

Dujų dinamikos ir šilumos pernašos kataliziniame monolitiniame reaktoriuje su CuO katalizatoriumi ypatumai oksiduojant CO

Vilma Snapkauskienė,

Vitas Valinčius,

Pranas Valatkevičius

Lietuvos energetikos institutas,
Plazminių technologijų laboratorija,
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas
El. paštas: vilma@mail.lei.lt

Straipsnio tikslas – parodyti temperatūros ir dujų kaitos ypatumus katalizinio monolitinio reaktoriaus (KMR), pagaminto iš plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų, sluoksniuose, jame vykstant egzoterminiai CO oksidacijos reakcijai, kurioje dalyvauja CuO katalizatorius. Darbe aptariami veiksniai, turintys įtakos šilumos pernašai kataliziniame monolitiniame reaktoriuje, kurie įvertinti eksperimentiškai. Nustatyta, jog šilumos mainai KMR tiesiogiai susiję su dujų mišinio parametru, pradinės CO koncentracijos ir reakcijos trukmės kaita. Lyginant mūsų gautuosius tyrimų rezultatus su kitų autorių rezultatais pastebėti prieštaringi temperatūros kaitos dėsningumai.

Raktažodžiai: katalizinė danga, katalizinis monolitinis reaktorius, anglies monoksidas, šilumos pernaša, dujų dinamika

1. ĮVADAS

Kataliziniame monolitiniame reaktoriuje šiluma bei masė pernešama ir cheminės reakcijos vyksta vienu metu. Reakcijos vyksta labai ploname pasienio sluoksnyje, kuriame destruguojamo teršalo koncentracija dėl masės pernešimo, apibūdinamo masės atidavimo koeficientu, mažesnė nei katalizinio monolitinio reaktoriaus mikrokanalų tūryje. Dėl to KMR vyksta sudėtingi reiškiniai, apimantys chemines reakcijas, konvekcinius šilumos mainus tarp kietos matricos ir išmetamųjų dujų, šilumos kaupimą ir laidumą substrate bei šilumos pernašą spinduliavimu iš KMR į aplinką (1 pav.). Masės pernaša bei ją lemiantys veiksniai išsamiai aptarti [1], šį kartą panagrinėsime šiluminius procesus KMR ir dujų parametru įtaką temperatūros pasiskirstymui jame.

Tiriant reakcijas kataliziniame monolitiniame reaktoriuje, labiausiai pripažintas ir geriausiai tinka katalizinio degimo eks-

perimentuose neizoterminis ir neadiabatinis šilumos pernašos tipas [2]. Šilumos mainų procesus KMR aprašo šios pagrindinės šilumos balanso lygtys, pagrįstos tam tikromis prielaidomis [3]:

dujinės fazės:

$$\rho_d u c_{pd} \frac{\partial T_d}{\partial x} = \alpha F (T_p - T_d), \quad (1)$$

kietosios fazės:

$$(1 - \delta) \rho_p c_{pp} \frac{\partial T_p}{\partial \tau} = \\ = (1 - \delta) \lambda_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} + \alpha F (T_d - T_p) + (-\Delta H) r. \quad (2)$$

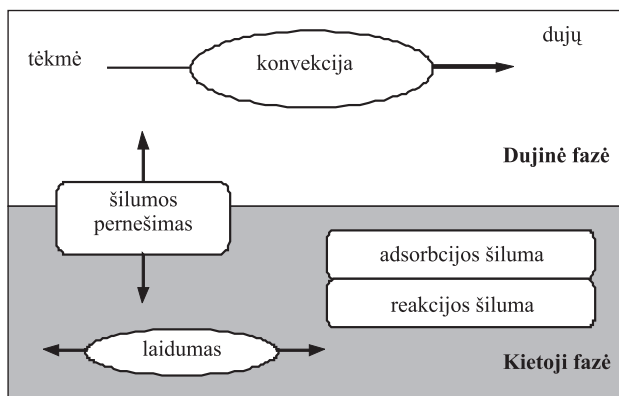
Tiriant KMR daugiausia dėmesio skiriama konvekciniams šilumos mainams – šilumos pernašai tarp kieto paviršiaus ir jį aptekancio fluido, kuri neatskiriama susijusi su šilumos pernaša laidumu. Konvekcinis šilumos srautas Q tarp dujų ir kieto paviršiaus, žinant bendrą dujų srautą G ir savitąją šilumą c_p bei į katalizinio degimo kamerą įtekančių ir iš jos ištekančių dujų temperatūrų skirtumą $(t_1 - t_2)$, nustatomas pagal formulę [4, 5]:

$$Q = G \cdot c_p \cdot (t_1 - t_2). \quad (3)$$

Remiantis šilumos atidavimo tyrimais sudaromos kriterinės (panašumo) lygtys, apibūdinančios visą konvekcinių šilumos mainų procesą, kurių bendras pavidalas yra [4, 6]:

$$Nu = f(Re, Gr, Pr). \quad (4)$$

Ši išraiška įvairiems aptekėjimo atvejams yra skirtingo pavidalo.



1 pav. Šilumos pernašos KMR mikrokanale schema

Nesant natūralios konvekcijos įtakos Pr skaičius dideliame slėgių ir temperatūrų intervale kinta nežymiai ir kriterinė lygtis yra paprastesnė:

$$Nu = f(Re). \quad (5)$$

J. Votruba, atlikęs tyrimus, konvekcinių šilumos pernešimą kataliziniame monolitiniame reaktoriuje, katalizėje dalyvaujant tauriesiems metalams, aprašė tokia priklausomybe [7]:

$$Nu = 0,571 \left(Re \frac{d}{L} \right)^{0,67}. \quad (6)$$

Tuo tarpu R. D. Hawthornas Nu skaičiui išreikšti, esant laminariniam srautui vamzdeliuose, siūlo priklausomybę, pagrįstą ankstesniu darbu [7]:

$$Nu = 3,66 \left(1 + 0,095 Re Sc \frac{d}{L} \right)^{0,45}. \quad (7)$$

Šilumos pernašos konvekcijos būdu intensyvumas neatskiriamai susijęs su fluideo tekėjimo greičiu ir judėjimo pobūdžiu, apie kurį sprendžiama iš Re_f dydžio:

$$Re_f = \frac{w \cdot d}{\nu_f}. \quad (8)$$

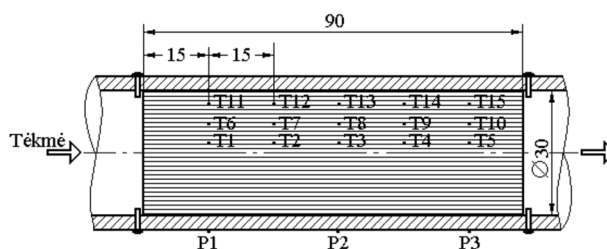
Apžvelgus mokslinėje literatūroje publikuojamų mokslinių tyrimų darbų rezultatus, pastebėta akivaizdi informacijos ir duomenų apie šiluminius procesus, vykstančius oksidinės katalizinės dangos pasienio sluoksnyje, stoka. Be to, dėl eksperimentų sudėtingumo rezultatai dažnai analizuojami daug ką supaprastinant [8, 9], o tai yra ne visada pagrįsta. Išanalizavus sukauptą informaciją, pasinaudojant bendrais katalizės proceso tyrimo dėsningumais, buvo pradėti nagrinėti katalizinių dangų, plazminio purškimo būdu sudarytų iš metalų oksidų ir skirtų CO oksiduoti, šiluminiai procesai bei jiems įtaką turintys veiksniai.

2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODIKA

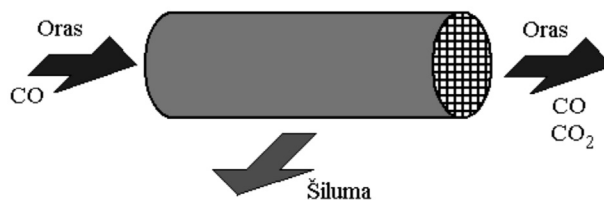
Įranga. Nustačius priklausomybes tarp katalizinių paviršių aptakančių dujų parametrų ir plazminio purškimo būdu Lietuvos energetikos institute pagamintų KMR mechaninių savybių bei juose vykstančių heterogeninių procesų, parodyta, kad geriausiomis katalizinėmis savybėmis pasižymi katalizinė danga, kurios pagrindinė aktyvioji medžiaga yra CuO. Katalizinių medžiagų parinkimas, dangų iš jų sudarymo metodika ir įranga bei katalizinių monolitinių reaktorių gamyba išsamiai aprašyta [10]. Išsiaiškinus, kad KMR paviršiuje vykstančios reakcijos greitis ryškiai priklauso nuo per jį pratekančių dujų srauto ir temperatūros bei pradinės teršalo koncentracijos [1], buvo įdomu išsiaiškinti, kaip šie parametrai lemia šilumos mainų pokyčius KMR.

Norint suprasti šiluminius procesus, vykstančius teršalo oksidacijos metu kataliziniame monolitiniame reaktoriuje, ir gauti kuo daugiau informacijos apie temperatūros lauką jame, katalizinių dangų tyrimo įrenginys [10] buvo patobulintas KMR vidinių sluoksnių paviršiuje skirtingais atstumais nuo dujų įtekėjimo į jį pradžios ($x/L = 0,17; 0,34; 0,5; 0,67; 0,83$) ir skirtingose jo plokštumose ($y/r = 0,26; 0,73; 1$) įmontavus X–A ter-

moporos (2 pav.). Jomis buvo matuojama katalizinio paviršiaus temperatūra. Tuo pačiu metu buvo matuojama katalizinio degimo kameros išorinės sienelės temperatūra trijuose jos taškuose ($x/L = 0,17; 0,5; 0,83$). Atliekant tyrimus, katalizinio paviršiaus temperatūra buvo keliama per KMR tekančiomis karštomis išmetamosiomis dujomis, nevykstant reakcijai jų turimą šilumos kiekį atiduodančiomis katalizinio monolitinio reaktoriaus sienelėms (3 pav.). Tarp išmetamųjų dujų ir plieninės katalizinės sienelės, kurios $\lambda = 15\text{--}25 \text{ W / (m} \cdot \text{K)}$ [4], vykstant intensyviems šilumos mainams, iš plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų pagamintas KMR veikia neadiabatiškai.



2 pav. Termoporų išdėstymo KMR viduje schema



3 pav. Šilumos sklaida kataliziniame monolitiniame reaktoriuje

Temperatūrai registruoti panaudota KEITHLEY (JAV) *Multimeter 2700* duomenų surinkimo sistema, sujungta su PC, o CO, CO₂ ir O₂ koncentracijos reakcijos terpėje nustatytos infraraudonųjų spindulių dujų analizatoriumi Tecnotest (Italija) *Multigas 488*. Į degimo kamerą tiekiamų propano–butano dujų srautas matuotas diafragma, o oro – kritinio srauto tūta.

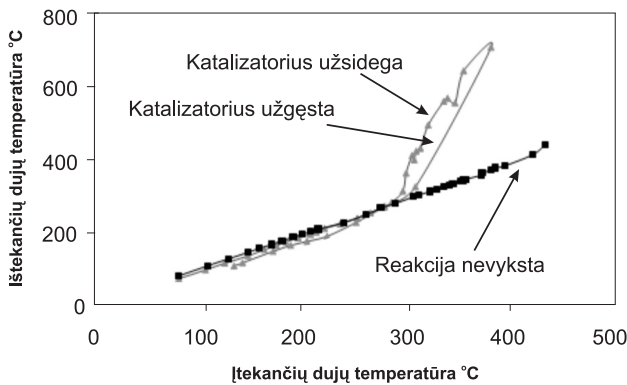
Metodika. Šilumos mainų eksperimentų metu per KMR tekančių išmetamųjų dujų srautas dėl į degimo kamerą tiekiamų propano–butano dujų ir oro kiekių kito ($1, 1,5$ ir 2) $\cdot 10^{-3}$ kg/s, atitinkantis Re_a reikšmes 2200, 3550 ir 4750, esant standartinėms sąlygoms ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ ir 10^5 Pa). CO koncentracija dujų mišinyje sudarė 2, 3 ir 4 %. Eksperimentai atlikti atmosferos slėgyje. Į KMR įtekančių išmetamųjų dujų temperatūra kito nuo 70 iki $450 \text{ }^\circ\text{C}$, o vidutinė katalizinio paviršiaus temperatūra pakilo iki $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bandymai atlikti ir šiluminiai procesai apibendrinti matuojant, analizuojant ir lyginant išmetamųjų dujų ir KMR sluoksnių temperatūrą nereaguojančiojoje ir reaguojančiojoje sistemose. Pirmajame tyrimų etape į degimo kamerą tiekiami propano–butano dujų ir oro srautai sureguliuoti taip, kad kataliziniame paviršiuje nevyktų cheminė oksidacijos reakcija. Antrajame etape, esant toms pačioms eksperimentų sąlygoms, į KMR tiekiamas reikalingos koncentracijos CO ir, dalyvaujant CuO katalizatoriui, vyksta egzoterminė CO oksidacijos reakcija.

3. TYRIMŲ REZULTATŲ APTARIMAS

Kadangi KMR cheminės reakcijos ir šilumos bei masės mainai vyksta tuo pačiu metu, jame pastebimi sudėtingi reiškiniai. Išilgai KMR iš vieno jo sluoksnio į kitą, taip pat tarp asbesto sluoksniu izoliuoto KMR paviršinio sluoksnio ir katalizinės degimo kameros konstrukcijų šiluma sklinda laidumu. Dujos yra blogi šilumos laidininkai, šiluma tarp tolydžiai tekančių dujų ir jų aptekamo katalizinio paviršiaus pernešama konvekcijos būdu. Norint kuo tiksliau apibūdinti sudėtingą šilumos mainų procesą kataliziniėje sistemoje, šilumos pernaša kataliziniame monolitiniame reaktoriuje vertinama tiksliai nustatant vidinių KMR sluoksnių temperatūrų skirtumą, šiluminį laidumą bei šilumos atidavimą katalizinio degimo kameros sienelėi. Lemiamą įtaką šilumos mainų proceso tyrimo tikslumui taip pat turi KMR mikrokanalais tekančių degimo produktų sudėties ir savybių nustatymo tikslumas.

Literatūroje [3] nurodoma, kad įtekančiose į gamyklinį keraminį KMR išmetamosiose dujose esantis vandens garas mažina reakcijos greitį. Naudojant iš plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų pagamintus KMR, kol išmetamųjų dujų temperatūra žema, katalizinio degimo kameroje ir pačiame KMR kondensuojasi vanduo, tačiau temperatūrai pakilus iki katalizinės reakcijos pradžios temperatūros (~300 °C), skystosios vandens fazės reakcijos mišinys nebelieka. Į KMR nustoja tiekti išmetamąsias dujas, jo mikrokanalų pasienio sluoksnyje iškart nustoja vykti CO oksidacijos reakcija ir KMR temperatūra staiga nukrinta žemiau katalizatoriaus užsidegimo temperatūros (4 pav.). Vadinas, įtekančiose į KMR išmetamosiose dujose esantys vandens garai CO katalizinio degimo reakcijos nei stabdo, nei spartina.



4 pav. Katalizatoriaus užsidegimas ir užgesimas, į KMR 1,5 g/s srautu tiekiant išmetamąsias dujas, turinčias 3% CO, ir esant $Re_d = 2170$ (300 °C)

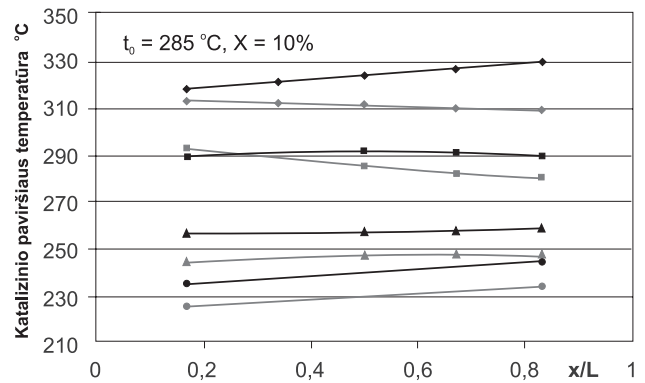
Tiriant konvekcinius šilumos mainus jau pirmieji stebėjimai parodė, kad, esant iki 10 % CO konversijos laipsniui, temperatūra išilgai KMR yra pastovi, tačiau spinduline KMR kryptimi nepasiekiamas šiluminis pusiausvyra ir susidaro temperatūros gradientas net ir nevykstant katalizinei reakcijai (5 pav.). Teoriškai, nevykstant reakcijai, išmetamųjų dujų sąlyčio su katalizine sienelė vietoje dujų temperatūra visada turėtų būti aukštesnė už katalizinės sienelės temperatūrą, nes ją šildo aptekamosios dujos. Esant pastoviam režimui, per laiką procesas turėtų nusistovėti, tačiau netolygus temperatūrų laukas dėl eksperimentiniame ka-

nale susidariusių hidrodinaminio ir šiluminio pasienio sluoksnių pastebimas visuose bandymuose. Nors spinduline KMR kryptimi susidaro ryškus temperatūros gradientas, vidutinė KMR sienelės temperatūra nuo įtekančių į ją išmetamųjų dujų vidutinės temperatūros skiriasi paklaidos ribose. Taip pat neužfiksuota jokie ryškūs ištekėjusių iš KMR išmetamųjų dujų temperatūros pakilimo, nes vykstant reakcijai išsiskyręs mažas šilumos kiekis laidumu buvo perduotas vidiniams KMR sluoksniams.

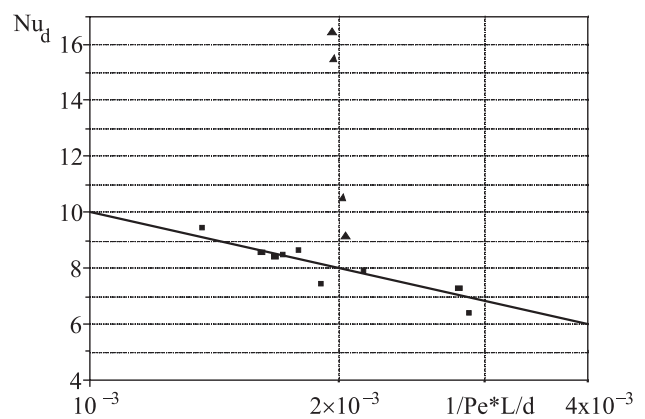
Apibendrinus šio darbo rezultatus, gautus nevykstant katalizinei CO reakcijai, Nu_d reikšmės gerai sutampa su B. Petuchovo tyrimų rezultatais (6 pav.) ir jas galima apskaičiuoti pagal priklausomybę:

$$Nu_d = 3,655 + \frac{0,2355}{\left(\frac{1}{Pe} \cdot \frac{x}{d}\right)^{0,488} \exp\left(57,2 \cdot \frac{1}{Pe} \cdot \frac{x}{d}\right)}, \quad (9)$$

$$\text{kai } \frac{1}{Pe} \cdot \frac{x}{d} \geq 10^{-3}.$$

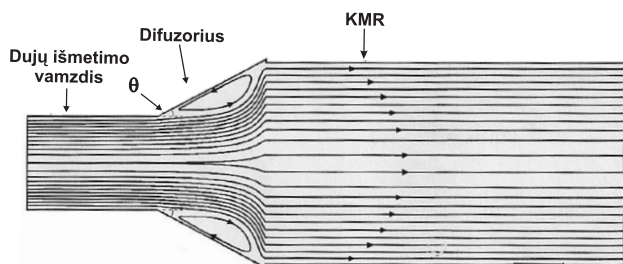


5 pav. Temperatūros pasiskirstymas KMR viduje, esant mažai CO konversijai, 1,5 g/s srautui ir 3% pradinėi CO koncentracijai. Šviesios kreivės – nevykstant reakcijai, tamsios – vykstant. (♦) – $y/r = 0,26$, (▪) – $y/r = 0,73$, (▲) – $y/r = 0,73$, (○) – KDK išorinė sienelė



6 pav. Šilumos mainai KMR nevykstant (▪) reakcijai ir vykstant (▲). Tiesė – B. Petuchovo rezultatai (11)

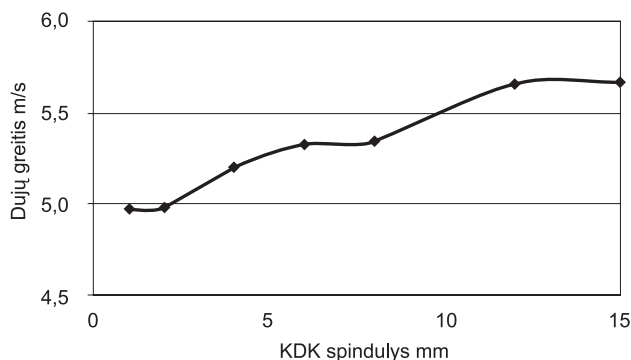
Šiuo metu plačiai paplitusiuose KMR oksiduojant santykiškai mažos koncentracijos CO, taip pat susidaro vidutinio dydžio (apie 40 °C) spindulinis ir ašinis temperatūros gradientai, kadangi KMR su automobilio slopintuvu yra sujungti per difuzorių (7 pav.). Ši sistemos dalis leidžia pritaikyti didesnio skerspjūvio



7 pav. Išmetamųjų dujų srauto pasiskirstymo modelis įprastos formos gamykliniame KMR

ploto KMR, dėl to didėja konversijos efektyvumas, sumažėja išmetamųjų dujų greitis mikrokanaluose ir slėgio perkritis. Tačiau įprasta katalizinė sistema turi trūkumų: KMR centre išmetamosios dujos teka greičiau nei pakraščiniais jo mikrokanalais, dėl netolydžiai KMR skerspjūvyje pasiskirsčiusios tėkmės katalizatorius užsidega vėliau, be to, kadangi didesnioji srauto dalis prateka per centrinę KMR dalį, ji užnuodijama greičiau [12].

Išanalizavus mokslinėje literatūroje rastas žinias ir atsižvelgus į srauto parametrų netolygumo įtaką, atliekant darbą nuspręsta naudoti KMR, kurio skersmuo lygus vamzdžio skersmeniui, manant, kad KMR substrato forma turės teigiamą įtaką srauto tekėjimui. Prandtlio–Pito vamzdeliu katalizinėje degimo kameroje prieš KMR ir už jo išmatavus dujų greitį gauta, kad srautas visame KMR vis dėlto nėra tolygus, o centriniuose KMR mikrokanaluose greitis yra didesnis (8 pav.). Kai srautas KMR pasiskirsto netolygiai, gaunami ir temperatūros profiliai su polinkiu.



8 pav. Dujų greičio pasiskirstymas eksperimentiniame kanale, esant 1,5 g/s srautui ($Re_d = 3550$, esant standartinėms sąlygoms)

Įtekančių į KMR išmetamųjų dujų temperatūrai kylant, teršalo konversijos laipsnis didėja ir didžiausias temperatūros pakilimas pastebimas išilgai KMR ašies centrinėje jo dalyje [13]. Manoma, kad toks temperatūros pakilimas susijęs su nevienalaikiu visų KMR sluoksnių užsidegimu dėl anksčiau minėtų dujų dinamikos priežasčių. Atliekant tyrimus pastebėta, kad intensyviai vykstant CO konversijai ir vidutinei katalizinės sienelės temperatūrai esant apie 600 °C pradeda švytėti tik centrinė KMR dalis. Toliau kylant temperatūrai, proceso eigoje vizualiai matoma, kaip šiluma plinta nuo KMR centro jo paviršiaus link. Katalizinės sienelės vidutinei temperatūrai pakilus daugiau kaip 600 °C, švyti visas KMR (9 pav.). Vadinasi, išmetamosioms dujoms KMR kanalais tekant 3–8 m/s greičiu ir juose intensyviai vykstant katalizinei oksidacijos reakcijai, teršalas KMR išbūna

gana ilgai ir dujų tėkmė neigali iš KMR išnešti jo viduje staiga padidėjusį šilumos kiekį. Dėl šių priežasčių KMR gali perkaisti ir tapti neveiksmingu. Siekiant apsaugoti katalizinį paviršių nuo perkaitimo, reikia reguliuoti į KMR įtekančio teršalo koncentraciją ir srautą. Jeigu egzoterminė reakcija vyksta pakankamai greitai, išsiskirianti šiluma iš reakcijos zonos nespėja pasišalinti į aplinką, ir temperatūra reakcijos zonoje pradeda kilti. Todėl toliau didėja reakcijos greitis ir kartu išsiskyrusios šilumos kiekis. Nors tuo pačiu metu šilumos atidavimo aplinkai intensyvumas didėja, bet tai vyksta lėčiau negu šiluma išsiskiria: reakcijos greitis ir šilumos išsiskyrimo intensyvumas, keliant temperatūrą, didėja pagal eksponentinį dėsnį (Arenijaus lygtis).

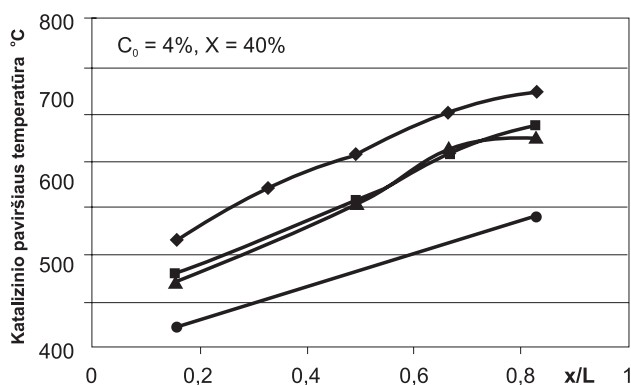


9 pav. Veikiantis KMR katalizinio degimo kameroje

Kalbant apie temperatūros lauką ašine ir spinduline KMR kryptimis esant 1 g/s išmetamųjų dujų srautui, vidutinė sienelės temperatūra ne aukštesnė kaip 400 °C, todėl KMR nešvyti ir šiluma spinduline jo kryptimi perduodama tolygiau. Išanalizavus bandymų rezultatus įsitikinta, kad efektyvus šilumos pernešimo mechanizmas gali išlyginti temperatūros gradientą išilgai ir skersai KMR. Gauti rezultatai taip pat paneigia literatūroje [2, 14] rastą teiginį, kad, naudojant iš kanalų sudarytus KMR, jo viduje susidaro nepageidaujamos karštosios zonos. Tai neįmanoma darbe apibrėžtomis tyrimų sąlygomis, nes KMR gamybai pasirinktas gerai laidus šilumai plieno substratas. Be to, naudojant KMR, turintį iš metalo pagamintą substratą, aukščiausia temperatūra pastebima ištekėjimo iš jo centrinėje dalyje, kur temperatūra nuolat kyla arba, sureagavus didžiausiam teršalo kiekiui, išlieka pastovi. Karštosioms zonoms neleidžia susidaryti ir tolydžiai tekantis, ilgai KMR neišbūnantis išmetamųjų dujų srautas. Taigi, naudojant metalo substratą ir teisingai parinkus KMR veikimo sąlygas, galima išvengti karštųjų zonų susidarymo.

Tyrimų įrenginį gerai izoliaus, nevykstant cheminėms reakcijoms KMR paviršinio sluoksnio ($y/r = 1$) ir išorinės katalizinio degimo kameros sienelės temperatūros skiriasi apie 10 °C (5 pav.). Toks temperatūrų skirtumas išlieka per visą KMR ilgį,

kol oksiduojama iki 30 % CO. Intensyvėjant CO oksidacijos reakcijoms, pasiekiamas aukštesnis kenksmingos medžiagos konversijos laipsnis. Dėl to pakyla centrinių KMR sluoksnių temperatūra ir šiluma kitiems katalizinio monolitinio reaktoriaus sluoksniams perduodama intensyviau, tačiau kartu suintensyvėja šilumos nuostoliai iš KMR per katalizinio degimo kameros konstrukcijas. Tačiau temperatūros skirtumas tarp paviršinio KMR sluoksnio ir išorinės katalizinės degimo kameros sienelės yra iki 20 °C pasiekus 40 % CO konversiją ir 3,5 karto didesnis, esant 65 % CO konversijai [13]. Pastebėta, kad, CO oksidacijai vykstant esant šiame darbe pasirinktoms didžiausiomis išmetamųjų dujų parametru reikšmėms, tarp paviršinio KMR sluoksnio ir išorinės katalizinio degimo kameros sienelės susidaro iki 100 °C temperatūros skirtumas. Taigi katalizinės sistemos temperatūrai pakilus daugiau kaip 600 °C, išorinis šilumos pernešimas turi lemiamą įtaką šilumos mainams (10 pav.).



10 pav. Temperatūros kaita KMR ašine ir spinduline kryptimis, esant 2 g/s srautui, 375 °C dujų temperatūrai ($Re_d = 2720$) ir 4 % pradinei CO koncentracijai. (◆) – $y/r = 0,26$, (■) – $y/r = 0,73$, (▲) – $y/r = 1$, (●) – KDK išorinė sienelė

Visuose KMR paviršiaus temperatūros priklausomybės nuo jo ilgio grafikuose temperatūros kreivės yra kylančios, t. y. tolstant nuo dujų įtekėjimo į KMR pradžios oksidacijos reakcija intensyvėja. Apibendrinti rezultatai rodo, kad intensyviai teršalas pradamas oksiduoti nuo KMR vidurio ($x/L = 0,5$), ypač išmetamosioms dujoms į KMR įtekant darbu atlikti pasirinktais mažesniais greičiais. Iš kitų tyrėjų eksperimentų [5, 15] matyti, kad, naudojant Pt, Pd, Ce katalizatorius, intensyviai teršalas pradamas oksiduoti ne nuo KMR vidurio, o nuo įtekėjimo į jį pradžios, tuo tarpu ištekėjime iš KMR temperatūra lygi į jį tiekiamų dujų temperatūrai. Tačiau K. Wernerio [2] temperatūros kaitos dėsningumai sutampa su šiame darbe aprašytais, nes jis spinduline KMR kryptimi, į reakcijos zoną 0,45–1,29 g/s srautu tiekiant 270 °C temperatūros išmetamąsias dujas, turinčias 1,6 molio % CO, taip pat užfiksavo 30–15 °C temperatūros mažėjimą. Šio autoriaus skelbiamose publikacijose nurodoma, kad temperatūra ašine KMR kryptimi palaipsniui kyla nuo įtekėjimo į jį pradžios, o jo gale susidaro didžiausias temperatūros skirtumas. Tiesa, dujoms kataliziniu monolitiniu reaktoriu tekant mažesniu greičiu, didžiausia KMR paviršiaus temperatūra nustatoma 100 mm atstumu nuo KMR galo, o toliau ji sumažėja. Šioje vietoje susidaro karštosios zonos. Naudojant iš plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų pagamintus KMR, bet kuriuo tirtu atveju išilgai KMR gaunamas didesnis temperatūros skirtumas.

E. Tronconi'o ir G. Groppi'o atliktuose tyrimuose [15] žymesnis temperatūros skirtumas (daugiau kaip 30 °C) pastebimas eksperimentinio KMR, kurio substratas yra nerūdijančio plieno (AISI 304) plokštelės, spinduline kryptimi, esant visiškai CO konversijai, 7 % pradinei anglies monoksido koncentracijai ir 2 l/min. išmetamųjų dujų srautui. Tomis pačiomis sąlygomis KMR substratu naudojant aliuminio plokšteles, visų termoporų, matuojančių paviršiaus temperatūrą spinduline KMR kryptimi, rodmenys buvo tokie patys ir nepastebėta jokie temperatūros skirtumo. Esant mažesniai teršalo konversijos laipsniui, KMR yra šiluminėje pusiausvyroje naudojant tiek aliuminio, tiek nerūdijančio plieno substratą.

Tiriant iš plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų pagamintus KMR, į juos išmetamosios dujos buvo tiekiamos daug didesniais srautais (46,8–99,6 l/min.), palyginti su sąlygomis, kurias tyrimams atlikti pasirinko kiti mokslininkai. Esant tokiems srautams, reaguojančiosios medžiagos katalizinio monolitinio reaktoriaus mikrokanalais prateka 3,6–7,7 m/s greičiu, į KMR tiekiant 300 °C temperatūros išmetamąsias dujas, todėl spinduline KMR kryptimi nepasiekiamas šiluminė pusiausvyra. Pastebėta, kad, išmetamosioms dujoms į KMR įtekant mažesniu greičiu (3,6 m/s), vykstant egzoterminei reakcijai išsiskyrusi šiluma iš KMR taip greitai neišnešama ir didžiausias temperatūros gradientas susidaro KMR gale.

J. W. Guesas ir J. C. Giezenas [16] nurodo, kad, esant laminariniam tekėjimui, vidutinė KMR sienelės temperatūra įtekančių į jį išmetamųjų dujų temperatūrą viršija 100–150 °C. Šiame darbe tas temperatūros skirtumas siekia 270 °C.

4. IŠVADOS

1. Tolygaus srauto visame KMR dėl hidrodinaminio pasienio sluoksnio nepavyko išvystyti. Centrinuose KMR mikrokanaluose srauto greitis yra didesnis, todėl temperatūros profiliai KMR gaunami su polinkiu.

2. Mažėjant Re_d nuo 2000, šiluminis režimas kataliziniame monolitiniame reaktoriuje gerėja, tačiau intensyvi CO oksidacija pradeda vykti tik nuo KMR vidurio. Didėjant Re_d nuo 2000 ir didėjant CO konversijos laipsniui, KMR vidinių sluoksnių temperatūros lauko gradientas ašine ir spinduline kryptimis didėja dėl netolygaus dujų pasiskirstymo reaktoriuje. Didžiausias temperatūros pakilimas pastebimas išilgai KMR ašies centrinėje jo dalyje.

3. Nevykstant katalizinei CO reakcijai šilumos mainus KMR galima apibendrinti (9) kriterine priklausomybe.

4. Iš nerūdijančio plieno substrato plazminio purškimo būdu pagamintame KMR karštosios zonos nesusidaro. Siekiant apsaugoti katalizinį paviršių nuo perkaitimo, reikia reguliuoti į KMR įtekančio teršalo koncentraciją ir srautą taip, kad katalizinio paviršiaus temperatūra nepakiltų daugiau kaip 600 °C. Virš šios temperatūros lemiamą įtaką šilumos mainams turi ir išorinis šilumos pernešimas.

Žymėjimai

c_p – savitoji šiluma J / (kg · K); d – KMR skersmuo m; F – KMR paviršiaus plotas m²; Gr – Grashofio skaičius; L – KMR ilgis m; Nu – Nuselto skaičius; Pe – Pekle skaičius; Pr – Prandtlio skaičius; r – KMR spindulys m; Re – Reinoldso skaičius; Sc – Šmidto

skaičius; T – temperatūra K; v – komponento reagavimo greitis $g / (s \cdot m^2)$; w – vidutinis dujų greitis kanale m/s; x, y – KMR koordinatės m; α – šilumos atidavimo koeficientas $W / (m^2 \cdot K)$; δ – poringumas; ΔH – reakcijos šiluminis efektas J/mol; λ – šilumos laidumo koeficientas $W / (m \cdot K)$; ρ – tankis kg/m^3 ; τ – laikas s.

Indeksai

d – dujos, f – srautas, p – kietas paviršius.

Gauta 2009 03 23

Priimta 2009 05 07

Literatūra

1. Snapkauskienė V., Valinčius V., Valatkevičius P. CO konversijos kataliziniame monolitiniame reaktoriuje su CuO katalizatoriumi ypatumai // Energetika. 2005. Nr. 2. P. 21–27.
2. Werner K. Heat transfer with reaction in monoliths // Chemical Engineering and Processing. 1994. Vol. 33. P. 227–236.
3. Chan S. H., Hoang D. L. Heat transfer and chemical reactions in exhaust system of a cold-start engine // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1999. Vol. 42. P. 4165–4183.
4. Mills A. F. Heat transfer. Second edition. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. 954 p.
5. Itaya Y., Hiroi T., Matsuda H., Hasatani M. Convective heat transfer of exothermic reactive gas flowing across a heating cylinder coated with platinum catalyst in a narrow duct // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2002. Vol. 45. P. 1815–1821.
6. Isachenko V. P. et al. Teploperedacha. Moskva: Energoizdat, 1981. 416 s.
7. Hayes R. E., Kolaczkowski S. T. Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors // Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49. N 21. P. 3587–3599.
8. Bennett C. J., Kolaczkowski S. T., Thomas W. J. Determination of heterogeneous reaction kinetics and reaction rates under mass transfer controlled conditions for a monolith reactor // Trans. Inst. Chem. Eng. 1991. Vol. 69(B). P. 209–220.
9. Ullah U., Waldram S. P., Bennett C. J., Truex T. Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions // Chemical Engineering Science. 1992. Vol. 47. N 9–11. P. 2413–2418.
10. Krušinskaitė V., Valinčius V., Valatkevičius P. Plazminėmis technologijomis formuojamų CO destrukcijai skirtų katalizatorių sintezė ir savybių tyrimas // Energetika. 2004. Nr. 1. P. 25–33.
11. Petuchov B. S. Teploobmen i soprotivlenie pri laminarnom techenii zhidkosti v trubach. Moskva: Energija, 1967. 411 s.
12. Holmgren A., Gronstedt T., Andersson B. Improved flow distribution in automotive monolithic converters // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1997. Vol. 60. P. 363–371.
13. Snapkauskienė V., Valinčius V., Valatkevičius P. Teploperenos v monolitnom kataliticheskom reaktore (MKR) pri okislenii CO // Promyshlennaya teplotekhnika. 2005. T. 27. N 5. S. 50–57.
14. Pssylos A., Philippopoulos C. Modelling of monolithic catalytic converters used in automotive pollution control // Applied Mathematical Modelling. 1992. Vol. 16. P. 484–490.
15. Tronconi E., Groppi G. A study on the thermal behavior of structured plate-type catalysts with metallic supports for gas/solid exothermic reactions // Chemical Engineering Science. 2000. Vol. 55. P. 6021–6036.
16. Geus J. W., van Giezen J. C. Monoliths in catalytic oxidation // Catalysis Today. 1999. Vol. 47. P. 169–180.

Vilma Snapkauskienė, Vitas Valinčius, Pranas Valatkevičius

PECULIARITIES OF GAS DYNAMICS AND HEAT TRANSFER IN CATALYTIC MONOLITHIC REACTOR CONTAINING CuO FOR CO OXIDATION

Summary

The aim of the work was to explore the prevailing peculiarities of heat transfer and gas dynamics during the exothermic CO oxidation reaction in separate layers of catalytic monolithic reactor (CMR) manufactured from stainless steel sheets deposited by the plasma spray technology as a catalytic coating containing CuO. The paper discusses the factors that were experimentally assessed to affect heat transfer in the catalytic monolithic reactor. Thermal processes in the CMR were found to be directly related to changes in the gas mixture flow parameters, the initial CO concentration and the reaction duration. While comparing the obtained results with results reported by other researchers, contradictory regularities of temperature distribution were noted.

Key words: catalytic coatings, catalytic monolithic reactor, carbon monoxide, heat transfer, gas dynamics

Вильма Снапкаускене, Витас Валинчюс, Пранас Валаткявичюс

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ГАЗА И ТЕПЛООБМЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ МОНОЛИТНОМ РЕАКТОРЕ С АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ CuO ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО

Резюме

Цель работы – выявить основные особенности изменения температуры и динамики газа в отдельных слоях каталитического монолитного реактора (КМР). КМР изготовлен из напыленных плазменным методом на металлический субстрат в ходе экзотермической реакции окисления СО каталитических покрытий с катализатором CuO. В статье обсуждены и экспериментально оценены факторы, влияющие на тепловые потоки в КМР. Установлено, что теплообмен в КМР непосредственно связан с изменениями параметров газовой смеси, начальной концентрации СО и продолжительности каталитической реакции. При сравнении полученных нами результатов с данными других авторов наблюдаются противоречивые особенности изменения температуры.

Ключевые слова: каталитическое покрытие, каталитический монолитный реактор, окись углерода, теплообмен, газодинамика