

УДК 66.097.3+662.6

Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С111*

А.В. КУЛИКОВ¹, А.Н. ЗАГОРУЙКО², С.А. ЛОПАТИН³, А.В. ПОРСИН⁴

¹ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, научный сотрудник, кандидат технических наук. E-mail: kulikov@catalysis.ru

² 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, ведущий научный сотрудник; 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, профессор; 634050, г. Томск, пл. Ленина, 30, Томский политехнический университет, профессор; 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Научно-образовательный Центр «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета, профессор; доктор технических наук. E-mail: zagor@catalysis.ru

³ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, ведущий инженер; 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Научно-образовательный Центр «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета, научный сотрудник. E-mail: lsa@catalysis.ru

⁴ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, научный сотрудник, кандидат технических наук. E-mail: avp@catalysis.ru

Работа посвящена разработке каталитического нагревательного элемента, работающего на газовом топливе (пропан-бутан). Предложенная конструкция элемента включает радиальный слой платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С111, синтезированного методом импульсного поверхностного термосинтеза. Этот катализатор отличается высокой активностью в реакциях глубокого окисления углеводородов при умеренном содержании (0.05–0.08 % вес.) платины, а также высокой термостойкостью и стабильностью работы. Этот катализатор может производиться по технологии, отличающейся простотой и безотходностью, а также позволяющей использовать в качестве носителя доступные и недорогие отечественные стеклоткани.

Топливный газ подается внутрь элемента, а его смешение с кислородом происходит за счет диффузии и естественной конвекции непосредственно в слоях каталитической стеклоткани. В такой конструкции полностью отсутствуют движущиеся части, а также какие-либо побудители расхода как топливного газа, так и воздуха, за счет чего достигается простота и высокая надежность конструкции. Изготовленный прототип нагревательного элемента обеспечивает устойчивую работу в диапазоне удельных тепловых мощностей от 7 до 26 кВт/м², при этом в диапазоне мощностей от 10 до 15 кВт/м² достигается уровень эффективности сжигания топлив более 99 %, в продуктах сгорания полностью отсутствуют СО и оксиды азота, а остаточное содержание углеводородов не превышает 40 ppm. При этом в ходе экспериментов не наблюдалось признаков дезактивации катализатора, а катализатор, извлеченный из КНЭ после испытаний, не утратил гибкости и механической прочности. Предложен-

* Статья получена 12 января 2015 г.

ный каталитический тепловой элемент может использоваться в системах муниципального и промышленного теплоснабжения.

Ключевые слова: нагревательный элемент, пропан-бутан, катализатор, платина, стекловолоконный носитель, импульсный поверхностный термосинтез, окись углерода, оксиды азота

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-1-257-270

ВВЕДЕНИЕ

Значительная часть тепловой энергии на сегодня получается при сжигании углеводородных топлив, при этом ключевыми параметрами, определяющими эффективность процессов горения, являются полнота сгорания топлив и содержание токсичных компонентов (оксиды азота, монооксид углерода и углеводороды) в отходящих дымовых газах.

Каталитическое сжигание топлива обладает рядом преимуществ по сравнению с факельным. Во-первых, при каталитическом сжигании за счет снижения температуры процесса на несколько сотен градусов можно исключить образование оксидов азота [1]. Во-вторых, в этом случае можно получать тепловой поток с умеренными температурами, который более удобно и безопасно использовать в целях нагрева, в частности, в нагревателях воздуха или в теплообменных аппаратах для нагрева теплоносителей, например в бойлерных установках [2].

Перспективной в этом плане представляется разработка каталитических нагревательных элементов, работающих в диффузионном режиме, в которых кислород поступает в зону каталитического окисления за счет диффузии и естественной конвекции. Такой режим горения при каталитическом сжигании является безопасным за счет предотвращения образования взрывоопасных газовых смесей топлива с воздухом. Кроме того, для реализации такого типа горения не требуется использования насосов для подачи воздуха и смесительных устройств, что существенно упрощает конструкцию нагревательных элементов, а также повышает их надежность.

Однако, по сравнению с устройствами, где реализуется предварительное смешение топлива с воздухом, удельная мощность каталитического нагревательного элемента при диффузионном режиме горения существенно ниже. Лимитирующим фактором в данном случае является подвод кислорода к поверхности катализатора из внешней среды. Кроме того, известные катализаторы, которые могут применяться в таких процессах, довольно дороги и сложны в изготовлении.

На наш взгляд, заметный прогресс в этой области может быть достигнут за счет применения катализаторов новых геометрических форм, в первую очередь стекловолоконных катализаторов (СВК). Это принципиально новый тип каталитических систем, в которых в качестве носителей используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения, а активные компоненты выбираются из широкого ряда благородных и переходных металлов и/или их оксидов, композиция которых и содержание определяются требованиями конкретного каталитического процесса.

Идея наносить активные компоненты на стеклянные носители была впервые сформулирована уже более 100 лет назад [3], чуть позже было пред-

ложено использовать для этого микроволокнистые носители [4]. Еще позже были предложены стекловолокна с нанесенным каталитическим слоем, структурированные в виде тканей [5], однако их активное исследование и применение началось только в 90-х годах XX века [6–10]. Значительный вклад в исследования и практическое применение стекловолоконистых катализаторов, содержащих в качестве активных компонентов благородные металлы (в первую очередь Pd и Pt), был сделан сотрудниками Института катализа СО РАН [11–14].

Весьма важным отличием стекловолоконистых катализаторов является их оригинальная геометрическая структура, высокие механические прочность и гибкость, что открывает уникальные возможности для создания новых типов структурированных слоев любой формы, обладающих низким гидравлическим сопротивлением, улучшенным тепло- и массообменом [14–17]. Это, в свою очередь, позволяет создавать каталитические реакторы принципиально новых конструкций.

Настоящая работа была посвящена созданию каталитического нагревательного элемента на основе стекловолоконистого катализатора. В ходе работ оптимизировалась технология синтеза катализатора и конструкция нагревательного элемента, а также проводились экспериментальные исследования его эффективности.

1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для синтеза катализатора был использован метод импульсного поверхностного термосинтеза [19–21]. Суть этого метода заключается в том, что прекурсор активного компонента наносится на носитель катализатора вместе с топливной органической добавкой. После нанесения прекурсора катализатор подвергается быстрому нагреву, в ходе которого топливная добавка окисляется с выделением энергии, что способствует эффективному диспергированию активного компонента и формированию на поверхности носителя активных фаз, которые не могут быть получены в ходе обычной прокалики.

В ходе работ были синтезированы более 60 различных образцов СВК, отличающиеся:

- типом стекловолоконистого носителя,
- природой прекурсора активного компонента,
- содержанием активного компонента,
- природой и содержанием топливной добавки, вторичных носителей и промоторов,
- условиями термообработки.

Учитывая жесткие требования процесса сжигания топлив к температурной устойчивости катализатора, для синтеза образцов использовалась силикатная термостойкая стеклоткань КТ-11-ГО отечественного производства с максимальной температурой применения до 1100 °С. В качестве оптимального активного компонента была выбрана платина, известная высокой активностью в реакциях глубокого окисления углеводородов. При синтезе образцов использовались доступные прекурсоры платины – гексахлорплатиновая кислота и хлорид тетрааммиаката платины. В качестве промотора рассматривался оксид церия, в качестве вторичного носителя – оксид алюминия.

Синтезированные образцы испытывались в тестовой реакции окисления пропана в проточно-циркуляционной установке*. Состав реакционной смеси в этих экспериментах: 1 % об. C_3H_8 , 20 % об. O_2 , остальное – азот. Нагрев реактора осуществляли в интервале 50...450 °С, скорость нагрева 4 °С/мин. Расход реакционной смеси составлял 1000 мл/мин.

На начальном этапе работ было показано, что активность катализатора растет с повышением содержания платины, однако это наблюдается только в диапазоне содержания платины менее 0.07...0.1 % масс., дальнейшее повышение количества платины уже не приводит к росту активности.

На рис. 1 представлены результаты испытаний различных образцов СВК с содержанием платины ~0.1 % масс.

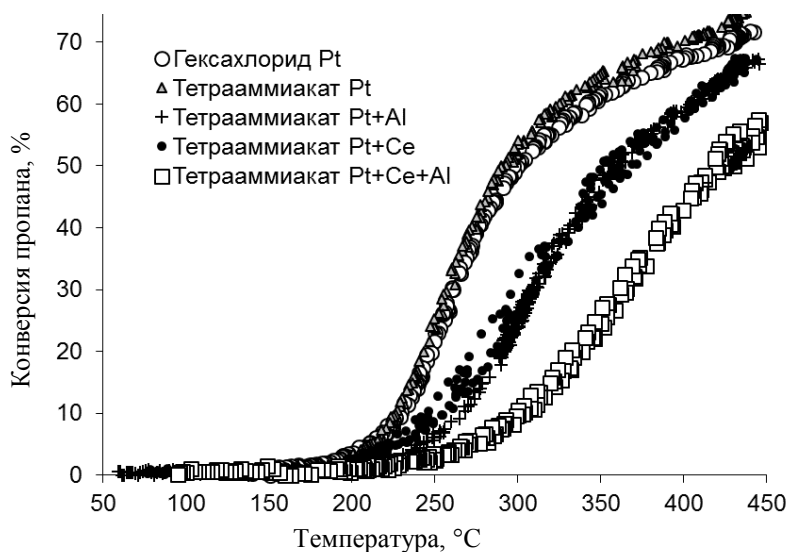


Рис. 1. Сравнительная активность образцов СВК в реакции глубокого окисления пропана

Видно, что активность катализатора, полученного с использованием хлорида тетрааммиаката платины, несколько выше, чем у СВК, синтезированного с применением гексахлороплатиновой кислоты, хотя его преимущество невелико, так что оба прекурсора принципиально применимы для синтеза катализаторов.

Катализаторы с дополнительным нанесением оксидов алюминия (до 1 % вес. Al) и церия (до 1.5 % вес. Ce) отличаются от них заметно более низкой активностью, причем образец, на который нанесены одновременно оба оксида, существенно менее активен, чем образцы с одним из этих оксидов. Можно заключить, что оксиды алюминия и церия просто экранируют активную платину, и какой-либо позитивный промотирующий эффект от их присутствия, вопреки ожиданиям, отсутствует. Следует также отметить, что образцы катализатора, приготовленные с использованием оксида алюминия в качестве вторичного носителя, отличались пониженной механической прочностью. Вероятно, в ходе термообработки катализатора оксид алюминия вступает во взаимодействие

* Эксперименты проведены сотрудником группы экспериментальной кинетики Института катализа СО РАН И.Ю. Пахаруковым.

со стеклянным носителем, приводящим к разрушению структуры последнего. В итоге по результатам испытаний оптимальным можно признать образец, не имеющий ни оксидного промотора, ни вторичного носителя.

В целом по результатам проведенного скрининга образцов для применения в процессе сжигания газовых углеводородных топлив рекомендуется использование стеклотканого катализатора со следующими характеристиками:

- метод синтеза – импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ);
- активный компонент – платина;
- оптимальное содержание платины – 0.07...0.1 % вес.;
- носитель – силикатная стеклоткань с повышенным уровнем термостойкости (до 1100 °С);
- вторичный носитель и промотор – отсутствуют;
- предшественник платины при синтезе – хлорид тетрааммиаката платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- максимальная температура термообработки при синтезе – 450...550 °С.

Указанные работы привели в конечном итоге к созданию платинового стекловолнистого катализатора окисления ИК-12-С111, содержащего 0.05...0.08 % Pt и отличающегося высокой активностью и высокой термостойкостью. Была разработана и реализована опытно-промышленная технология производства этого катализатора, отличающаяся простотой и безотходностью, а также позволяющая использовать в качестве носителя доступные и недорогие отечественные стеклоткани.

Этот катализатор был использован для создания прототипа каталитического нагревательного элемента.

2. КОНСТРУКЦИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

Конструкция нагревательного элемента представлена на рис. 2. Нагревательный элемент включает газораспределительную трубку 1 с отверстиями 2, выполненными в одной плоскости и ориентированными спутно конвективному потоку воздуха (стрелки справа внизу на рис. 2); дополнительный газораспределитель 3; дистанцирующие вставки 4 и 5; торцевую заглушку-компенсатор 6; оболочку из нержавеющей сетки 7, навитую витком с прослойкой 8 из двух слоев катализатора ИК-12-С111, завершающихся внешней цилиндрической оболочкой из нержавеющей сетки 9; внешние торцевые фиксаторы 10 [18].

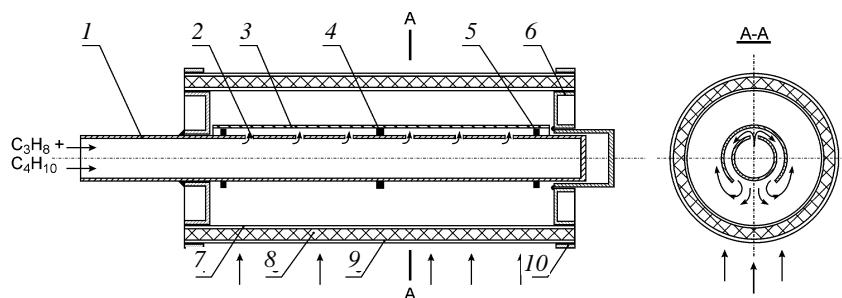


Рис. 2. Конструкция нагревательного элемента

Топливный газ поступает в нагревательный элемент из внешнего резервуара (баллона) за счет избыточного давления в этом резервуаре. Смешение топливного газа с кислородом и горение образовавшейся смеси происходит в слоях стеклотканого катализатора. При этом кислород поступает в зону горения за счет диффузии и естественной конвекции. В такой конструкции полностью отсутствуют движущиеся части, а также какие-либо побудители расхода как топливного газа, так и воздуха, за счет чего достигается простота и высокая надежность конструкции.

Внешний диаметр изготовленного прототипа (рис. 3) составил 32 мм, длина 440 мм (из них длина каталитической части 355 мм).

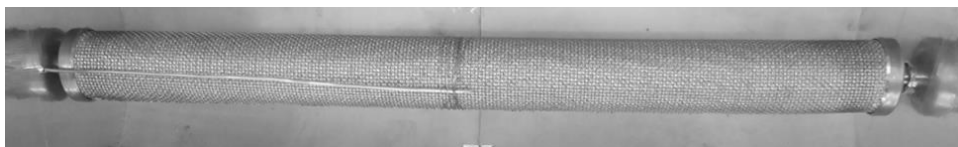


Рис. 3. Внешний вид нагревательного элемента

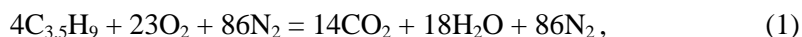
Перед пуском элемент предварительно нагревается за счет внешнего поджига топливного газа, подаваемого в элемент. При этом сначала вокруг элемента возникает зона пламенного горения, которое по мере нагрева катализатора самостоятельно переходит в режим каталитического горения.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Испытания проводились на изготовленном прототипе нагревательного элемента с использованием пропан-бутана в качестве газового топлива. Эффективность работы каталитического элемента оценивали по развиваемой удельной тепловой мощности (на единицу геометрической площади поверхности слоя катализатора) и составу отходящих газов.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 4. Нагретые отходящие газы поднимаются вверх по конусообразному дымоходу, который размещен над каталитическим нагревательным элементом. Отходящие газы разбавляются воздухом из окружающей среды. Газовая проба отбирается внутри дымохода на высоте около 400 мм над элементом. Содержание CO_2 , CO , несгоревших углеводородов, O_2 в разбавленных отходящих газах измеряли газоанализатором Testo 350. Чтобы учесть изменение степени разбавления во времени и от измерения к измерению, содержание несгоревших углеводородов и монооксида углерода пересчитывали к одной и той же (нулевой) степени разбавления.

Глубокое окисление пропан-бутановой газовой смеси представлялось по усредненной формуле



где $\text{C}_{3,5}\text{H}_9$ – усредненный состав пропан-бутановой газовой смеси. При расчете тепловой мощности элемента использовали величину теплоты сгорания пропан-бутановой смеси 110 мДж/м³.

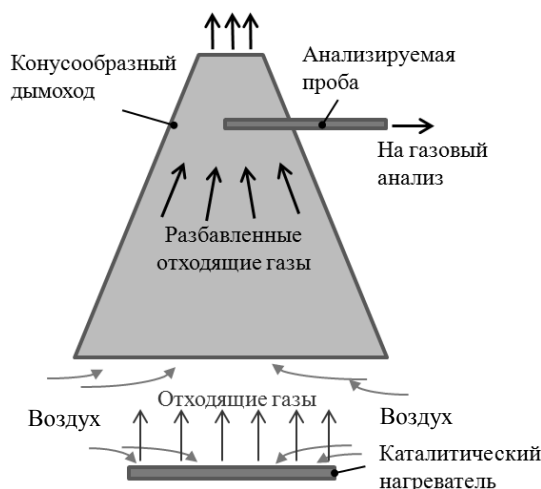


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для измерения состава отходящих газов

Полноту сгорания топлива α оценивали согласно формуле, полученной на основе материального баланса, при условии, что количество несгоревших углеводородов небольшое:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_{\text{CH}}}{C_{\text{CO}_2}} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}}} \right) 100 \% , \quad (2)$$

где C_{CH} , C_{CO_2} – содержание в анализируемой пробе несгоревших углеводородов и CO_2 соответственно (%); M_{CO_2} , M_{CH} – молярная масса CO_2 и углеводородов соответственно (г/моль).

Измерения температуры проводились с помощью термопары, расположенной на верхней внешней поверхности элемента.

Для сравнения были проведены аналогичные эксперименты по некаталитическому сжиганию газовых топлив. В этих экспериментах вместо каталитического элемента использовалась газовая горелка традиционной конструкции. В остальном методика испытаний была аналогично вышеописанной.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Зависимость температуры в зоне горения от удельной мощности КНЭ представлена на рис. 5.

Видно, что во всех зонах КНЭ температура растет с увеличением подачи топлива и соответствующим ростом удельной тепловой мощности. При мощности менее 7 кВт/м^2 температура падает ниже необходимой для поддержания горения, в результате процесс затухает. С ростом мощности возрастает температура и эффективность горения, однако при мощностях выше 15 кВт/м^2 скорость горения начинает лимитироваться скоростью поступления кислорода в зону горения. Это приводит к снижению полноты сгорания топлива.

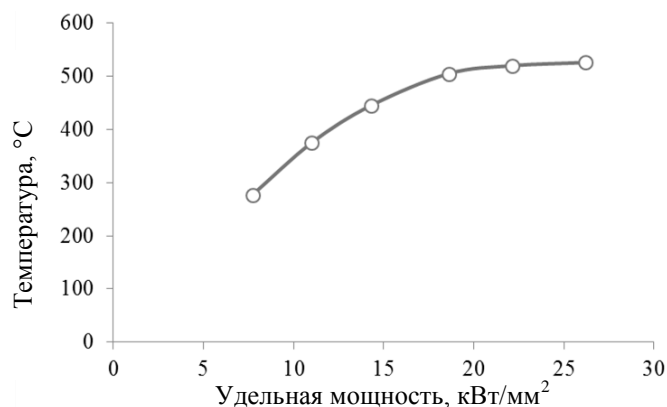


Рис. 5. Зависимость температуры на верхней поверхности КНЭ от удельной тепловой мощности

Зависимость полноты сгорания топлива от мощности КНЭ представлена на рис. 6. Для сравнения там же представлена аналогичная характеристика для обычной некаталитической горелки. Видно, что полнота сгорания топлива на КНЭ заметно выше, чем у некаталитической горелки, во всем диапазоне устойчивой работы КНЭ (от 270 до ~1000 Вт, что для КНЭ соответствует диапазону удельной мощности от 7.5 до 26 кВт/м²). В то же время к достоинствам некаталитической горелки можно отнести заметно более широкий диапазон мощностей, при которых реализуется устойчивое горение пропан-бутана.

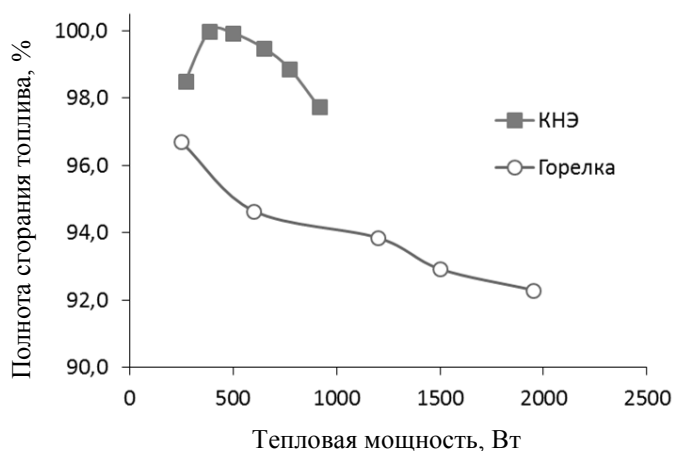


Рис. 6. Зависимость полноты сгорания пропан-бутана от тепловой мощности для каталитического нагревательного элемента и некаталитической горелки

Содержание токсичных примесей в отходящих дымовых газах для КНЭ и некаталитической горелки в зависимости от мощности приведено на рис. 7, а–в.

Поскольку температура горения в КНЭ существенно ниже, чем в некаталитической горелке, то в отходящих газах КНЭ во всем диапазоне его устойчивой работы практически не содержится оксидов азота (рис. 7, а), в то время как в дымовых газах горелки концентрация NO_x довольно заметна и растет с ростом мощности (что связано с ростом температуры сжигания топлива).

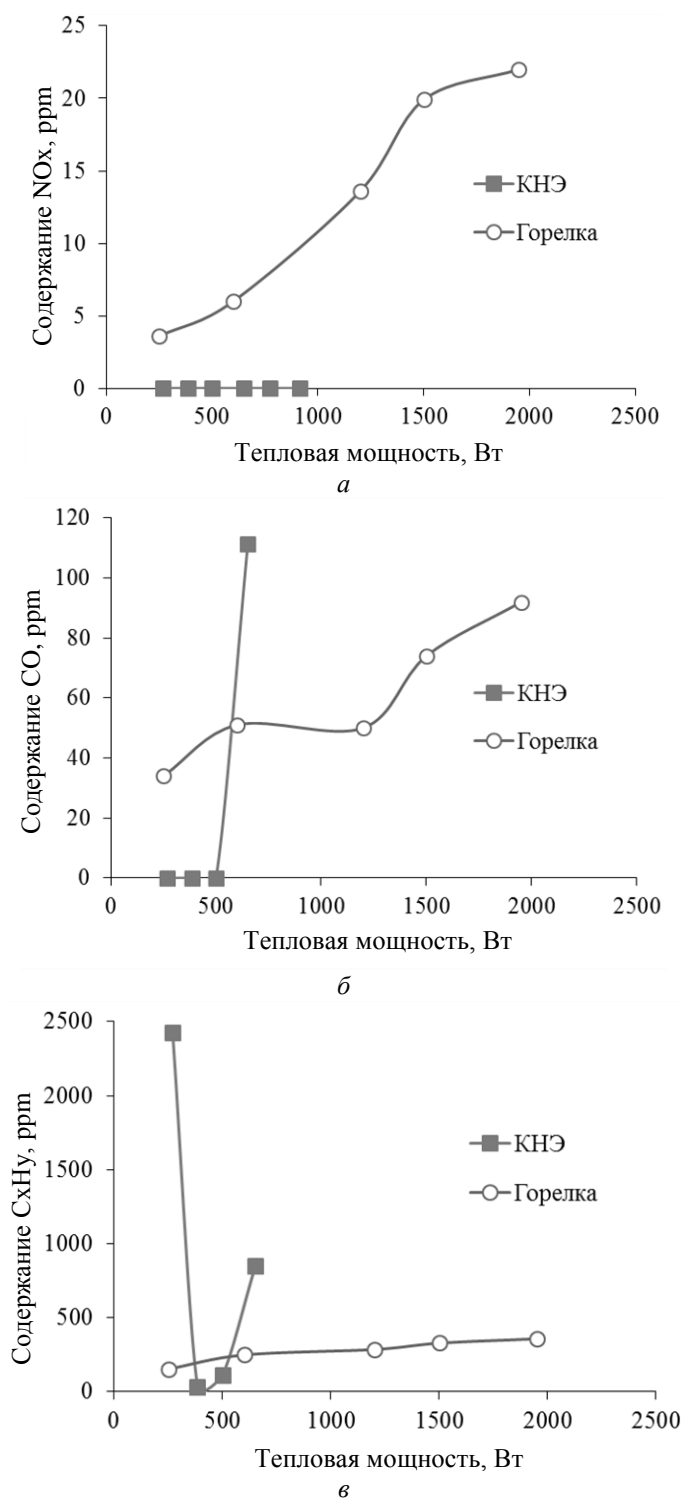


Рис. 7. Содержание примесей в продуктах сгорания пропан-бутана от тепловой мощности для каталитического нагревательного элемента и некаталитической горелки (в пересчете на нулевое разбавление)

Катализатор ИК-12-С111 эффективно окисляет СО даже при умеренных температурах так, что в диапазоне тепловой мощности КНЭ 270...500 Вт (что соответствует удельной мощности 7.5...15 кВт/м²) в отходящих газах окись углерода отсутствует (рис. 7, б). Однако, при тепловой нагрузке выше 500...600 Вт концентрация СО на выходе КНЭ резко возрастает и даже становится выше, чем концентрация СО в дымовых газах горелки. Это связано с тем, что процесс горения в КНЭ в этой области мощностей лимитируется скоростью поступления кислорода в слои катализатора, что приводит к повышенному образованию СО в результате парциального окисления пропана и бутана и одновременному снижению скорости его окисления в диоксид углерода.

Аналогичная картина наблюдается и для концентрации углеводородов (рис. 7, в). В области оптимальных тепловых нагрузок остаточное содержание C_xH_y в дымовых газах КНЭ близко к нулю и существенно ниже, чем в случае некаталитической горелки. Однако, при повышении тепловой мощности выше 500 Вт содержание углеводородов на выходе КНЭ резко возрастает и становится выше аналогичного показателя для горелки. В отличие от СО, для углеводородов также наблюдается их повышенная концентрация при работе КНЭ с нагрузками ниже оптимальных (диапазон ниже 350 Вт или ~10 кВт/м²). Это связано с тем, что в этом случае температура в слоях катализатора оказывается недостаточной для эффективного сжигания углеводородов, которые окисляются заметно медленнее, чем СО.

Следует отметить, что в ходе экспериментов не наблюдалось признаков дезактивации катализатора. Катализатор, извлеченный из КНЭ после испытаний, не утратил гибкости и механической прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты подтвердили высокую эффективность стекловолоконного платинового катализатора ИК-12-С111 в реакциях глубокого окисления газовых топлив (пропан-бутана). Испытания предложенного каталитического нагревательного элемента, выполненного на его основе, показали, что в области оптимальных значений удельной тепловой мощности 10...15 кВт/м² дымовые газы КНЭ практически не содержат вредных примесей, а полнота сгорания топлива находится на уровне 99.5...100 %. По этим показателям КНЭ превосходят традиционные некаталитические горелки, дымовые газы которых в аналогичных условиях содержат 5...25 ppm NO_x, до 100 ppm СО и до 200...300 ppm C_xH_y , а полнота сгорания топлива не превышает 93...96 %.

Наиболее актуальной задачей в области дальнейшей разработки новых конструкций КНЭ является расширение диапазона тепловых нагрузок, в котором реализуется его максимальная энергетическая и экологическая эффективность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A.* Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen oxides // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 1990. – Vol. 32, iss. 1–2. – P. 51–103. – doi: 10.1080/01614949009349940.
2. Catalytic heat generating element for autonomous domestic heating systems / B.N. Lukyanov, V.A. Kirillov, N.A. Kuzin, M.M. Danilova, A.V. Kulikov, A.B. Shigarov // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – Vol. 91, iss. 2–3. – P. 191–198. – doi: 10.1016/S1385-8947(02)00153-5.
3. Improvements in the manufacture of Acetic acid, IPC C07C51/235, C07C53/08: United Kingdom Patent 191117424-A / Inventor and Assignee G.W. Johnson, Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. – Application N GBD191117424; Application Date July 31, 1911; Publication Date July 4, 1912.
4. Improvements in and relating to catalyzing material: United Kingdom Patent 140011-A, IPC B01J 35/00, B01J 23/70, B01J 35/06, B01J 23/70 / Assignee Gen Electric. – Application N GB19190022076, 19190908; Application Date September 8, 1919; Publication Date March 18, 1920.
5. Open mesh glass fabric supported catalyst: USA patent N 3189563, IPC C04B 30/00 / A.P. Haul; Inventor and Assignee Engelhard Industries. – Application N 72842; Application Date 01.12.1960; Publication Date 15.06.1965.
6. Катализатор для химических процессов, например конверсии аммиака, окисления углеводородов, диоксида серы, очистки выхлопных газов: патент 2069584 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/38, В 01 J 23/70 / В.В. Барелко, П.И. Хальзов, В.Н. Звягин, В.Я. Онищенко. – № 94042084/04; заявл. 24.11.1994; опубл. 27.11.1996, Бюл. № 33.
7. Носитель и катализатор для гетерогенных реакций: патент 2143948 Российская Федерация, B01J21/08, B01J21/12, B01J23/38, B01J23/70, B01J32/00 / В.В. Барелко, Б.С. Бальжинимаев, С.П. Кильдяшев, М.Г. Макаренко, В.А. Чумаченко; патентообладатели Закрытое акционерное общество «Катализаторная компания», Закрытое акционерное общество «Химфист». – № 98119602/04; заявл. 02.11.1998; опубл. 10.01.2000.
8. Каталитические системы на основе стекловолоконистых аморфных матриц, легированных металлами и их оксидами, в восстановлении оксидов азота / В.В. Барелко, И.А. Юранов, А.Ф. Черашев, А.П. Хрущ, В.А. Матышак, Т.И. Хоменко, О.Н. Сильченкова, О.В. Крылов // Доклады Академии наук. – 1998. – Т. 361, № 4–6. – С. 485–488.
9. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases / L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, B. Siebenhaar, A. Renken // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 54, iss. 1. – P. 39–46. – doi: 10.1016/S0920-5861(99)00165-0.
10. *Matatov-Meytal Y., Sheintuch M.* Catalytic fibers and cloths // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 231, iss. 1–2. – P. 1–16. – doi:10.1016/S0926-860X(01)00963-2.
11. Glass fiber materials as a new generation of structured catalysts / B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, O.B. Lapina, A.P. Suknev, P.E. Mikenin, A.N. Zagoriuko // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. – Vol. 175. – P. 43–50. – doi: 10.1016/S0167-2991(10)75006-0.
12. Glass-fiber catalysts: novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection / B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoriuko // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 151, iss. 1–2. – P. 195–199. – doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.011.
13. Каталитический процесс дожигания отходящих газов с использованием платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С102 / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, Б.С. Бальжинимаев, Н.Р. Гильмутдинов, Г.Г. Сибатуллин, В.П. Погребцов, И.Ф. Назмиева // Катализ в промышленности. – 2010. – № 2. – С. 28–32.
14. *Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С.* Каталитические процессы на основе стекловолоконистых катализаторов // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 2. – С. 5–11.
15. *Lopatin S.A., Zagoriuko A.N.* Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 238. – P. 31–36. – doi: 10.1016/j.cej.2013.04.087.
16. Fiber based structured materials for catalytic applications / E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 476. – P. 78–90. – doi: 10.1016/j.apcata.2014.02.021.
17. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst [Electronic Resource] / S. Lopatin, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, S. Zazhigalov, A. Zagoriuko //

Chemical Engineering Journal. – Available online: 14.02.2015. – doi: 10.1016/j.cej.2015.02.026. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715002247> (accessed: 12.03.2015).

18. Устройство для каталитического сжигания природных и сжиженных газов: патент 2315908 Российская Федерация, МПК F23D14/18 / А.В. Куликов, В.А. Кириллов; патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2006120921/06; заявл. 13.06.2006; опубл. 27.01.2008, Бюл. № 3. – 6 с.

19. Влияние топливной добавки на характеристики полученных методом ИПТ серебряных катализаторов на стеклотканых носителях / В.Б. Гончаров, Ю.С. Котолевич, Е.А. Супрун, М.Р. Шарафутдинов, П.Г. Цырульников, А.Н. Саланов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12/2. – С. 48–53.

20. Способ приготовления нанесенных катализаторов методом импульсного поверхностного термосинтеза: патент по заявке № 2014108752 Российская Федерация / Ю.С. Котолевич, С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, 2014.

21. Ванадийоксидные катализаторы на основе структурированных микроволокнистых носителей для селективного окисления сероводорода / П.Е. Микенин, П.Г. Цырульников, Ю.С. Котолевич, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 65–70.

Куликов Александр Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН. Основное направление научных исследований – процессы тепло- и массообмена в химических реакторах. Имеет более 30 публикаций. E-mail: kulikov@catalysis.ru

Загоруйко Андрей Николаевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН, профессор кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета, профессор кафедры химии и химической технологии Томского политехнического университета, профессор Научно-образовательного центра «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета. Основное направление научных исследований – математическое моделирование и инжиниринг каталитических процессов, разработка катализаторов новых геометрических форм. Имеет более 200 публикаций. E-mail: zagor@catalysis.ru

Лопатин Сергей Алексеевич, ведущий инженер Института катализа СО РАН, научный сотрудник Научно-образовательного центра «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета. Основное направление научных исследований – инжиниринг каталитических процессов, разработка катализаторов новых геометрических форм. Имеет более 30 публикаций. E-mail: lsa@catalysis.ru

Порсин Андрей Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН. Основное направление научных исследований – разработка катализаторов и каталитических устройств для процессов сжигания топлива, очистки выхлопных газов. Имеет 10 публикаций. E-mail: avp@catalysis.ru

Catalytic heating element based on the platinum-containing glass-fiber catalyst IC-12-S111*

A.V. KULIKOV¹, A.N. ZAGORUIKO², S.A. LOPATIN³, A.V. PORSIN⁴

¹ Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Eng.). E-mail: kulikov@catalysis.ru

² Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt Novosibirsk, 630090, Russian Federation; Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation; Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Square, Tomsk, 634050, Russian Federation; Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis, Novosibirsk State University, 2 Pirogov Street, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; D.Sc. (Eng.), leading researcher, professor. E-mail: zagor@catalysis.ru

* Received 12 January 2015.

³ Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis, Novosibirsk State University, 2 Pirogov Street, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; leading engineer, scientific researcher. E-mail: isa@catalysis.ru

⁴ Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Eng.), scientific researcher. E-mail: avp@catalysis.ru

The work is dedicated to the development of a catalytic heating element using a gaseous fuel (propane-butane). The proposed element design includes a radial bed of the platinum-containing glass-fiber catalyst IC-12-S111 synthesized by means of impulse surface thermosynthesis. This catalyst has high activity in reactions of deep oxidation of hydrocarbons at moderate (0.05-0.08% mass) platinum content as well as by high thermal and operation stability. This catalyst may be produced by means of a simple and waste-free technology allowing the use of inexpensive and available domestic glass fabrics as supports.

The fuel gas is supplied into the element and its mixing with oxygen of air occurs due to diffusion and natural convection directly in the layers of the catalytic fabric. This design does not contain any moving parts and any flow stimulators both for the fuel gas and air, thus providing simplicity and high reliability of the device. The produced prototype provides stable performance in the range of unit heat production capacities from 7 to 26 kW/m². Within the capacity range from 10 to 15 kW/m² the combustion efficiency level exceeds 99%, the combustion products do not contain any CO and nitrogen oxides, while the content of unburned hydrocarbons does not exceed 20 ppm. No signs of catalyst deactivation were observed during experiments and the catalyst did not lose its flexibility and mechanical strength after the experiments. The proposed catalytic heat element may be used in the systems of municipal and industrial heat supply.

Keywords: heating element, propane-butane, catalyst, glass-fiber support, platinum, impulse surface thermosynthesis, carbon monoxide, nitrogen oxides

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-1-257-270

REFERENCES

1. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen oxides. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1990, vol. 32, iss. 1–2, pp. 51–103. doi: 10.1080/01614949009349940
2. Lukyanov B.N., Kirillov V.A., Kuzin N.A., Danilova M.M., Kulikov A.V., Shigarov A.B. Catalytic heat generating element for autonomous domestic heating systems. *Chemical Engineering Journal*, 2003, vol. 91, iss. 2–3, pp. 191–198. doi:10.1016/S1385-8947(02)00153-5
3. Johnson G.W., inventor and assignee. *Improvements in the manufacture of Acetic acid*, IPC C07C51/235, C07C53/08: United Kingdom Patent 191117424-A. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Application Number GBD191117424; Application Date July 31, 1911; Publication Date July 4, 1912.
4. *Improvements in and relating to catalyzing material*: United Kingdom Patent 140011-A, IPC B01J 35/00, B01J 23/70, B01J 35/06, B01J 23/70. Assignee Gen Electric. – Application no. GB19190022076, 19190908; Application Date September 8, 1919; Publication Date March 18, 1920.
5. Haul A.P. *Open mesh glass fabric supported catalyst*: USA patent N 3189563, IPC C04B 30/00. Inventor and Assignee Engelhard Industries. Application no. 72842; Application Date 01.12.1960; Publication Date 15.06.1965.
6. Barelko V.V., Khal'zov P.I., Zvyagin V.N., Onishchenko V.Ya. *Katalizator dlya khimicheskikh protsessov, na primer konversii ammiaka, okisleniya uglevodorodov, dioksida sery, ochistki vykhlopnykh gazov* [The catalyst for chemical processes, for example the conversion of ammonia, oxidation of hydrocarbons, sulfur dioxide, purification of exhaust gases]. Patent RF no. 2069584, 1994.
7. Barelko V.V., Bal'zhinimaev B.S., Kil'dyashev S.P., Makarenko M.G., Chumachenko V.A. *Nositel' i katalizator dlya geterogennykh reaktsii* [The carrier and the catalyst for heterogeneous reactions]. Patent RF no. 2143948, 1998.
8. Barelko V.V., Yuranov I.A., Cherashev A.F., Khrushch A.P., Matyshak V.A., Khomenko T.I., Sil'chenkova O.N., Krylov O.V. Catalytic systems based of glass fiber amorphous matrices

doped with metals and their oxides in reduction of nitrogen oxides. *Doklady Physical Chemistry*, 1998, vol. 361, no. 4–6, pp. 233–236. Translated from *Doklady Akademii nauk*, 1998, vol. 361, no. 4–6, pp. 485–488.

9. Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Siebenhaar B., Renken A. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases. *Catalysis Today*, 1999, vol. 54, iss. 1, pp. 39–46. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00165-0

10. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths. *Applied Catalysis A: General*, 2002, vol. 231, iss. 1–2, pp. 1–16. doi:10.1016/S0926-860X(01)00963-2

11. Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Lapina O.B., Suknev A.P., Mikenin P.E., Zagoriuko A.N. Glass fiber materials as a new generation of structured catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, vol. 175, pp. 43–50. doi: 10.1016/S0167-2991(10)75006-0

12. Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoriuko A.N. Glass-fiber catalysts: novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection. *Catalysis Today*, 2010, vol. 151, iss. 1–2, pp. 195–199. doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.011

13. Zagoriuko A.N., Lopatin S.A., Balzhinimaev B.S., Gil'mutdinov N.R., Sibagatullin G.G., Pogrebtsov V.P., Nazmieva I.F. The process for catalytic incineration of waste gas on IC-12-S102 platinum glass fiber catalyst. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, iss. 2, pp. 113–117. doi: 10.1134/S2070050410020042. Translated from *Kataliz v promyshlennosti*, 2010, no. 2, pp. 28–32.

14. Zagoriuko A.N., Balzhinimaev B.S. Kataliticheskie protsessy na osnove steklovoloknistykh katalizatorov [Katalitichesky processes on the basis of glass-fiber catalysts]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya – Chemical Industry Today*, 2011, no. 2, pp. 5–11. (In Russian)

15. Lopatin S.A., Zagoriuko A.N. Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 238, pp. 31–36. doi: 10.1016/j.cej.2013.04.087

16. Reichelt E., Heddrich M.P., Jahn M., Michaelis A. Fiber based structured materials for catalytic applications *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 476, pp. 78–90. doi: 10.1016/j.apcata.2014.02.021

17. Lopatin S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zazhigalov S., Zagoriuko A. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst. *Chemical Engineering Journal*. Available online: 14.02.2015. doi: 10.1016/j.cej.2015.02.026. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715002247> (accessed 12.03.2015)

18. Kulikov A.V., Kirillov V.A. *Ustroistvo dlya kataliticheskogo szhiganiya prirodnkh i szhizhennykh gazov* [Arrangement for catalytic incineration of natural and liquefied gases]. Patent RF no. 2315908, 2006.

19. Goncharov V.B., Kotolevich Yu.S., Suprun E.A., Sharafutdinov M.R., Tsyurul'nikov P.G., Salanov A.N. Vliyanie toplivnoi dobavki na kharakteristiki poluchennykh metodom IPT serebryanykh katalizatorov na steklotkannykh nositelyakh [Influence of the fuel additive on the characteristics of silver catalysts produced by IST method at the glass-fiber supports]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika – Russian Physics Journal*, 2011, vol. 12/2, pp. 48–53. (In Russian)

20. Kotolevich Yu.S., Sigaeva S.S., Tsyurul'nikov P.G., Zagoriuko A.N., Lopatin S.A. Sposob prigotovleniya nanesennykh katalizatorov metodom impul'snogo poverkhnostnogo termosinteza [Method of manufacturing of supported catalysts by the impulse surface thermal synthesis]. Patent RF, Application no. 2014108752, 2014.

21. Mikenin P.E., Tsyurul'nikov P.G., Kotolevich Yu.S., Zagoriuko A.N. Vanadiioksidnye katalizatory na osnove strukturirovannykh mikrovoloknistykh nositelei dlya selektivnogo okisleniya serovodoroda [The vanadium oxide catalysts on the base of the structured micro-fibrous support for selective oxidation of H₂S]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2015, no. 1, pp. 65–70. (In Russian)