	1,55	2,36	1,85	3,04
O ₂	1,02	0,37	0,58	2,92

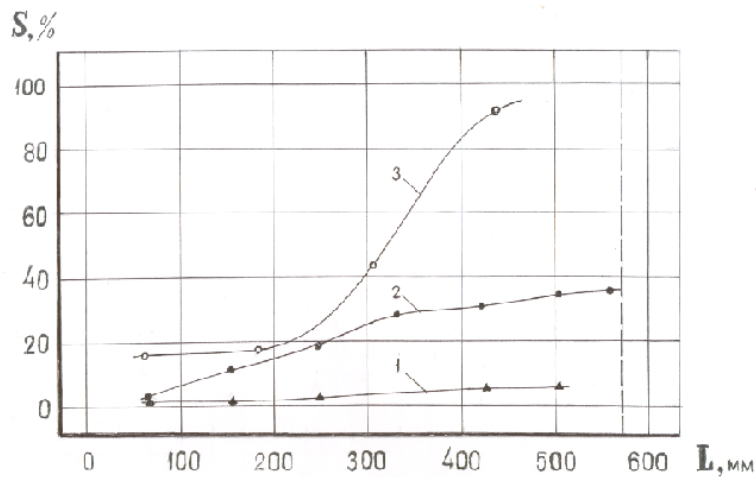


Рисунок 2 – Изменение степени конверсии метана S по длине реактора L ; 1, 2, 3 номера этапов испытаний.

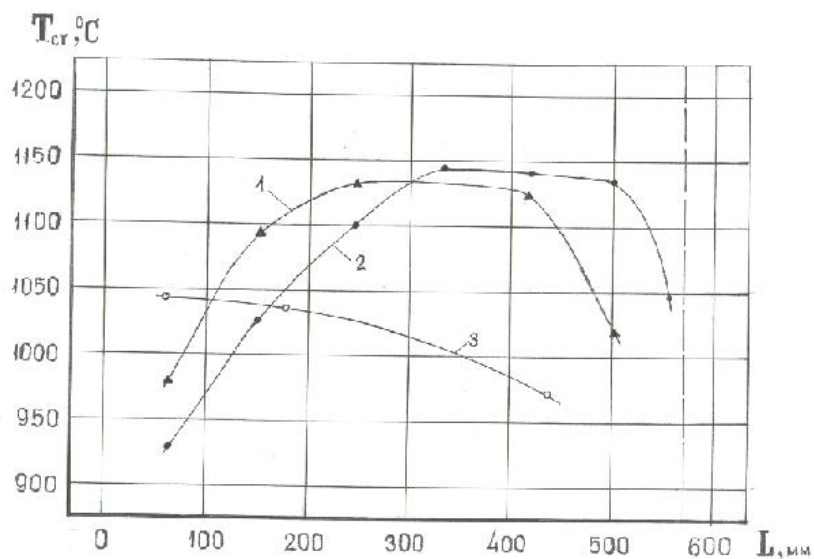


Рисунок 3 – Изменение температуры теплопередающих стенок $T_{ст}$ по длине реактора L ; 1, 2, 3 – номера этапов испытаний.

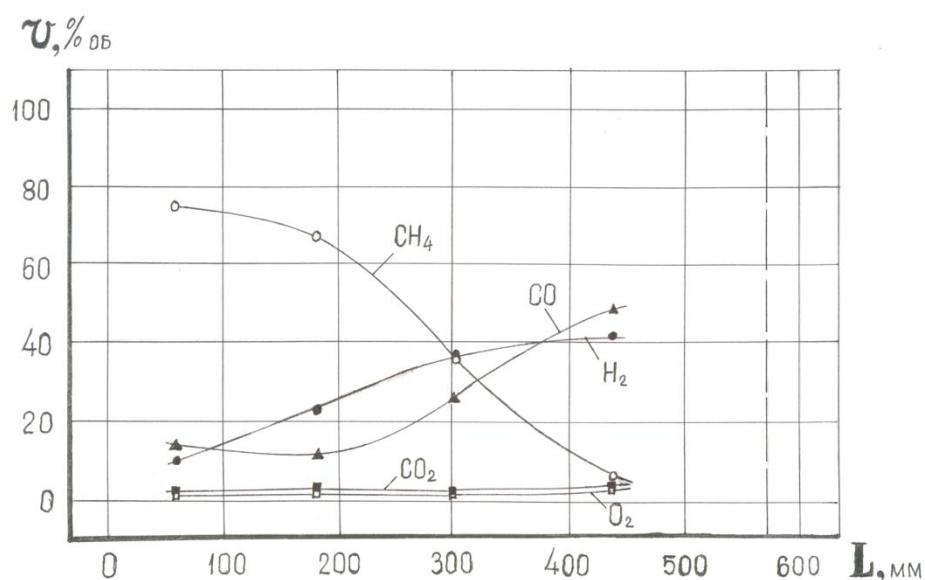


Рисунок 4 – Изменение объемных концентраций продуктов конверсии V по длине реактора L при проведении III этапа испытаний

Заключение

Анализируя экспериментальные результаты, полученные при реализации трех этапов испытаний реактора из сплава ХН78Т, можно сделать следующие основные выводы:

1. Выбранный конструкционный материал реактора позволяет нагревать его теплопередающие стенки и длительно их эксплуатировать при температурах (1000 – 1100 °С), которые характерны для условий работы жаровых труб камер сгорания современных воздушно-реактивных двигателей.

2. Подтверждена необходимость использования катализатора для получения степени конверсии углеводорода, близкой к 100%, при реализации процесса конверсии в реакторе при указанных выше тепловых условиях.

3. При применении сетчатого катализатора в двухщелевом модельном реакторе и принятых условиях его испытаний была достигнута на выходе из реактора степень конверсии метана, близкая к 100%, а содержание при этом водорода в продуктах конверсии была более 40%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1 Yaffee M. Fuel may cool manned flights at Mach 4. – Aviation week, 1960, March 14, p. 89-96
- 2 Lander H., Nixon A. Endothermic fuels for hypersonic vehicles. AIAA 68-997, p 1-12
- 3 Oil hasn't lost turbine-fuels race yet. – The oil and gas journal. – 1969, т. 67, с 56-57
- 4 Isaac J.J., Cookson R.A. Supersonic combustion aid for liquid and gaseous fuels. – AIAA Journal, 1973, v 11, № 7, pp. 1036-1037
- 5 Cookson R.A., Isaac J.J. Aided supersonic combustion of transversely injected fuels. – AIAA Journal, 1976, v 14, № 1, pp 3-4.
- 6 Griethuysen V.J, Glickstein M.R. Petley D.H. et al. High-speed flight thermal management. – In.: Progress in Astronautics and Aeronautics, 1996, v. 165., pp 517-579
- 7 Maurice L., Edwards T. Liquid hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion. – In.: Progress in Astronautics and Aeronautics, 2000, v. 189, pp. 757-822
- 8 Veselov V.V. The kinetics and catalytic conversion of hydrocarbons, Kiev, "Naukova Dumka", 1984.
- 9 Анурьев В.И. Справочник конструктора-машиностроителя. Т.1.: Москва. «Машиностроение». 728 с. 1980.
- 10 Keis V.M Convective heat-and-mass transfer. Moscow, "Energia" Publishing House, 1972