

УДК 544.452:544.47;544.478:544.032.2:544.032.4

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

В. Н. Пармон^{1,2}, А. Д. Симонов¹, В. А. Садыков^{1,2}, С. Ф. Тихов¹

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, sadykov@catalysis.nsk.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Проведено сопоставление каталитического метода сжигания твердого топлива в псевдооживленном слое с некаталитическим. Показано, что использование катализаторов приводит к снижению материалоемкости и габаритов тепловых установок примерно на порядок, а удельная нагрузка на объем реактора возрастает более чем в 20 раз. Резко снижается выброс токсичных веществ с продуктами сгорания топлива. Оценена сравнительная стабильность оксидных неплатиновых катализаторов в процессе каталитического сжигания топлива с добавлением инертного материала. Обнаружено, что при сжигании топлива с высоким содержанием серы максимальное уменьшение активности происходит в первые несколько десятков часов и сопровождается накоплением серы в катализаторах. В дальнейшем активность катализаторов практически не меняется. Выявлено, что критическим фактором стабильности катализаторов является устойчивость к истиранию. Показана перспективность процесса сжигания топлива в слое керамометаллических сотовых катализаторов.

Ключевые слова: каталитическое сжигание, кипящий слой, катализаторы, реактор, дезактивация, спекание, истирание, структурированные катализаторы, керметы.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным методом сжигания топлив является каталитический, в котором окисление топлива осуществляется на поверхности катализатора при относительно низкой температуре. При этом обеспечивается максимальная конверсия топлива в продукты полного окисления и снижается образование оксидов азота. Отличие каталитического сжигания от других типов горения заключается в том, что топливо преимущественно окисляется на поверхности твердых катализаторов без образования или при минимальном вкладе открытого пламени [1]. В результате на поверхности катализатора происходит химическое взаимодействие компонентов топлива с поверхностным кислородом с последующей регенерацией восстановленной поверхности кислородом газовой фазы. Активность катализатора в процессе полного окисления в значительной степени определяется энергией связи кислорода поверхности. По сравнению с традиционными способами сжигания наличие катализатора позволяет смягчить требования к термохимическим свойствам конструкционных материалов аппаратов, уменьшить потери тепла через стенки, упростить управление процессом, а также ис-

ключить протекание вторичных эндотермических процессов с образованием токсичных веществ. Использование катализатора снижает взрывоопасность и повышает энергонапряженность процессов. Это значительно уменьшает габариты и металлоемкость конструкций. Применение катализатора позволяет также уменьшить концентрацию оксидов азота, как термических (из азота воздуха), так и топливных (из азотсодержащих компонентов топлива) [2–5]. Значительные усилия были направлены на изучение использования каталитического сжигания в энергетических газовых турбинах [6]. Другая концепция связана с использованием каталитического сжигания для получения тепла [7]. В настоящем обзоре рассмотрены основные результаты работ, проводимых в Институте катализа им. Г. К. Борескова в течение последних 40 лет по каталитическому сжиганию топлив в кипящем слое для получения тепла, а также проблемы и перспективы данной технологии.

1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ ТЕПЛА

В начале 1980-х годов в Институте катализа Г. К. Боресковым и Э. А. Левицким была предложена новая концепция сжигания жидких, газообразных и твердых топлив в кипящем слое катализатора [8]. В ее основе заложено

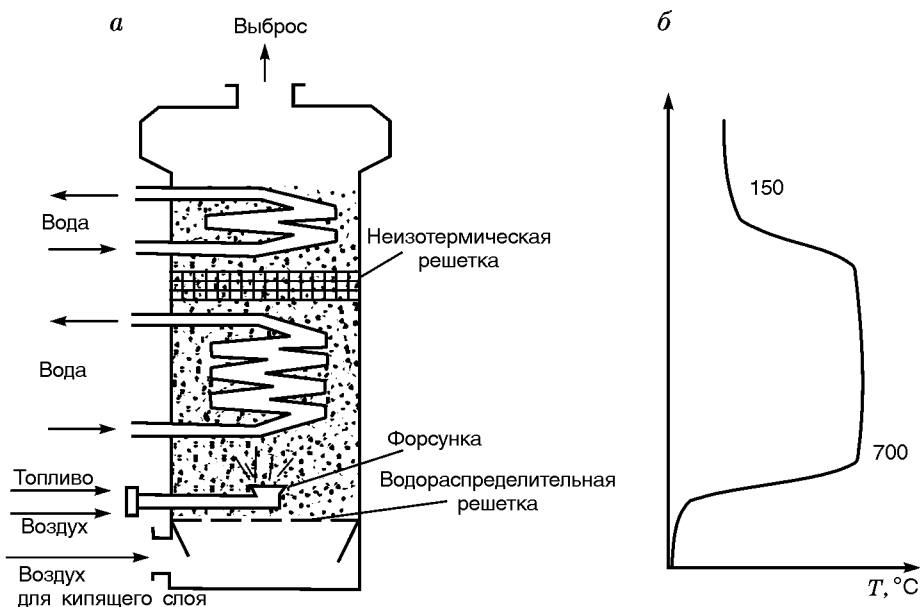


Рис. 1. Схема КГТ (а) и профиль температуры в реакторе по высоте слоя катализатора (б) [10]

жено применение катализаторов полного окисления органических веществ, использование псевдооживленного слоя катализатора, максимальное приближение состава топливных смесей к стехиометрическому, совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое. В аппаратах такого типа — каталитических генераторах тепла (КГТ) — сжигание топлива происходит на гранулах катализатора, находящихся в псевдооживленном состоянии за счет потока смеси топлива, воздуха и продуктов реакции. Отвод тепла проводится путем прямого контакта катализатора с рабочим телом или через теплообменные поверхности [2–5]. Именно применением катализаторов отличается предложенная технология от других концепций, основанных на сжигании и газификации углей в псевдооживленном состоянии [9].

Интенсивный теплоотвод в изотермическом псевдооживленном слое приводит к тому, что в верхней и нижней частях КГТ температура снижается до 300 °С. Это способствует затуханию каталитической реакции. Поэтому в аппаратах используется секционирующая неизотермическая решетка, разделяющая верхний и нижний слои (рис. 1). По данной технологии работают аппараты сушки и термообработки дисперсных материалов, а также каталитические теплофикационные установки (КТУ) [10]. КТУ на жидком топливе мощно-

стью 0.2 Гкал/ч в промышленном масштабе эксплуатировались при обогреве социальных и промышленных объектов Новосибирской области и Алтайского края с 1993 г. вплоть до резкого увеличения стоимости жидкого топлива (дизельное, печное). Важной особенностью каталитического сжигания в псевдооживленном слое является возможность, наряду с жидким и газообразным топливом, также эффективно сжигать твердое топливо и отходы. По данным лабораторных и стендовых испытаний для каменных углей при времени их контакта с каталитическим слоем 1.4 с и температуре в слое 700 ÷ 750 °С степень выгорания углерода составляет 95 ÷ 98 %, а для бурых углей превышает 99 %. В настоящее время каталитическое сжигание твердого топлива используется в котельных установках мощностью 3 ÷ 6 Гкал/ч на ст. Артышта II Кемеровской области, Кулунда Алтайского края, Абакумовка Красноярского края, Магдагачи Приморского края [11].

При каталитическом сжигании влажных осадков сточных вод (целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей промышленности, коммунального хозяйства) можно проводить сжигание осадка при влажности 75 % в автотермическом режиме, т. е. без добавления дополнительного топлива [12]. В отличие от технологий сжигания осадков в кипящем слое инертного материала (например, печи Пирофлюид (Франция), Лурги (Германия),

Сравнение характеристик установок по сжиганию твердых отходов
Усть-Илимского ЛПК в псевдооживленном слое песка фирмы «Цукисима Кикай» (Япония) (базовая)
и в слое катализатора (новая)

Параметр	Установка	
	базовая	новая
1. Влажность осадка, %	75	75
2. Производительность печи, т/ч: по сухому осадку по испаряемой влаге по влажному осадку	1.5 4.6 6.1	1.5 4.6 6.1
3. Габариты печи: площадь пода, м ² объем печи, м ³	13.1 207.6	5.4 27.0
4. Удельная нагрузка печи по отходам: на площадь пода, кг/(ч·м ²) на объем печи, кг/(ч·м ³)	71.5 4.5	281.0 56.0
5. Удельная нагрузка по испаряемой влаге: на площадь пода, кг/(ч·м ²) на объем печи, кг/(ч·м ³)	141.7 9.0	844.4 168.8
6. Расход электроэнергии, кВт·ч/т а. с. в.*	110.3	77.4
7. Расход условного топлива, т/т а. с. в.*	0.165	**
8. Теплота сгорания сухого осадка, ккал/кг	3 420	3 420
9. Загрузка песка, т	41	—
10. Загрузка катализатора, т	—	8.1
11. Вес аппарата, т	40	3.0
12. Содержание токсичных веществ в дымовых газах, мг/м ³ : NO _x CO SO _x диоксины (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-диоксин)	800 1 500 1 000 1.4 · 10 ⁻²	50 60 5 Нет

*а. с. в. — абсолютно сухое вещество, ** — выделяется избыточное тепло в количестве 78 кг условного топлива на тонну а. с. в.

Тампела (Финляндия), Цукисима Кикай (Япония)), процесс каталитического сжигания полностью локализуется в кипящем слое и не переходит в надслоевое пространство, что позволяет резко снизить габариты печей и достичь высокой степени выгорания осадков с минимальным загрязнением дымовых газов побочными токсичными продуктами — CO, NO_x, SO₂, бензпиренами и диоксинами (таблица). В частности, при стендовых испытаниях каталитического сжигания осадков сточных вод Омскводоканала содержание диоксинов уже на выходе из псевдооживленного слоя катализатора не превышает 40 · 10⁻⁹ мг/м³ в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-диоксин,

что существенно ниже предельно допустимых норм содержания диоксинов в атмосфере 100 · 10⁻⁹ мг/м³ по нормам США [13]. В настоящее время ООО «НПО Мостовик», г. Омск, ведет работы по созданию промышленной установки по сжиганию осадков сточных вод Омскводоканала мощностью 4.5 т/ч по сухому осадку.

При эксплуатации КТУ оказалось, что замена части катализатора в псевдооживленном слое на гранулы инертного материала не приводит к снижению эффективности каталитического сжигания топлива вплоть до содержания катализатора в смеси 20 % [14]. При этом уменьшается не только расход дефицитного и

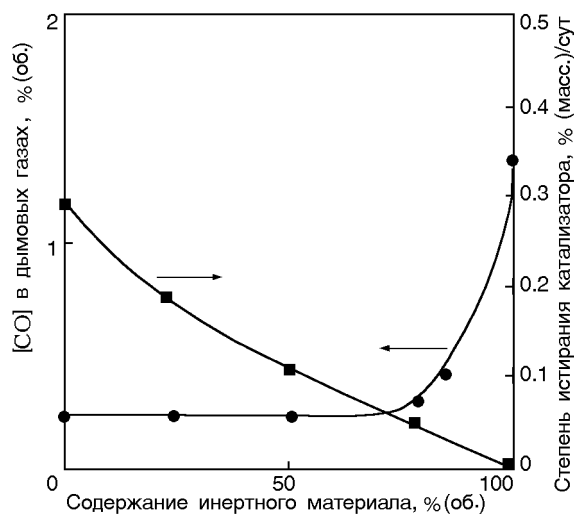


Рис. 2. Влияние добавок инертного материала на каталитические и прочностные свойства алюмо-медно-хромового катализатора при окислении дизельного топлива

дорогостоящего сферического катализатора, но и степень его истирания (рис. 2).

Развитием процесса стало предложение использовать неподвижный слой катализатора при сохранении песка в качестве теплоносителя [15]. Псевдооживленный слой катализатора обладает двумя существенными недостатками:

- истирание катализатора, достигающее $0.3 \div 0.5$ % (масс.) в сутки, что требует постоянной догрузки катализатора в реактор в период эксплуатации. При существующей дефицитности катализатора и его высокой стоимости (до 450 тыс. рублей за тонну) это приводит к определенным трудностям при эксплуатации существующих промышленных установок и создании новых;

- псевдооживленный слой характеризуется наличием газовых пузырей, в которых возможен прорыв несгоревшего топлива, а также протекание процесса факельного сжигания топлива по традиционному механизму, т. е. с образованием токсичных продуктов (CO , NO_x , SO_2). Для устранения явления требуется организация слоя малообъемными насадками, которые разрушают газовые пузыри, но приводят к увеличению степени истирания катализатора.

Эти недостатки могут быть исключены при использовании псевдооживленного слоя инертного материала, например песка, орга-

низованного малообъемной каталитически активной насадкой [16]. Присутствие каталитической насадки в псевдооживленном слое инертного материала позволяет сжигать топливо при температуре ниже 800 °С с сохранением преимуществ этого процесса в псевдооживленном слое катализатора. Каталитическая насадка выполнена в виде неподвижного блока, элементы которого представляют собой решетки, блоки, насадки типа колец Рашига. Элементы каталитической насадки являются катализаторами глубокого окисления веществ, работающими в кинетической или внутридиффузионной области. Поэтому, наряду с высокой каталитической активностью в отношении сжигания топлив, они должны обладать достаточной удельной поверхностью. Важными дополнительными требованиями являются высокая механическая прочность насадок к истиранию, а также высокие термостабильность и теплопроводность. Выполненные лабораторные и стендовые испытания различных типов насадок при сжигании жидкого и твердого топлива показали, что присутствие каталитических насадок в псевдооживленном слое инертного материала позволяет достичь таких же показателей по степени выгорания топлива и содержанию токсичных веществ в отходящих газах, как и при их сжигании в организованном псевдооживленном слое катализатора [17].

2. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВ

Катализаторы в условиях эксплуатации подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям [18]. Под химическим подразумевается воздействие реакционной смеси, которое может приводить к фазовым превращениям активного компонента и подложки, отложению продуктов уплотнения или кокса (в случае стехиометрической смеси), отравляющему действию серы, щелочных и других металлов, присутствующих в составе неочищенных топлив. Термическое воздействие обусловлено как продолжительной эксплуатацией катализатора в области температуры $700 \div 1000$ К, так и кратковременными перегревами отдельных частиц (или блоков) катализатора до $1300 \div 1400$ К, возможными из-за неравномерного распределения топлива над газораспределительной решеткой со значительным выделением тепла на отдельных гранулах или блоках. Механическое воздействие

происходит при эксплуатации в режиме кипящего слоя. При этом возможно истирание гранул и блоков катализатора, а также раскалывание и разрушение монолитов в результате соударения частиц катализатора между собой, с частицами песка и с поверхностью теплообменных труб. При использовании неподвижного слоя блочных катализаторов в сжигании угля абразивными свойствами могут обладать и частицы угля. Все три фактора тесно взаимосвязаны и в целом приводят к дезактивации катализатора.

К катализаторам сжигания топлив предъявляются особые требования: высокая каталитическая активность, достаточная для «зажигания» процесса при возможно низкой температуре, стабильность при длительной, до 4000 ч, эксплуатации в течение одного отопительного сезона, износ к истиранию и разрушению не более 0.5 %, устойчивость к каталитическим ядам.

В зависимости от условий процесса (вида топлива, наличия или отсутствия дополнительного рабочего тела, осуществляющего теплообмен) были испытаны различные варианты катализаторов.

2.1. Керамические шариковые катализаторы для сжигания мазута в псевдооживленном слое

В данном варианте сжигания топлива катализатор в виде шариков диаметром 1 ÷ 2 мм поддерживает процесс каталитического горения в смеси, близкой к стехиометрической, и одновременно является твердым теплоносителем, обеспечивающим высокую скорость подвода тепла к теплообменным поверхностям или к рабочему телу. В качестве активного компонента испытывали оксиды хрома, кобальта, марганца, хромиты никеля и меди, которые наносили на различные модификации оксида алюминия. Испытания проводили на пилотной установке КГТ диаметром 120 мм с загрузкой катализатора 5 ÷ 7 л. Топливом служил мазут М40 при содержании кислорода в воздухе, близком к стехиометрическому. После испытаний в течение различного времени проводили комплексное исследование физико-химических характеристик катализаторов [18]. В качестве тестовой реакции окисления использовали модельную реакцию окисления бутана в проточно-циркуляционной установке [19].

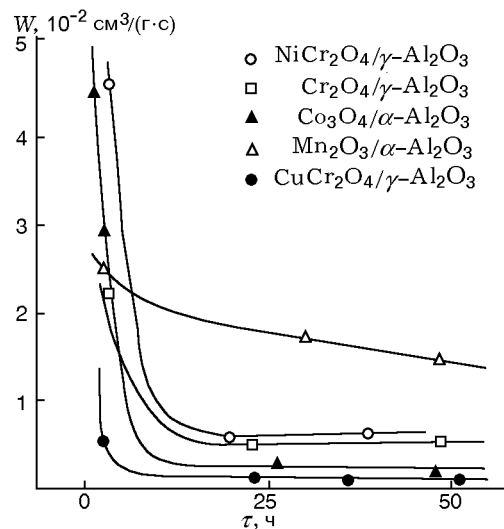


Рис. 3. Изменение активности катализаторов в реакции полного окисления бутана в зависимости от времени работы КГТ [18]

Как видно из рис. 3, активность всех катализаторов в тестовой реакции после испытаний в течение 10 ÷ 25 ч снижается в 5 ÷ 10 раз, а затем остается практически постоянной. Наиболее активный кобальтсодержащий катализатор дезактивируется сильнее всего, наименее активный медно-хромовый катализатор — слабее всех, хотя уровни их стационарной активности сопоставимы. Помимо общей конверсии, важной характеристикой с точки зрения не только эффективности, но и экологической безопасности является остаточная концентрация СО. Так, при сжигании мазута М100 остаточная концентрация СО медленно растет, достигая 1500 ÷ 2000 ppm после 200 ÷ 300 ч испытаний (рис. 4).

Среди первичных факторов, снижающих активность, можно выделить спекание, приводящее к уменьшению удельной поверхности катализаторов в 2 ÷ 3 раза после первых 10 ÷ 25 ч эксплуатации в КГТ. Данный процесс является необратимым. При сжигании жидкого топлива в стехиометрических смесях наблюдали накопление углерода, количество которого достигало 1 % (масс.). Отжиг в кислороде приводил к частичному восстановлению активности. При сжигании серосодержащих топлив образуются оксиды серы, которые взаимодействуют с катализатором с образованием сульфатов. Так, при сжигании сернистого мазута М100 концентрация сульфатов (в основном алюминия) возрастает до 1 ÷ 4 % в первые часы работы катали-

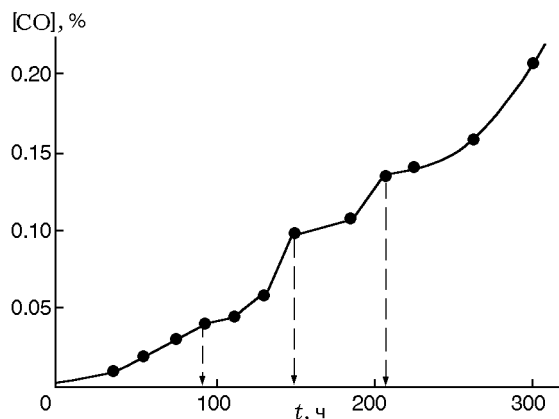


Рис. 4. Изменение содержания CO на выходе из пилотной установки КГТ в зависимости от времени его работы:

стрелками указано время введения свежих порций катализатора [18]

затора и далее остается практически постоянной [18]. В целом данные факторы объясняют наблюдаемое изменение активности в первые десятки часов.

Более медленное изменение свойств катализатора, обуславливающее медленное возрастание эмиссии CO в отходящих газах (см. рис. 3), скорее всего связано с длительными процессами изменения состава активного компонента и природы активных центров. Данные процессы приводят к изменению реальной/дефектной структуры поверхности, что может быть исследовано с помощью ряда спектральных методов, чувствительных к состоянию поверхности (РФЭС, EXAFS, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-тестов и т. д.). В частности, для системы $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было показано, что помимо частиц оксида меди на поверхности оксида алюминия присутствуют высокореакционноспособные метастабильные кластеры Cu-O , структура которых отличается от структуры фазы оксида меди CuO (тенорита). Медленное разрушение этих кластеров, а также формирование фазы алюмината в реакционной среде уменьшают активность катализаторов [20].

Одним из наиболее важных факторов, определяющих устойчивость работы катализаторов в условиях псевдооживленного слоя, является прочность. На начальной стадии реализации процесса КГТ износ катализаторов достигал $2 \div 5$ % в сутки. Таким образом, дезактивация катализатора за счет его разруше-

ния и уноса из реактора существенно превосходит другие факторы дезактивации. Устойчивость к износу оценивали различными методиками. Было показано, что на начальной (до 100 ч) стадии работы катализаторов в КГТ наблюдается достаточно хорошая корреляция между прочностью и содержанием крошки при истирании. Катализаторы прочностью менее 10 МПа, как правило, имеют и аномально высокое значение износа, до 5 % в сутки. При прочности $10 \div 35$ МПа стационарная скорость истирания остается примерно постоянной (0.22 %/мин). Аналогично было показано, что в динамических условиях прочность на удар также хорошо коррелирует с прочностью на раздавливание. Для наиболее прочных катализаторов, содержащих дополнительно оксиды магния, прочность изменялась с 30.5 до 24.1 МПа после 120 ч работы в КГТ, а после 216 ч — до 21.6 МПа [18]. Таким образом, скорость уменьшения прочности падала с 0.053 до 0.027 МПа/ч. Полученные результаты не позволяли использовать одну партию катализатора в течение одного сезона. Поэтому в стандартных условиях работы промышленных КГТ осуществлялась периодическая «подсыпка» катализатора с целью компенсации его износа. Аналогичный прием был использован для сжигания угля в псевдооживленных условиях с добавлением теплоносителя — песка.

Последующее развитие приемов и методов синтеза катализаторов [21] позволило использовать катализатор ИК-23-73 производства АО «Катализатор» (Новосибирск). Катализатор представлял собой гранулы оксида алюминия диаметром $1.5 \div 2$ мм, на которые нанесено до 10 % (масс.) активного компонента в виде смешанных оксидов меди, магния и хрома. В промышленных условиях в настоящее время используется шариковый катализатор производства ООО «Шелковский катализаторный завод», содержащий оксиды меди и хрома, нанесенные на оксид алюминия. Износ катализатора составляет $0.5 \div 0.6$ % в сутки. Поскольку в любых оксидах хрома III содержится примесь оксидов хрома VI, пылевые частицы катализатора являются достаточно токсичными.

2.2. Керамометаллические сотовые катализаторы для сжигания угля в псевдооживленном слое

В данном варианте сжигания топлива катализатор в виде сотовых структур с боль-

шими каналами, обеспечивающими свободный проход частиц угля и теплоносителя, размещается в неподвижном слое в нижней части реактора. Однако, как и для шарикового катализатора, сотовая структура также должна соответствовать изложенным выше требованиям, предъявляемым к катализаторам процесса в КГТ. Разработанные недавно образцы сотовых керамометаллических катализаторов в основном соответствуют этим требованиям [22]. Катализаторы представляют собой высокопористые композиты $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ с удельной поверхностью $5 \div 10 \text{ м}^2/\text{г}$ при развитой ультрамакропористой структуре, содержащей поры размером до нескольких десятков микрометров. Микроструктура таких катализаторов включает в себя металлические частицы Fe и сплавов FeAl, а также глобулы оксида алюминия с нанесенным оксидом меди, равномерно распределенные в матрице FeAlO (рис. 5). Наличие металлических частиц существенно увеличивает механическую прочность керамометаллов, которая достигает $25 \div 26 \text{ МПа}$. Испытания в пилотной установке [22] показали несущественное изменение прочности (рис. 6). Длительные ($\approx 4000 \text{ ч}$) ресурсные испытания блоков в теплофикационном модуле котельной мощностью 3 Гкал/ч производства ОООГ «ТермоСофт-Сибирь» (ст. Кулунда Алтайского края) продемонстрировали снижение прочности керамометаллических катализаторов примерно на 30 %. Сотовые структуры полностью сохранили свою форму (рис. 7), масса блоков практически не изменилась. С учетом данных по взаимосвязи прочности и из-

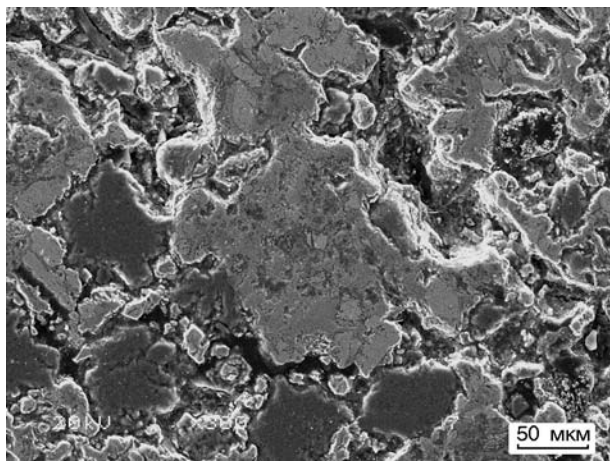


Рис. 5. Микроструктура керамометаллического катализатора

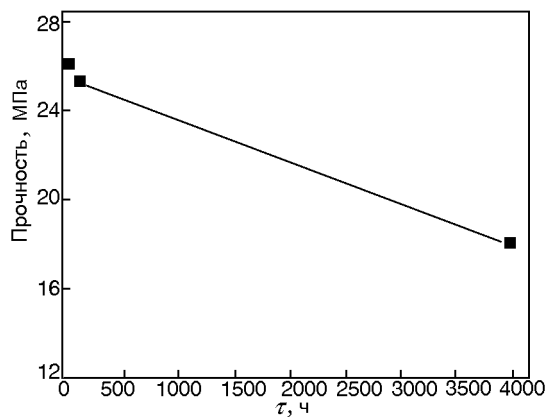


Рис. 6. Изменение прочности керамометаллических катализаторов после различного времени испытаний при сжигании угля

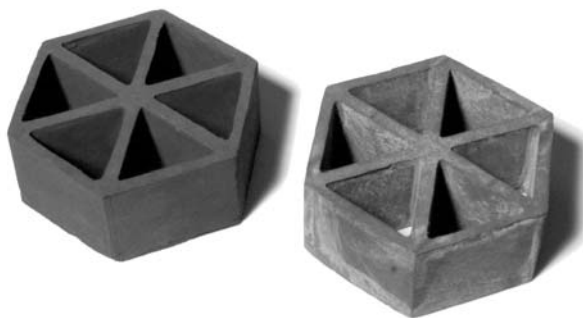


Рис. 7. Общий вид сотовых структур до (левый блок) и после (см. справа) испытаний

носа, полученных для керамических катализаторов, можно сделать прогноз о возможности работы катализаторов в течение одного-двух сезонов без замены.

Изменение активности керамометаллических катализаторов оценивали по константе скорости окисления октана в избытке кислорода. Оказалось, что динамика изменения тестовой активности керамометаллического катализатора в зависимости от времени пребывания в реакционной среде при сжигании бурого угля (рис. 8) аналогична динамике изменения тестовой активности при сжигании мазута (см. рис. 3): в начальный период дезактивация существенно больше ($34 \div 42 \%$ в зависимости от температуры), чем в последующее время ($\approx 18 \%$), относительно начальной активности. При $400 \text{ }^\circ\text{C}$ активность даже немного возрастает. В любом случае падение тестовой активности не столь значительно, как у керамических катализаторов. Причины снижения

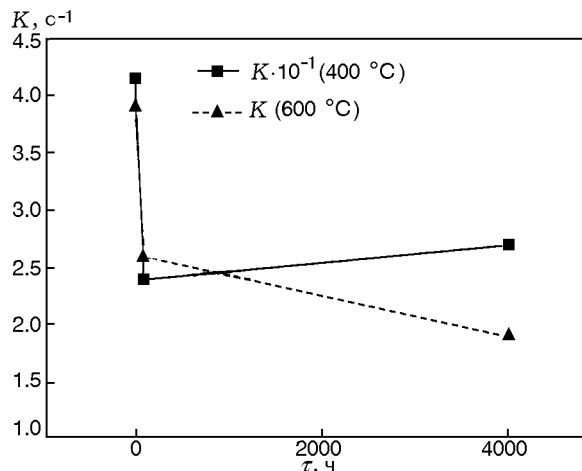


Рис. 8. Изменение активности керамометаллических катализаторов в тестовой реакции окисления октана после различного времени испытаний

активности керамометаллических катализаторов примерно те же, что и при сжигании мазута. Наблюдается снижение удельной поверхности с 19 до 9 и далее до $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, в образцах после испытаний обнаружено большое (до 7 % (масс.)) содержание серы, обусловленное образованием поверхностных сульфатов или сульфитов. Интересно отметить, что сера концентрируется преимущественно в приповерхностном слое толщиной $\approx 1 \text{ мкм}$. Не исключено, что именно концентрирование серосодержащих соединений в поверхностном слое в сочетании с развитой макропористой структурой позволяет керамометаллическим катализаторам сохранять активность (относительно начальной) в существенно большей степени, чем керамическим катализаторам, обычно не имеющим развитой макропористой структуры [23]. Остаточная концентрация CO выросла после одного сезона ресурсных испытаний с 203 молярных долей до 287 при 400°C и с 1030 до 1129 при 600°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что сжигание топлива в присутствии катализаторов позволяет существенно улучшить его технологические, экономические и экологические характеристики по сравнению с некаталитическим процессом. Основной проблемой, препятствующей массовому развитию технологии каталитического сжигания топлива в псевдожи-

женном слое, является недостаточная стабильность катализаторов в условиях реакции. При этом скорость механического износа зачастую превышает скорость химической дезактивации катализаторов. Данная проблема может быть решена с применением принципиально новых методов и материалов типа керамометаллов, изготовленных в виде сотовых структур с большим свободным сечением.

Авторы выражают благодарность Министерству высшего образования и науки Российской Федерации за поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986.
2. Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Журн. физ.-хим. о-ва. — 1984. — Т. 29. — С. 389–398.
3. Parmon V. N., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Catalysis for energy production // Perspectives in Catalysis. (Chemistry for 21st Century). — Oxford; Boston: Blackwell Scient. Publ., 1992. — P. 337–357.
4. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Fluidized bed catalytic combustion // Catal. Today. — 1999. — V. 47. — P. 339.
5. Chemistry for Energy Future / V. N. Parmon, H. Tributsch, A. V. Bridgwater, D. O. Hall (Eds). — Oxford: Blackwell Sci., 1999.
6. Dalla Betta R. A., Rostrup-Nielsen T. Application of catalytic combustion to 1.5 MW industrial gas turbine // Catal. Today. — 1999. — V. 47. — P. 369.
7. Valliant S. R., Gastec A. S. Catalytic combustion in a domestic gas burner // Catal. Today. — 1999. — V. 47. — P. 415.
8. Боресков Г. К., Левицкий Э. А. Способ сжигания топлив: пат. РФ № 826798. — 1983.
9. Basu P. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. — Boca Raton, Florida: CRC Taylor & Francis Group, 2006.
10. Simonov A. D., Yazykov N. A., Vedyakin P. I., Lavrov G. A., Parmon V. N. Industrial experience of heat supply by catalytic installation // Catal. Today. — 2000. — V. 60. — P. 139–145.
11. Симонов А. Д., Федоров И. А., Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Яковлев В. А., Пармон В. Н. Каталитические теплофикационные установки для промышленного теплообеспечения // Катализ в промышленности. — 2012. — № 3. — С. 50–57.
12. Симонов А. Д. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов, сточных вод и твердых отходов производства целлюлозы сульфатным способом // Химия в интересах устойчивого развития. — 1998. — Т. 6. — С. 277–292.

13. **Симонов А. Д., Языков Н. А., Трачук А. В., Яковлев В. А.** Сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства в псевдоожиженном слое катализатора // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2010. — № 6. — С. 86.
14. **Симонов А. Д., Языков Н. А.** Способ сжигания топлив: пат. РФ № 2057988. — 1996.
15. **Языков Н. А., Симонов А. Д., Пармон В. Н.** Способ осуществления экзотермических реакций: пат. РФ № 2064831. — 1997.
16. **Simonov A. D., Yazykov N. A., Parmon V. N.** A new approach to organize the catalytic reactions // *Book of Abstr. 4th Europ. Congress on Catalysis, 1999, Rimini, Italy*. — P. 521.
17. **Yazykov N. A., Simonov A. D., Mishenko T. I., Aflyatunov A. S., Smolin S. V., Parmon V. N.** Fuel combustion in the fluidized bed of an inert material equipped with an unmovable catalytic small-volume package // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2003. — Т. 11, № 1. — С. 321–326.
18. **Исмагилов З. Р.** Исследование дезактивации и изменения текстурно-механических свойств катализаторов КГТ в условиях сжигания различных топлив // *Проблемы дезактивации катализаторов. Ч. 1: Природа изменения удельной каталитической активности*. — Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1985. — С. 74–96.
19. **Поповский В. В., Сазонов В. А., Чермошнцева Г. К., Панарина Т. Л., Елисеева Л. Ф.** Сравнительные испытания катализаторов в реакциях глубокого окисления // *Каталитическая очистка газов. Ч. 2*. — Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. — С. 80–92.
20. **Tikhov S. F., Sadykov V. A., Kryukova G. N., Paukshtis E. A., Popovskii V. V., Starostina T.G., Kharlamov G. V., Anufrienko V. F., Poluboyarov V. F., Razdobarov V. A., Bulgakov N. N., Kalinkin A. V.** Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copper-alumina oxide system: nature of aging in oxidizing reaction media // *J. Catal.* — 1992. — V. 134. — P. 506–524.
21. **Пармон В. Н., Исмагилов З. Р., Кириллов В. А., Симонов А. Д.** Каталитические теплофикационные устройства для решения экологических и энергетических проблем. Ч. 1 // *Катализ в промышленности*. — 2002. — № 3. — С. 20–29.
22. **Tikhov S. F., Simonov A. D., Yazykov N. A., Dubinin Yu. V., Yakovlev V. A., Sadykov V. A., Salanov A. N., Suprun E. A., Parmon V. N.** Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // *Catal. Sustain. Energy*. — 2012. — V. 1. — P. 82–89.
23. **Ismagilov Z. R., Shepeleva M. N., Shkrabina R. A., Fenelonov V. B.** Interrelation between structural and mechanical characteristics of spherical alumina granules and their initial hydroxide properties // *Appl. Catal.* — 1991. — V. 69. — P. 65–73.

Поступила в редакцию 3/V 2014 г.