

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ МЕТАНА ДЛЯ ГАЗОВЫХ ТУРБИН

Владилен Абрамович Махлин, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова
Александр Григорьевич Лиознов, АНО "ИЦЭМ"

Введение

Каталитическое сжигание является привлекательной технологией для применения в газотурбинных установках, где требуется низкий уровень содержания вредных веществ в газовых выбросах.

Образование окислов азота в камерах сгорания происходит, главным образом, в зоне пламени, где локализуется высокая температура. Технологии, используемые для подавления образования окислов азота в промышленных газовых турбинах, заключаются либо в инжекции разбавителя в зону горения, либо горения предварительно приготовленной тощей топливно-воздушной смеси. Фирма "Дженерал Электрик" (GE) имеет промышленные установки, оснащенные системами "сухого снижения окислов азота" (DLN), основанные на технологии тощего горения предварительно приготовленной смеси. Эти системы снижают содержание окислов азота на действующих промышленных станциях до уровня 15...20 ppm. Самые последние проекты (DLN), рассчитаны на 9 ppm. Однако на уровне этих значений (меньших 10 ppm) такие системы не могут обеспечить стабильного горения. Недостатком таких систем является также зависимость полноты сгорания топлива и CO от нагрузки турбины. При снижении нагрузки содержание указанных примесей в газовых выбросах резко возрастает. Это делает сомнительным дальнейшее развитие указанного направления.

Для поддержания более низкого уровня окислов азота многие газотурбинные установки оборудуют системой каталитической очистки газовых выбросов - селективного каталитического восстановления окислов азота (SCR). Однако это сопряжено с дополнительными капвложениями и непроизводительными затратами на эксплуатацию. Каталитическое сжигание дает возможность получать температуры, требуемые для газовых турбин, при устойчивом горении тощих топливно-воздушных смесей в отсутствие пламени, обеспечивая ультра низкий уровень окислов азота и полноту сжигания топлива и CO.

Хотя преимущества каталитического сжигания известны более 20 лет [1], промышленная реализация этого способа до последнего времени наталкивалась на большие трудности, обусловленные жесткими требованиями к катализатору. Заданная температура газа на выходе из камеры сгорания находится в пределах 1450...1775 К в зависимости от конструкции турбины. Такие температуры значительно выше уровня термостабильности большинства известных каталитических материалов. Керамические материалы, которые выдерживают температуры камеры сгорания, оказываются неприемлемыми, т.к. не выдерживают термических ударов, возникающих при пуске и нарушениях в работе газовых турбин.

О значении проблемы и трудностях ее решения свидетельствует количество научных публикаций, которое за последние годы исчисляется несколькими тысячами. Здесь мы остановимся на рассмотрении только нескольких наиболее интересных работ, посвященных инжинирингу каталитического процесса, протекающего в камерах сгорания метана.

Новые концепции и технологии применения каталитического сжигания в камерах сгорания газовых турбин

Основной проблемой, сдерживающей реализацию каталитического сжигания в газовых турбинах, является отсутствие подходящих катализаторов, способных работать в камерах сгорания. В последнее десятилетие ведущие энергетические компании США, Великобритании, Японии и Западной Европы добились существенных успехов на этом пути, благодаря разработке новой концепции

инжиниринга процесса с использованием т.н. "гибридных камер сгорания". Сущность концепции состоит в том, что катализатор используется только в начальной стадии сжигания, где происходит неполное сгорание топлива и развивается относительно невысокая температура. Это создает более мягкие условия работы катализатора, приемлемые для более широкого круга промышленных катализаторов, и обеспечивает условия по температуре и составу газа, достаточные для завершения процесса в зоне гомогенного горения. Такая технология генерирует энергию, необходимую для вращения турбин, предохраняет катализатор от чрезмерных температур и сводит к минимуму образование вредных веществ. Эффективность такой концепции была подтверждена результатами пилотных испытаний, выполненных в разных исследовательских центрах при поддержке ряда крупных промышленных компаний.

Так в работе [2] приводятся результаты пилотных испытаний "гибридных камер сгорания" с использованием катализаторов на основе палладия и платины, изготовленных фирмой "Дегусса" (Германия). Работа выполнялась в Нидерландах в рамках проекта BritEuram project 5846 "Концепция каталитической системы сжигания для подавления вредных выбросов в промышленных газовых турбинах, риформингах и радиантных нагревателях" при поддержке фирмы Rolls-Royce Industrial & Marine Gas Turbines.

Образцы катализатора блочно-сотовой структуры на основе палладия различались размером каналов (1,23...2,14 мм) и количеством каналов на единицу фронтального сечения (100...400 crsi), что соответствует 56...74 % открытой фронтальной поверхности.

Испытания проводились на специально построенном стенде. Установка состояла из двух реакторных секций: каталитического и гомогенного сжигания. Для подогрева воздуха использовался электроподогреватель. Схема установки приведена на рис. 1.

Реакторные секции была оснащена зональными термомпарами, пробоотборниками и анализаторами газов, схема расположения которых приведена на рис. 2. На этой установке была изучена скорость каталитического и гомогенного сжигания тощих метано-воздушных смесей (2,2...2,7 % об.) при повышенном давлении (до 25 бар). В результате исследований было установлено, что наблюдаемая скорость каталитической реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации метана и имеет 0,4 порядок по давлению. Температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса. Для всех испытанных катализаторов были определены кинетические параметры.

Была также установлена зависимость скорости тепло- и массообмена от гидродинамических условий, реализующихся в каталитическом реакторе при скоростях газа на входе в реактор от 11 до 30 м/с, давлении 10...20 бар и температуре 420...520 °С. Температура зажигания для всех катализаторов была равной 320 °С для свежих и 400 °С - после некоторого времени эксплуатации.

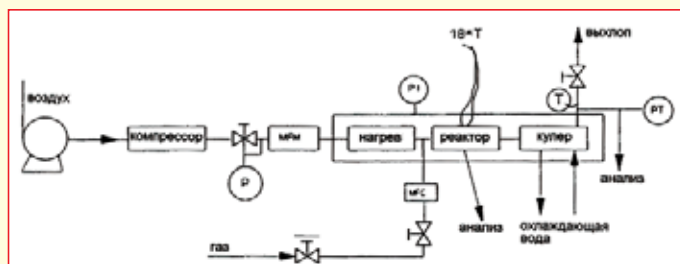


Рис. 1. Стенд для тестовых испытаний катализаторов фирмы Degussa [2]

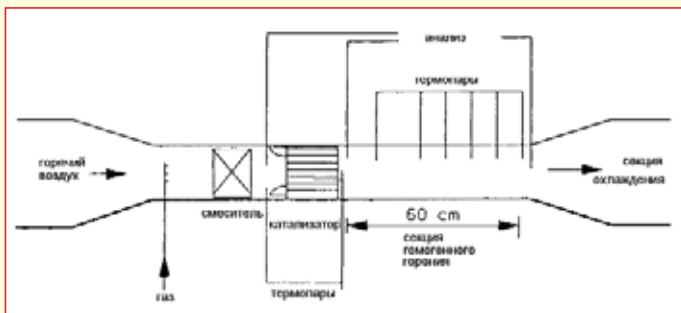


Рис. 2. Схема расположения точек контроля температуры и состава газа [2]

Изучен также процесс гомогенного горения. Получена зависимость температуры на выходе из секции гомогенного горения и концентрации не прореагировавшего метана и оксида углерода от температуры на выходе из секции каталитического горения при разных скоростях газа, состава и давления смеси. Установлено, что реакция гомогенного горения в зависимости от концентрации метана, давления и скорости потока начинается при температуре на выходе из катализатора равной $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ гомогенное горение идет при любых значениях указанных выше параметров. При температурах ниже $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ в продуктах горения обнаруживается CO в измеряемых количествах, а при более высоких температурах содержание CO , метана и оксидов азота не превышало 5 ppm.

Резюмируя результаты работы в части подбора катализаторов, авторы отмечают, что палладиевые катализаторы нельзя считать вполне подходящими для каталитической камеры сгорания. Причина состоит в том, что температура, которую необходимо обеспечивать на входе газа в секцию гомогенного горения для поддержания в ней устойчивого процесса горения и обеспечения полного сгорания метана и CO , находится на пределе термической стабильности палладиевого катализатора (около $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Более низкая температура на входе в секцию гомогенного горения возможна и допустима только при увеличении времени пребывания газа в этой секции. Поэтому палладиевый катализатор может быть использован только в тех турбинах, которые имеют достаточный объем секции гомогенного горения. Для газовых турбин, имеющие камеры сгорания с очень малым временем пребывания, как например, в газотурбинных установках авиалайнеров, авторы предлагают использовать двухступенчатый каталитический реактор, в котором на первой ступени работает палладиевый, а на второй платиновый катализатор.

Концепция частичного сжигания была проверена не только на пилотных, но и на промышленных установках. Так в работе [3] приводятся результаты пилотных и промышленных испытаний аналогичной системы. Работа выполнена специалистами американских компаний (General Electric Company и Catalytica Combustion Systems, Inc.) и одной из крупнейших японской компании (Tokyo Electric Power Company).

Сообщается, что совместные работы в этом направлении были начаты американскими компаниями в 1990 г. Работа распределялась следующим образом. Разработка катализатора, изучение его свойств и выбор оптимального режима работы каталитической системы осуществлялись в лабораториях Catalytica Combustion Systems, Inc. на пилотном стенде малого масштаба (диаметр реактора 51 мм). Изготовление каталитического устройства большого масштаба (диаметр реактора 500 мм) для испытаний на действующей промышленной установке осуществляли в инженерно-энергетической лаборатории General Electric Company. Результаты испытаний использовались для очередной итерации по усовершенствованию дизайна катализатора и модификации оборудования промышленной установки.

Принципиальная схема пилотного стенда приведена на рис. 3. Его конструкция, условия и результаты работа описаны в [4].

Катализатор и горячая газовая часть имели диаметр 51 мм. Установка могла работать при давлении 1...20 атм. При использовании электроннагревателя воздуха температура на входе в катализатор поддерживали до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. При использовании предварительно-

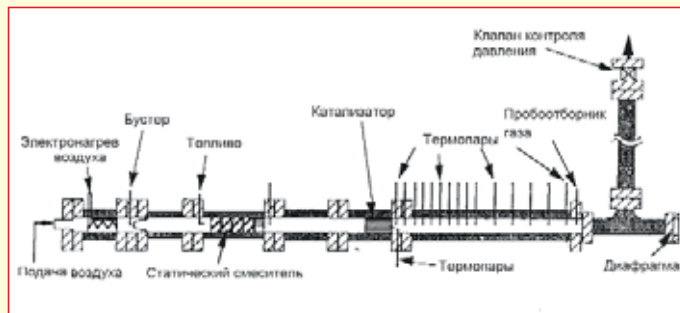


Рис. 3. Стенд для испытаний малоразмерных образцов катализатора [4]

го сжигания газа - до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Термопары и пробоотборники газа, показанные на рис. 3, позволяли отслеживать условия на катализаторе, развитие гомогенного горения выходящего потока и общие выделения вредных газов (эмиссию) системы. Обычно, входное соотношение топливо/воздух фиксировали для каждого эксперимента и варьировали температуру на входе, чтобы определить область, в которой эмиссия удовлетворительна и температура находится в желаемой области. Такие сканы $T_{\text{выхода}}$ проводились для серий соотношений топливо/воздух, чтобы установить границы рабочего окна катализатора и оценить поведение катализатора в проектных и близких к ним точках цикла турбины для сравнения с наблюдениями в промышленных испытаниях.

Промышленный испытательный стенд на фирме General Electric Company является типичным по размерам и условиям работы для камеры сжигания газовых турбин класса GE Model 9001 E. Система была конфигурирована для каталитического сжигания путем инсталляции камеры предварительного сжигания и специально спроектированного топливного инжектора, состоящего из пучка сопел Вентури, расположенных перед каталитическим реактором.

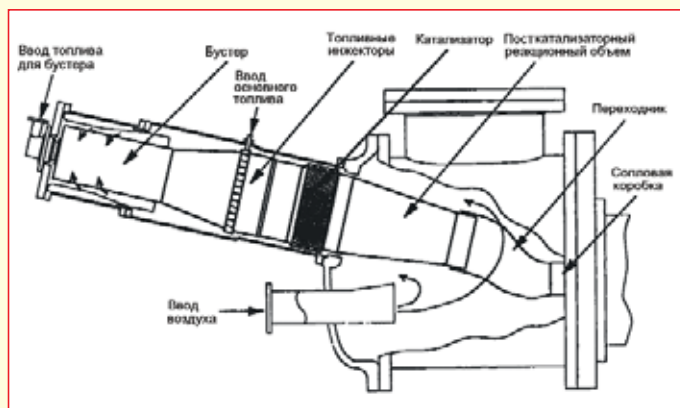


Рис. 4. Эскиз стенда для испытаний образца катализатора промышленного масштаба [4]

На рис. 4 показаны основные элементы испытательного стенда, на котором проводились испытания катализатора промышленного масштаба. Катализатор имел диаметр 508 мм, что в 10 раз превышает размер диаметра пилотного реактора.

Камера сгорания была оснащена приборами контроля для измерения профиля температур и состава газа в разных точках испытаний и устройствами безопасности работы. Катализатор также оснащен термопарами и пробоотборниками газа (рис. 5) для того, чтобы измерять однородность входных условий в процессе испытаний.

Поток воздуха, поток топлива к подогревателю и главному топливному ин-

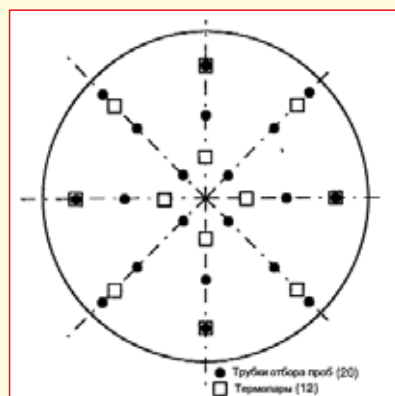


Рис. 5. Расположение точек контроля на торцевой поверхности блока катализатора [4]

жктору, входные температуры и общее давление в системе были установлены с таким расчетом, чтобы они отражали определенные точки цикла. Основная цель промышленных испытаний состояла в том, чтобы добиться стабильной работы и низкой эмиссии в условиях номинальной нагрузки и, если возможно, в условиях неполной нагрузки. Одной из задач пилотных испытаний катализатора было определить операционные рамки системы, в которых бы выполнялись следующие ограничения:

1. Входная температура должна быть достаточно высокой, чтобы поддерживать требуемую активность катализатора.

2. Температура газа на выходе из катализатора должна быть достаточно высокой, чтобы инициировать гомогенное горение и сгорание CO за приемлемое время пребывания в секции гомогенного горения.

3. Температура внутри блока катализатора должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить длительную стабильность работы катализатора.

Результаты испытаний катализатора показаны на операционной диаграмме (рис. 6) в контексте с операционными ограничениями.

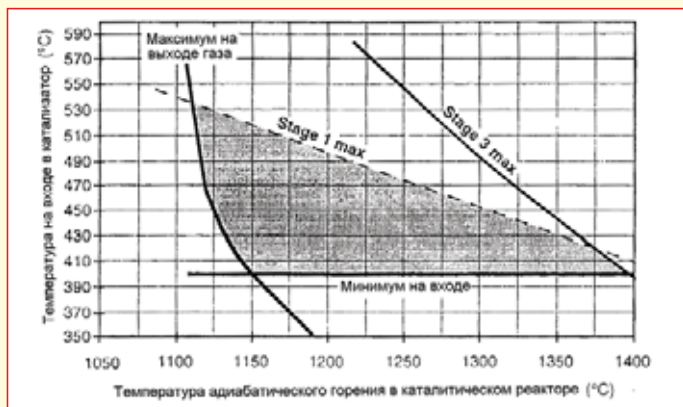


Рис. 6. Рабочий диапазон параметров испытаний каталитической камеры [4]

Первично контролируемые параметры для катализатора - температура адиабатического разогрева (характеризующая соотношение топливо/воздух) и температура на входе в катализатор. Диаграмма показывает:

1. Когда температура на входе ниже ~400 °С, катализатор недостаточно активен, чтобы поддерживать горение. Это ограничение - "Минимум входа".

2. Когда температура адиабатического разогрева ниже 1110...1115 °С в зависимости от входной температуры газа, температура газа на выходе из катализатора не достаточно высока, чтобы инициировать гомогенное горение в выходящем потоке и догорания CO. Это ограничение - "Минимум выходящего газа".

3. Когда температура входа и/или температура адиабатического разогрева слишком высоки, т.е. выше и правее заштрихованной области, катализатор достигает сам по себе температуры выше заданных показателей. Используемые катализаторные блоки располагались в три ступени. Первый и третий блоки имели ограничения по верхнему пределу температуры. На рис. 6 отмечено как "Stage 1 max" и "Stage 3 max". Вторая ступень не имела ограничительной черты при всех условиях испытаний, поэтому ее граничная линия на рисунке не показана.

Заштрихованная область на рис. 6 указывает условия, при которых все температуры и эмиссионные ограничения выполняются для прототипа реактора. Эта каталитическая система спроектирована, чтобы эксплуатироваться в MS9001E камере сгорания, где адиабатическая температура сгорания на катализаторе при полной нагрузке составляет 1250...1300 °С. На основании этого ожидалось, что входная температура 400...450 °С будет приемлемой для промышленной (полномасштабной) работы.

Разработанная и испытанная на пилотной установке трехступенчатая конструкция катализатора была репродуцирована для промышленной установки диаметром 508 мм, оснащена приборами контроля и установлена на испытательный стенд GE. Испытания

проводились в течение 2 дней при различных условиях, моделирующей работу камеры сгорания в машине GE MS9001E.

Требования по уровням эмиссии были определены следующими значениями: 5 ppm Nox, 100 ppm CO и 10 ppm углеводородов. Результаты испытаний показали, что система позволяет выполнить эти требования не только в условиях полной нагрузки, но и в условиях, моделирующих снижение нагрузки на 78 %.

Условия работы, значения эмиссии, измеренные в каждом из этих опытов при различной нагрузке, сведены в табл. 1.

Показатели системы при полной и неполной нагрузках		
Параметр	Базовая нагрузка	Неполная нагрузка
Заданная нагрузка, %	100	78
Точка испытаний ID (опыт 5)	16	12A
Общий расход воздуха, кг/с	21,9	19,6
Давление, ата	11,7	10,3
Температура на входе в катализатор, °С	441	466
Температура газа на выходе из камеры, °С	1192	1172
NO _x , ppm	3,3	5,3
CO, ppm	2,0	8,5
УНС, ppm	0,0	1,2

Таблица 1

Согласно табл. 1 температура на выходе камеры сгорания была на 100 °С ниже температуры адиабатического разогрева, поскольку продукты сгорания были разбавлены и охлаждались встречным потоком на выходе из камеры сгорания воздухом, который не проходит через катализатор.

Эксперименты в промышленном масштабе были сделаны, чтобы определить операционные рамки для каталитического реактора. Температура на выходе из подогревателя могла быть понижена почти на 40 °С при соотношении топливо-воздух, отвечающем основной нагрузке, и при этом поддерживался заданный уровень эмиссии. Как только подогреватель выключался, температура катализатора на выходе падала. Это замедляло реакцию гомогенного горения в выходящем потоке и остаточное содержание CO не могло быть доведено до 10 ppm в пределах времени пребывания, имеющегося в камере гомогенного горения.

На рис. 7 показано, как температура газа на выходе из катализатора и эмиссия CO зависит от температуры подогревателя. Концентрация CO была ниже 10 ppm пока температура на выходе из катализатора была выше 892 °С. Так как NO_x продуцируется исключительно диффузионным пламенем в подогревателе, выключение подогревателя вызывает уменьшение эмиссии NO_x. Этот эффект также показан на рис. 7.

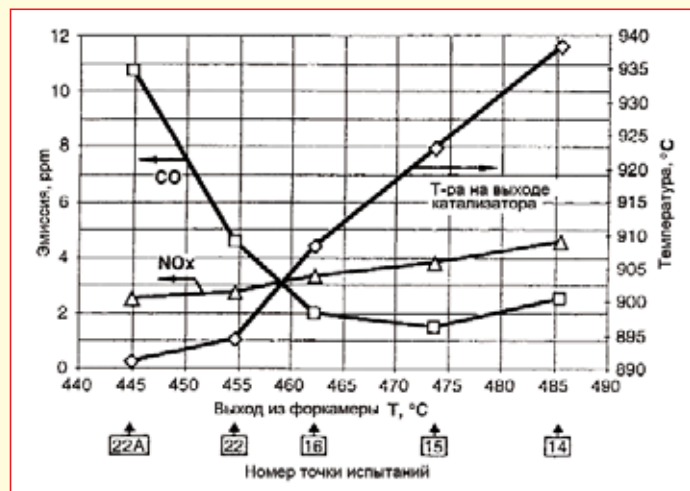


Рис. 7. Зависимость эмиссии от температуры на входе в катализатор [4]

Результаты промышленных испытаний, представлены в координатах: температура входа в катализатор - температура адиабатического разогрева в зоне катализатора, т.е. в тех же координатах, в которых были определены рамки оптимального режима в пилотном реакторе.

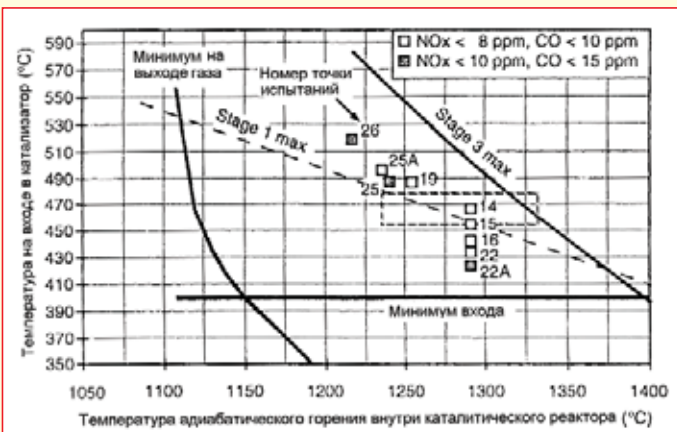


Рис. 8. Зависимость температуры на выходе от температуры адiabатического горения [4]

Большой интерес представляет работа [5], выполненная в Японии специалистами института Central Reswarch Institute of Electric Power Industry и компании Kansai Electric Power Company, Inc. по разработке устройства каталитического сгорания для газовых турбин класса 20 МВт. Ими была разработана оригинальная конструкция камеры сгорания и проведены ее промышленные испытания. Конструкция камеры приведена на рис. 9.

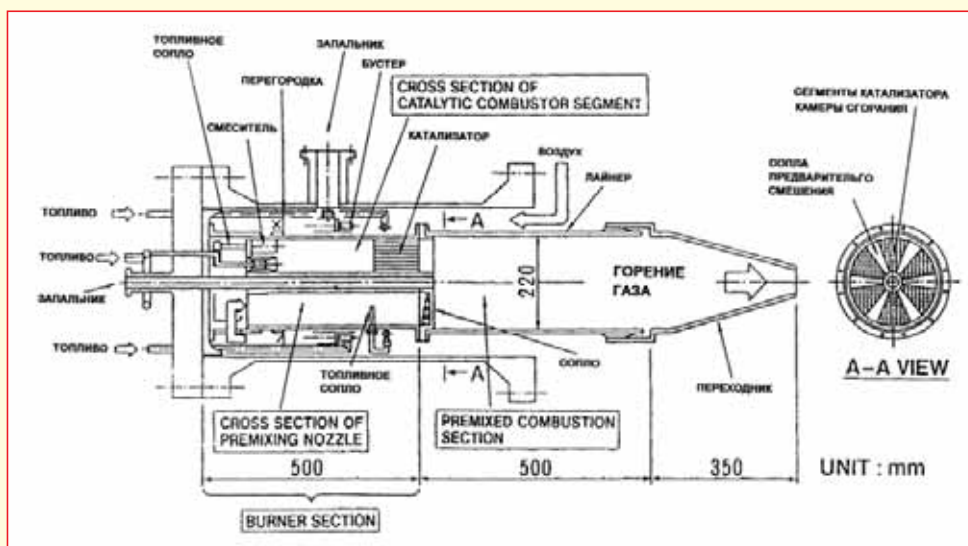


Рис. 9. Эскиз конструкции гибридной камеры сгорания для турбин класса 20 МВт [5]



Рис. 10. Конструкция каталитического блока [5]

Для работы использовался катализатор на основе палладия, платины и рутения на носителе блочно-сотовой структуры 200 ячеек на квадратный дюйм (рис. 10). Каталитические блоки, толщиной 25 мм сформованный в виде 6 сегментов с внутренним диаметром 40 мм и внешним 200 мм располагались в две ступени.

Температура катализатора измерялась с помощью термпар, которые были зацементированы в каталитические ячейки. Испытания проводились при давлении 13,5 ата на входе в камеру сгорания. Требования к показателям работы камеры сгорания приведены в табл. 2, а в табл. 3 приведены условия ее работы при полной нагрузке.

Результаты испытаний показали, что эмиссия окислов азота увеличивается с ростом температуры газов на выходе из камеры сгорания, но поддерживается ниже 10 ppm (при 16 % кислорода) при температуре на выходе из камеры сгорания 1300 °С. При этом температура катализатора не превышает 1000 °С. Эффективностью

Заданные показатели камеры сгорания

Температура газа на выходе из камеры T_{gr} , °С	1300
Эмиссия NO, ppm	< 10
Эффективность сгорания (η), %	> 99,9
Общие потери давления (ΔP), %	< 5
Фактора пятен (PF), %	< 15

Таблица 2

Стандартные условия испытаний

Давление (P), ата	13,5
Общий расход воздуха (V_a), м ³ /ч	13 500
Температура газа на входе в катализатор (T_{gl}), °С	370
Температура катализатора (T_c), °С	< 1000
Температура газа на выходе из камеры (T_{gr}), °С	1300

Таблица 3

сжигания увеличивается с увеличением температуры и превышает 99,9 % при 1250 °С.

Потеря давления оставалась постоянной во всем диапазоне давления. Максимум общей потери давления находился в пределах 2,5 %, что существенно ниже заданного уровня (5 %). Фактор пятен, который является индексом температурной неоднородности сгорания выходящего газа, не измерялся. Отмечается, что в опытах по сжиганию при атмосферном давлении [3] эмиссия окислов азота была ниже 2 ppm. Эти различия, обусловлены главным образом, устройством камеры гомогенного сгорания. В опытах при атмосферном давлении корпус секции дожигания был выполнен из керамических волокон (типа стекловолоконного пластика).

При использовании подобных корпусов доля воздуха для их охлаждения может быть уменьшена, а количество воздуха, идущего на предварительное смешение увеличена. Как результат, концентрация топлива в смеси уменьшается, что позволяет понизить эмиссию окислов азота.

В работе [6] сообщается о создании новых, не содержащих благородных металлов, термостойких высокоселективных катализаторов на основе перовскитовых структур редкоземельных элементов. Приводятся результаты лабораторных испытаний, которые показали, что реакция каталитического сгорания идет преимущественно в интервале температур 500... 700 °С, а при более высокой температуре преобладает реакция гомогенного сгорания.

Выводы

Обзор и анализ литературы, относящейся к проблеме инжиниринга процесса каталитического сжигания в камерах сгорания газовых турбин, позволяет сделать следующие выводы:

1. В последние годы ведущие энергетические компании развитых стран проводят интенсивные научные и опытно-конструкторские исследования по разработке каталитических камер сгорания газовых турбин и в настоящее время вышли на стадию полномасштабных промышленных испытаний.

2. В основу аппаратно-технологического решения всех разработок положен принцип двухступенчатого сжигания с использованием т.н. "гибридных камер сгорания": каталитического - на первой и гомогенного - на второй ступени. Такая технология позволяет проводить каталитическое сжигание при относительно невысоких температурах, что открывает возможность использования более широкого круга катализаторов.

3. Можно сформулировать следующие условия процесса в гибридных камерах сгорания.

3.1. В секции каталитического сжигания:

- соотношение метан/воздух 1/30...1/35 по объему, что соответствует коэффициенту избытка воздуха около 2,8...3,0;
- скорость газа на входе - около 30 м/с;
- давление - в пределах 12...15 бар;

- потеря давления - не более 5 %;
- температура газа на входе 320...450 °С, что определяется для каждого катализатора, характерной для него "температурой зажигания";

- катализатор должен обеспечивать конверсию метана на уровне 40...50 % при объемном расходе на уровне 60 000...80 000 л/ч;
- температура газа на выходе - не ниже 800 °С.

3.2. В секции гомогенного горения:

- температура газа на входе - не ниже 800 °С;
- температура газа на выходе - в пределах 1150...1300 °С.

4. Для использования каталитических камер сгорания в промышленном масштабе необходимо решение ряда конструкторских проблем, среди которых можно отметить:


4.1. Конструкцию блочно-сотового катализатора, стойкого к резким температурным колебаниям и механическим воздействиям.

4.2. Крепление катализатора, обеспечивающее надежную фиксацию моноблоков в условиях работы газотурбинной установки.

4.3. Устройство смешения метана с воздухом, обеспечивающее приготовление однородной топливно-воздушной смеси.

4.4. Устройство распределения смеси, обеспечивающее рав-

номерное распределение потока по всем каналам катализатора.

4.5. Корпус секции гомогенного горения, выдерживающий заданную температуру. 

Литература

1. W.C. Pfefferle, US Patent 3 928 961 (1975).
2. W.J. Kuper, M. Blaauw, F. van der Berg, G.H. Graaf, Catalytic combustion concept for gas turbines, Catal. Today, 47 (1999) 377-389.
3. M.B. Curtone, K.W. Beebe, R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, S.G. Nickolas, T. Tsuchiya, Development of a catalytic combustor for a heavy-duty utility gas turbine. Catal. Today 47 (1999) 391-398.
4. R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, S.G. Nickolas, D.K. Yee, N.T. Shoji, International Gas Turbine and Aeroengine Congress, Hague, Netherlands, 13-16 June 1994, ASME Paper 94-GT-260.
5. Y. Ozawa, T. Fujii, M. Sato, T. Kanazawa, H. Inoue, Development of a catalytically assisted combustor for a gas turbine, Catal. Today, 47 (1999) 399-405.
6. P. Ciambelli, V. Palma, S.F. Tikhov, V.A. Sadykov, L.A. Isupova, L. Lisi, Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion, Catal. Today, 47 (1999) 199-207.