

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041695**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.23

(21) Номер заявки
202090423

(22) Дата подачи заявки
2018.08.22

(51) Int. Cl. **B01J 23/89** (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **62/549,816**(32) **2017.08.24**(33) **US**(43) **2020.06.04**(86) **PCT/AU2018/050895**(87) **WO 2019/036762 2019.02.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СТАР САЙЕНТИФИК ЛИМИТЕД
(AU)

(72) Изобретатель:
Хитон Стивен Джеймс, Кирк Сэмюэль
Джеймс (AU)

(74) Представитель:
Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.
(RU)

(56) US-B1-6284210
US-A-4302360
CN-A-104475088
EP-A2-0087808
WO-A1-2014074457

(57) В изобретении предложена каталитическая композиция, содержащая непрерывную фазу, содержащую катализатор окисления водорода (КОВ), и дискретную фазу, содержащую катализатор восстановления кислорода (КВК), нанесенные на субстрат так, что образуется каталитическая поверхность, в которой отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет от 9:1 до 4:1; причем каталитическая композиция выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода. Также предложен способ получения каталитической композиции и каталитический реактор, содержащий каталитическую поверхность, содержащую указанную каталитическую композицию.

B1**041695****041695****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к каталитическому сжиганию топливных смесей. В частности, настоящее изобретение относится к каталитическому сжиганию чистых топливных смесей.

Уровень техники

Для использования энергии применяют различные виды топлива. Традиционно, большую часть топлива получают из ископаемого топлива. Однако использование ископаемого топлива может приводить к образованию выбросов диоксида углерода и других парниковых газов. Все более очевидно, что эти выбросы могут вносить вклад в антропогенное изменение климата и в снижение общего качества воздуха.

В ответ на эти открытия были сделаны попытки изменить источники энергии с ископаемого топлива на топливо, получаемое из более чистых источников. Например, во многих странах работающее на угле оборудование было остановлено с целью снижения выбросов для улучшения качества воздуха. Такое оборудование можно встретить, например, на электростанциях или районных отопительных станциях. Указанные станции могут включать другое оборудование, такое как паровое оборудование и/или турбины, которое может быть переделано для применения других видов топлива для выработки электроэнергии или тепла.

Одним из возможных источников чистой энергии является водород. Водород может быть получен при помощи ряда способов, включая паровую конверсию или электролиз. Если электричество для электролиза получено из чистых источников, таких как ядерная, ветряная, приливная или солнечная энергия, полученный водород не приводит к образованию выбросов углерода. Водород взаимодействует с кислородом с образованием воды и выделением энергии.

Указанную реакцию использовали в топливных элементах для прямого получения электричества. Однако такие факторы, как разрушение мембран и сложные способы изготовления топливных элементов, препятствуют внедрению водорода в качестве топлива. Также водород применяли в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Однако такие системы могут быть сложными и имеют недостатки, связанные с безопасностью обращения с указанными системами.

Системы каталитического сжигания применяли, но такие системы часто требуют сложных или дорогостоящих систем инициирования самоподдерживающейся реакции, таких как системы предварительного нагревания. Даже после запуска самоподдерживающихся реакций такие системы часто требуют ограничения температур, которые можно использовать, по причине абляции каталитического материала и проблем, связанных с воспламенением топлива в объеме.

Существует необходимость в усовершенствованных системах и способах для использования чистых источников энергии.

Краткое описание изобретения

В одном из аспектов предложена каталитическая композиция, содержащая непрерывную фазу, содержащую катализатор окисления водорода (КОВ); и дискретную фазу, содержащую катализатор восстановления кислорода (КВК), нанесенные на субстрат так, что образуется каталитическая поверхность, в которой отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет от 9:1 до 4:1, причем каталитическая композиция выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет примерно 20:3. В некоторых вариантах реализации КОВ и КВК получены путем электроосаждения. В некоторых вариантах реализации катализатор выполнен с возможностью активировать сжигание водорода при температуре ниже примерно 140°C. В некоторых вариантах реализации катализатор выполнен с возможностью активировать сжигание водорода при температуре ниже 20°C. В некоторых вариантах реализации КОВ представляет собой благородный металл. В некоторых вариантах реализации КОВ представляет собой платину или палладий. В некоторых вариантах реализации КОВ представляет собой палладий. В некоторых вариантах реализации КВК представляет собой оксид двухвалентного олова.

В одном из аспектов предложен способ получения каталитической композиции, включающий нанесение каталитической композиции на субстрат с образованием каталитической поверхности так, что нанесенная на субстрат непрерывная фаза содержит катализатор окисления водорода (КОВ), а нанесенная на субстрат дискретная фаза содержит катализатор восстановления кислорода (КВК), причем полученная каталитическая поверхность содержит участок КОВ и участок КВК, отношение площадей которых составляет от 9:1 до 4:1, и причем каталитическая поверхность выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода.

В некоторых вариантах реализации отношение площади участка КОВ к площади участка КВК составляет примерно 20:3. В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает нанесение КОВ и нанесение КВК. В некоторых вариантах реализации КВК наносят после нанесения КОВ. В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КОВ, КВК или обоих указанных катализаторов на субстрат. В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КОВ на субстрат. В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КВК на субстрат с нанесенным КОВ. В некоторых вариантах реализации перед нанесением каталитической компо-

зиции на субстрат наносят предшественник, причем указанный предшественник усиливает адгезию каталитической композиции к субстрату. В некоторых вариантах реализации предшественник представляет собой никель или медь. В некоторых вариантах реализации нанесение предшественника включает электроосаждение предшественника на субстрат. В некоторых вариантах реализации предложен способ термической обработки субстрата с нанесенным катализатором.

В одном из аспектов предложен каталитический реактор, содержащий каталитическую поверхность, содержащую указанную каталитическую композицию.

Краткое описание чертежей

Ниже настоящее изобретение будет описано со ссылками на прилагаемые чертежи.

Фиг. 1А представляет собой схематическую диаграмму, иллюстрирующую каталитическую поверхность, где показана непрерывная фаза, содержащая катализатор окисления водорода, и дискретная фаза, содержащая катализатор восстановления кислорода.

Фиг. 1В представляет собой схематическую диаграмму, иллюстрирующую каталитическую поверхность, где показана непрерывная фаза, содержащая катализатор окисления водорода, и дискретная фаза, содержащая катализатор восстановления кислорода, причем общая площадь дискретной фазы такая же, как показано на фиг. 1А, но при большем периметре соприкосновения фаз.

Фиг. 2 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую способ нанесения каталитической композиции согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет собой вид в перспективе поперечного сечения теплообменника согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 4 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую способ нагревания теплообменной среды согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 5А представляет собой схематическую диаграмму, иллюстрирующую частицы катализатора, напыленные на субстрат.

Фиг. 5В представляет собой схематическую диаграмму, иллюстрирующую катализатор, нанесенный на субстрат с помощью электроосаждения согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 6А представляет собой изображение СЭМ, показывающее присутствие палладия и олова на субстрате с покрытием согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 6В представляет собой изображение СЭМ, показывающее присутствие палладия на субстрате с покрытием согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 6С представляет собой изображение СЭМ, показывающее присутствие палладия и олова на субстрате с покрытием согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 7 представляет собой график, показывающий температуру системы, функционирование которой осуществляется согласно способу согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

Фиг. 8 представляет собой вид в перспективе поперечного сечения теплообменника согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения. Показана одна пара входных отверстий для топлива и окислителя.

Фиг. 9 представляет собой поперечное сечение нагревательного элемента согласно варианту реализации теплообменника, показанному на фиг. 8.

Подробное описание изобретения

В следующем описании конкретные подробности приведены с целью обеспечения более полного понимания для специалистов в данной области техники. Однако хорошо известные элементы могут быть не показаны или не описаны подробно, чтобы избежать ненужной затрудненности в понимании настоящего описания. Следовательно, описание и чертежи следует рассматривать как иллюстративные, а не как ограничивающие.

Каталитическая композиция.

В одном из аспектов предложена каталитическая композиция, содержащая катализатор окисления водорода (КОВ) и катализатор восстановления кислорода (КВК). Каталитическая композиция выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода.

В некоторых вариантах реализации КОВ представляет собой материал, на поверхности которого молекулярный водород диссоциирует на радикалы водорода. В некоторых вариантах реализации КОВ представляет собой благородный металл. В некоторых вариантах реализации благородный металл представляет собой палладий или платину. В некоторых вариантах реализации благородный металл представляет собой палладий.

В некоторых вариантах реализации КВК представляет собой материал, на поверхности которого молекулярный кислород диссоциирует на радикалы кислорода. В некоторых вариантах реализации КВК представляет собой железо, цинк, серебро, медь, олово, оксиды указанных металлов или любую комбинацию указанных материалов. В некоторых вариантах реализации КВК представляет собой SnO_2 .

В некоторых вариантах реализации после введения молекулярного водорода и молекулярного кислорода в каталитическую композицию КОВ вызывает диссоциацию молекулярного водорода на радика-

лы водорода, и КВК вызывает диссоциацию молекулярного кислорода на радикалы кислорода. Перенос двух радикалов водорода к одному из радикалов кислорода на поверхности катализатора приводит к образованию воды. В целом реакция является экзотермической и может рассматриваться как каталитическое сжигание водорода. Энергия, выделяющаяся при каталитическом сжигании водорода, может использоваться для других целей. В некоторых вариантах реализации энергия, выделяющаяся в реакции, используется для нагревания теплообменной среды. В других вариантах реализации энергия, выделяющаяся в реакции, превращается в работу.

В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция понижает энергию активации реакции сжигания водорода, в результате чего реакция протекает при низких температурах. Например, энергия активации реакции может быть снижена настолько, что реакция протекает при температуре ниже 140, 100, 50, 30, 20, 15°C или даже ниже 10°C. В некоторых вариантах реализации реакция сжигания водорода, протекающая на поверхности катализатора, не воспламеняет молекулярный водород в объеме. В таких вариантах реализации каталитическое сжигание представляет собой беспламенное каталитическое сжигание.

В некоторых вариантах реализации КОВ и КВК расположены так, чтобы обладать высоким периметром соприкосновения фаз. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет от 9:1 до 4:1. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет примерно 20:3. В некоторых вариантах реализации указанные отношения площадей поверхностей КОВ и КВК обеспечивают достаточный периметр соприкосновения фаз и количества каталитических материалов для снижения энергии активации реакции настолько, чтобы реакция сжигания водорода могла протекать при меньших температурах.

В некоторых вариантах реализации, как показано на фиг. 1А и 1В, на поверхности катализатора 100 КОВ образует непрерывную площадь поверхности 110, и КВК образует дискретные площади поверхностей 120. В некоторых вариантах реализации КОВ и КВК расположены так, чтобы увеличить общий периметр соприкосновения фаз между площадью непрерывной поверхности и площадями дискретных поверхностей. Например, уменьшение размера каждой из площадей дискретных поверхностей 120' с одновременным увеличением числа площадей дискретных поверхностей приводит к увеличению общего периметра соприкосновения фаз при той же общей площади дискретных поверхностей.

Когда энергия активации реакции каталитического сжигания водорода снижена настолько, что реакция может протекать при низких температурах, например при комнатной температуре, реакция может инициироваться просто введением водорода и кислорода в каталитическую композицию без необходимости предварительного нагревания или иной стадии инициирования. Благодаря устранению предварительного нагревания может быть снижена сложность и стоимость системы каталитического сжигания водорода. Кроме того, предварительное нагревание приводит к потенциальному риску нежелательного преждевременного горения водорода, что может привести к снижению эффективности или к проблемам с безопасностью.

Получение катализатора.

В некоторых вариантах реализации каталитическую композицию получают согласно способу, описанному ниже. В некоторых вариантах реализации каталитическую композицию получают при помощи электроосаждения.

В одном из аспектов предложен способ 200 для получения каталитической композиции. Как показано на фиг. 2, способ включает обеспечение субстрата на стадии 202. На стадии 208 каталитическую композицию наносят на субстрат, получая каталитическую поверхность. Каталитическая композиция включает катализатор окисления водорода (КОВ) и катализатор восстановления кислорода (КВК). Каталитическая поверхность выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода.

В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция содержит участок КОВ и участок КВК. В некоторых вариантах реализации каталитическая поверхность содержит участок КОВ и участок КВК, причем соотношение их площадей составляет от примерно 9:1 до примерно 4:1. В некоторых вариантах реализации отношение площади КОВ к площади КВК составляет примерно 20:3.

В некоторых вариантах реализации субстрат является стойким к водородному охрупчиванию. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой графит, керамический материал, аустенитную нержавеющую сталь, алюминий, сплав алюминия или сплав меди. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой графит, керамический материал, аустенитную нержавеющую сталь или сплав меди. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой графит или аустенитную нержавеющую сталь. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой графит. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой нержавеющую сталь 316. В некоторых вариантах реализации субстрат представляет собой проводник тепла. Теплопроводность субстрата может снижать накопление тепла в области реакции, что в свою очередь уменьшает образование участков перегрева.

В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает нанесение КОВ на стадии 208А и нанесение КВК на стадии 208В. В некоторых вариантах реализации КОВ наносят перед нанесением КВК. В некоторых вариантах реализации КВК наносят перед нанесением КОВ. В не-

которых вариантах реализации КОВ и КВК наносят на одной стадии. В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает нанесение на субстрат покрытия из КОВ, КВК или обоих указанных материалов. В некоторых вариантах реализации нанесение покрытия включает электроосаждение или нанесение расплавленного каталитического материала на субстрат. В некоторых вариантах реализации нанесение покрытия включает электроосаждение.

В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции приводит к образованию защитной поверхности. Например, в некоторых вариантах реализации каталитическая композиция ингибирует окисление субстрата. Поэтому в некоторых случаях применение катализатора может обеспечить возможность применения более широкого ряда материалов субстрата.

В некоторых вариантах реализации нанесение каталитической композиции включает нанесение предшественников или подслоя. В одном из вариантов реализации нанесение предшественника включает нанесение базового слоя перед нанесением каталитической композиции. В некоторых вариантах реализации базовый слой представляет собой подслоя. В настоящем описании "подслоя" относится к слою, наносимому между субстратом и катализатором для содействия связыванию или адгезии между катализатором и субстратом. В одном из вариантов реализации подслоя представляет собой никель. В других вариантах реализации подслоя представляет собой медь, цинк или медь. В вариантах реализации, включающих нанесение подслоя, способ включает одну или более завершающих стадий, включая термическую обработку.

В некоторых вариантах реализации субстрат имеет текстурированную поверхность. Текстурированная поверхность может обеспечить улучшение адгезии каталитического материала к субстрату. Текстура поверхности позволяет найти равновесие между адгезией каталитического материала к субстрату и теплопроводностью и конструктивными требованиями. В некоторых вариантах реализации поверхность субстрата имеет величину шероховатости R_a приблизительно 12,5 мкм или градус шероховатости по ISO, равный N10.

В некоторых вариантах реализации субстрат делают шероховатым на стадии 204 до нанесения какого-либо каталитического материала для обеспечения желаемой текстуры. В некоторых вариантах реализации субстрат делают шероховатым при помощи механической обработки, такой как шлифовка, пескоструйная обработка, обработка напильником, нанесение насечек и накатывание.

В некоторых вариантах реализации субстрат очищают на стадии 206 до или во время нанесения какого-либо каталитического материала. При очистке удаляют загрязнения с поверхности субстрата для улучшения адгезии каталитического материала. В некоторых вариантах реализации загрязнения на поверхности включают жир, остатки после механической обработки для придания шероховатости, или оба указанных варианта. В некоторых вариантах реализации очистка включает электролитическую очистку, промывку растворителем или оба указанных варианта. В некоторых вариантах реализации очистка включает химическую очистку, ультразвуковую очистку или оба указанных варианта.

В одном предпочтительном варианте реализации базовый слой наносят на стадии 207 на субстрат перед нанесением каталитической композиции на стадии 208. В некоторых вариантах реализации базовый слой представляет собой никелевое базовое покрытие. В одном из вариантов реализации никелевое базовое покрытие наносят электролитически с использованием соли $NiCl$ в растворителе борной кислоте на глубину от 100 до 500 мкм, при напряжении 3-10 В и токе 2-5 А. Покрытие субстрата проверяют при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)/ рентгеновского дисперсионного анализа (РДА). Предпочтительно гладкое, непрерывное покрытие базового слоя наносят на субстрат с покрытием более 80, более 90, более 95, более 99 или 100% субстрата. Никелевый базовый слой способствует связыванию катализатора с субстратом. В одном из вариантов реализации никелевый базовый слой улучшает адгезию КОВ к субстрату из нержавеющей стали, поскольку никелевый базовый слой обладает сильным сродством или связывающей способностью одновременно по отношению к субстрату из нержавеющей стали и к КОВ. В некоторых вариантах реализации никелевый базовый слой значительно улучшает адгезию катализатора к пластинам нагревательного элемента в реакторе и увеличивает долговечность материала.

В других вариантах реализации нанесение КОВ на стадии 208А включает непосредственное нанесение покрытия катализатора на субстрат. В некоторых вариантах реализации нанесение покрытия включает электроосаждение КОВ на субстрат. В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение тока к субстрату, погруженному в раствор для электроосаждения КОВ, содержащий соль КОВ и растворитель.

В некоторых вариантах реализации нанесение КОВ включает нанесение покрытия на субстрат, имеющий покрытие базового слоя. В одном из вариантов реализации базовый слой представляет собой никель. В некоторых вариантах реализации нанесение покрытия включает электроосаждение КОВ на субстрат, имеющий покрытие базового слоя. В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение тока к имеющему покрытие базового слоя субстрату, погруженный в раствор для электроосаждения КОВ, содержащий соль КОВ и растворитель.

В некоторых вариантах реализации соль КОВ представляет собой соль аммония или хлорид. В некоторых вариантах реализации соль КОВ представляет собой хлорид палладия-аммония или хлорид пал-

ладия. В некоторых вариантах реализации соль представляет собой хлорид палладия. В некоторых вариантах реализации соль КОВ содержится в концентрации от примерно 5 до примерно 15 мМ. В некоторых вариантах реализации соль КОВ содержится в концентрации от примерно 7 до примерно 10 мМ. В некоторых вариантах реализации соль КОВ содержится в концентрации примерно 8,8 мМ.

В некоторых вариантах реализации растворитель включает водный раствор аммиака.

В некоторых вариантах реализации раствор для электроосаждения КОВ содержит агент для улучшения электропроводности. В некоторых вариантах реализации агент для улучшения электропроводности содержит NaCl.

В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение напряжения от примерно 5 до примерно 32 В. В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение тока от примерно 0,3 до примерно 3 А. В некоторых вариантах реализации электроосаждение выполняют в течение примерно 15 мин.

В некоторых вариантах реализации толщина слоя КОВ, нанесенного на субстрат, составляет от примерно 100 до примерно 1000 мкм. В некоторых вариантах реализации толщина слоя КОВ, нанесенного на субстрат, составляет примерно 250 мкм.

В некоторых вариантах реализации после электроосаждения КОВ субстрат подвергают обработке для стабилизации КОВ. В некоторых вариантах реализации стабилизирующая обработка включает нагревание субстрата, на который с помощью электроосаждения нанесен КОВ. В некоторых вариантах реализации нагревание осуществляют при температуре примерно 100°C.

В некоторых вариантах реализации нанесение КВК на стадии 208В включает нанесение покрытия на субстрат. В некоторых вариантах реализации нанесение КВК включает непосредственное нанесение КВК на субстрат. В других вариантах реализации нанесение КВК включает нанесение КВК на субстрат, покрытый КОВ. В некоторых вариантах реализации нанесение покрытия включает электроосаждение КВК на субстрат. В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение тока к субстрату, погруженному в раствор для электроосаждения КВК, содержащий соль КВК и растворитель.

В некоторых вариантах реализации соль КВК представляет собой хлоридную соль. В некоторых вариантах реализации соль КВК представляет собой хлорид двухвалентного олова. В некоторых вариантах реализации соль КВК содержится в концентрации от примерно 5 до примерно 10 мМ. В некоторых вариантах реализации соль КВК содержится в концентрации примерно 6,6 мМ.

В некоторых вариантах реализации соль получают путем растворения предшественника соли КВК в растворителе. В некоторых вариантах реализации предшественник соли КВК представляет собой оксид. В некоторых вариантах реализации оксид представляет собой SnO₂.

В некоторых вариантах реализации растворитель содержит соляную кислоту. В некоторых вариантах реализации раствор для электроосаждения КВК получают путем растворения SnO₂ в HCl. В некоторых вариантах реализации раствор для электроосаждения КВК получают путем растворения 1 г SnO₂ в 800 мл 32% HCl.

В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение напряжения от примерно 5 до примерно 32 В. В некоторых вариантах реализации электроосаждение включает приложение тока от примерно 0,3 до примерно 3 А. В некоторых вариантах реализации электроосаждение выполняют в течение примерно 7 мин.

В некоторых вариантах реализации толщина слоя КВК, нанесенного на субстрат, составляет от примерно 100 до примерно 1000 мкм. В некоторых вариантах реализации толщина слоя КВК, нанесенного на субстрат, составляет примерно 250 мкм.

В некоторых вариантах реализации субстрат проверяют после нанесения КОВ или КВК для подтверждения области покрытия КОВ или КВК. В некоторых вариантах реализации субстрат проверяют при помощи СЭМ/РДА. В некоторых вариантах реализации, если получена недостаточная область покрытия, осуществляют повторное нанесение КОВ или КВК. В некоторых вариантах реализации термическая обработка (описанная ниже) приводит к уменьшению КВК по отношению к КОВ. Например, в то время как до 40% поверхности субстрата может быть покрыто КВК после его нанесения (т.е. в отношении 6:4 поверхности КОВ к поверхности КВК), только 30% поверхности может быть покрыто КВК после термической обработки. Проверка перед термической обработкой может применяться для определения, является ли область покрытия КВК перед термической обработкой достаточной для получения желаемой области покрытия КВК после термической обработки. Поэтому в некоторых вариантах реализации целевое отношение между КВК и КОВ после нанесения каталитического материала выше, чем после термической обработки.

Поверхность с покрытием КОВ, КВК или их комбинацией или с нанесенными электроосаждением КОВ, КВК или их комбинацией, может демонстрировать меньшее образование участков перегрева во время каталитического сжигания, по сравнению с поверхностью, на которую нанесены гранулы или частицы катализатора. Не ограничиваясь никакой теорией, и со ссылками на фиг. 5А и 5В, полагают, что нанесение катализатора 510 в виде гранул или частиц приводит к получению относительно малых областей контакта с нижележащим субстратом 520. Напротив, электроосаждение материала катализатора приводит к образованию тонкого слоя 530 КОВ и КВК 540, нанесенного на слой КОВ, благодаря чему тепло

легко передается субстрату. Когда топливную смесь, содержащую топливо и окислитель, подают на каталитическую поверхность, топливо подвергается процессу сжигания с выделением тепла. Если тепло не отводится от катализатора, могут образовываться локализованные "участки перегрева", что может приводить к абляции катализатора с поверхности или к воспламенению топливной смеси, что может вызвать горение или взрыв. Благодаря увеличению области контакта между катализатором и нижележащим субстратом тепло может эффективнее отводиться от катализатора, что уменьшает образование участков перегрева. Более равномерное распределение тепла может обеспечивать возможность применения более высоких рабочих температур.

В некоторых вариантах реализации субстрат, на который нанесен КОВ и КВК, подвергают одной или более завершающих стадий 210. В некоторых вариантах реализации одна или более завершающих стадий включают термическую обработку. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят в атмосфере воздуха или N₂. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят на воздухе. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят после нанесения КОВ на субстрат, после нанесения КВК на субстрат или после нанесения обоих катализаторов. В некоторых вариантах реализации термическая обработка включает термическую обработку КОВ и термическую обработку КВК.

В некоторых вариантах реализации термическую обработку КОВ проводят после стабилизирующей обработки. В некоторых вариантах реализации термическую обработку КОВ проводят при температуре от примерно 800 до примерно 1200°C. В некоторых вариантах реализации термическую обработку КОВ проводят при температуре примерно 900°C. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят в течение промежутка времени от примерно 30 мин до примерно 4 ч. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят в течение примерно 1 ч. В некоторых вариантах реализации термическая обработка вызывает отжиг КОВ, нанесенного на субстрат. В некоторых вариантах реализации термическая обработка вызывает отжиг КОВ, нанесенного на базовый слой.

В некоторых вариантах реализации термическую обработку КВК проводят после стабилизирующей обработки. В некоторых вариантах реализации термическую обработку КВК проводят при температуре от примерно 200 до примерно 600°C. В некоторых вариантах реализации термическую обработку КВК проводят при температуре примерно 400°C. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят в течение промежутка времени от примерно 30 мин до примерно 4 ч. В некоторых вариантах реализации термическую обработку проводят в течение примерно 1 ч.

В некоторых вариантах реализации термическая обработка активирует или увеличивает каталитическую активность КОВ, КВК или обоих катализаторов. В некоторых вариантах реализации термическая обработка активирует или увеличивает активность КВК. В некоторых вариантах реализации термическая обработка обеспечивает обжиг КОВ, КВК или обоих катализаторов. В некоторых вариантах реализации наносят предшественник КВК, и термическая обработка обеспечивает образование КВК, в частности в результате превращения предшественника КВК в КВК.

В некоторых вариантах реализации на субстрат наносят олово, а термическая обработка обеспечивает образование оксида двухвалентного олова.

Реакторы.

Согласно фиг. 3, в одном из аспектов, предложен реактор 300. В одном из вариантов реализации реактор представляет собой теплообменник. Реактор 300 включает трубопровод 310, имеющий входное отверстие 312 для приема первого текучего материала и выходное отверстие 314; и корпус 330, окружающий трубопровод 310 и имеющий входное отверстие 332 для приема второго текучего материала и выходное отверстие 334. Один из первого текучего материала и второго текучего материала представляет собой топливную смесь. Другой из первого текучего материала и второго текучего материала представляет собой теплообменную среду. Трубопровод 310 включает нагревательный элемент 316 с нанесенной на него каталитической композицией, содержащей катализатор окисления водорода (КОВ) и катализатор восстановления кислорода (КВК). Нагревательный элемент 316 выполнен с возможностью осуществления каталитического сжигания топливной смеси и передачи энергии, выделяющейся при каталитическом сжигании, теплообменной среде. В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция понижает энергию активации каталитического сжигания, в результате чего оно протекает при низких температурах.

В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция представляет собой каталитическую композицию, описанную выше. В некоторых вариантах реализации нагревательный элемент 316 содержит субстрат, на который нанесены КОВ и КВК. В некоторых вариантах реализации КОВ и КВК нанесены на субстрат при помощи способа, описанного выше. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ и КВК составляет от примерно 9:1 до примерно 4:1. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ и КВК составляет примерно 20:3.

В некоторых вариантах реализации топливная смесь содержит топливо и окислитель. В некоторых вариантах реализации топливо содержит водород, углеводородный материал или смесь указанных материалов. В некоторых вариантах реализации углеводородный материал представляет собой возобновляемый углеводородный материал, такой как биодизель, биогаз или топливо из водорослей. В некоторых

вариантах реализации топливо представляет собой водород. В некоторых вариантах реализации окислитель содержит кислород, обогащенный кислородом воздух или воздух. В некоторых вариантах реализации окислитель представляет собой кислород.

В некоторых вариантах реализации входное отверстие для приема топливной смеси содержит входное отверстие для топлива и входное отверстие для окислителя. Таким образом, не происходит предварительного смешивания топлива и окислителя. Путем введения компонентов топливной смеси в реактор можно лучше контролировать состав топливной смеси. Любые изменения в составе топливной смеси, вводимой в реактор, осуществляются быстрее, поскольку могут быть минимизированы задержки транспортировки. Кроме того, если в топливе отсутствует окислитель, отдельная транспортировка топлива и окислителя может быть относительно безопаснее, чем транспортировка топливной смеси.

В некоторых вариантах реализации теплообменная среда содержит воду или гелий. В некоторых вариантах реализации теплообменная среда содержит или представляет собой воду. В некоторых вариантах реализации за счет каталитического сжигания топливной смеси обеспечивается нагрев воды. В некоторых вариантах реализации воду нагревают для получения пара. Пар, полученный в теплообменнике 300, можно применять для различных целей. Например, пар можно применять для вращения турбин для выработки электричества, для обеспечения энергией центрального отопления, или для других применений, где требуется пар.

В некоторых вариантах реализации по меньшей мере часть нагревательного элемента 316 является составной частью поверхности трубопровода 310. В некоторых вариантах реализации по меньшей мере часть нагревательного элемента 316 соединена с поверхностью трубопровода 310.

В некоторых вариантах реализации нагревательный элемент 316 содержит множество ребер 318. Добавление ребер может увеличить площадь поверхности, на которой может протекать каталитическое сжигание водорода. В некоторых вариантах реализации одно или более ребер является рифленным или имеет форму гармошки для дополнительного увеличения площади поверхности. В некоторых вариантах реализации множество ребер 318 соединено с трубопроводом 310. Такое соединение ребер способствует теплопередаче, например, за счет теплопроводности от ребер 318 к трубопроводу 310 и любому материалу, находящемуся с ним в контакте. Например, если каталитическое сжигание топливной смеси происходит на поверхности ребер 318, выделяющееся в результате реакции тепло может передаваться теплообменной среде через трубопровод 310.

В некоторых вариантах реализации реактор 300 содержит распределитель 320 для распределения топливной смеси вблизи нагревательного элемента 316. Распределение топливной смеси к нагревательному элементу 316 может лучше подводить несгоревший водород к поверхности нагревательного элемента 316. В некоторых вариантах реализации распределитель 320 сообщается по текучей среде с входным отверстием (312 или 332), в которое подают топливную смесь. В некоторых вариантах реализации распределитель 320 содержит множество изогнутых труб, каждая из которых формирует отверстия для доставки топливной смеси к нагревательному элементу 316. В некоторых вариантах реализации распределитель 320 изменяет состав топливной смеси, доставляемой к различным участкам нагревательного элемента 316, благодаря чему для каждой зоны обеспечивают индивидуально подобранную топливную смесь. Например, каждая из множества труб может доставлять независимую топливную смесь.

В некоторых вариантах реализации трубопровод 310 содержит множество трубок 322. Таким образом, скорость передачи тепла к теплообменной среде увеличивается благодаря максимизации отношения площади поверхности к объему. В некоторых вариантах реализации трубки 322 расположены в одноходовой конструкции, в которой текучая среда, поступающая к одному из концов трубопровода 310, проводится к другому концу. В некоторых вариантах реализации трубки расположены в многоходовой конструкции, в которой текучая среда, поступающая к одному из концов трубопровода, проводится к другому концу и обратно к первому концу, и необязательно несколько раз.

В некоторых вариантах реализации трубопровод 310 принимает теплообменную среду, а корпус 330 принимает топливную смесь. В таких вариантах реализации нагревательный элемент 316 расположен с наружной стороны трубопровода 310 и находится в контакте с внутренним объемом корпуса 330. Тепло, выделяющееся при каталитическом сжигании топливной смеси, передается теплообменной среде, находящейся внутри трубопровода 310.

В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание топливной смеси обеспечивает нагревание корпуса 330. В некоторых вариантах реализации предварительный нагреватель 340, находящийся в контакте с наружной поверхностью корпуса 330, передает тепло, выделяющееся при каталитическом сжигании топливной смеси, топливной смеси или теплообменной среде перед их введением в трубопровод 310 или в корпус 330. В некоторых вариантах реализации предварительный нагреватель 340 расположен выше по технологической цепочке по отношению к трубопроводу 310 и обеспечивает предварительное нагревание теплообменной среды перед ее введением в трубопровод 310 выше по технологической цепочке. В некоторых вариантах реализации теплообменную среду нагревают до температуры примерно 90°C перед введением ее во входное отверстие.

В некоторых вариантах реализации непрореагировавшее топливо в топливной смеси возвращают обратно в теплообменник. Рециркуляция топлива уменьшает количество несгоревшего топлива, которое

необходимо обрабатывать или хранить. В некоторых вариантах реализации расположенный ниже по технологической цепочке конденсатор (не показан) удаляет воду из продуктов сгорания. Благодаря удалению воды из продуктов сгорания рециркулированное топливо может содержать меньше термического разбавителя. Термический разбавитель может вызывать снижение рабочей температуры или увеличение образования конденсата на каталитической поверхности, что может уменьшать или ингибировать сжигание.

В некоторых из вариантов реализации, в которых топливо представляет собой водород, компоненты, выполненные с возможностью контакта с водородом, изготовлены из материалов, стойких к водородному охрупчиванию. Например, материалы, стойкие к водородному охрупчиванию, включают аустенитную нержавеющую сталь, медь, сплавы меди, алюминий, сплавы алюминия и керамические материалы.

В некоторых из тех вариантов реализации, в которых корпус 330 принимает топливную смесь, внутренняя часть корпуса покрыта отражающим материалом для уменьшения или минимизации потерь из-за излучения тепла. В некоторых вариантах реализации теплообменник включает изоляцию, окружающую корпус. В некоторых вариантах реализации изоляция представляет собой стекловату.

Как показано на фиг. 8, предложен другой вариант реализации реактора 800 с улучшенной теплопередачей за счет теплопроводности. В некоторых вариантах реализации переплетение между собой нагревательных элементов и трубопроводов для первого и второго текучих материалов обеспечивает возможность большей теплопередачи, а также возможность масштабирования с применением больших объемов текучего материала и топлива.

Реактор 800 содержит трубопровод 810, имеющий входное отверстие 812 для приема первого текучего материала и выходное отверстие 814. Трубопровод 810 соединен с нагревательным элементом 816, на который нанесена каталитическая композиция, содержащая катализатор окисления водорода (КОВ) и катализатор восстановления кислорода (КВК). Нагревательный элемент 816 выполнен с возможностью осуществления каталитического сжигания топливной смеси и передачи энергии, выделяющейся при каталитическом сжигании, теплообменной среде. В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция понижает энергию активации каталитического сжигания, в результате чего оно протекает при низких температурах. Трубопровод 810 и нагревательный элемент 816 расположены в реакционной полости, окруженной корпусом 830. Корпус 830 имеет один или более входных отверстий для приема второго текучего материала. В одном из вариантов реализации первый текучий материал представляет собой теплообменную среду, а второй текучий материал представляет собой топливо и окислитель. В некоторых вариантах реализации второй текучий материал представляет собой смесь топлива и окислителя. В предпочтительных вариантах реализации топливо и окислитель подают раздельно, и не смешивают предварительно. В некоторых вариантах реализации топливо представляет собой смесь одного или более различных типов топлива.

В одном из вариантов реализации корпус содержит пару входных отверстий 832a, 832b для приема топливной смеси в реакционную полость. В некоторых вариантах реализации второй текучий материал включает топливо и окислитель. Одно из входных отверстий 832a, 832b предназначено для приема топлива, а другой - для приема окислителя. В некоторых вариантах реализации топливо представляет собой описанное выше топливо. В некоторых вариантах реализации теплообменная среда представляет собой описанную выше теплообменную среду.

В некоторых вариантах реализации каталитическая композиция представляет собой каталитическую композицию, как описано выше. Как показано на фиг. 9, в некоторых вариантах реализации нагревательный элемент 816 содержит множество горизонтальных пластин 950a, 950b, 950c, на которые нанесены КОВ и КВК. В некоторых вариантах реализации КОВ и КВК наносят на пластины с использованием описанного выше способа. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ и КВК составляет от примерно 9:1 до примерно 4:1. В некоторых вариантах реализации отношение площади поверхности КОВ и КВК составляет примерно 20:3.

В некоторых вариантах реализации нагревательный элемент 816 содержит множество пластин, включая гофрированные пластины. В некоторых вариантах реализации некоторые из множества пластин являются гофрированными. В некоторых вариантах реализации множество гофрированных пластин расположено стопкой. В некоторых вариантах реализации трубопровод 810 расположен рядом с той областью, где одна пластина контактирует с другой.

В некоторых вариантах реализации каждая пластина имеет форму поперечного сечения, включающую чередующиеся выступы 952 и углубления 954. Примеры форм поперечного сечения включают, без ограничения: синусоидальные волны, зигзаг, изогнутое, фестончатое и зубчатое. В предпочтительных вариантах реализации каждая пластина соединена с соседней пластиной при помощи одного или более соединений 956. В некоторых вариантах реализации одно или более соединений удерживают соседние пластины на некотором расстоянии одна от другой. В одном из вариантов реализации первая сторона соединения прикреплена к верхней поверхности выступа на одной пластине, а вторая сторона соединения прикреплена к нижней поверхности углубления на другой пластине. В некоторых вариантах реализации каждое соединение занимает всю ширину пластины и содержит просвет 958 для размещения тру-

бопровода 810. В одном из вариантов реализации соединение образовано двумя элементами соединения, каждый из которых содержит вытянутый открытый канал, при этом один из элементов приварен к одной пластине, а второй приварен к соседней пластине. Когда две пластины собирают в стопку, два вытянутых открытых канала соединяются с образованием непрерывного просвета 958 для размещения трубопровода 810. В других вариантах реализации соединения содержит углубление для размещения трубопровода 810.

В некоторых вариантах реализации множество горизонтальных пластин собраны в стопку и удерживаются вместе при помощи силы сжатия, обеспечиваемой, например, зажимом или болтами. В некоторых вариантах реализации множество горизонтальных пластин и соединений удерживаются вместе при помощи силы сжатия, обеспечиваемых, например, зажимом или болтами. В альтернативном варианте реализации множество горизонтальных пластин и соединений сварены или соединены между собой. В другом варианте реализации множество пластин непосредственно сварены или соединены между собой, без соединительных элементов, и содержат полость вытянутой формы в той области, где соседние пластины контактируют или соединены между собой, для размещения трубопровода.

В некоторых вариантах реализации множество пластин, собранных в стопку, имеют общую форму поперечного сечения, например, в виде решетки, сот или узора булата.

В одном из вариантов реализации нагревательный элемент содержит множество пластин, собранных в стопку, где каждая пластина размером примерно 30 на 400 мм. В другом варианте реализации нагревательный элемент содержит шесть пластин, собранных в стопку, где каждая пластина размером примерно 100 на 200 мм.

В некоторых вариантах реализации трубопровод 810 переплетается через просветы в соединениях, образуя петлю 860 в той области, где трубопровод выходит из одного просвета и входит в следующий просвет. В некоторых вариантах реализации петля 860 выступает за границы ширины множества пластин. В некоторых вариантах реализации трубопровод расположен в виде одноходовой конструкции через просвет таким образом, что текучая среда, поступающая в один конец просвета, проводится к другому концу просвета. В некоторых вариантах реализации трубопровод 810 расположен в виде многоходовой конструкции через просвет таким образом, что текучая среда, поступающая в один конец просвета, проводится к другому концу просвета и обратно к первому концу, и необязательно несколько раз.

В некоторых вариантах реализации множество пластин являются плоскими, и каждая пластина соединена с соседней пластиной при помощи множества удлиненных соединений, которые простираются на всю ширину пластин и удерживают пластины на некотором расстоянии друг от друга. В этом варианте реализации соединения содержат просвет, через который переплетается трубопровод 810.

В некоторых вариантах реализации каждый сегмент 910 трубопровода, проходящий через просвет, отделен от следующего сегмента расстоянием "w", где w составляет по меньшей мере 10, по меньшей мере 20, по меньшей мере 30, предпочтительно по меньшей мере 40 мм. В одном из вариантов реализации w составляет по меньшей мере 42 мм. В некоторых вариантах реализации каждый ряд трубопровода, переплетающегося между парой пластин, отделен от следующего ряда расстоянием "h", где h составляет по меньшей мере 10, по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, предпочтительно по меньшей мере 25 мм. В одном из вариантов реализации h составляет по меньшей мере 26 мм.

В некоторых вариантах реализации множество пластин составляют одно целое с поверхностью трубопровода 810. В некоторых вариантах реализации по меньшей мере часть множества пластин соединена с поверхностью трубопровода 810.

В некоторых вариантах реализации реактор 800 содержит распределитель 820 для распределения топлива и окислителя вблизи пластин. Распределение топлива и окислителя к пластинам может обеспечивать лучшее подведение несгоревшего водорода к поверхности пластин. В некоторых вариантах реализации распределитель 820 сообщается по текучей среде с одним или более входными отверстиями, в которые поступают топливо и окислитель. Распределитель простирается вдоль ширины пластин через полость 970, образованную выступом одной пластины и углублением другой пластины. В некоторых вариантах реализации распределитель 820 содержит отверстия для доставки топливной смеси в полости 970, образованные между пластинами. В некоторых вариантах реализации распределитель 820 содержит множество отверстий одинаковых или разных размеров вдоль длины распределителя, простирающегося вдоль ширины пластин. В некоторых вариантах реализации размер отверстий вдоль длины распределителя варьируется для обеспечения некоторого баланса в скорости потока. Например, отверстие, расположенное ближе к входному концу распределителя, меньше, чем отверстия на конце распределителя, находящиеся дальше всего от входного отверстия. Другие размеры также возможны и известны специалистам в данной области техники.

В некоторых вариантах реализации пара распределителей 920a, 920b сообщается по текучей среде с соответствующей парой входных отверстий 832a, 832b, в которые соответственно поступают топливо и окислитель. Оба распределителя в паре проходят через полость 970, образованную выступом одной пластины и углублением другой пластины, обеспечивая тем самым доставку и топлива и окислителя в полость 970. В некоторых вариантах реализации один из пары распределителей расположен ближе к или по существу внутри части полости, образованной выступом 972, а второй из пары распределителей распо-

ложен ближе к или по существу внутри части полости, образованной углублением 974. В некоторых вариантах реализации каждый из пары распределителей 920a, 920b содержит множество отверстий одинаковых или разных размеров вдоль длины распределителя, который расположен вдоль ширины пластин. Отверстия вдоль одного из распределителей в паре совпадают по продольному расположению и находятся напротив соответствующих отверстий во втором распределителе в паре. Газообразные топливо и окислитель, встречаясь друг с другом на выходе из расположенных напротив питающих трубок распределителей, смешиваются турбулентно, образуя смесь топлива и окислителя, которая вступает в контакт с окружающей каталитической поверхностью пластин. Одно из преимуществ раздельной подачи топлива и окислителя и смешивания их в реакторе настолько поздно, насколько это возможно, заключается в том, что это обеспечивает возможность более эффективного сжигания, с минимальным выбросом загрязняющих веществ и максимальным сжиганием топлива.

В некоторых вариантах реализации распределитель имеет диаметр 3-10, 5-8, 6-7, предпочтительно 6,35 мм. В некоторых вариантах реализации отверстия имеют размер в диапазоне 0,1-2, 0,5-1,5, предпочтительно 1 мм. Другие размеры также возможны.

В некоторых вариантах реализации реактор содержит сеть распределителей или множество пар распределителей для распределения топлива и окислителей в различные полости, образованные между пластинами. В предпочтительных вариантах реализации в каждой полости размещена пара распределителей, сообщающихся по текучей среде с соответствующей ей парой входных отверстий. В таких вариантах реализации существует множество пар входных отверстий и соответствующее множество пар распределителей. В некоторых вариантах реализации распределитель имеет открытый конец, сообщающийся по текучей среде с входным отверстием для приема топливной смеси, и закрытый конец. Таким образом, топливную смесь вводят через входные отверстия, затем она выходит через отверстия, служащие выходными отверстиями. В некоторых вариантах реализации каждый из пары распределителей имеет открытый конец и закрытый конец, и отверстия, через которые выходят топливо и окислитель, что обеспечивает достижение высокой степени смешивания топлива и окислителя до вступления их в контакт с поверхностью пластин. В альтернативных вариантах реализации распределитель или пара распределителей переплетаются сквозь различные полости, образованные между пластинами.

В некоторых вариантах реализации реактор представляет собой модульный блок, имеющий собственный корпус, нагревательный элемент, трубопровод для теплообменной среды и входное отверстие для топлива. В одном из вариантов реализации система для каталитического сжигания содержит множество модульных реакторов. В одном из вариантов реализации каждый блок, представляющий собой модульный реактор, содержит нагревательный элемент с 30 нагревательными пластинами диаметром 400 мм и толщиной примерно 1 мм. В некоторых вариантах реализации система каталитического сжигания содержит более 3, более 5, более 10 или более 20 блоков, представляющих собой модульные реакторы. В одном из вариантов реализации система каталитического сжигания содержит от 4 до 6 блоков, представляющих собой модульные реакторы. В одном из вариантов реализации блоки, представляющие собой модульные реакторы, собраны в стопки. Обеспечение реакторов в виде модулей имеет множество преимуществ, включая возможность замены одного модуля независимо от остальных, для обслуживания или ремонта.

В некоторых вариантах реализации системы каталитического сжигания, трубопровод представляет собой отдельный трубопровод для каждого элемента модульного реактора. В некоторых вариантах реализации система каталитического сжигания содержит сеть трубопроводов, расположенных параллельно или последовательно, для доставки теплообменной среды в каждый из элементов модульного реактора. В некоторых вариантах реализации, в которых система каталитического сжигания содержит элементы модульного реактора, собранные в стопки, трубопровод выполнен с возможностью подачи теплообменной среды через входное отверстие трубопровода, расположенное в нижней части модульного реактора, и вывода ее через выходное отверстие трубопровода, расположенное в верхней части модульного реактора. Выходное отверстие трубопровода первого модульного реактора в стопке сообщается по текучей среде с входным отверстием трубопровода второго модульного реактора в стопке. Таким образом, число элементов модульного реактора в системе каталитического сжигания можно изменять в зависимости от желаемого выхода теплообменной среды из самого верхнего блока, представляющего собой модульный реактор.

В некоторых вариантах реализации реактор согласно настоящему описанию содержит множество нагревательных элементов, каждый из которых содержит множество пластин. В некоторых вариантах реализации реактор согласно настоящему описанию содержит модульный нагревательный элемент, причем каждый модульный блок содержит множество пластин.

Теплообмен.

В известных теплообменниках горячую среду обычно обеспечивают внутри трубопровода и обеспечивают окружение холодной средой для передачи тепла от горячей среды к холодной среде. Для максимизации сжигания топлива и одновременной максимизации теплопередачи разработаны усовершенствованные реакторы и каталитические поверхности согласно настоящему описанию, которые являются более эффективными, когда холодную среду (т.е. теплообменную среду) обеспечивают внутри трубо-

провода, окруженного горячей средой (т.е. нагревательным элементом, покрытым каталитической композицией).

Кроме того, при первоначальном запуске теплообменника, ранние потери тепла, обусловленные теплопередачей за счет теплопроводности к теплообменной среде, могут снизить эффективность нагревательного элемента с нанесенной на него каталитической композицией, в начале сжигания. Чтобы избежать значительной задержки или медленного первоначального увеличения температуры, реакторы согласно настоящему описанию также обладают преимуществом, связанным с более эффективным контролем за указанными ранними потерями тепла при запуске, за счет переплетения трубопровода между пластинами и образования петель трубопровода вне ширины пластин, так что образующая петли часть не находится в контакте с пластинами.

В одном из аспектов предложен способ 400 для нагревания теплообменной среды, показанный на фиг. 4. Под номером 402 показана каталитическая поверхность, содержащая катализатор окисления водорода (КОВ) и катализатор восстановления кислорода (КОВО). Каталитическая поверхность выполнена с возможностью снижения энергии активации сжигания топливной смеси, содержащей топливо и окислитель, в результате чего сжигание протекает при низких температурах. На стадии 404 топливную смесь подают к каталитической поверхности. На стадии 406 топливная смесь сжигается на каталитической поверхности. На стадии 408 тепло, выделяющееся при каталитическом сжигании, передается теплообменной среде.

В некоторых вариантах реализации КОВ и КОВО присутствуют в отношении от примерно 9:1 до примерно 4:1 по площади поверхности. В некоторых вариантах реализации КОВ и КОВО присутствуют в отношении примерно 20:3.

В некоторых вариантах реализации топливная смесь содержит топливо и окислитель. В некоторых вариантах реализации топливо содержит водород, углеводородный материал или смесь указанных материалов. В некоторых вариантах реализации углеводородный материал представляет собой возобновляемый углеводородный материал, такой как биодизель, биогаз или топливо из водорослей. В некоторых вариантах реализации топливо представляет собой водород. В некоторых вариантах реализации окислитель содержит кислород, обогащенный кислородом воздух или воздух. В некоторых вариантах реализации окислитель представляет собой кислород.

В некоторых вариантах реализации продукты сжигания от каталитического сжигания содержат воду. Накопление воды на каталитической поверхности уменьшает поверхность, доступную для катализа сжигания топливной смеси. В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание протекает при низком давлении. Низкие значения давления могут снизить температуру кипения воды. Сниженная температура кипения может уменьшить накопление жидкой воды на каталитической поверхности за счет увеличения скорости испарения воды.

В некоторых вариантах реализации подача топливной смеси включает изменение состава топливной смеси. В некоторых вариантах реализации подача топливной смеси включает фазу запуска 404А, рабочую фазу 404В или обе указанные фазы.

Во время фазы запуска 404А каталитическая поверхность находится при начальной температуре. В некоторых вариантах реализации начальная температура поверхности катализатора ниже 100, 50, 30, 20, 15 или даже ниже 10°C. В некоторых вариантах реализации состав топливной смеси, обеспечиваемый во время фазы запуска 404А, относительно обогащен кислородом. Относительно обогащенная кислородом топливная смесь может подвергаться каталитическому сжиганию при меньшей температуре, чем обогащенная топливом смесь. В некоторых вариантах реализации отношение кислорода к топливу в топливной смеси, подаваемой во время фазы запуска, составляет от примерно 1:2 до примерно 1:1. В некоторых вариантах реализации отношение кислорода к топливу в топливной смеси, подаваемой во время фазы запуска, составляет примерно 11:14. Каталитическое сжигание приводит к нагреванию каталитической поверхности. В некоторых вариантах реализации фаза запуска продолжается до 1 ч, 45, 30 или даже 20 мин.

Как показано на фиг. 7, в конкретном варианте реализации настоящего изобретения, топливную смесь подают в реактор. Исходная температура равнялась температуре окружающей среды (примерно 25°C). Температура медленно повышалась в течение примерно 10 с до достижения примерно 35°C, после чего продолжала повышаться значительно быстрее. Не ограничиваясь никакой теорией, полагают, что при исходной температуре энергии активации была достаточной для активации реакции, но с относительно низкой скоростью реакции. По мере протекания реакции выделялась энергия за счет экзотермической реакции каталитического сжигания. Это приводило к наблюдаемому повышению температуры и обеспечивало дополнительную энергию, что приводило к увеличению скорости реакции и приводило к более быстрому повышению температуры. Напротив, в системе, в которую подавали ту же самую топливную смесь, но в которой палладий являлся единственным каталитическим материалом в аналогичном нагревательном элементе, не наблюдалось повышения температуры выше температур окружающей среды даже по прошествии более 1 ч.

В некоторых вариантах реализации после того, как температура каталитической поверхности превысит примерно 140°C, способ переходит в рабочую фазу 404В. В некоторых вариантах реализации композиция топливной смеси является относительно обогащенной топливом. В некоторых вариантах реализации катали-

тическое сжигание топливной смеси, относительно обогащенной топливом, может протекать при более высоких рабочих температурах, поскольку отсутствует избыточный окислитель, действующий как термический разбавитель. В некоторых вариантах реализации отношение кислорода к топливу в топливной смеси, подаваемой во время рабочей фазы, составляет от примерно 2:5 до примерно 2:3. В некоторых вариантах реализации отношение кислорода к топливу в топливной смеси, подаваемой во время рабочей фазы, составляет примерно 3:4. В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание во время рабочей фазы протекает на каталитической поверхности с рабочей температурой более 300, 400, 500 или даже более 600°C. В некоторых вариантах реализации рабочая температура превышает 600°C. Более высокие температуры каталитической поверхности приводят к большему температурному градиенту с теплообменной средой, что увеличивает количество тепла, передаваемого теплообменной среде.

В некоторых вариантах реализации топливная смесь содержит ограниченное количество или не содержит термического разбавителя. Например, воздух представляет собой смесь газов, включающих азот, кислород и диоксид углерода. Все газы в воздухе, отличные от кислорода, имеют ограниченную реакционную способность и могут служить термическими разбавителями, которые поглощают часть тепла, выделяющегося при каталитическом сжигании, благодаря чему температуры, которые можно достичь при каталитическом сжигании топливной смеси, будут ниже, чем если бы топливная смесь содержала ограниченное количество или не содержала термического разбавителя. Кроме того, при высоких рабочих температурах присутствие азота может приводить к образованию нежелательных NOx. Поэтому в некоторых вариантах реализации окислитель представляет собой обогащенный кислородом воздух или кислород. В некоторых вариантах реализации окислитель представляет собой кислород.

В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание осуществляют при давлении ниже атмосферного. В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание осуществляют при давлении ниже 100, 90, 80, 70, 60 или даже ниже 50 кПа. При давлении ниже атмосферного давления снижается температура кипения воды, благодаря чему уменьшается вероятность накопления жидкой воды на каталитической поверхности. Кроме того, при меньших давлениях может быть снижена способность топливной смеси к горению в объеме, что может обеспечивать большую безопасность.

В некоторых вариантах реализации теплообменная среда представляет собой воду, традиционную охлаждаемую гелиевую петлю, pCO_2 (перегретый диоксид углерода). В некоторых вариантах реализации передача тепла к воде приводит к образованию пара. Пар можно применять, например, для приведения в движение турбин, для обеспечения энергией систем центрального отопления или в операциях опреснения.

В некоторых вариантах реализации каталитическая поверхность представляет собой по меньшей мере часть поверхности нагревательного элемента описанного выше теплообменника. В некоторых вариантах реализации каталитическую поверхность получают при помощи описанного выше способа. В некоторых вариантах реализации каталитическая поверхность содержит описанную выше каталитическую композицию.

В одном из аспектов предложена каталитическая камера сжигания. Каталитическая камера сжигания содержит каталитическую поверхность. Каталитическая поверхность содержит каталитическую композицию, описанную выше или полученную при помощи описанного выше способа.

В некоторых вариантах реализации тепло, вырабатываемое при работе каталитической камеры сжигания, используют в качестве источника тепла для получения работы. В некоторых вариантах реализации тепло, вырабатываемое при работе каталитической камеры сжигания, используют для приведения в движение двигателя Стирлинга, турбины, операции смены фаз для кондиционирования воздуха, системы центрального отопления или системы опреснения. Например, в некоторых вариантах реализации, каталитическая камера сжигания представляет собой нагревательный элемент, входящий в состав реактора 300. В другом варианте реализации каталитическая камера сжигания представляет собой графитовый блок с отверстием, выполненным с возможностью приема расширительного цилиндра двигателя Стирлинга. В некоторых вариантах реализации тепло, вырабатываемое при работе каталитической камеры сжигания, применяют для получения пара. Например, каталитическая камера сжигания может входить в состав описанного выше реактора.

В одном из аспектов предложен способ каталитического сжигания топливной смеси. Топливную смесь, содержащую топливо и окислитель, подают в описанную выше каталитическую камеру сжигания и подвергают каталитическому сжиганию на каталитической поверхности каталитической камеры сжигания. В некоторых вариантах реализации каталитическое сжигание осуществляют аналогично нагреванию теплообменной среды, описанному выше, за исключением того, что тепло не обязательно передается теплообменной среде.

Примеры

Пример 1. Получение каталитической композиции.

Из листа нержавеющей стали 316 вырезали диск толщиной 0,8 мм. В диске просверливали монтажные отверстия. Поверхности диска придали механическим способом шероховатость до градуса шероховатости ISO N10 при помощи карборундовой бумаги с постепенно уменьшающейся зернистостью от 30 до 800.

Раствор для электроосаждения КОВ получали путем растворения 1 г PdCl в 800 мл 30% аммиака. Диск и палладиевый электрод аналогичной площади механически подвешивали в растворе и подавали электрический ток 1 А при 30 В течение 15 мин. Целью являлось получение однородного покрытия из палладия толщиной приблизительно 250 мкм.

После завершения нанесения покрытия диск извлекали, промывали дистиллированной водой и осторожно промокали мягкой тряпкой для удаления избытка оставшейся жидкости. Затем диск нагревали в промышленной печи при 100°C в течение примерно 15 мин для удаления остатков раствора для электроосаждения.

Проводили визуальную проверку поверхности для подтверждения нанесения однородного покрытия без видимого субстрата. Если покрытие предельно допустимое, проводили многоточечное исследование СЭМ/РДА. При необходимости повторяли электроосаждение.

После подтверждения покрытия диск отжигали при 900°C в течение 1 ч, а затем оставляли остыть до комнатной температуры.

Раствор для электроосаждения КВК получали путем растворения 1 г SnO_2 в 800 мл 32% HCl .

Охлажденный диск механически подвешивали в растворе для электроосаждения КВК и пропускали через диск и палладиевый электрод аналогичных размеров электрический ток 10 В 3 А в течение 7 мин.

После завершения электроосаждения КВК диск извлекали и промывали дистиллированной водой. Проверку повторяли, чтобы подтвердить, что произошло электроосаждение олова по меньшей мере на 30% поверхности.

После подтверждения покрытия диск отжигали при 400°C в течение 1 ч.

Изображение СЭМ/РДА, показывающее каталитическую композицию, нанесенную на субстрат, представлено на фиг. 6А-С. Для получения изображения использовались следующие параметры:

ускоряющее напряжение: 15,0 кВ,

разрешение: 512×512 точек,

видимое разрешение: 50%,

время обработки: 5,

ширина изображения: 1,567 мм,

смешанная схема: палладий Lal (красный), олово Lal (зеленый).

Пример 2. Каталитическое сжигание с использованием каталитической композиции.

Применяли реактор с каталитической композицией, нанесенной на расположенный в реакторе нагреватель, как показано на фиг. 3. Система действовала так, что в трубопровод поступала вода, а в корпус поступала топливная смесь.

Через систему прокачивали воду из резервуара при помощи насоса, до тех пор пока вода не начинала вытекать из выходного отверстия для воды/пара через открытый клапан. Затем закрывали выходной клапан подсистемы для воды. Давление во внутренней среде корпуса понижали для получения вакуума примерно 2 кПа (абс). Затем вводили водород и кислород во внутреннюю полость через регулятор, контролируя по массовому расходомеру. Первоначально поток устанавливали такой, чтобы обеспечить подачу водорода и кислорода в соотношении примерно 14:11. Для наблюдения за внутренними и внешними температурами использовали ряд термодатчиков.

Как показано на фиг. 7, первоначальная внутренняя температура составляла примерно 25°C . В течение примерно 10 с наблюдалось относительно медленное первоначальное повышение температуры. После достижения температуры в диапазоне примерно от 40 до 60°C скорость повышения температуры значительно возрастала. Температура достигала равновесного значения в диапазоне примерно от 350 до 400°C .

Вода циркулировала в подсистеме и давление пара регулировали путем открытия выходного клапана для поддержания давления пара ниже 800 кПа.

Затем расход топливной смеси регулировали для увеличения количества вводимого H_2 , а затем количества вводимого O_2 , до тех пор пока внутреннее давление в вакуумной системе более не могло поддерживаться ниже приблизительно 100 кПа (абс).

Температура повышалась примерно до 600°C , и получали пар высокого качества.

Пример 3. Каталитическое сжигание с использованием каталитической композиции, нанесенной на гофрированные нагревательные пластины.

Применяли реактор с каталитической композицией, нанесенной на множество расположенных в реакторе гофрированных пластин, как показано на фиг. 8. Система функционировала таким образом, что в трубопровод поступала вода, а в корпус поступали водород и кислород через два отдельных входных отверстия. Через систему прокачивали воду, а затем вводили во внутреннюю полость водород и кислород аналогично тому, как описано в примере 2 выше.

Первоначальная внутренняя температура составляла примерно 11°C (данные не показаны), и система демонстрировала профиль повышения температуры или тенденцию, аналогичную показанной на фиг. 7, с образованием пара высокого качества.

Хотя выше был описан ряд примеров аспектов и вариантов реализации, специалист в данной области техники поймет, что возможны определенные модификации, изменения, дополнения и субкомбина-

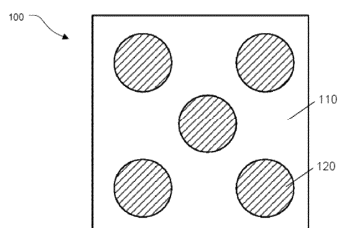
ции. В приведенном выше описании, с целью объяснения, показаны многочисленные подробности для обеспечения глубокого понимания настоящего изобретения. Однако специалист в данной области техники поймет, что указанные конкретные подробности не являются необходимыми для практического осуществления настоящего изобретения. Хотя описаны определенные размеры и материалы для осуществления описанных примеров вариантов реализации, в рамках настоящего изобретения можно применять другие подходящие размеры и/или материалы. Все подобные модификации и варианты, включая все подходящие современные и будущие изменения в технологии, рассматривают как входящие в сферу и объем настоящего изобретения. Все ссылки, упомянутые в настоящем описании, полностью включены в настоящее описание посредством ссылок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

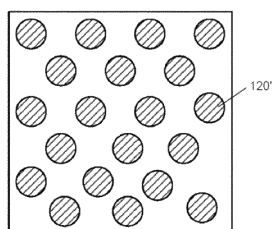
1. Каталитическая композиция, содержащая непрерывную фазу, содержащую катализатор окисления водорода (КОВ); и дискретную фазу, содержащую катализатор восстановления кислорода (КВК); нанесенные на субстрат так, что образуется каталитическая поверхность, в которой отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет от 9:1 до 4:1; причем каталитическая композиция выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода.
2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что отношение площади поверхности КОВ к площади поверхности КВК составляет примерно 20:3.
3. Каталитическая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что КОВ и КВК получены путем электроосаждения.
4. Каталитическая композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что катализатор выполнен с возможностью активировать сжигание водорода при температуре ниже примерно 140°C.
5. Каталитическая композиция по п.4, отличающаяся тем, что катализатор выполнен с возможностью активировать сжигание водорода при температуре ниже 20°C.
6. Каталитическая композиция по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что КОВ представляет собой благородный металл.
7. Каталитическая композиция по п.6, отличающаяся тем, что КОВ представляет собой платину или палладий.
8. Каталитическая композиция по п.7, отличающаяся тем, что КОВ представляет собой палладий.
9. Каталитическая композиция по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что КВК представляет собой железо, цинк, серебро, медь, олово, оксиды указанных элементов или комбинации указанных материалов.
10. Каталитическая композиция по п.9, отличающаяся тем, что КВК представляет собой оксид двухвалентного олова.
11. Способ получения каталитической композиции, включающий нанесение каталитической композиции на субстрат с образованием каталитической поверхности так, что нанесенная на субстрат непрерывная фаза содержит катализатор окисления водорода (КОВ), а нанесенная на субстрат дискретная фаза содержит катализатор восстановления кислорода (КВК); причем полученная каталитическая поверхность содержит участок КОВ и участок КВК, отношение площадей которых составляет от 9:1 до 4:1; и каталитическая поверхность выполнена с возможностью низкотемпературной активации реакции сжигания водорода.
12. Способ по п.11, отличающийся тем, что отношение площади участка КОВ к площади участка КВК составляет примерно 20:3.
13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что нанесение каталитической композиции включает нанесение КОВ и нанесение КВК.
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что КВК наносят после нанесения КОВ.
15. Способ по любому из пп.11-14, отличающийся тем, что нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КОВ, КВК или обоих указанных катализаторов на субстрат.
16. Способ по п.15, отличающийся тем, что нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КОВ на субстрат.
17. Способ по п.16, отличающийся тем, что нанесение каталитической композиции включает электроосаждение КВК на субстрат с нанесенным КОВ.
18. Способ по любому из пп.11-17, дополнительно включающий нанесение предшественника на субстрат перед нанесением каталитической композиции, причем указанный предшественник усиливает адгезию каталитической композиции к субстрату.
19. Способ по п.18, отличающийся тем, что предшественник представляет собой никель или медь.
20. Способ по п.18 или 19, отличающийся тем, что нанесение предшественника включает электроосаждение предшественника на субстрат.
21. Способ по любому из пп.11-20, дополнительно включающий термическую обработку субстрата

с нанесенным катализатором.

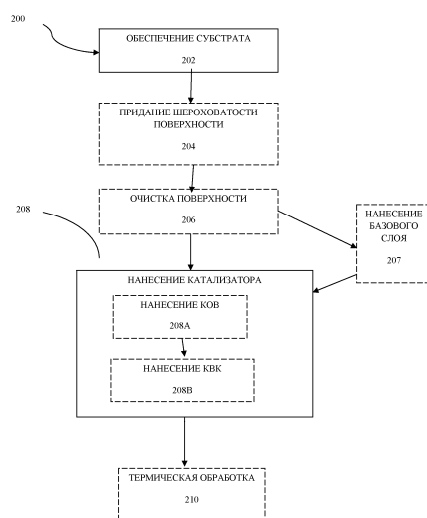
22. Каталитический реактор, содержащий каталитическую поверхность, содержащую каталитическую композицию по любому из пп.1-10 или полученную по способу по любому из пп.11-21.



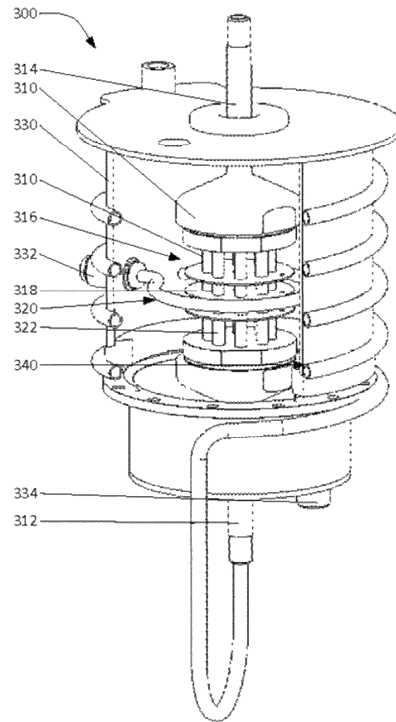
Фиг. 1А



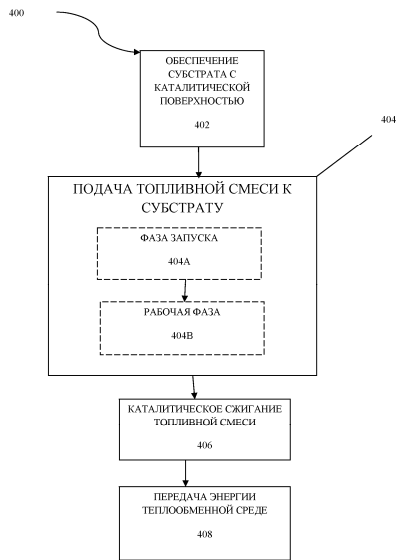
Фиг. 1В



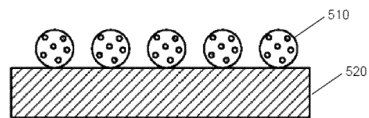
Фиг. 2



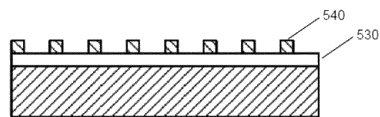
Фиг. 3



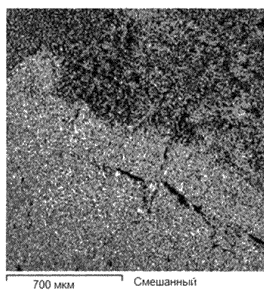
Фиг. 4



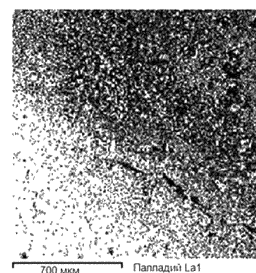
Фиг. 5А



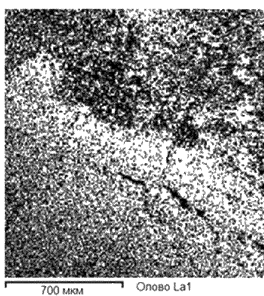
Фиг. 5В



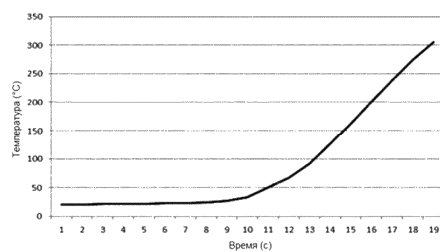
Фиг. 6А



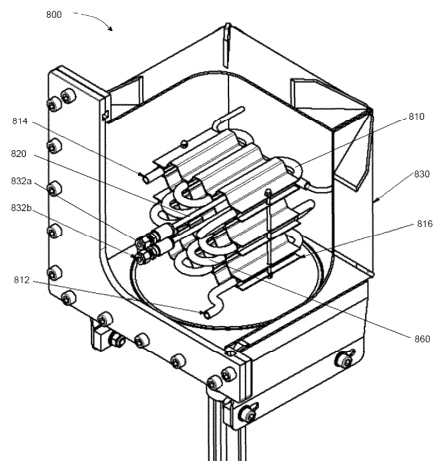
Фиг. 6В



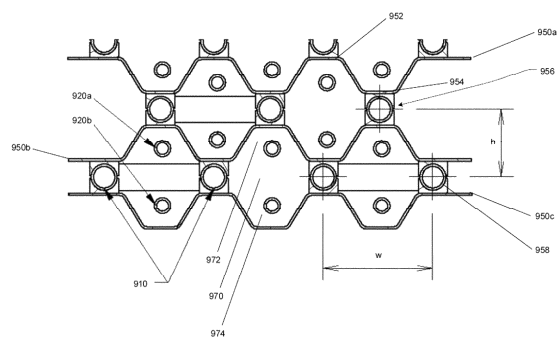
Фиг. 6С



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9

