Chem. Listy *91,* 433 - 437 (1997)

EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ PRO STUDIUM KATALYTICKÉHO SPALOVÁNÍ TOPNÝCH PLYNŮ

JIŘÍ MALECHA a BOHUMIL KOUTSKÝ

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 2.I.1997

Úvod

Katalytické spalování je jednou z možností jak minimalizovat tvorbu oxidů dusíku (NO_x) při spalování zemního plynu. Klasické plamenné spalování se vyznačuje vysokými teplotami v jádru plamene, které mají za následek zvýšenou tvorbu oxidů dusíku. Při bezplamenném uspořádání hořáku je v důsledku nižších spalovacích teplot tvorba oxidů dusíku podstatně nižší. Jsou-li navíc v zoně hoření přítomny katalyticky aktivní složky, minimalizují tyto svým působením tvorbu produktů nedokonalého spalování - oxidu uhelnatého, formaldehydu a pod[1,2]. Použití katalytického spalování navíc umožňuje stabilní hoření při spalování chudých směsí, které není možné v klasických hořácích spalovat.

Pro detailní studium katalytické účinnosti různých aktivních složek spalovacích katalyzátorů a jejich stability za vysokých spalovacích teplot je nezbytné postavit zařízení umožňující sledovat složení produktů spalování v dlouhém časovém intervalu. Konstrukce zařízení umožňující měření katalytického a povrchového spalování je předmětem tohoto sdělení.

Experimentální část

Sestava experimentálního zařízení

Experimentální zařízení sestává z vlastního hořáku (obr. 1-3), bloku pro regulaci a měření průtoků plynů a části pro analýzu spalin (obr. 4).

Hořák

Hořák se skládá ze dvou částí, spodního dílu pro přívod a míšení plynných médií 3 a vlastního tělesa hořáku 1 (obr. 1).

Spodní díl hořáku (3) má kruhovou základnu tvořenou korundovou trubkou o vnitřním průměru 46 mm, vnějším průměru 60 mm a výšce 50 mm. Ve středu je umístěna keramická kapilára s termočlánkem 6 (obr. 2), který se dotýká zespodu katalyzátoru. V polovině výšky vstupují tangenciálně do spodního dílu hořáku čtyři keramické trubky o vnitřním průměru 13 mm, kterými se přivádí sekundární vzduch 2 (obr. 1). Svou polohou zajišťují vzájemné promíchání zemního plynu a vzduchu. Uvnitř těchto silnějších trubek jsou soustředně zafixovány trubky o vnitřním průměru 4,5 mm, kterými se přivádí směs zemního plynu a primárního vzduchu. Pro vnitřní trubky je použit zirkonový keramický materiál, pro vnější korund. Oba materiály odolávají teplotám do 1500 °C. Schéma uspořádání trysek je na obr. 3. Celý spodní díl zpevňuje z vnější strany žáruvzdorná vyzdívka.

Vlastní těleso hořáku 1 je zhotoveno z korundové trubky o vnitřním průměru 60 mm a výšce 200 mm. Ve vzdálenosti 35 mm od základny kouřovodu je vyvrtán otvor o průměru 8 mm pro odběr vzorku spalin 4.

Proměřovaný katalyzátor válcového tvaru o průměru 60 mm je umístěn mezi spodní 3 a horní část 1 hořáku. Jako těsnění mezi oběma díly se používá žáruvzdorná keramická vata.

Regulace a měření průtoků plynů

Regulace průtoků zemního plynu, primárního a sekundárního vzduchu se provádí jemnými ventily s teflonovými sedly. Průtok plynů je měřen elektrickým průtokoměrem vlastní konstrukce. Podstatou měření je vyhodnocování změny napětí odporového vlákna průtokoměru v závislosti na ochlazování tohoto vlákna proudícím plynem. Závislost změny napětí na průtoku je popsána rovnicí:

$$P_v = a^* \exp(b^* (U - U_0) + c) + d$$

kde P_v je průtok v $l.h^{-1}$, U (mV) napětí při měřeném průtoku, Uo (mV) napětí při nulovém průtoku a a, b, c a d jsou konstanty stanovené regresní analýzou kalibrační křivky průtokoměru.

Hodnoty koeficientu a, b, c a d závisí na konstrukci průtokoměru (jeho přesných geometrických rozměrech) a fyzikálních vlastnostech měřeného média. Závislost na teplotě okolí je zanedbatelná, protože teplota měrného vlákna je poměrně vysoká (cca 350 °C). Každý průtokoměr má vlastní kalibraci.

Měření teplot a složení spalin

Teploty pod a nad vrstvou katalyzátoru jsou měřeny termočlánkem Pt-PtRh, který umožňuje měřit teplotu až 1600 °C (obr. 4).

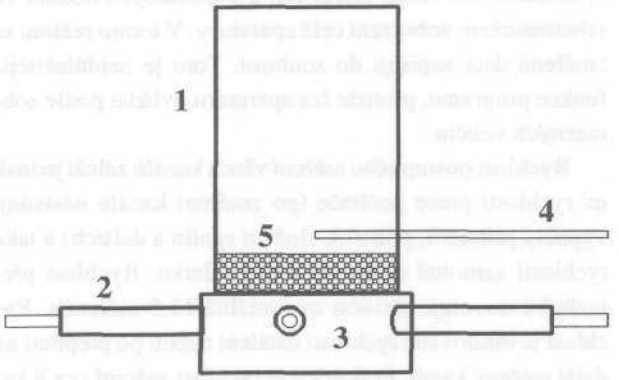
Pro stanovení složení plynů se křemennou sondou odtahují spaliny z vlastního tělesa hořáku 7 přes vodní chladič 8, kde kondenzují první podíly vodní páry na teplotu rosného bodu cca 15 °C a shromažďují se v nádobce 9. Za chladičem se cesta spalin rozděluje na dva proudy:

- na první samostatný výstup je připojen analyzátor spalin IMR 3000 P (výrobce IMR GmBH, Heilbronn, SRN) 12, kterým se měří koncentrace CO a NO_x. Přístroj má vestavěné čerpadlo, papírový filtr na pevné částice nebo saze a jímku kondenzátu,
- druhý samostatný výstup se dělí na dvě větve, z nichž každá je opatřena čerpadlem spalin **10**, **11**. V první větvi spaliny za čerpadlem vstupují přes chladicí box 15, kde vykondenzují zbytky vodních par na rosný bod 1 °C do analyzátoru oxidů dusíku VAMET 138 (výrobce Vaníček s.r.o., Praha, ČR) 16. V druhé větvi postupují spaliny přes analyzátor kyslíku Permolyt 2 13 (výrobce VEB Junkalor, Dessau, SRN) do analyzátoru oxidu uhelnatého IREX (CHEZA Litvínov, ČR) 14. Před analyzátor CO je zařazena skleněná věž naplněná tuhým KOH k odstranění vlhkosti a CO_2 (obě složky ovlivňují výsledky analyzátoru CO).

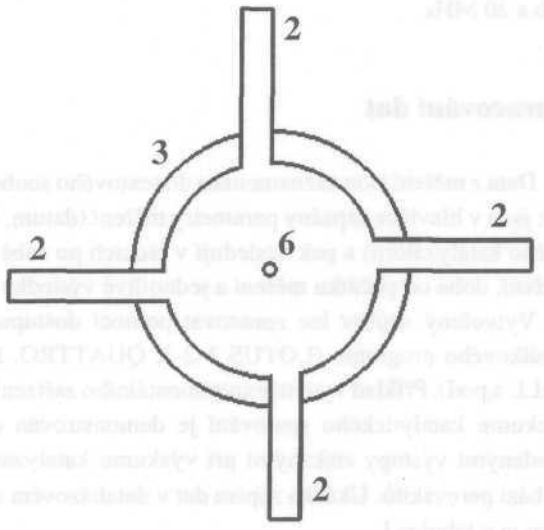
Všechny napěťové výstupy (t.j. z průtokoměrů zemního plynu, primárního a sekundárního vzduchu, z analyzátoru kyslíku, oxidů dusíku a oxidu uhelnatého) jsou svedeny na elektrický převodník a přepínač, který zabezpečuje komunikaci s připojeným počítačem PC/AT 286, který změřená data zpracovává, zobrazuje a vytváří databázi výsledků experimentů.

Metodika měření

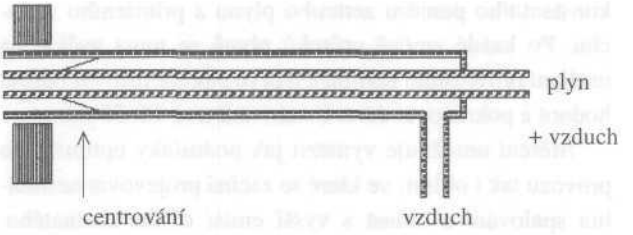
Před měřením jsou všechny analyzátory vytemperovány a průtokoměry vynulovány. Při nulování průtokoměrů musí být průtokoměry propláchnuty měřeným médiem.



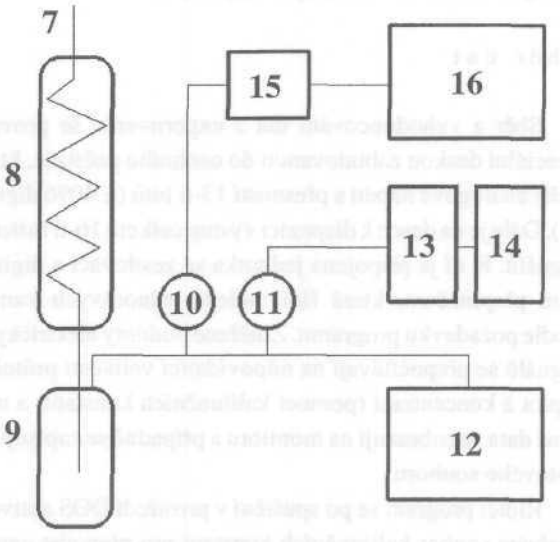
Obr. 1. **Hořák**



Obr. 2. **Spodní díl hořáku**



Obr. 3. **Schéma trysek přívodu plynu a vzduchu**



Obr. 4. Schéma uspořádání měření složení spalin

Potom je zapálen hořák při průtoku primárního vzduchu 750 $l.h^{-1}$, sekundárního vzduchu 1000 l.h"' a zemního plynu (cca 140 l.h"'). Rychlý vzrůst teploty pod katalyzátorem indikuje zapálení směsi pod katalyzátorem. Dalším krokem je nastavení průtoku sekundárního vzduchu podle plánovaných podmínek měření. Hodnota přebytku vzduchu *(X)* by však neměla být nižší než 1,8, aby nemohlo dojít k překročení teploty 1200 °C. Po ustálení teplotního režimu (cca 1 hod) lze zahájit vlastní měření.

Všechny základní parametry charakterizující podmínky spalování jsou snímány a přenášeny do centrální vyhodnocovací jednotky. Osm měřených údajů (tři průtoky, dvě teploty, tři koncentrace), čas měření a doba od počátku měření se po spuštění programu HORAK a přepnutí programu do okna „SCHEMA" začnou zapisovat do výstupního souboru a na obrazovku pro účely sledování funkce hořáku (nastavování průtoků, sledování teplot). Jméno souboru je generováno automaticky podle data a času začátku zápisu. Pokud je nutné přerušit záznam (návrat do řídícího menu a úprava parametrů pokusu) zápis do souboru se přeruší a po návratu zpět do okna „SCHEMA" se v zápisu pokračuje.

Průběh spalování zemního plynu je regulován např. zvyšováním průtoku sekundárního vzduchu při zachování konstantního poměru zemního plynu a primárního vzduchu. Po každé změně průtoků plynů se musí vyčkat na ustálení provozního režimu a teprve pak lze provést odečet hodnot a pokračovat dále. Ustalování trvá 15–30 minut.

Měření umožňuje vymezit jak podmínky optimálního provozu tak i oblast, ve které se začíná projevovat nestabilita spalování a oblast s vyšší emisí oxidu uhelnatého. Měření je možné provádět do maximální teploty, kdy ještě nedojde k narušení stability katalyzátorů.

Sběr dat

Sběr a vyhodnocování dat z experimentu se provádí speciální deskou zabudovanou do osobního počítače, která měří analogová napětí s přesností 13-ti bitů (± 4096 digibitů). Dáleje na desce k dispozici výstup celkem 16-ti řídících signálů. K ní je připojena jednotka se zesilovači a digitálním přepínačem, která řídí měření jednotlivých kanálů podle požadavku programu. Změřené hodnoty elektrických signálů se přepočítávají na odpovídající velikosti průtoků, teplot a koncentrací (pomocí kalibračních konstant) a měřená data se zobrazují na monitoru a případně se zapisují do datového souboru.

Řídící program se po spuštění v prostředí DOS aktivuje a přečte soubor kalibračních konstant pro přepočet naměřených elektrických hodnot na reálné hodnoty. Není-li soubor k dispozici (z důvodu vymazání a pod.) je možné vytvořit nový soubor s předdefinovanými hodnotami nebo se program ukončí. Pro potřeby dalšího vývoje programu je zabudována možnost spustit program i bez přítomnosti karty A/D převodníku v počítači. Program testuje její přítomnost, a není-li přítomna, imituje její přítomnost náhodnými daty v obvyklém rozsahu.

Po těchto úkonech se otevírá řídící MENU, kde pak lze provádět spouštění kontroly kalibračních konstant, jejich úpravu po kalibraci, vkládat jméno měřeného katalyzátoru, měnit parametry zapisovaných dat (interval zápisu).

V programu jsou tyto funkce:

a) zobrazení napětí a vypočtených hodnot všech kanálů pro účely kalibrace,

b) zobrazení informace, co který kanál měří, a datum kalibrace kanálů,

c) zobrazení kalibračních konstant,

d) otevření nového souboru pro zápis měřených dat,

e) zobrazování všech měřených a vypočtených hodnot ve schematickém zobrazení celé aparatury. V tomto režimu se změřená data zapisují do souboru. Toto je nejdůležitější funkce programu, protože lze aparaturu ovládat podle zobrazených veličin.

Rychlost postupného měření všech kanálů záleží jednak na rychlosti práce počítače (po změření kanálu následují výpočty průměrů, průtoků, složení spalin a dalších) a také rychlosti samotné desky A/D převodníku. Rychlost převodníku dovoluje provést maximálně 12,5 měření/s. Rychlost je limitována rychlostí ustálení napětí po přepnutí na další měřený kanál. Prakticky je rychlost měření cca 8 kanálů během 1 sekundy při použití počítače s procesorem 286 a 20 MHz.

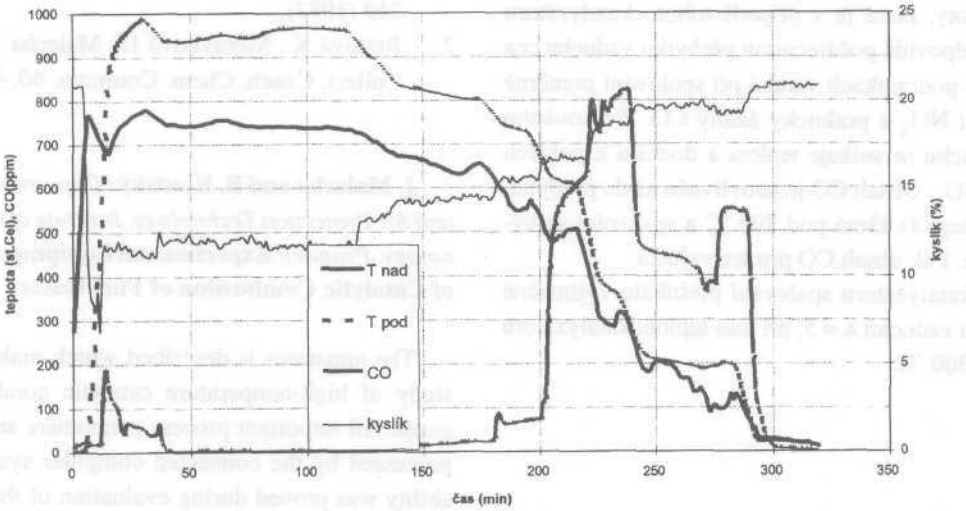
Zpracování dat

Data z měření jsou zaznamenána do textového souboru, kde jsou v hlavičce zapsány parametry měření (datum, čas, jméno katalyzátoru) a pak následují v řádcích po sobě čas měření, doba od počátku měření a jednotlivé výsledky.

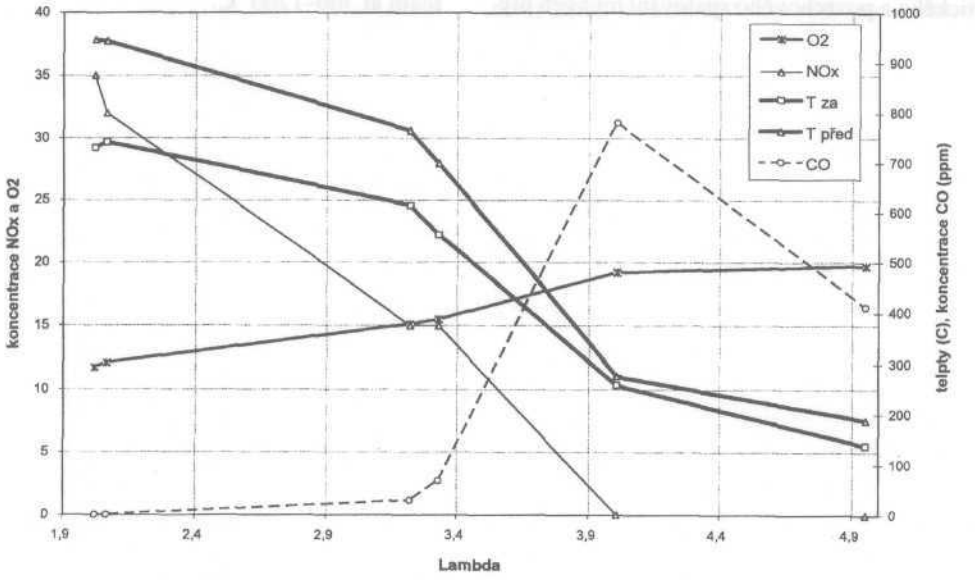
Vytvořený soubor lze zpracovat pomocí dostupného tabulkového programu (LOTUS 1-2-3, QUATTRO, EXCELL a pod). Příklad využití experimentálního zařízení při výzkumu katalytického spalování je demonstrován dále uvedenými výstupy získanými při výzkumu katalyzátorů na bázi perovskitů. Ukázka zápisu dat v databázovém souboru je v tabulce I.

Tabulka I
Ukázka části záznamu průběhu měření katalytického spalování
KATALYZATOR K20 (Mereni probehlo dne (mm-dd-rrrr): 08-02-1996

CAS h/min/s	CASMER min	Plyn l/h	1.vzd. l/h	2.vzd. l/h	Nox ppm	T nad st. C	T pod st. C	O2 %	CO ppm
08:42:28	0.3	144.5	761.0	955.1	1.3	4.8	12.8	20.9	25.8
08:43:28	1.3	144.0	753.7	944.4	1.5	379.7	13.5	20.8	26.0
08:44:28	2.3	143.6	753.7	965.9	1.5	631.0	16.1	20.9	26.2
08:45:28	3.3	144.5	759.1	972.4	1.5	722.7	18.9	20.9	26.4
08:46:28	4.3	143.2	768.3	1037.7	1.4	752.9	20.6	20.9	25.7
08:47:28	5.3	143.6	761.0	1035.4	1.5	797.6	21.5	17.0	26.2



Obr. 5. **Grafické znázornění časového záznamu měření procesu spalování na katalyzátoru K20 (100 hodin)**



Obr. 6. Závislost parametrů spalovacího procesu v závislosti na přebytku vzduchu (λ)

Grafické zpracování průběhu měřených veličin během pokusu je uvedeno na obr. 5. Zatížení katalyzátoru bylo 56 $W.cm^{-2}$.

Na obr. 6 je zobrazen průběh důležitých parametrů při spalování zemního plynu na katalyzátoru v závislosti na přebytku vzduchu (λ). Použitý katalyzátor perovskitového typu ($La_{0,66}Sr_{0,34}Ni_{0,29}Co_{0,69}Fe_{0,02}O_3$) je nanesen na nosiči z keramické pěny a jeho obsah je 4 %. Aktivní složka je na povrchu nosiče zakotvena prostřednictvím vrstvy „wash-coat".

Tento použitý katalyzátor byl připraven pracovníky École Polytechnique de Montréal D. Klvanou a J. Kirchnerovou.

Měření začíná z hlediska přebytku vzduchu u nejvyšší přípustné teploty, která je v případě tohoto katalyzátoru 1200 °C. To odpovídá počátečnímu přebytku vzduchu cca 1,9. Při těchto podmínkách vzniká při spalování poměrně malé množství NO_x a prakticky žádný CO. Zvyšováním přebytku vzduchu se snižuje teplota a dochází k poklesu koncentrace NO_x. Obsah CO je neovlivněn až do přebytku cca 3,2 , kdy teplota klesá pod 700 °C a spalování se výrazně zhoršuje. Pak obsah CO prudce vzrůstá.

U tohoto katalyzátoru spalování probíhalo výjimečně až do přebytku vzduchu $\lambda = 5$, při tom teplota katalyzátoru klesla až pod 300 °C.

Závěr

Popsané experimentální zařízení je využitelné pro výzkum katalytického a povrchového spalování topných plynů. Jak bylo dokladováno na uvedeném příkladě katalytického spalování zemního plynu na perovskitovém katalyzátoru zařízení umožňuje sledovat současně v reálném čase řadu základních parametrů určujících kvalitu spalovacího procesu. Jeho pracovní oblast se pohybuje v závislosti na kvalitách katalyzátoru od teplot cca 300 °C do teplot 1400 °C.

Autoři děkují Grantové agentuře ČR za poskytnuté finanční prostředky na výzkum katalyzátorů spalování (grant č. 104/1021).

LITERATURA

1. Pfeferle L. D., Pfeferle L. C: Catal. Rev.-Sci. Eng. *29,* 219(1987).
2. Jirátová K., Morávková L., Malecha J., Koutský B.: Collect. Czech. Chem. Commun. *60,* 473 (1995).

J. **Malecha and** B. **Koutský** *(Department of Gas, Coal and Air Protection Technology, Institute of Chemical Technology, Prague):* **Experimental Equipment for the Study of Catalytic Combustion of Fuel Gases**

The apparatus is described which makes possible the study of high-temperature catalytic combustion of fuel gases. All important process parameters are collected and processed by the connected computer system. Operation ability was proved during evaluation of the catalytic activity of perowskite-based catalyst supported on a ceramic foam at 300–1200 °C.