

СОЗДАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИСТЕМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ТОПЛИВА

Б. В. Фармаковский, Т.С. Виноградова, Н.В.Яковлева

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт - Петербург

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», 191015, Санкт - Петербург, Шпалерная ул. д. 49

Для обеспечения функционирования систем активной тепловой защиты и преобразования углеводородного топлива различных видов энергетических установок, в том числе, газотурбинных, ядерных и солнечных установок, двигателей внутреннего сгорания и воздушно-реактивных двигателей, необходимы новые функциональные и конструкционные материалы каталитического класса и термохимические реакторы на их основе.

Для эффективной работы энергетического блока термохимические реакторы, работающие в системе паровой конверсии топлива и химической регенерации тепла, должны обладать высокой теплопроводностью, малым гидравлическим сопротивлением, высокой механической прочностью, вибропрочностью, термочувствительностью и высоким ресурсом работы.

Указанным требованиям удовлетворяют каталитические наноматериалы на базе объемно-пористых активных структур, синтезируемые непосредственно на металлической теплопоглощающей поверхности; а также катализаторы на основе металлических высокопористых ячеистых и дисперсных материалов.

Как показали проведенные исследования, нанокатализаторы на металлических ребренных и гофрированных носителях, полученные путем нанесения стабилизированных оксидов алюминия, активированных соединениями переходных и редкоземельных метал-

лов, должны иметь толщину покрытия не менее 100 мкм, эффективность паровой конверсии топлива до 70 - 85 %.

Создание наноструктуры в материале позволяет обеспечить существенное повышение целого ряда механических и физико-химических свойств.

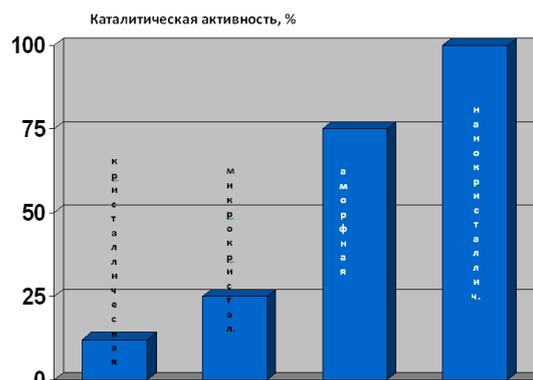


Рис.1. Преимущества наноматериалов

Эффективность работы каталитического термохимического реактора складывается по меньшей мере из трех составляющих:

- высокая каталитическая активность наноструктурированных объемно-пористых активных структур, синтезируемые непосредственно на металлической теплопоглощающей поверхности;
- оптимальная конструкция термохимического реактора, позволяющая минимизировать тепловые потери, снизить сопротивление потоку рабочего газа, увеличить в несколько раз объемную скорость процесса, обеспечить снижение температуры стенки реактора, чтобы существенно увеличить ресурс

работы реакционного элемента с целью получения высокоэффективного топлива - водорода;

- оптимизация эксплуатационных параметров работы двигательных установок, создание высокоточной динамической системы обратной связи параметров конверсии топлива.



Рис. 2. Факторы, определяющие эффективную работу термохимических реакторов

Технология эффективного катализа топлива с применением термохимических реакторов используется в различных отраслях промышленности, где используется углеводородное топливо.

Ввиду многообразия возможных вариантов использования процессов конверсии различных видов топлива исследования проводились с учетом эксплуатационных условий использования термохимических реакторов:

- низкотемпературная конверсия, рабочая температура до 600 °С;
- высокотемпературная конверсия, рабочая температура до 1000 °С.

Создание наноструктурированных объемно-пористых каталитических покрытий поведилось в двух направлениях:

- использование в качестве пористого нанокаталитического носителя системы на базе термостабилизированного гамма – оксида алюминия, с внесе-

нием оксидов редкоземельных и переходных металлов, основной способ нанесения активатора – использование «золь-гель» технологии с системой каталитического «старта»;

- использование базовой нанокаталитической системы алюминий- никель с внесением порообразующих и активирующих добавок, основной способ наноструктурирования островковое нанесение аморфных и нанодисперсных частиц никеля методами испарительной конденсации на макроструктурированную матрицу.

Одним из перспективных способов получения объемно-пористых покрытий является метод микроплазменного напыления, так как он, в отличие от традиционных газотермических методов напыления, позволяет наносить покрытия на тонкостенные изделия без опасности их перегрева и коробления, обеспечить высокую адгезионную и когезионную прочность покрытия с развитой поверхностью, а также сохранять без деградации исходную каталитически активную структуру напыляемого материала в покрытии.

Экспериментально установлено, что микроплазменное напыление традиционных порошковых материалов, таких как порошки гамма оксида алюминия, гидроксида алюминия и порошковых смесей алюминия с гидроксидом алюминия происходит при высоких значениях энтальпии плазменной струи от 10 до 15 кДж/г. Это не позволяет получать покрытия с высоким содержанием каталитически активной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (более 70 %), так как вследствие температурного воздействия плазменной струи на напыляемый материал происходит значительное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С учетом этого разработан принцип получения методом грануляции композиционных порошков системы «Al/Al(OOH)», использование которых позволило проводить напыление при низких значениях энтальпии плазменной струи от 8 до 10 кДж/г и полу-

чать покрытия с содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 70 %.

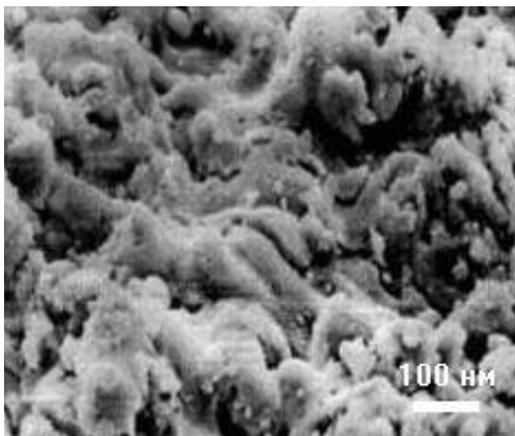


Рис.3. Структура напыленного слоя нанокатализатора (пористость до $30 \text{ м}^2/\text{г}$)

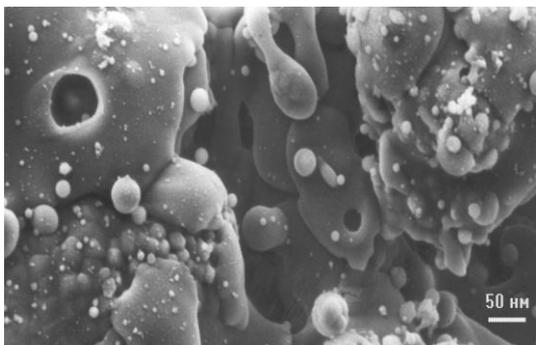


Рис.4. Структура напыленного слоя нанокатализатора после термообработки (пористость до $50 \text{ м}^2/\text{г}$)

Экспериментально определены закономерности влияния состава и структуры исходных композиционных порошковых материалов системы «Al/Al(OOH)» на адгезионную прочность и пористость получаемых объемно-пористых покрытий на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что с увеличением содержания алюминия в исходном композиционном порошковым материале системы «Al/Al(OOH)» увеличивается адгезионная прочность напыляемых покрытий на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что с увеличением содержания гидроксида алюминия в исходном композиционном порошке системы «Al/Al(OOH)» увеличивается содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Определяющее значение в выборе конструкции каталитического реактора и механической прочности каталитического материала на металлическом носителе имеет выбор металлической основы или первичного носителя.

В качестве металлической основы могут быть выбраны следующие жаропрочные материалы:

- ферритная сталь системы железо - хром-алюминий - для $t \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$,
- аустенитная сталь системы никель-хром - для $t \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$,
- жаропрочный никелевый сплав - для $t \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$,
- жаропрочный хромоникелевый сплав - для $t \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

В соответствии с условиями протекания процессов $600\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$, исходя из анализа марок жаропрочных сплавов, в качестве металлической основы наиболее целесообразно использовать термостойкие сплавы X20H80, 07X18H10T с рабочей температурой до $1000\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, которые производятся в виде холоднокатанного листа и ленты в диапазоне толщин от $0,05 \text{ мм}$ до $1,0\text{-}1,5 \text{ мм}$. Сплавы свариваются аргодуговой сваркой и различными методами контактной сварки: роликовой и точечной.

Для проведения дальнейших экспериментальных работ рассмотрена возможность использования следующих конструкций термохимических реакторов:

- планарный термохимический реактор, представляющий собой две параллельные панели с толщиной стенки до $1,0\text{-}1,5 \text{ мм}$, на внутреннюю поверхность которых нанесена каталитически активная композиция;
- цилиндрический термохимический реактор (рис.5), представляющий собой два соосно расположенных цилиндра, с нанесенной каталитически активной композицией на наружной поверхности цилиндра меньшего диаметра и на внутренней поверхности цилиндра большего диаметра.



Рис. 5. Цилиндрический термохимический реактор

- комбинированный вариант планарного термохимического реактора с использованием выбранных марок термостойких сплавов X20H80, 07X18H10T, и которые могут использоваться непосредственно в виде листа или просечной сетки. В этом варианте пространство между двумя каталитическими панелями заполняется каталитическим материалом нанесенным на просечную, гофрированную сетку. Таким образом, в реакционном пространстве термохимического реактора создается макропористая структура являющаяся фактически пористым вторичным носителем каталитически активных центров.



Рис.6. Комбинированный вариант планарного термохимического реактора

При создании конструкции на базе выбранного металлического сплава и технологии изготовления ТХР, а именно соединению в одно целое отдельных элементов, предъявляются следующие требования:

- сварной шов не должен превышать 3-5мм;
- сварной шов не должен содержать галтелей, дефектов сварки и прижогов на соседней каталитической поверхности;
- в составе сварного шва не должны присутствовать элементы, не входящие в состав каталитической системы, так как они могут образовывать нежелательные промежуточные соединения и дезактивировать процесс разложения топлива.

В связи с этим нами был предложен в качестве основной технологии изготовления термохимического реактора - способ лазерной сварки. Использование наиболее современного программного обеспечения технологического процесса и роботизированной лазерной установки позволяет создавать конструкции, удовлетворяющие вышеизложенным требованиям. Дополнительно для закрепления каталитического материала в рабочем пространстве реактора может быть использована точечная сварка.

Рассмотрены различные варианты конструкции термохимических реакторов для паровой конверсии топлива и технологические аспекты их изготовления с использованием наноструктурированных катализаторов на базе объемно-пористых активных структур, синтезируемые непосредственно на металлической теплопоглощающей поверхности.

Основным достоинством разрабатываемых технологий является возможность получения высокоэффективных механически прочных термохимических реакторов для широкого применения в процессах конверсии различных видов топлива. Каталитические материалы на металлических ребренных и гофрированных носителях, синтезируемые на теплопоглощающей поверхности, и термохимические реакторы на их основе найдут широкое применение в транспортной энергетике, стационарных газотурбинных установках электро-

станций и газоперекачивающих станций, химической энерготехнологии, перспективных устройствах по преобразованию ядерной и солнечной энергии.

Литература

1. Б.В.Фармаковский и др. «Разработка и исследование каталитических наноматериалов с аморфной и микрокристаллической структурой для паровой конверсии углеводородов», 5-ый Международный симпозиум «Термохимические и плазменные процессы в аэродинамике». С-Пб, 2006 г.