



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 161 755** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **F 23 D 14/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93043402/06, 26.11.1991

(24) Дата начала действия патента: 26.11.1991

(30) Приоритет: 26.11.1990 US 07/617,976
26.11.1990 US 07/617,977
26.11.1990 US 07/617,980
26.11.1990 US 07/618,301

(46) Дата публикации: 10.01.2001

(56) Ссылки: EP 0198948 A, 29.10.1986. SU 1191683
A, 15.11.1985. SU 1327796 A3, 30.07.1987. US
4870824 A, 03.10.1989. ЧАПУРИН Г.А., УТКИН
Д.С. Каталитическое сжигание природного
газа. Газовая промышленность, 1969, N 10,
с.24-27.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 25.05.1993

(86) Заявка РСТ:
US 91/08917 (26.11.1991)

(87) Публикация РСТ:
WO 92/09849 (11.06.1992)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Томской
Е.В.

(71) Заявитель:
КАТАЛИТИКА, ИНК. (US),
ТАНАКА КИКИНЗОКУ КОГИО К.К. (JP)

(72) Изобретатель: Ральф А. ДАЛЛА БЕТТА (US),
Казунори ЦУРУМИ (JP), Нобуйасу ИЗАВА
(JP), Джеймс К. ШЛАТТЕР (US), Сарэнто Дж.
НИКОЛАС (US)

(73) Патентообладатель:
КАТАЛИТИКА, ИНК. (US),
ТАНАКА КИКИНЗОКУ КОГИО К.К. (JP)

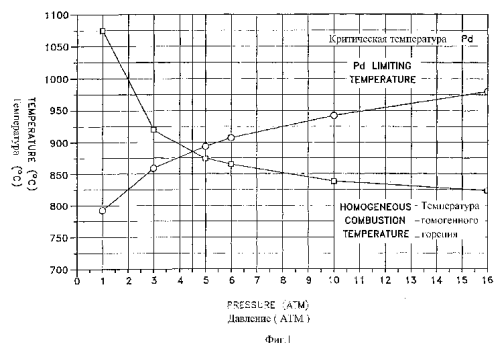
(54) СПОСОБ СЖИГАНИЯ ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ

(57)

Данное изобретение относится к способу горения, имеющему ряд стадий, в которых смесь горючее/кислородсодержащий газ сжигают последовательно, используя ряд определенных катализаторов и каталитических структур и, необязательно, конечную зону гомогенного горения для получения сгоревшего газа при избранной температуре, предпочтительно между 1050 и 1700°C. В зависимости от рабочего давления может быть две или три дискретных каталитических стадии. Выбор катализаторов и использование определенных структур,

включая такие, которые применяют интегральный теплообмен, приводит к катализатору и его носителю, которые являются устойчивыми благодаря их сравнительно низкой температуре, не изнашиваются, и к тому же выхлопной газ находится при температуре, пригодной для использования в газовой турбине, паровом котле или т.п., и имеет низкое содержание NO_x. Ни горючее, ни воздух не добавляют в процессе горения, за исключением начальной стадии. Изобретение позволяет снизить выход NO_x. 22 з.п. ф-лы, 11 ил., 3 табл.

RU 2161755 C2



RU 2161755 C2



(19) **RU** (11) **2 161 755** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **F 23 D 14/18**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93043402/06, 26.11.1991

(24) Effective date for property rights: 26.11.1991

(30) Priority: 26.11.1990 US 07/617,976
26.11.1990 US 07/617,977
26.11.1990 US 07/617,980
26.11.1990 US 07/618,301

(46) Date of publication: 10.01.2001

(85) Commencement of national phase: 25.05.1993

(86) PCT application:
US 91/08917 (26.11.1991)

(87) PCT publication:
WO 92/09849 (11.06.1992)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
KATALITIKA, INK. (US),
TANAKA KIKINZOKU KOGIO K.K. (JP)

(72) Inventor: Ral'f A. DALLA BETTA (US),
Kazunori TsURUMI (JP), Nobujasu IZAVA
(JP), Dzhejms K. ShLATTER (US), Sarehnto
Dzh. NIKOLAS (US)

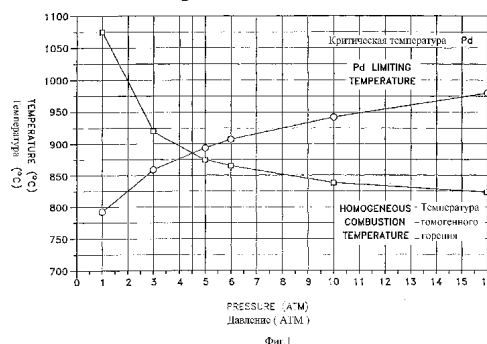
(73) Proprietor:
KATALITIKA, INK. (US),
TANAKA KIKINZOKU KOGIO K.K. (JP)

(54) **METHOD OF COMBUSTION OF FUEL MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: combustion of fuel mixtures.
SUBSTANCE: proposed method includes several stages where mixture of fuel and oxygen-containing gas is burnt in succession using definite catalysts and catalytic structures and final zone (not obligatory) of homogeneous combustion for obtaining burnt gas at selected temperature, preferably between 1050 and 1700 C. Two or three discrete catalytic stages may be provided depending on working pressure. Catalyst and definite structures including those which use integral heat exchange are rather stable due to their low temperature; they are wear-resistant. Temperature of exhaust gas is suitable for using it in gas

turbine, steam boiler, etc. NOx content in exhaust gas is low. EFFECT: low content of NOx. 23 cl, 11 dwg



Родственные заявки

Эта заявка является частично продолжающей заявку США N 07/617976, озаглавленную Способ горения горючих смесей (РА-0041), Цуруми, Езава, Далла Бетта; США N 617977, озаглавленную Многостадийный способ сжигания горючих смесей (РА-0004), Далла Бетта, Цуруми, Езава; США N 617980, озаглавленную Многостадийный способ сжигания горючих смесей с использованием оксидных катализаторов на горючей стадии (РА-0038), Далла Бетта, Цуруми, Езава; США N 618301, озаглавленную Двухстадийный способ сжигания смесей (РА-0030), Далла Бетта, Езава, Цуруми, Шлаттер и Николас; целостность которых вводится извещением.

Область, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу сжигания горючих смесей, включающему ряд стадий, в которых смесь топлива/кислородсодержащий газ постепенно сжигают, используя ряд конкретных катализаторов и каталитических структур и, необязательно, конечную зону гомогенного горения для получения сжигаемого газа при выбранной температуре, предпочтительно между 1050 и 1700°C. В зависимости от рабочего давления может быть две или три отдельных каталитических стадий. Выбор катализаторов и использование конкретных структур, включая те, которые используют полный теплообмен, приводит к такому катализатору и его носителю, которые являются устойчивыми благодаря их сравнительно низкой температуре, не изнашиваются, и к тому же газообразный продукт сгорания находится при температуре, подходящей для использования в газовой турбине, печи, паровом котле, и т.п., и имеет низкое содержание NO_x. К процессу сгорания не добавляют ни топлива, ни воздуха, за исключением начальной стадии.

Характеристика известного уровня техники

С принятием современных законов в США и во всем мире, направленных против загрязнения, исследуются важные и новые способы минимизации различных загрязняющих примесей. Сжигание топлива, представляет ли это топливо дерево, уголь, нефтепродукты или природный газ, приводит сегодня к множеству проблем, связанных с загрязнением окружающей среды. Некоторые загрязнители, такие как SO₂, которые получаются в результате наличия загрязняющей примеси в источнике топлива, можно удалить либо обработкой топлива для удаления загрязняющей примеси, либо обработкой получаемого в конце концов отработавшего газа для удаления итогового загрязнителя. Такие загрязнители, как монооксид углерода, которые получаются в результате неполного сгорания, можно удалить последующим окислением после сгорания или улучшением процесса сгорания. С другим основным загрязнителем, NO_x (равновесная смесь главным образом из NO, но также содержащая незначительные количества (NO₂), можно бороться либо контролированием процесса горения для минимизации его производства, либо последующим удалением. Удаление NO_x, некогда полученного, является трудной задачей из-за его относительной стабильности

и его низкой концентрации в большинстве выхлопных газов. Один из растворов, используемых в автомобилях, включает использование монооксида углерода для химического восстановления NO_x в азот, в то время как монооксид углерода окисляется в диоксид углерода. Однако необходимость подвергать взаимодействию два загрязнителя также приводит к заключению, что начальная реакция горения была неэффективной.

Следует заметить, что, в отличие от ситуации с серными загрязнителями, где серную загрязняющую примесь можно удалить из топлива, удаление азота из воздуха, подаваемого к процессу сгорания, очевидно, является непрактичным решением. В отличие от ситуации с монооксидом углерода, улучшение реакции горения, вероятно, повысило бы уровень получаемого NO_x из-за более высоких в этом случае применяемых температур.

Тем не менее проблема снижения горения NO_x остается, и было предложено несколько различных методов. Выбранный способ не должен существенно вступать в противоречие с целью, ради которой создают выхлопной газ, т.е. регенерацией его тепла в турбине, паровом котле или печи.

Многие признают, что плодотворный путь контролирования производства NO_x заключается в ограничении локализованной и средней массовой температур в зоне горения несколько менее чем 1800°C. См., например, патент США N 4731989, выданный Фуруя и др., в разделе 1, строки 52-59, и патент США N 4088135, выданный Хиндину и др., в разделе 12.

Существует ряд способов контроля температуры, такие как разбавление избытком воздуха, контролируемое горение с использованием одного или более катализаторов или ступенчатое горение с использованием различным образом обедненных или обогащенных горючих смесей. Комбинации этих способов также известны.

Одним из широко применяемых способов является использование многостадийных каталитических камер сгорания. Большинство этих способов используют мультисекционные катализаторы с металлооксидными или керамическими носителями катализаторов. Типичными из подобных раскрытий являются указанные в табл. 1.

Использование подобных керамических или металлооксидных носителей хорошо известно. Образованные структуры не так легко плавятся или окисляются, как металлический носитель. Керамическая подложка, тщательно сконструированная для использования в конкретном температурном диапазоне, может обеспечить соответствующую требованиям работу в данном температурном диапазоне. Тем не менее многие такие материалы могут подвергаться фазовым изменениям или взаимодействовать с другими компонентами каталитической системы при температурах выше 1100°C, например, гамма-фаза оксида алюминия изменяется в альфа-форму оксида алюминия в этом диапазоне. В добавление, подобные керамические подложки являются хрупкими, как олефин, подвержены растрескиванию и разрушению в результате

вибрации, механических толчков или тепловых ударов. Тепловой удар является особой проблемой в каталитических камерах сгорания, используемых в газовых турбинах. В течение пуска и остановки в катализаторе могут развиваться большие температурные градиенты, которые ведут к сильным механическим напряжениям, что приводит в результате к растрескиванию и разрушению.

Обычными попытками улучшения высокой температурной устойчивости металлооксидных или керамических носителей катализатора являются включения щелочноземельного металла, или лантанида, или легирующих металлов в носитель, часто в комбинации с другими стадиями физической обработки (см. табл. 2).

Однако даже с включением таких улучшений в устойчивости при высоких температурах керамика остается хрупким материалом. Японский Кокаи 60-053724 указывает использование керамического катализатора колонного типа с отверстиями в стенках колонны, для того чтобы содействовать равномерному распределению горючего газа и температуры между колоннами, чтобы не появилось разрушений.

Высокие температуры (выше 1100°C) также являются вредными для каталитического слоя и приводят к потере площади поверхности, испарению металлических катализаторов и взаимодействию каталитических компонентов с компонентами керамического катализатора с образованием менее активных или неактивных веществ.

Среди многочисленных катализаторов, раскрываемых в литературе по горению, можно найти металлы платиновой группы: платина, палладий, рутений, иридий и родий; иногда сами по себе, иногда в смесях с другими членами группы, иногда с промоторами или сокатализаторами неплатиновой группы.

Другие катализаторы горения включают оксиды металлов, особенно оксиды металлов Группы VIII и Группы I. Например, в статье Каиджа и др. Полное окисление металла над перовскит оксидами, *Catalysis Letters*, (1988) 299-306, J. G. Baltzer A. G. Serentifrc Publishinf Co., авторы описывают набор перовскит оксидных катализаторов, пригодных для окисления метана, которые обычно описываются как ABO_3 , в частности, оксиды, формула которых $La_{1-x}Me_xMnO_3$, где Me обозначает Ca, Sr или Ba.

Подобным же образом ряд статей группы, связанной с университетом Киушу, описывают катализаторы горения, основанные на $BaO \cdot 6Al_2O_3$.

1. Получение и характеристики $BaO \cdot 6Al_2O_3$ с большой площадью поверхности. Mochida и др., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3659-3665 (1988).

2. Высокотемпературное каталитическое горение над гексаалюминатами бария с замещенным катионом. Machida и др., *Chemistry Letters* 767-770, (1987).

3. Анализ образования $BaO \cdot 6Al_2O_3$ с помощью аналитического электронного микроскопа. Machida и др., *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (12) 1142-47 (1988).

4. Влияние добавок на площадь поверхности оксидных носителей для

каталитического горения, *J. Cat* 103, 385-393 (1987), и

5. Площади поверхности и каталитические активности гексаалюминатов, замещенных Mn, с различными композициями катионов в зеркальной плоскости, *Chem. Lett.* 1461-1464, (1988).

Подобным же образом Патент США N 4788174, выданный Араи, предлагает теплостойкий катализатор, пригодный для каталитического горения, имеющий формулу $A_{1-x}C_xB_xAl_{12-y}O_{19-z}$, где A представляет собой по крайней мере один из элементов, выбранный из Ca, Ba и Sr; C представляет K и/или Rb; B представляет по крайней мере один из Mn, Co, Fe, Ni, Cu и Cr; Z представляет значение в диапазоне от нуля до примерно 0,4; x представляет значение в диапазоне 0,1-4, y представляет значение в диапазоне примерно x-2x; a представляет значение, определяемое валентностью X, Y, и Z соответствующего элемента A, C и B и значениями x, y и z, и выражается как $a=1,5\{X-Z(X-Y)+XZ-3y\}$.

В дополнение к строго каталитическим процессам горения, некоторые процессы используют конечную стадию, в которой любое остающееся горючее однородно окисляется, прежде чем регенерировать тепло от газа.

Ряд систем с трехстадийной комбинацией катализаторов, обсужденных выше, также имеют стадии после горения. Например, серия Японский Кокаи, правопреемником которых является Ниппон Шокубаи Караку ("NSK") (62-080419, 62-080420, 63-080847, 63-080848 и 63-080549) раскрывает три стадии каталитического горения с последующей стадией вторичного горения. Как было отмечено выше, катализаторы, используемые в этих способах, являются совершенно отличными от катализаторов, используемых в предлагаемом способе. Дополнительно, эти Кокаи предполагают, что при использовании стадии постгорения температура полученного газа достигает лишь "750-1100°C". В явной противоположности можно увидеть, что предлагаемый способ, когда в нем используется стадия каталитического гомогенного постгорения, достигает существенно более высоких адиабатических температур горения.

Известны другие способы катализатор горения/ посткаталитическое гомогенное горение. Европейская патентная заявка 0198948 (также выданная NSK) показывает двух- или трехстадийный каталитический процесс с последующей стадией постгорения. Говорится, что температура постсжигаемого газа достигает 1300°C с температурой на выходе из катализатора (приблизительно средняя массовая температура газовой фазы) 900°C. Каталитические структуры, раскрываемые в NSK Кокаи, однако, не защищены от вредных влияний горения, имеющих место внутри каталитических зон, и вследствие этого носители будут разрушаться.

Патент, выданный Фуруя и др. (Патент США N 4731989) раскрывает одностадийный катализатор с впрыскиванием дополнительного топлива с последующим посткаталитическим горением. В этом случае смесь с низким соотношением топливо/воздух, подаваемая к катализатору, ограничивает температуру каталитической подложки до 900

или 1000°C. Для получения более высоких температур газа, требуемых для некоторых процессов, таких как в газовых турбинах, после катализатора впрыскивается дополнительное топливо, и это топливо гомогенно сжигается в посткаталитической области. Этот способ сложен и требует впрыскивания дополнительного горючего в поток горячего газа, покидающего катализатор. Предлагаемое устройство, описанное в нашем изобретении, не требует впрыскивания горючего после катализатора; все горючее добавляется на вход катализатора.

Важный аспект в практике предлагаемого способа представляет использование структур интегрального теплообмена - предпочтительно металла и по крайней мере в последней каталитической стадии или стадиях горения. Обычно концепция заключается в расположении каталитического слоя на одной поверхности стены в каталитической структуре, которая противоположна поверхности, не имеющей катализатора. Обе стороны находятся в контакте с потоком смеси горючего газа. На одной стороне производится реактивное тепло; на другой стороне это реактивное тепло переносится к потоку газа.

Структуры, имеющие признак интегрального теплообмена, показаны в Японских Кокаи 59-136140 и 61-259013. Подобным же образом Патент США N 4870824, выданный Янгу и др., указывает установку с одностадийной каталитической камерой сгорания, использующую монолитный катализатор с катализаторами на выбранных стенках прохождения. В дополнение к ряду других отличий, структуры, которые там раскрываются, следует использовать в изоляции, а не в сопряжении с другими каталитическими стадиями. Дополнительно в публикациях не показано стадийное использование структуры с различными каталитическими металлами.

Ни один из способов, указанных в этом обсуждении, не указывает комбинированную каталитическую систему, в которой носители катализатора являются металлическими, в которых катализаторы характерно меняются для использования их особых преимуществ, в которых избирательно применяется интегральный теплообмен для контроля температуры подложки катализатора, и, в особенности, в которых достигаются высокие температуры газа при поддержании низкого производства NO_x и низких температур катализатора (и подложки).

Краткое изложение существа изобретения

Данное изобретение относится к способу горения, в котором горючее предварительно смешивают при определенном соотношении горючее/воздух для получения горючей смеси, имеющей желаемую адиабатическую температуру горения. Горючую смесь затем подвергают взаимодействию с рядом каталитических структур и необязательно в гомогенной зоне горения. Горение разделено на стадии, так что температуры катализатора и газа контролируются при относительно низком значении посредством выбора катализатора и структуры.

Мы обнаружили, что при повышении рабочего давления температура, при которой палладиевый катализатор "самоограничивается", возрастает и температура, при которой горючая смесь

подвергается гомогенному горению, понижается. При давлении выше примерно десяти атмосфер для наиболее практических соотношений горючее/воздух температура самоограничения палладиевого катализатора и начальная температура гомогенного горения являются равными или достаточно совместными, так что можно исключить стадию каталитического горения "горячего конца".

Способ получает отработавший газ с очень низкой концентрацией NO_x , но при температуре, пригодной для использования в газовой турбине, паровом котле или печи.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет график,

показывающий соотношение давления к температурам гомогенного горения и температуре палладия.

Фиг. 2А и 2В показывают крупным планом разрезы стенки каталитической структуры, имеющей катализатор только на одной стороне.

Фиг. 3А, 3В, 3С, 4А, 4В, 5, 6А и 6В показывают варианты каталитической структуры с интегральным теплообменом, которые можно использовать в каталитических стадиях предлагаемого способа.

Фиг. 7 является схематическим изображением трехстадийного каталитического испытательного реактора, используемого в примерах.

Фиг. 8 и 9 представляют графики различных рабочих температур как функцию температуры подогрева.

Фиг. 10 представляет график различных рабочих температур в течение рабочего испытания продолжительного устойчивого состояния.

Фиг. 11 представляет график различных рабочих температур в течение типичной процедуры запуска.

Описание изобретения

Данное изобретение относится к процессу горения, в котором горючее предварительно смешивают при определенном соотношении горючее/воздух для получения горючей смеси, имеющей желаемую адиабатическую температуру горения. Горючую смесь затем подвергают взаимодействию в двух или более дискретных каталитических структурах и необязательно в гомогенной зоне горения. Горение разделено на стадии, так что температуры катализатора и средняя массовая температура газа контролируются при относительно низком значении посредством выбора катализатора и структуры. По мере повышения рабочего давления температура, при которой палладиевый катализатор

"самоограничивается", возрастает, а температура, при которой горючая смесь подвергается гомогенному горению, снижается. Как показано на фиг. 1, парциальное давление O_2 возрастает (будь то из-за увеличения общего давления или увеличения концентрации O_2), теоретическое давление, необходимое для завершения гомогенного горения (до уровня монооксида углерода менее чем примерно 10 м.д.) склоняется к уровню, где палладиевый катализатор будет инициировать это горение. Две линии встречаются между четырьмя и пятью атмосферами. Когда воздух сжимают до уровня выше примерно четыре-пять

атмосфер, реакция гомогенного горения будет полностью проходить за примерно одиннадцать микросекунд. При давлении выше четырех-пяти атмосфер, для наиболее практичных соотношений горючего к воздуху, температура ограничения палладия и область температуры гомогенного горения равны или достаточно совместимы, чтобы третью стадию "горячего конца" с катализатором горения можно было, если желательны, исключить.

Способ производит отработавший газ с очень низкой концентрацией NO_x , но при температуре, пригодной для использования в газовой турбине, паровом котле или печи.

Этот способ можно использовать со множеством горючих и в широком диапазоне условий проведения процесса.

Хотя для способа в качестве источника горючего весьма желательны газообразные в обычных условиях углеводороды, например, метан, этан и пропан, большинство горючих, которые можно испарить при температурах способа, обслуживаемых ниже, являются подходящими. Например, горючие могут быть жидкими или газообразными при комнатных температуре и давлении. Примеры включают углеводороды с низкой молекулярной массой, как упомянутые выше, так и бутан, пентан, гексан, гептан, октан, газолин, такие ароматические углеводороды, как бензол, толуол, этилбензол; и ксилол, нафты; дизельное топливо, керосин; реактивные топлива; другие средние дистилляты; тяжелые дистиллятные топлива (предпочтительно гидрообработанные для удаления азотных и серных соединений); кислородсодержащие топлива, такие как спирты, включающие метанол, этанол, изопропанол, бутанол и т.п.; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, этилфениловый эфир, MTBE и т.д. Газы с низким ВТУ (британская тепловая единица), такие как таун-газ или синтез-газ, также можно использовать в качестве топлива.

Горючее обычно смешивают в воздух, поступающий в зону горения, в количестве, чтобы получить смесь, имеющую теоретическую адиабатическую температуру горения большую, чем температуру катализатора или газовой фазы, в действительности имеющие место в катализаторах, применяемых в предлагаемом способе. Предпочтительно адиабатическая температура горения составляет выше 900°C и наиболее предпочтительно выше 1000°C . Негазообразные горючие должны быть испарены до их контакта с начальной каталитической зоной. Воздух, поступающий в зону горения, может находиться при атмосферном давлении или ниже ($-0,25$ атм воздуха) или может быть сжат до давления 35 атм или более воздуха. Стационарные газовые турбины (которые в конечном счете могли бы использовать газ, производимый процессом) часто работают при манометрических давлениях в диапазоне от восьми атм воздуха до 35 атм воздуха. Следовательно, данный способ может работать при давлении между $-0,25$ атм воздуха и 35 атм воздуха, предпочтительно между нулем атм воздуха и 17 атм воздуха.

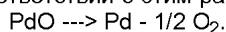
Первая каталитическая зона

Смесь горючее/воздух, подаваемая в первую зону, должны быть хорошо перемешана и нагрета до температуры, достаточно высокой, чтобы инициировать

реакцию на катализаторе первой зоны; для метана на обычном палладиевом катализаторе температура в по крайней мере 325°C обычно соответствует требованиям. Этот предварительный нагрев можно достичь частичным сгоранием, использованием экспериментальной горелки, теплообменом или сжатием.

Первая зона способа содержит каталитическое количество палладия на монолитном носителе катализатора, оказывающем низкое сопротивление потоку газа. Носитель является предпочтительно металлическим. Палладий является очень активным при 325°C и ниже для окисления метана и может "зажечь" или воспламенить горючее при низких температурах. Также было замечено, что в некоторых случаях, после инициирования палладием реакции горения, катализатор быстро повышается до температур 750°C - 800°C при одной атмосфере воздуха или примерно 940°C при 10 атм полного давления воздуха. Эти температуры являются температурами, соответствующими точкам перехода в термогравиметрическом анализе (ТГА) реакции палладий/оксид палладия, показанной ниже при различных указанных давлениях. В этой точке каталитическая реакция существенно замедляется, а температура катализатора удерживается при 750 - 800°C или 940°C , в зависимости от давления. Это явление наблюдается даже когда соотношение горючее/воздух могло бы дать теоретическую адиабатическую температуру горения выше 900°C или такую высокую, как 1700°C .

Одним объяснением этого явления ограничения температуры является превращение оксида палладия в палладий в ТГА точке перехода, указанной выше. При температурах ниже 750°C при 1 атм воздуха палладий присутствует главным образом в виде оксида палладия. Оказывается, что оксид палладия является активным катализатором для окисления горючего. Выше 750°C оксид палладия превращается в металл палладий в соответствии с этим равновесием:



Оказывается, что металл палладий является существенно менее активным для горения углеводородов, так что при температурах выше 750 - 800°C каталитическая активность заметно снижается. Этот переход приводит к тому, что реакция является самоограничивающейся: процесс горения быстро поднимает температуру катализатора до 750 - 800°C , где начинается саморегуляция температуры. Эта ограничивающая температура зависит от давления O_2 и будет повышаться по мере того, как повышается парциальное давление O_2 .

Некоторая предосторожность, однако, необходима. Высокая активность палладия может приводить к "неуправляемому" горению, когда даже низкая активность металла палладия выше 750°C может оказаться достаточной, чтобы вызвать повышение температуры катализатора выше 800°C и даже достичь адиабатической температуры горения смеси горючее/воздух, как указано выше: температуры выше 100°C , могут приводить к серьезному повреждению

катализатора. Мы обнаружили, что неуправляемое горение можно контролировать путем добавления диффузионного барьерного слоя на верхушку слоя катализатора, для того чтобы ограничить подачу горючего и/или окислителя на катализатор. Диффузионный слой значительно расширяет рабочий диапазон катализатора первой стадии до более высоких температур подогрева, более низких линейных скоростей газа, более высоких диапазонов соотношений горючее/воздух и более высоких температур выходного газа. Мы также обнаружили, что ограничение концентрации металла палладия на подложке будет препятствовать "неуправляемому течению", но за счет относительно более короткой жизни катализатора.

Это влияние самоограничения поддерживает температуру подложки катализатора существенно ниже адиабатической температуры горения. Это препятствует или существенно снижает разрушение катализатора из-за высокой температуры работы.

Металл палладий добавляют в количестве, достаточном для обеспечения значительной активности. Конкретное добавляемое количество зависит от ряда требований, например, экономики, активности, жизни, присутствия загрязняющих примесей и т. д. Теоретическое максимальное количество является, вероятно, достаточным для покрытия максимального количества носителя, не вызывая чрезмерного роста кристаллитов металла и сопутствующей потери активности. Очевидно, это представляет конкурирующие факторы: максимальная каталитическая активность требует более высокого покрытия поверхности, но более высокое покрытие поверхности может способствовать срастанию между смежными кристаллитами. Кроме того, следует учитывать форму носителя катализатора. Если носитель используют в окружении высокой скорости подачи, то, вероятно, загрузки катализатора должны быть высокими, чтобы поддержать достаточное превращение, даже хотя и время пребывания является малым. Экономичность своей основной целью имеет использование наименьшего количества каталитического металла, которое будет удовлетворять требуемой задаче. В конечном счете, присутствие загрязняющих примесей в горючем будет вынуждать использовать более высокие загрузки катализатора, чтобы компенсировать ухудшение катализатора из-за деактивации.

Содержание металла палладия этого каталитического композита обычно довольно мало, например, от 0,1 до примерно 25 мас.%, и предварительно от 0,01 до примерно 20 мас.%. Катализатор может необязательно содержать до эквивалентных количеств одного или более помощников катализатора, выбранных из Группы IB или Группы VIII благородных металлов. Предпочтительными дополнениями катализатора являются серебро, золото, рутений, родий, платина, иридий или осмий. Наиболее предпочтительными являются серебро и платина.

Палладий и любое дополнение можно ввести на носитель множеством различных

методов, используя комплексы палладия, соединения или дисперсии металла. Соединения или комплексы могут быть растворимыми в воде или углеводородах. Они могут осаждаться из раствора. Необходимо только, чтобы жидкий носитель был удаляемым с носителя катализатора путем улетучивания или разложения, в то же время оставляя палладий в диспергированной форме на носителе. Примерами комплексов и соединений палладия, пригодными в получении катализаторов, используемых в данном изобретении, являются хлорид палладия, диаммин динитрит палладия, тетрааммин хлорид палладия, палладий 2-этилгексанойная кислота, хлорид натрия палладия и другие соли или комплексы палладия.

Предпочтительными носителями для этой каталитической зоны являются металлические. Хотя и другие материалы носителей, такие как керамики и различные неорганические оксиды, обычно используемые в качестве носителей: оксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликат, диоксид титана, диоксид циркония и т. д., можно использовать вместе или без таких добавок, как барий, церий, лантан или хром, добавляемых для стойкости. Металлические носители в форме сот, спиральных роликов рифленого листа (которые могут быть переложены плоскими разделительными листами), колонок (или "горсточки соломки") или других конфигураций, имеющих продольные каналы или проходные пути, позволяющие высокие объемные скорости с минимальным перепадом давления, являются желательными в данном деле. Они являются ковкими, их можно устанавливать и прикреплять к окружающим структурам более легко, и оказывают более низкое сопротивление потоку из-за более тонких стенок, которые легко производить в керамических носителях. Другое практическое достоинство, приписываемое металлическим носителям, это способность выдерживать тепловой удар. Подобные тепловые удары встречаются в работе газовых турбин, когда турбину запускают и останавливают и, в частности, когда турбину надо быстро остановить. В последнем случае горючее отсоединяют или турбина "спотыкается", поскольку физическая нагрузка на турбине - например, генераторная установка - удалена. Подачу горючего на турбину немедленно отсоединяют для предотвращения чрезмерного ускорения. Температура в камере сгорания, где происходит предлагаемый процесс, быстро падает от температуры горения до температуры сжатого воздуха. Этот перепад мог бы пробежать более чем 1000°C за менее чем одну секунду. В любом случае катализатор осаждают или иначе размещают на стенках внутри каналов или проходных путей металлического носителя в количествах, указанных выше. Катализатор можно ввести на носитель множеством способов: можно покрыть весь носитель, можно покрыть часть носителя, соответствующую потоку, направленному вниз, или можно покрыть одну сторону стенки носителя для создания соотношения интегрального теплообмена, такого, как обсуждается ниже в отношении более поздних стадий. Предпочтительной

конфигурацией является полное покрытие из-за желанная высокой общей активности при низких температурах, но при определенных обстоятельствах и другие могут иметь специальное применение. Несколько типов материалов носителей являются удовлетворительными в данном деле: алюминий, алюминийсодержащие или обработанные алюминием стали и некоторые нержавеющие стали или любой высокотемпературный сплав металлов, включая никелевые сплавы, где можно осадить каталитический слой на поверхность металла. Предпочтительными материалами являются алюминийсодержащие стали, такие как указываются в патентах США N 4414023, выданный Аггену и др., 4331631, выданный Чепмену и др., и 3969082, выданный Кернсу и др. Эти стали, а также и другие, продаваемые Кавасаки Стил Корпорейшн (River Lite 20-5 SR), Ферайнигте Дойче Металверке АГ ((Alumchrom IRE), и Аллегени Людлум Стил (Alfa-IV) содержат достаточно растворенного алюминия, так что при окислении, алюминий образует нитевидные кристаллы или кристаллы алюминия на поверхности стали для обеспечения грубой и химически реакционноспособной поверхности для лучшего прилипания покрытия.

Наносное покрытие можно применять, используя такой подход, как известно в технике, например, применение золь-гель-гамма-оксида алюминия или золь-гель-смешанных оксидов, содержащих алюминий, кремний, титан, цирконий и такие добавки, как барий, церий, лантан, хром или множество других компонентов. Для лучшего прилипания наносного покрытия можно применять грунтовочный слой, содержащий водные оксиды, такие как разбавленная суспензия псевдобемита оксида алюминия, как описано в патенте США 4729782, выданном Чепмену и др. Желательно, однако, затем покрыть грунтовочную поверхность суспензией оксида циркония, высушить и кальцинировать для образования приклеенного слоя оксида с большой площадью поверхности на поверхности металла.

Наносное покрытие можно наносить тем же способом, каким наносят краску на поверхность, например, распылением, прямым нанесением, погружением носителя в материал наносного покрытия и т.д.

Структуры алюминия также являются пригодными для использования в данном изобретении, и их можно обрабатывать и покрывать по существу тем же способом. Сплавы алюминия являются несколько более ковкими и могут деформироваться или даже плавиться в температурной рабочей оболочке процесса. Следовательно, они являются менее желательными носителями, но их можно использовать, если можно удовлетворить температурным критериям.

Как только наносное покрытие и палладий нанесены на металлический носитель и кальцинированы, затем можно нанести одно или более покрытый низко- или некаталитического оксида в качестве диффузионного барьера для предотвращения "неуправляемой работы", описанной выше. Этот барьерный слой может быть оксидом алюминия, оксидом кремния, оксидом циркония, оксидом титана или множеством других оксидов с низкой каталитической

активностью для горения топлива, или смешанными оксидами, или оксидами плюс добавки, похожие на те, которые описывались для наносного покрытия. Оксид алюминия является наименее желательным из указанных интервалов. По толщине барьерный слой может изменяться от 1% толщины слоя наносного покрытия до толщины, существенно более толстой, чем слой наносного покрытия, но предпочтительно от 10% до 100% толщины слоя наносного покрытия. Предпочтительная толщина будет зависеть от рабочих условий катализатора, включен тип горючего, скорость потока газа, температуру подогрева и каталитическую активность слоя наносного покрытия. Также установлено, что применение диффузионного барьера, покрывающего только часть каталитической структуры, относящуюся к потоку, направленному вниз, например, 30-70% длины, может обеспечить достаточную защиту для катализатора при некоторых условиях.

Что касается наносного покрытия, то барьерный слой или слои можно применять, используя те же самые техники нанесения, которые используют при нанесении красок.

Данную каталитическую структуру следует делать такого размера и конфигурации, чтобы средняя линейная скорость через каналы в каталитической структуре была больше чем примерно 0,2 м/секунду и не более чем примерно 40 м/секунду по всей структуре первой каталитической зоны. Данный нижний предел представляет величину, большую чем скорость фронта пламени для метана, а верхний предел является практическим пределом для типов носителей, доступных сейчас коммерчески. Эти средние скорости могут быть несколько различными для горючего, отличного от метана.

Первая каталитическая зона имеет такие размеры, чтобы температура на выходе газа из этой зоны была не более чем примерно 800 °C, предпочтительно в диапазоне 450-700 °C и, наиболее предпочтительно, 500-650 °C.

Вторая каталитическая зона

Вторая зона способна принимать частично сгоревший газ из первой зоны и вызывает дальнейшее контролируемое горение, происходящее в присутствии каталитической структуры, обладающей способностью к теплообмену. Катализатор может включать материалы, выбранные из Группы IB, VI, VIII Таблицы Менделеева благородных металлов. Если давление процесса выше, чем примерно четыре атмосферы, желательно, чтобы катализатор содержал палладий. Каково бы ни было давление, катализатор включает благородный металл Группы VIII, такой как платина или палладий. Если катализатор содержит палладий, он может необязательно содержать вплоть до эквивалентных количеств одного или более дополнений катализатора, выбранных из благородных металлов Группы IB или Группы VIII. Предпочтительными помощниками катализатора являются серебро, золото, рутений, родий, платина, иридий или осмий. Наиболее предпочтительными являются серебро и платина. Эта зона может работать адиабатически, причем тепло, генерируемое при частичном сгорании горячего, приводит к повышению температуры газа. Ни воздух, ни топливо не добавляют между первой и второй

каталитическими зонами.

Каталитическая структура в этой зоне похожа на используемую в первой каталитической зоне, за исключением того, что предпочтительно катализатор наносят на по крайней мере часть только одной стороны поверхности, образующей стенки структуры монолитной каталитической подложки. Фиг. 2А показывает разрез металлооксидного наносного покрытия большой площади поверхности (10) и активного металлического катализатора (12), нанесенного на одну сторону металлической подложки (14). Эта структура легко проводит тепло реакции, генерируемое на катализаторе, через границу раздела между слоем наносного покрытия (10) и потоком газа (16) на фиг. 2В. Благодаря относительно высокой теплопроводности наносного покрытия (10) и металла (14) тепло проводится равномерно вдоль пути (А), а также (В), рассеивая тепло реакции равным образом на текущие потоки газа (16) и (18). Эта структура интегрального теплообмена будет иметь температуру подложки или стенки в соответствии с уравнением (1):

$$T_{\text{стенки}} = \frac{T_{\text{газа на входе}} + T_{\text{адиабатич.}}}{2} \quad (1)$$

Повышение температуры стенки будет равно примерно половине разности между температурой на входе и теоретической адиабатической температурой горения.

Металлические листы, покрытые на одной стороне катализатором, и другой некаталитической поверхностью, можно сформировать в свернутые или слоеные структуры, комбинирующие рифленые (20) и плоские листы (22), как показано на фиг. 3А-3С, чтобы образовать длинные структуры с открытыми каналами, оказывающие низкое сопротивление потоку газа. Рифленую металлическую ленту (30), покрытую на одной стороне катализатором (32), можно скомбинировать с лентой-разделителем (34), не имеющей каталитического покрытия, для образования структуры, показанной на фиг. 4А.

Альтернативно, рифленые (36) и плоские ленты (28), обе покрытые катализатором на одной стороне, до сборки в каталитическую структуру можно скомбинировать как показано на рисунке 4В. Структуры образуют каналы с каталитическими стенками (40) на фиг. 4А и (42) на фиг. 4В, и каналы с некаталитическими стенками (44) на фиг. 4А и (46) на фиг. 4В. Каталитические структуры, организованные таким образом, с каталитическими каналами и отделенными некаталитическими каналами (структуры ограниченного-интегрального-теплообмена "L-IHE") описываются в рассматриваемой одновременно заявке (Книга записей поверенного РА-0097). Эти структуры имеют уникальную способность ограничивать температуру подложки катализатора и температуру газа на выходе.

Рифленые (42) и плоские листы (44), покрытые на одной стороне катализатором, могут быть собраны в соответствии с фиг. 5, где каталитическая поверхность каждого листа обращена в сторону другого канала, так что все каналы имеют часть своих стенок покрытыми катализатором, и все стенки имеют одну поверхность, покрытую катализатором, а противоположную поверхность

некаталитической. Структура фигуры будет иметь поведение, отличное от структур фиг. 4А и фиг. 4В. Стенки структуры фиг. 5 образуют интегральный теплообмен, но, поскольку все каналы содержат катализатор, то здесь имеется потенциал, для того чтобы все горючее было сожжено каталитически. Поскольку горение происходит на поверхности катализатора, температура катализатора и подложки будет повышаться, и тепло будет проводиться и рассеиваться в потоке газа как на каталитической стороне, так и на некаталитической стороне. Это будет помогать ограничивать температуру подложки катализатора и будет способствовать ограничению температуры палладия, чтобы поддержать температуру стенки при 750-800 °С при 1 атм воздуха или примерно 930 °С при 10 атм воздуха. Для достаточно длинных катализаторов или низких скоростей газа можно достичь постоянной температуры газа на выходе 750-800 °С для любого соотношения горючее/воздух при адиабатической температуре горения выше приблизительно 800 °С при 1 атм воздуха или примерно 930 °С при 10 атм воздуха.

Структуры, показанные на фиг. 4А и 4В, имеют одинаковый поток газа через каждый из каталитических каналов и некаталитических каналов. Максимальное повышение температуры газа в этих структурах будет получаться 50% сгоранием входного горючего.

Структуры, показанные на фиг. 4А и 4В, можно модифицировать, чтобы контролировать доли взаимодействующих горючего и кислорода путем изменения доли смеси горячего и кислорода, которая проходит через каталитические и некаталитические каналы. Фиг. 6А показывает структуру, в которой рифленая фольга имеет структуру с переменными узкими (50) и широкими (52) складками. Покрытие этой рифленой фольги на одной стороне приводит к большому каталитическому каналу (58) и малому некаталитическому каналу (60). В этой структуре приблизительно 80% потока газа будет проходить через каталитические каналы и 20% через некаталитические каналы (60). Максимальная температура газа на выходе будет составлять примерно 80% повышения температуры, ожидаемого, если газ пришел к его адиабатической температуре горения. Наоборот, покрытие другой стороны фольги (фиг. 6В) приводит лишь к структуре с только 20% потока газа через каталитические каналы (58) и максимальному увеличению температуры выходного газа 20% от повышения адиабатической температуры горения. Подходящая конструкция формы и размера рифления может достичь любого уровня превращения, от 5 до 95%, в то же время вводя интегральный теплообмен. Максимальная температура газа на выходе может быть вычислена с помощью уравнения 2 ниже:

$$T_{\text{газа макс}} = T_{\text{газа на входе}} + \left[T_{\text{адиабатич.}} - T_{\text{газа на входе}} \right] \times \frac{\text{каталитич. ПОТОК газа}}{\text{не-каталитич. ПОТОК газа}} \quad (2)$$

Для иллюстрации действия этой зоны интегрального теплообмена предположим, что частично сгоревший газ из первой

каталитической зоны течет в структуру фиг. 4А, в которой поток газа через каталитические каналы составляет 50% полного потока.

Приблизительно половина потока газа будет проходить через каналы с каталитическими стенками (42), и половина будет протекать через каналы с некаталитическими стенками (46). Горение топлива будет происходить на каталитической поверхности, и тепло будет рассеиваться в газе, текущем и в каталитическом, и в некаталитическом каналах. Если газ из зоны (I) находится при 500 °C и соотношение горючее/воздух соответствует теоретической адиабатической температуре горения в 1300 °C, то горение горючего в каталитических каналах будет приводить к повышению температуры всех протекающих газов. Тепло диссипируется в газ, текущий как в каталитическом, так и некаталитическом каналах. Расчетная L-IHE температура стенки составляет:

$$T_{\text{стенки}} = \frac{500^{\circ}\text{C} + 1300^{\circ}\text{C}}{2} = 900^{\circ}\text{C}$$

Расчетная максимальная температура газа составляет:

$$T_{\text{газа макс.}} = 500^{\circ}\text{C} + [1300^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}] \cdot 5 = 900^{\circ}\text{C}$$

Однако палладий при 1 атм воздуха будет ограничивать температуру стенки до 750-800 °C, и максимальная температура газа на выходе будет примерно < 800°C. Как можно видеть в данном случае, ограничение палладия контролирует максимальную температуру газа на выходе и ограничивает температуру стенки.

Ситуация отлична при 10 атм давления воздуха. Критическая температура палладия составляет примерно 930 °C. Стенка будет ограничена 900°C посредством L-IHE структуры. В данном случае L-IHE структура ограничивает температуру стенки и газа.

Структура катализатора в этой зоне должна иметь примерно ту же самую загрузку катализатора, на поверхностях, имеющих катализаторы, как для структуры первой зоны. Она должна иметь такие размеры, чтобы поддерживать поток при той же самой средней линейной скорости, как и первая зона, и, если желательна третья каталитическая зона, иметь также размеры, чтобы достичь температуры на выходе не более чем 800°C, предпочтительно в диапазоне 600°C и наиболее предпочтительно между 700°C и 800 °C. В катализатор может быть введен некаталитический диффузионный барьерный слой, как описанный для первой каталитической зоны.

Если желателен процесс, использующий только две дискретных каталитических структуры, как основная конструкция, то вторая каталитическая зона должна быть сконструирована так, чтобы средняя массовая температура газа, покидающего зону, была выше его температуры самовоспламенения (если желательна зона гомогенного горения). Температуры носителя и катализатора поддерживаются при умеренной температуре, определяемой относительным соотношением размеров каталитических и некаталитических каналов, температурой на входе,

теоретической адиабатической температурой горения и длиной второй зоны. Линейная скорость во второй каталитической зоне является той же самой, что и в первой зоне.

Третья каталитическая зона

Когда ее используют, то третья зона в способе принимает частично сгоревший газ из второй зоны и приводит к дальнейшему контролируемому горению в присутствии структуры катализатора, обладающей способностями к интегральному теплообмену и, желательно, включающей металлокислородный каталитический материал или включающий платину в качестве каталитического материала. Желательно, чтобы металлокислородный материал содержал один или более металлов, выбранных из имеющихся в Группе VIII и Группе I Таблицы Менделеева. Эти материалы являются желательными из-за их реакционной устойчивости при более высоких температурах. Другие катализаторы горения, такие как палладий, родий, осмий, иридий и т. п., можно использовать вместо или в добавление к платине. Зона может быть по существу адиабатической в действии и, посредством каталитического горения по крайней мере части топлива, дополнительно поднимает температуру газа до точки, где может происходить гомогенное горение или где газ можно непосредственно использовать в печи или турбине.

Каталитическая структура в этой зоне может быть той же самой, что и используется во второй зоне. Как отмечено выше, желательно, чтобы катализатор, используемый в этой зоне, включал металлокислородные каталитические материалы или платину. Подходящие металлокислородные каталитические материалы включают выбранные из группы V Таблицы Менделеева (особенно Nb или V), группы VI (особенно Cr), Группы VIII переходных элементов (особенно Fe, Co, Ni), и первый ряд лантанидов (особенно Ce, Pr, Nd, Sa, Tb, La) оксиды металлов или смешанные оксиды. Дополнительно, каталитические материалы можно выбрать из материалов Перовскит-формы вида ABO_3 , где А выбирают из металлов Группы IIA и IA (Ca, Ba, Sr, Mg, Ba, K, Rb, Na или Cs); а В выбирают из переходных металлов Группы VIII, Группы VI В или Группы I В (особенно Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu). Мы пока не обнаружили, что способ, которым составляются эти материалы, является критичным. Пригодной является пропитка носителя раствором солей или комплексов желаемого металла или металлов с последующей стадией кальцинирования, как было предложено в литературе. Эти материалы обычно являются активными в качестве катализаторов горения только при температурах выше 650°C, но проявляют приемлемую устойчивость в этом диапазоне. Эти материалы не проявляют поведения в ограничении температуры, как палладий; подложка катализатора может повышаться до температуры выше 800°C, если не принимать меры предосторожности.

Если L-IHE структура катализатора фиг. 6 имеет 50% потока газа через каталитические каналы и 50% через некаталитические каналы и если горение завершается в каталитических каналах, то температура газа на выходе

третьей зоны будет равна среднему от температуры на входе и адиабатической температуры горения, как описано ранее. Температура стенки и температура газа будут ограничены уравнениями (1) и (2), данными ранее. Неполная реакции в каталитических каналах будет приводить к более низкой температуре газа на выходе.

Если отработавший газ из второй зоны находится при температуре примерно 800 °C или более, и смесь горючее/воздух имеет теоретическую адиабатическую температуру горения 1300 °C, и 50% газовой смеси полностью сгорело в каталитических каналах, тогда температура на выходе из третьей зоны будет 1050°C (т. е. среднее 800°C и 1300°C). Эта температура выходящего газа приведет к быстрому гомогенному горению.

Структура третьей зоны может принимать много форм, и катализатор можно применять множеством способов для достижения по крайней мере частичного сгорания топлива, входящего в третью зону. Например, использование структур, описанных выше в отношении фиг. 6A и 6B, привело бы, соответственно, к превращению 80% или 20% газовой смеси, входящей в третью зону. Температура газа на выходе из третьей зоны может быть подогнана конструированием носителя катализатора.

Что касается конструкции, следовательно, третья зона должна быть так устроена, чтобы средняя массовая температура газа, покидающего третью зону, была выше температуры самовоспламенения (если желательна четвертая зона гомогенного горения). Температуры носителя и катализатора поддерживаются при умеренной температуре, определяемой относительными размерами каталитических и некаталитических каналов, температурой на входе, теоретической адиабатической температурой горения и длиной третьей зоны. Линейная скорость газа в третьей каталитической зоне находится в том же диапазоне, что и скорости в первой и второй зонах, хотя и очевидно, более высокая, из-за более высокой температуры.

Зона гомогенного горения

Газ, который выходит из предыдущих зон горения, может находиться в состоянии, пригодном для последующего использования, если температура газа удовлетворительна; газ по существу не содержит NO_x, и катализатор и носитель катализатора поддерживают все еще при температуре, которая допускает их продолжительную устойчивость. Однако для многих применений требуется более высокие температуры. Например, многие газовые турбины сконструированы для температуры на входе примерно 1260°C. Следовательно, зона гомогенного горения может оказаться подходящим дополнением.

Нет необходимости, чтобы зона гомогенного горения была большой. Время нахождения газа в зоне обычно не должно быть более чем примерно одиннадцать или двенадцать миллисекунд для достижения полного сгорания (т.е. < десяти м. д. монооксида углерода) и для достижения адиабатической температуры горения.

Табл. 3 показывает вычисленные времена пребывания как для достижения различных адиабатических температур горения (как функция соотношения горючее/воздух), а

также для достижения почти полного сгорания как функция соотношения горючее-(метан)/воздух, температуры газа, покидающего третью каталитическую зону, и давления. Эти времена реакции были рассчитаны, используя модель гомогенного горения и константы скорости реакции, описанные Ки и др. (Sondia National Laboratory Report N SAND 80-8008). В табл. 3 T_{ад} - адиабатическая температура горения

менее 20°C; F - метан; F/A - соотношение горючего и воздуха. Очевидно, для процесса, используемого для поддержания газовой турбины (например, температура выхода газа из каталитической зоны 900°C, F/A отношение 0,043, давление 10 атм воздуха), время пребывания для достижения адиабатической температуры горения и завершения горения составляет менее чем пять миллисекунд. Линейная скорость газа менее чем 40 м/секунду (как обсуждалось выше в отношении каталитических стадий) привела бы к зоне гомогенного горения длиной менее чем 0,2 м.

В заключение, способ использует ряд тщательно подобранных каталитических структур и каталитических методов для получения рабочего газа, который не содержит по существу NO_x и находится при температуре, сравнимой с обычными процессами горения. Вдобавок катализаторы и их носители не подвержены разрушающе высоким температурам, которые повредили бы эти катализаторы или носители, или сократили бы их полезную жизнь.

Примеры

Пример 1

Этот пример показывает сборку трехстадийной каталитической системы.

Стадия 1

Первую стадию получали следующим образом.

Получали золь 3% палладий /ZrO₂. Образец 145 г порошка ZrO₂ с площадью поверхности 45 м²/г пропитывали 45 мл раствора палладия, полученного растворением Pd(HN₃)₂(NO₂)₂ в HN₃, содержащем 0,83 г палладия/мл. Это твердое вещество высушивали, кальцинировали в воздухе при 500°C и загружали в шаровую мельницу с полимерной обкладкой с 230 мл H₂O, 2,0 мл концентрированной HNO₃ и средой цилиндрического диоксида циркония. Смесь измельчали в течение восьми часов.

К 50 куб. см этого золь (содержащего примерно 35 мас.% твердых веществ) добавляли 36 мл раствора палладия, pH подгоняли примерно до девяти и добавляли 1,0 мл гидразина. Перемешивание при комнатной температуре привело к восстановлению палладия. Конечная концентрация палладия составляла 20% палладия/ZrO₂ по массе.

Кордиеритовая монолитная керамическая сотовая структура со 100 квадратными ячейками на квадратный дюйм (SCSI) была погружена в золь палладий /ZrO₂, и избыток золь выдували из каналов. Монолит высушивали и кальцинировали при 850°C. Монолит содержал 6,1% ZrO₂ и 1,5% палладия. Этот монолит снова погружали в тот же самый золь палладия/ ZrO₂, но только на глубину десять мм, удаляли, выдували,

высушивали и кальцинировали. Конечный катализатор имел 25% ZrO_2 и 6,2% палладия на входе 10,0 мм части.

Стадия 2

Катализатор второй стадии получали следующим образом.

Готовили коллоидный золь ZrO_2 . Примерно 66 г изопропоксида циркония гидролизвали 75 куб. см воды и затем смешивали со 100 г порошка ZrO_2 с площадью поверхности 100 м²/гм и дополнительными 56 мл воды. Эту суспензию измельчали в шаровой мельнице с полимерной обкладкой, используя среду цилиндрического ZrO_2 в течение восьми часов. Этот коллоидный золь разбавляли до концентрации 25 мас.% ZrO_2 дополнительным количеством воды.

Фольгу из сплава Fe/Cr/Al гофрировали узором "елочка" и затем окисляли при 900 °C в воздухе для образования нитевидных кристаллов оксида алюминия на поверхности фольги. Золь ZrO_2 распыляли на гофрированную фольгу. Покрытую фольгу высушивали и кальцинировали при 850 °C. Итоговая фольга содержала двенадцать мг ZrO_2 /см² поверхности фольги.

Палладий- 2-этилгексанойную кислоту растворяли в толуоле до концентрации 0,1 г палладия/мл. Этот раствор распыляли на одну сторону металлической фольги, покрытой ZrO_2 и фольгу высушивали и кальцинировали при 850 °C в воздухе. Итоговая фольга содержала примерно 0,5 мг палладия/см² поверхности фольги.

Рифленую фольгу скручивали таким образом, чтобы складки не зацеплялись, чтобы образовать конечную металлическую структуру двухстадийного диаметра и двухдюймовой длины, причем продольные каналы проходили аксиально по структуре и содержали примерно 150 ячеек на квадратный дюйм. Фольга имела катализатор палладий/ ZrO_2 на полной поверхности, и каждый канал состоял из покрытых катализатором и не-каталитических поверхностей, таких как показаны на фиг. 3А.

Стадия 3

Катализатор третьей стадии получали следующим образом.

Готовая золь оксида алюминия. Примерно 125 г гамма-оксида алюминия с площадью поверхности 180 м²/г, 21 мл концентрированной азотной кислоты и 165 мл воды помещали в шаровую мельницу объемом полгаллона с цилиндрической мелющей средой из оксида алюминия и измельчали в течение 24 часов. Этот золь разбавляли до концентрации твердого вещества 20%.

Фольгу из сплава Fe/Cr/Al гофрировали до образования однородных прямых каналов в полосе фольги. При скатывании вместе с плоской полосой фольги спиральная структура образовала сотовую структуру с прямыми каналами. На рифленую полосу сначала распыляли 5% коллоидный золь бемита, а затем золь оксида алюминия, полученный как указывалось выше. На плоскую полосу металлической фольги напыляли тем же образом. Только одна поверхность каждой фольги покрыта таким образом. Фольгу затем высушивали и кальцинировали при 1100 °C.

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ растворяли в азотной кислоте до получения раствора с 0,13 г платины/мл. Этот раствор напыляли на покрытую фольгу, фольгу обрабатывали газообразным H_2S , высушивали и кальцинировали при 1100 °C. "Толщина" покрытия оксида алюминия на металлической фольге составляла примерно четыре мг/см² поверхности плоской фольги. Загрузка пластины составляла примерно 20% оксида алюминия.

Трехстадийная каталитическая система

Три катализатора, описанные выше, устанавливали внутри керамического цилиндра, как показано на фиг. 7. Термopары располагали в этой системе в указанных позициях. Термopары, расположенные в секциях катализатора, герметизировали внутри канала керамическим цементом для измерения температуры подложки катализатора. Газовые термopары суспендировали в потоке газа. Изолированную каталитическую секцию фиг. 7 устанавливали в реактор с проходом для потока газа 50 мм в диаметре. Воздух при 150 SLPM проходил через электрический подогреватель, статический газовый смеситель и через каталитическую систему. Природный газ при 67 SLPM добавляли только против течения статического смесителя. Температуру воздуха медленно повышали посредством увеличения мощности электрического подогревателя. При 368 °C температуры газа на выходе со стадий 1, 2, и 3 начали повышаться, как показано на фиг. 8. Выше температуры подогрева 380 °C, температура газа со стадии 1 была постоянной при примерно 530 °C, газа, покидающего стадию 2, составляла примерно 780 °C, и газа, покидающего стадию 3, приблизительно 1020 °C. Гомогенное горение происходило после катализатора, придававшего температуру газу примерно 1250 °C; температура около адиабатической температуры горения данного соотношения горючее/воздух. Температуры подложки для трех стадий показаны на фиг. 9.

Как описано выше, катализатор стадии 1 включался при низкой температуре, и температура подложки самоограничивалась при примерно 750 °C. Эта плотность ячеек катализатора и скорость потока газа дали промежуточную температуру газа 540 °C. Подобным же образом стадия 2 также самоограничивала температуру подложки до 780 °C и давала температуру газа 750 °C. Стадия 3 ограничивала температуру стенки при 1100 °C.

Ограничение температуры подложки до 750 °C или 780 °C для стадий 1 и 2 обеспечивает продолжительную стойкость катализатора. Эта стойкость проявляется в течение 100 часов, как показано на фиг. 10. Эту каталитическую систему снова воспламенили, поддерживая температуру входного воздуха при 400 °C, и увеличивали соотношение горючее/воздух путем повышения скорости потока метана. Эта процедура запуска показана на рисунке 11. Стадия 1 достигала температуры газа на выходе 540 °C при горючее/воздух = 0.033 и поддерживала эту температуру при соотношениях горючее/воздух вплоть до 0.045. Полное гомогенное горение в области после

катализатора было достигнуто при соотношении горючее/воздух 0.045.

Данное изобретение показано как с помощью непосредственного описания, так и примерами. Примеры не имеют намерения ограничить изобретение, заявленного далее, никоим образом: они являются только примерами. Кроме того, специалисту будут понятны эквивалентные способы воплощения на практике изобретения, описанного в данных притязаниях. Эти эквиваленты считаются подпадающими под объем заявленного изобретения.

Формула изобретения:

1. Способ сжигания горючей смеси, включающий контактирование горючей смеси, содержащей горючее и кислородсодержащий газ, необходимый для достижения желаемой температуры при горении, с каталитической структурой, отличающийся тем, что содержит следующие стадии: а) контактирование горючей смеси с каталитической структурой, содержащей две или более каталитических зоны, при этом в первой зоне единственным присутствующим каталитическим материалом является палладий, каталитический материал расположен в каталитической структуре таким образом, что часть горючей смеси ингибируется при ее контакте с каталитическим материалом так, что только часть горючего сгорает внутри каталитической структуры, и температура частично сгоревшей горючей смеси, оставляющей каталитическую структуру, находится ниже желаемой температуры, и в) сгорание остатка горючего в горючей смеси вне каталитической структуры для повышения ее температуры до желаемой температуры.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что каталитическая структура разделяется на три зоны, при этом во второй зоне каталитический материал содержит палладий.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в третьей зоне каталитический материал содержит платину.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что температура горючей смеси, выпускаемой первой зоной, находится между 500 °C и 650 °C, выпускаемой второй зоной, находится между 750 °C и 800 °C, и выпускаемой третьей зоной, находится между 850 °C и 1050 °C.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что желаемая температура находится между 1050 °C и 1700 °C.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обеспечивают каталитическую структуру, в которой каталитический материал расположен таким образом, что часть горючей смеси ингибируется при ее контакте с каталитическим материалом, содержащую подложку каталитического материала, имеющую множество продольных каналов для прохода горючей смеси, и в которой только часть каналов имеет расположенный там каталитический материал.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве подложки используют подложку каталитического материала, представляющую собой рифленую металлическую структуру.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обеспечивают каталитическую структуру, в которой каталитический материал расположен таким образом, что часть горючей смеси ингибируется при ее контакте с

каталитическим материалом, содержащую подложку каталитического материала, имеющую катализатор с расположенным на нем диффузионным барьером.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что разделяют каталитическую структуру на три зоны, причем в третьей зоне каталитический материал содержит палладий, радий, осмий, иридий или платину.

10. Способ по п.2, отличающийся тем, что средняя массовая температура газа, покидающего вторую зону, находится между 750 °C и 950 °C.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислородсодержащий газ представляет собой воздух, и его сжимают до давления, по меньшей мере, 4 атм (по манометру).

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что каталитический материал в первой зоне содержит палладий на металлическом носителе.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что каталитический материал в первой зоне, содержащий палладий на металлическом носителе, дополнительно содержит барьерный слой, покрывающий, по меньшей мере, часть палладия.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что барьерный слой содержит диоксид циркония.

15. Способ по п. 3, отличающийся тем, что он дополнительно содержит стадию сжигания любого остающегося несгоревшего горючего в третьей зоне для получения газа, имеющего температуру большую, чем температура газа, покидающего вторую зону, но не больше, чем примерно 1700 °C.

16. Способ по п. 2, отличающийся тем, что каталитический материал во второй зоне имеет структуру подложки, представляющую собой рифленые или плоские листы, покрытые с одной стороны каталитическим материалом, которую устанавливают таким образом, что поверхность катализатора каждого листа обращена в сторону другого канала, и все каналы имеют часть своих стенок, покрытую каталитическим материалом, и все стенки имеют одну поверхность, покрытую каталитическим материалом, а противоположную поверхность - некаталитическим материалом, так что температура каталитического материала и подложки будет повышаться, поскольку сгорание происходит на каталитической поверхности, и тепло будет проводится и рассеиваться в потоке газа как на каталитической, так и на некаталитической стороне.

17. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитический материал в первой и/или второй зоне дополнительно содержит один или более металлов группы 1B или группы VIII.

18. Способ по п. 2, отличающийся тем, что каталитическая структура во второй зоне является структурой ограниченного интегрального теплообмена.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что средняя массовая температура газа, покидающего вторую зону, находится между 750 °C и 800 °C.

20. Способ по п.3, отличающийся тем, что каталитический материал в третьей зоне представляет собой один или более металл-кислород каталитических материалов, выбранных из группы оксидов металлов или смешанных оксидов Таблицы Менделеева -

группы V (особенно Nb), группы VI (особенно Cr), группы VIII переходных элементов (особенно Fe, Co или Ni), и первого ряда лантанидов (особенно Ce, Pr, Nd, Sa, Tb или La) или материалов Перовскит-формы формулы ABO_3 , где A выбирают из металлов группы IIA или IA (Ca, Ba, Sr, Mg, Be, K, Rb, Na или Cs), и B выбирают из переходных металлов группы VIII, группы VIB или группы IB (особенно Fe, Co, Ni, Mn, Cr или Cu).

21. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислородсодержащий газ представляет собой воздух, и его сжимают до давления от 0 до 35

атм (по манометру) воздуха.

22. Способ по п.3, отличающийся тем, что каталитический материал в первой и/или третьей зоне находится на подложке, имеющей поверхности интегрального теплообмена.

23. Способ по п. 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит стадию сжигания любого остающегося несгоревшего горючего в четвертой зоне для получения газа, имеющего температуру большую, чем температура газа, покидающего третью зону, но не больше, чем примерно 1700°C .

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Т а б л и ц а 1

Страна	Документ	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
Япония	Кокаи 60-205129	группа $Pt Al_2O_3 BrSiO_2$	$La SiO_2 \cdot Al_2O_3$	
Япония	Кокаи 60-147243	$LaBrPt BrPt Al_2O_3$	феррит/ Al_2O_3	
Япония	Кокаи 60-66022	$PdBrPt ZrO_2$	$Ni ZrO_2$	
Япония	Кокаи 60-60424	$Pd/-$	$CaBrAl_2O_3BrMoBrW$ /благородный металл	$LaCoO_3$ /*
Япония	Кокаи 60-51545	$Pd/*$	$Pt/*$	
Япония	Кокаи 60-51543	$Pd/*$	$Pt/*$	
Япония	Кокаи 60-51544	$Pd/*$	Pt или $Pt-Rt$ или оксид Ni обычного металла или $LaCO_3$ /*	оксид обычного мот/*
Япония	Кокаи 60-54736	$Pd/*$	$CBzZrO_2Br$ благородный металл	
Япония	Кокаи 60-202235	$MoO_4/-$	$PdBrAl_2O_3 **$	$Pt/**$
Япония	Кокаи 60-200021	$PdBrPt Al_2O_3 +*$	феррит/термически устойчивый носитель	
Япония	Кокаи 60-147243	благородный металл/термически устойчивый носитель		
Япония	Кокаи 60-60424	La или $Nd Al_2O_3$ 0,5- - SrO_2	Pd или $Pt NiOBrAl_2O_3Br$	
Япония	Кокаи 60-14938	$Pd/?$	$Pt/?$	
Япония	Кокаи 60-14939	$PdBrPt$ /огнеупор	?	?
Япония	Кокаи 61-252409	$PdBrPt/**$	$PdBrNi/**$	$PdBrPt/**$
Япония	Кокаи 62-080419	$PdBrPt$	$Pd_1PtBrNiO$	Pt или $PtBrPd$
Япония	Кокаи 62-080420	$PdBrPtBrNiO$	Pt	$PtBrPd$
Япония	Кокаи 63-080848	$PtBrPd$	$PdBrPtBrNiO$	Pt или $PtBrPd$
Япония	Кокаи 63-080849	$Pd_1Pt \cdot NiO/?$	$PdBrPt$ (или NiO)/?	Pt или $Pt/?$

* Оксид алюминия или диоксид циркония на муллите или кордиерите

**Ce в первом слое: один или более из Zr, Sr, Ba во втором слое: по крайней мере один из La и Nd в третьем слое

*** Монолитная подложка, стабилизированная лантанидом или оксидом щелочноземельного металла

Замечание: катализаторы в этой Таблице описываются как "a"/"b", где "a" представляет активный металл и "b" представляет носитель

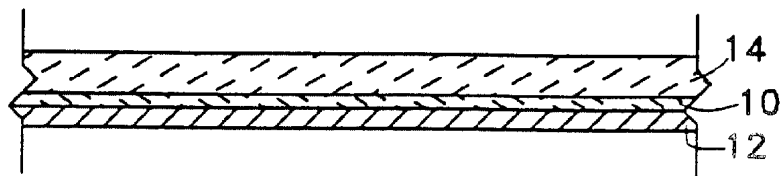
Т а б л и ц а 2

Страна	Документ	Правопреемник или Изобретатель
Япония	Кокаи 61-209044	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 61-216734	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 62-071535	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 62-001454	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 62-045343	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 62-289237	(Бабкок-Хитачи КК)
Япония	Кокаи 62-221445	(Бабкок-Хитачи КК)
США	Пат. № 4. 793. 797	(Като и др.)
США	Пат. № 4. 220. 559	(Пликнки и др.)
США	Пат. № 3. 870. 455	(Хиндин и др.)
США	Пат. № 4. 711. 872	(Като и др.)
Великобритания	1. 528. 455	(Корно и др.)

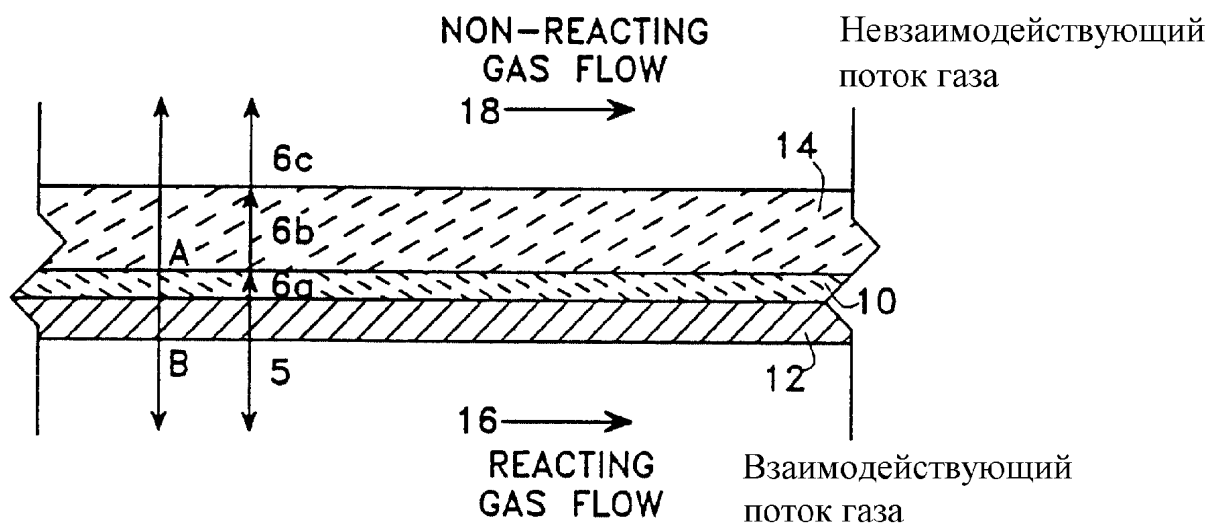
Т а б л и ц а 3

Вычисленные времена гомогенного горения
[время до $T_{ад}$ (время до $CO < 10$ м.д.) в миллисекундах]

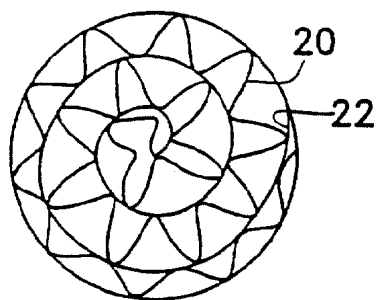
F/A>	0,043	0,043	0,037	0,037	0,032	0,032
$T_{ад}>$	1300°C	1300°C	1200°C	1200°C	1100°C	1100°C
Темп. на входе	1 атм	10 атм	1 атм	10 атм	1 атм	10 атм
800°C	-	19,7 (21,0)	-	-	-	-
900°C	-	3,5 (4,8)	-	3,3 (6,2)	-	3,7 (10,2)
1000°C	6,5 (14,5)	1,0 (2,5)	5,0 (16,0)	1,0 (3,9)	-	1,0 (8,1)
1050°C	3,6 (11,7)	0,6 (2,1)	3,5 (13,5)	0,6 (3,6)	-	0,5 (7,7)
1100°C	2,5 (10,3)	-	-	-	-	-



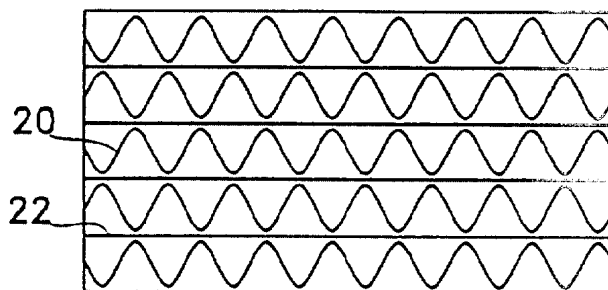
Фиг.2А



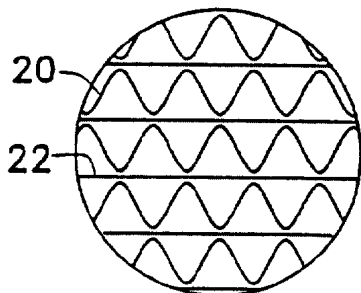
Фиг.2В



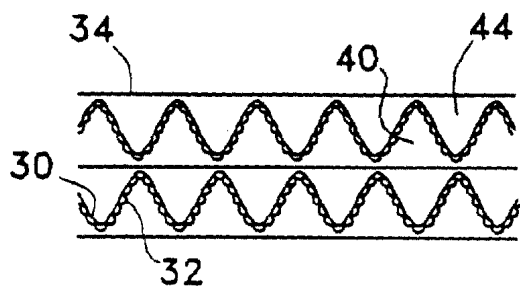
Фиг.3А



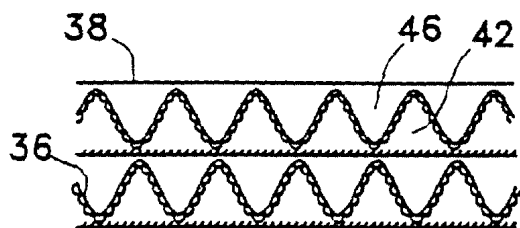
Фиг.3В



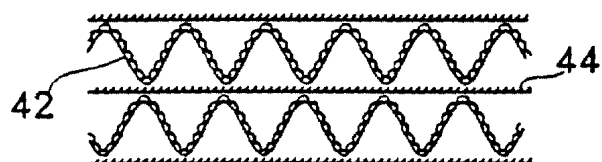
Фиг.3С



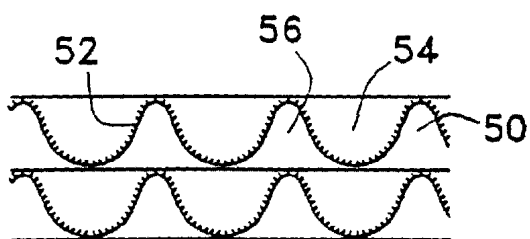
Фиг.4А



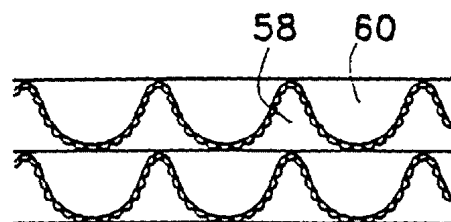
Фиг.4В



Фиг.5

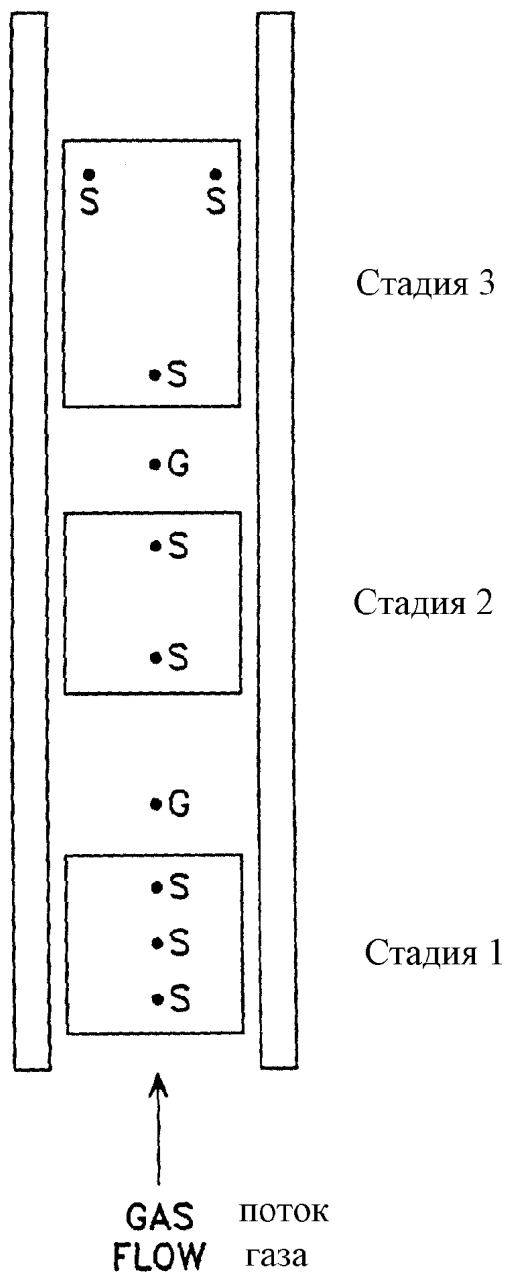


Фиг.6А

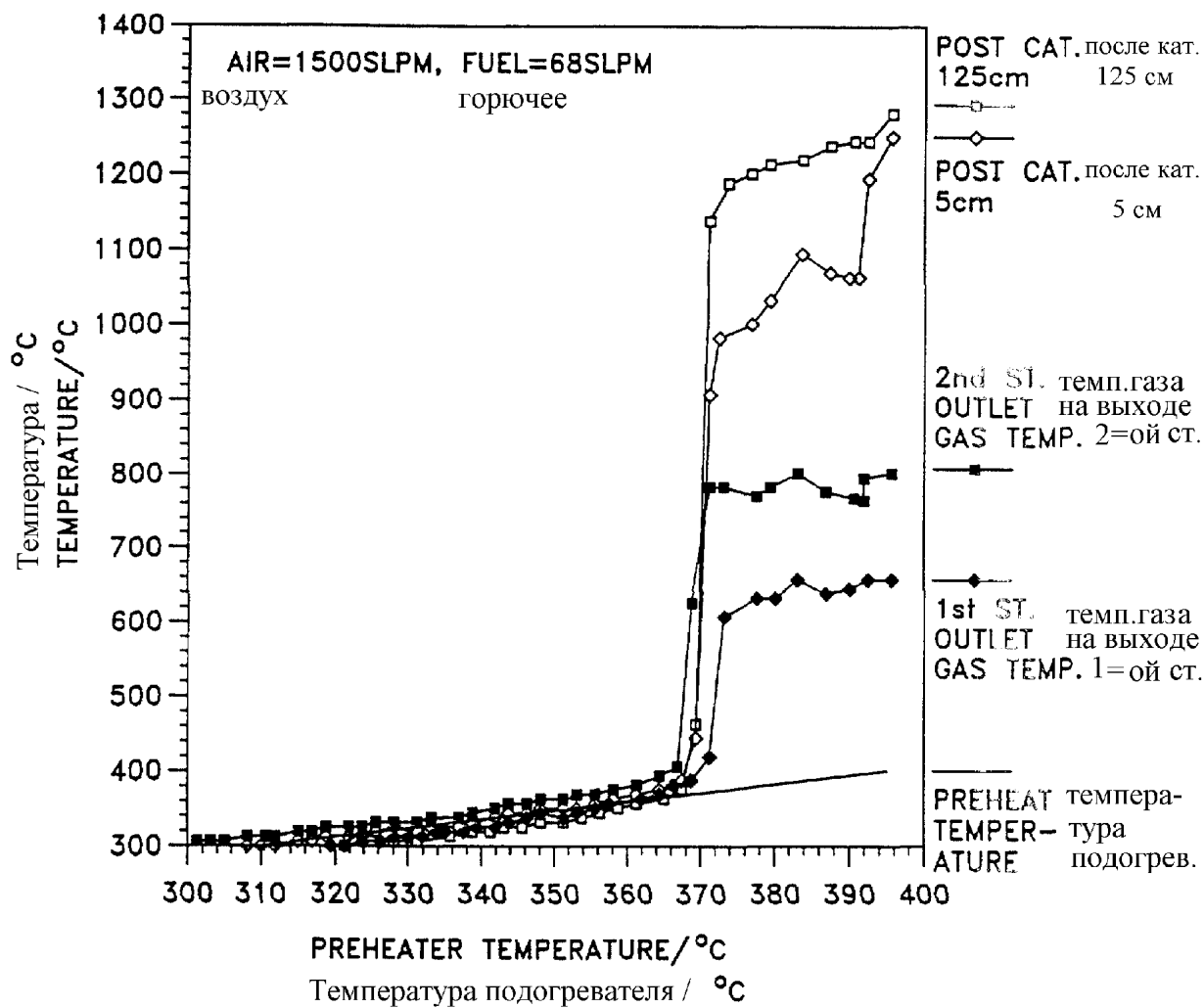


Фиг.6В

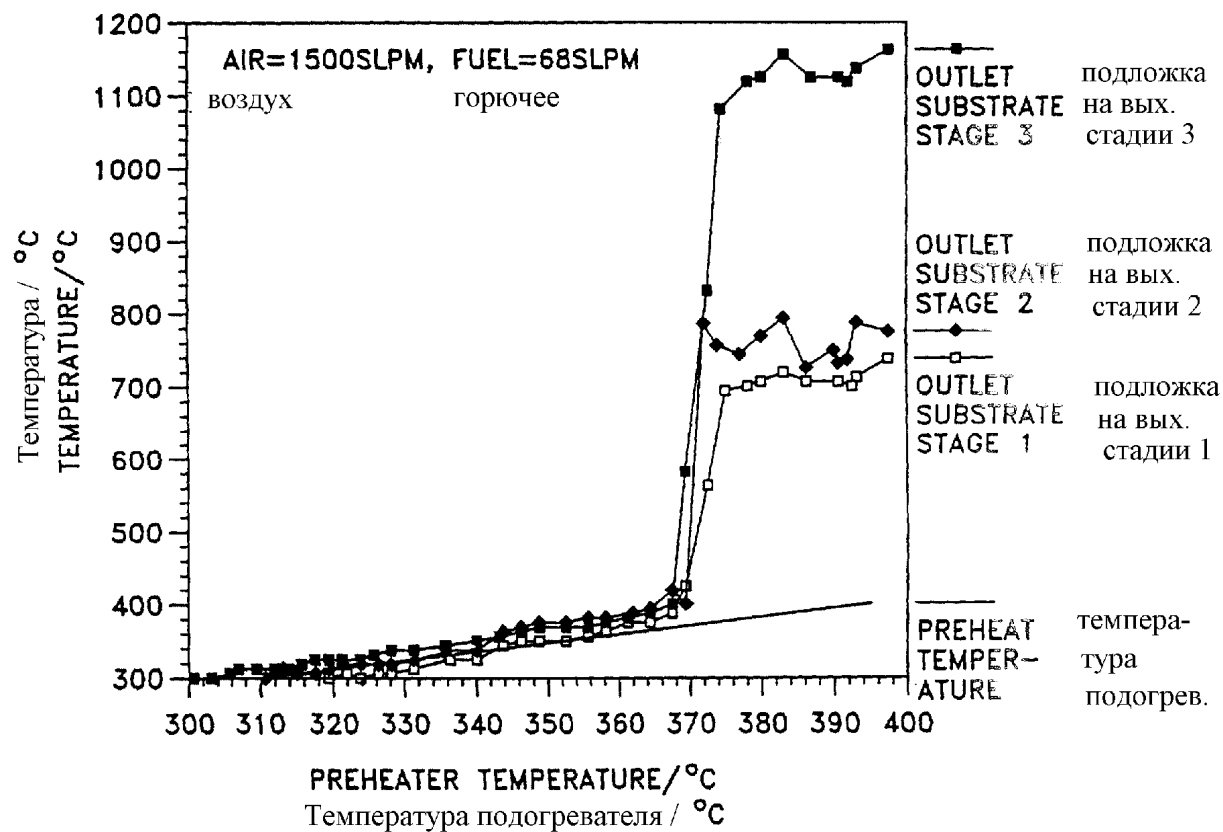
•G



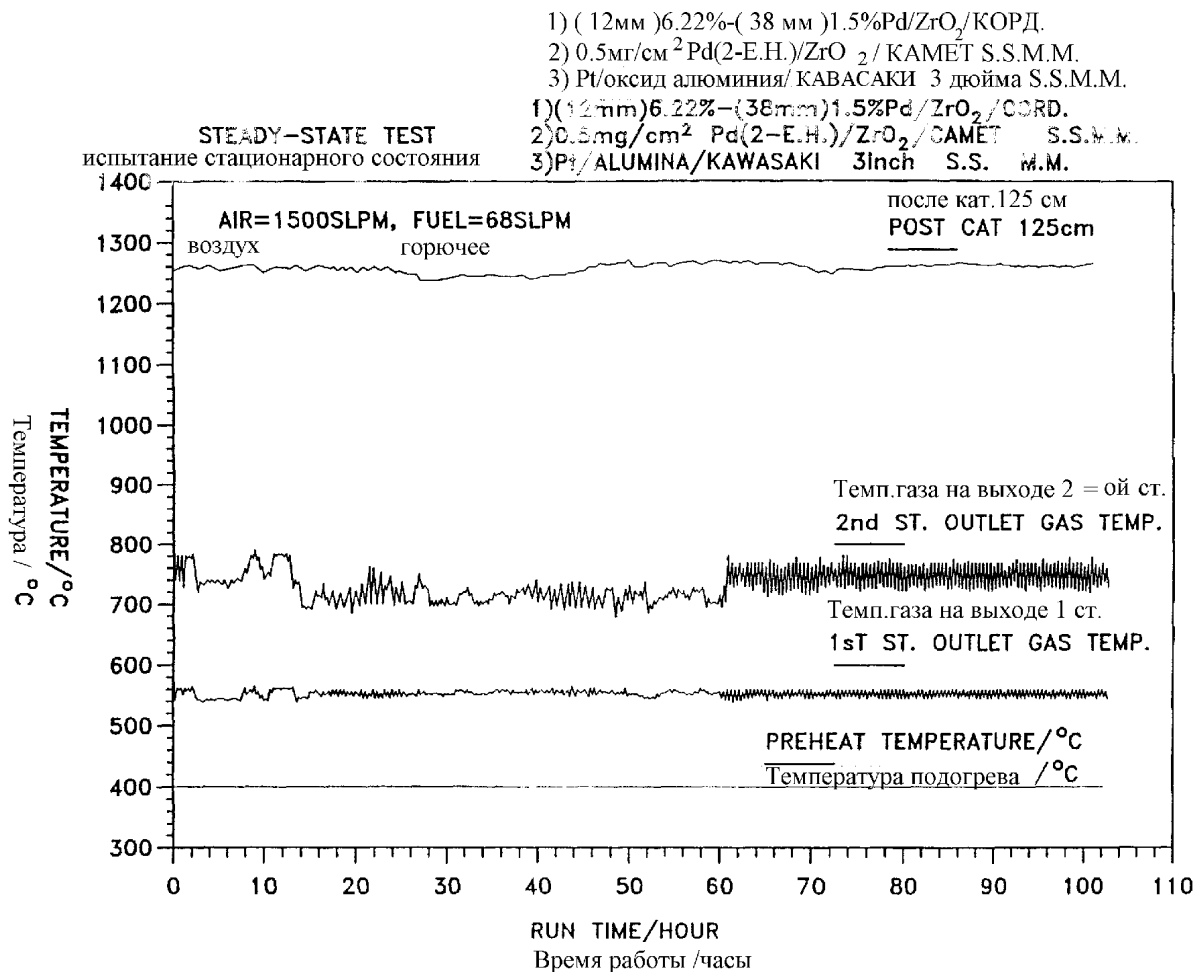
Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9

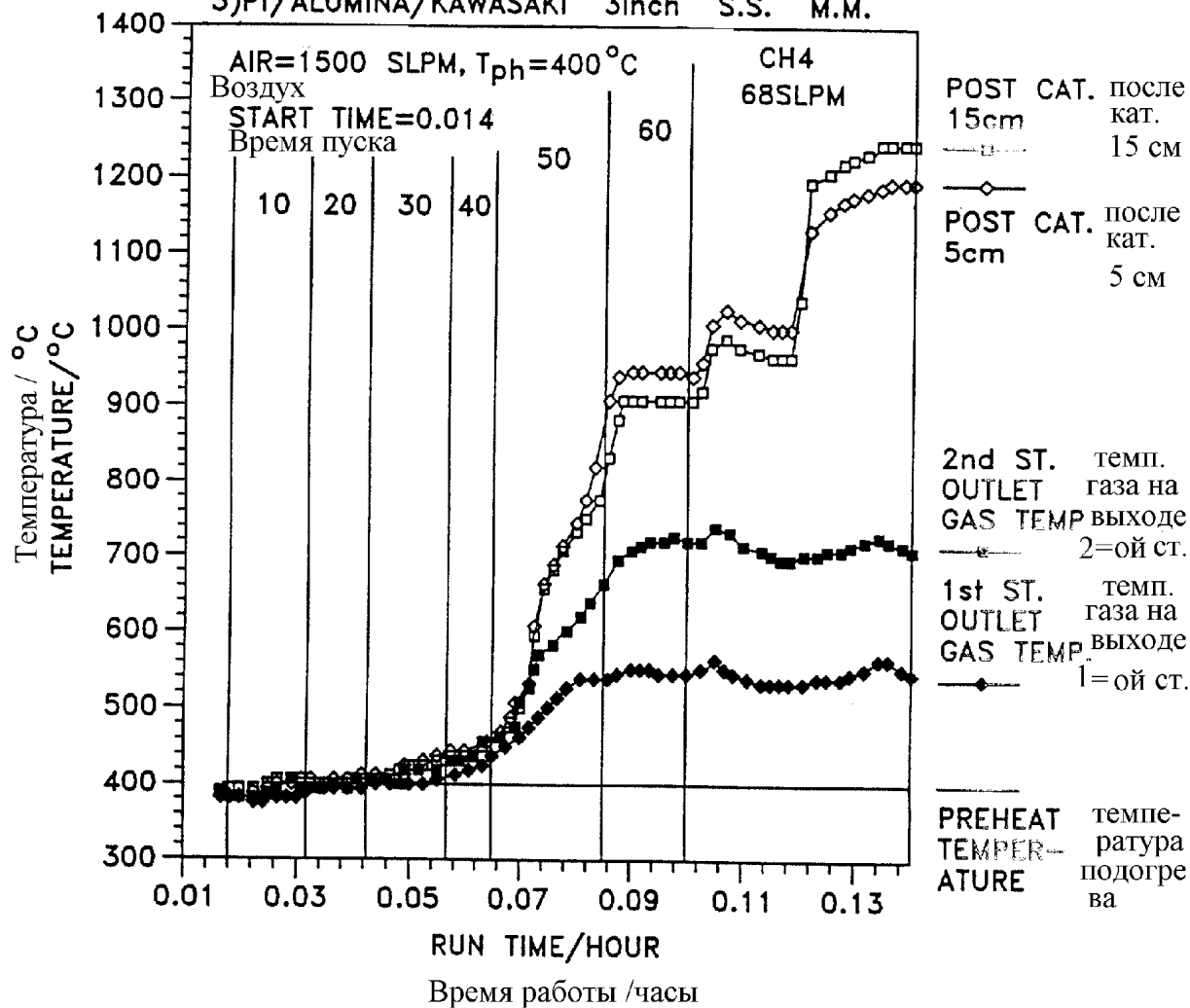


Фиг.10

Испытание на запуск путем увеличения CH_4

LIGHT OFF TEST BY CH_4 INCREASE

- 1) (12mm) 6.22%-(38mm) 1.5% Pd/ZrO₂/CORD.
- 2) 0.5mg/cm² Pd(2-E.H.)/ZrO₂/CAMET S.S.M.M.
- 3) Pt/ALUMINA/KAWASAKI 3Inch S.S. M.M.



Фиг.11