

**П.Є. Стрижак, С.О. Соловійов, А.І. Трипольський, П.І. Кирієнко, І.Л. Столярчук**

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна; тел. +38 (044) 525-76-00

## **АВТОНОМНИЙ БЕЗПОЛУМ'ЯНИЙ ГЕНЕРАТОР ТЕПЛА НА ОСНОВІ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ АБО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ ДЛЯ ОПАЛЕННЯ РІЗНИХ ОБ'ЄКТІВ, В ТОМУ ЧИСЛІ В ПОЛЬОВИХ УМОВАХ**



Створено ефективний каталізатор на базі керамічного блокового носія стільникової структури з синтетичного кордієриту з низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення та розроблено безполум'яний генератор тепла на основі спалювання метану або пропан-бутанової суміші. Результати лабораторних та стендових випробувань показали, що автономні безполум'яні генератори тепла за ефективністю роботи не поступаються зарубіжним аналогам. Налагоджено виробництво автономних безполум'яних каталітичних генераторів тепла та каталізаторів для них.

*Ключові слова:* каталітичний генератор тепла, каталізатор безполум'яного горіння метану або пропан-бутанової суміші, блоки стільникової структури, кордієрит.

Спалювання твердих, рідких та газових палив у каталітичних генераторах — ефективний та екологічно чистий спосіб одержання теплової енергії. Актуальність проблеми обумовлена сучасними тенденціями розвитку паливно-енергетичного комплексу, які полягають в переході від централізованого тепло- та електропостачання до комбінованого, що включає автономні енергетичні установки різної теплової потужності. Каталітичне безполум'яне спалювання є ефективним енерго- та ресурсозберігаючим способом використання твердого, рідкого і газоподібного органічного палива. Наведемо основні переваги каталітичного безполум'яного спалювання порівняно з факельним спалюванням у полум'ї:

1) повнота спалювання палива, що сприяє підвищенню ККД до 97–99 %;

2) зниження температури процесу горіння від 1000–1200 до 300–700 °С за умови збереження високої інтенсивності горіння;

3) повне згорання як «бідних», так і стехіометричних паливно-повітряних сумішей;

4) зменшення викидів у атмосферу шкідливих газів, зокрема СО та NO<sub>x</sub>, як результат зниження температури горіння та більш повного спалювання палива;

5) використання більш дешевих конструкційних матеріалів за рахунок зниження температури процесу.

Каталітичне спалювання принципово відрізняється від факельного (гомогенного) горіння, оскільки на поверхні твердих каталізаторів паливо окиснюється без утворення полум'я. Дія каталізаторів у процесі повного окиснення (гетерогенного «горіння») паливно-повітряних сумішей полягає у хімічній взаємодії компонентів палива з поверхневим киснем каталізатора з подальшою регенерацією

відновленої поверхні каталізатора киснем газової фази. Газове паливо має низку переваг перед твердим та рідким: більш дешеве та швидко змішується з повітрям, що дозволяє проводити спалювання газу з меншим надлишком окиснювача. Присутність у реакційній системі каталізатора знижує температуру спалювання газового палива з 1000–1200 до 300–700 °С при збереженні високої інтенсивності горіння і забезпечує повне згорання паливно-повітряних сумішей у широкому діапазоні співвідношень паливо/повітря, включаючи стехіометричні суміші. Особливо важливим є те, що каталізатор забезпечує повну конверсію палива в продукти глибокого окиснення і запобігає утворенню шкідливих викидів монооксиду вуглецю та органічних сполук — продуктів неповного згорання вуглеводнів. Основою каталізаторів глибокого окиснення газових палив є пористі оксидні носії, на які наносяться активні компоненти, що містять благородні метали (головним чином — платину і паладій). Як носії каталізаторів широко застосовуються численні кристалічні модифікації оксиду алюмінію, які визначають кінцеві властивості: мікропористість, розподіл пор за розмірами і питомою поверхню.

На практиці зазвичай використовуються гранульовані носії у вигляді екструдатів і кульок, які приготовлені з оксидного матеріалу (напр., оксиду алюмінію для каталізаторів спалювання палив в нерухомому насипному або в псевдозрідженому шарі каталізатора). Важливим напрямком приготування структурованих носіїв є так звана «*подвійна поруватість*». Для цього на зовнішню поверхню і в пори керамічного матеріалу (стільникового блоку або пористого матеріалу з високою проникністю) з діаметрами від 500 нм до декількох мікронів наносять оксиди з розвинутою питомою поверхнею та мезо- або мікропористістю структурою [1].

Найбільш розповсюдженими каталізаторами безполум'яного спалювання вуглеводневого палива є композиції на основі металів плати-

нової групи (МПП) та оксидів 3d-металів або їх комбінації, нанесені на інертний носій, який визначає макроструктуру каталізатора.

Оксиди перехідних металів (Cu, Cr, Mn, Co та ін.) є економічною альтернативою благородним металам як каталізатори спалювання палив. Однак прості оксиди схильні до спікання при високих температурах та взаємодії з матеріалом носія з наступним утворенням нових малоактивних фаз. Тому часто використовують високотемпературні фази оксидів, такі, як гекса-алюмінати, котрі одтримують, наприклад, у результаті високотемпературної взаємодії оксидів марганцю та оксиду алюмінію. Загальним недоліком каталізаторів, які не містять в своєму складі МПП, зокрема описаних в патентах [2–7], є висока температура на початку роботи, необхідність використання додаткового каталізатора (на основі МПП) для процесу «запалювання» та неповне згорання вуглеводневого палива. Згадані недоліки не дозволяють використовувати вказані каталізатори для портативних каталітичних генераторів тепла на основі безполум'яного спалювання вуглеводневого палива в закритих приміщеннях.

Найбільш ефективними каталізаторами безполум'яного горіння органічних палив, зокрема C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-вуглеводнів, є нанесені системи, що містять платину з розміром частинок 1–5 нм [8]. Нанорозмірні платинові каталізатори не мають собі рівних за активністю, забезпеченням повноти згорання палива, за термічною і хімічною стійкістю. Недоліком таких каталізаторів є висока вартість активного компонента, летючість платини при температурах, вищих 800 °С, а також отруєння сірчистими сполуками. Можливість використання паладієвих каталізаторів обмежується температурою 700–800 °С [9].

Як носії каталізаторів широко застосовуються різні кристалічні модифікації оксиду алюмінію, які визначають структурні властивості: мікропористість, розподіл пор за розмірами та питомою поверхню [10]. Для підвищення термічної стабільності каталізатора

рів безполум'яного спалювання горючих газів до їх складу вводять модифікуючі добавки — оксиди лантану, церію, магнію, стронцію тощо.

Існує безліч каталітичних генераторів тепла: реактори із псевдозрідженим шаром гранульованих каталізаторів; реактори з нерухомим шаром гранульованих, стільникових, волонистих каталізаторів [11–14]. Відомі також каталітичні генератори тепла потужністю до 200 кВт і вище, що працюють за принципом спалювання палива у псевдозрідженому шарі каталізатора. У таких каталітичних генераторах тепла (КГТ) окиснення палива відбувається на поверхні гранул спеціальних оксидних каталізаторів, підтримуваних в псевдозрідженому стані в потоці палива, повітря і продуктів горіння. Відведення тепла з шару здійснюється через теплообмінні поверхні, що знаходяться в шарі, або шляхом прямого контакту каталізатора з робочим тілом. Зазначені каталітичні генератори завдяки їх значній масі та великим габаритам придатні для використання лише в стаціонарних умовах.

Спільною ознакою способів приготування каталізатора на основі Pt є використання платини як активного компонента та блоків стільникової структури для нанесення активних компонентів.

Слід відмітити, що широкому використанню процесів каталітичного спалювання вуглеводневого палива перешкоджає відсутність ефективних каталізаторів досконалого дизайну, які задовольняють низці жорстких вимог: низька температура на початку реакції окиснення вуглеводневого палива, висока термічна й хімічна стійкість, високі продуктивність і селективність по продуктах повного окиснення органічних молекул (до 100 %), невеликий вміст активного компонента, низький газодинамічний опір тощо.

Метою даної роботи стала розробка блокових каталізаторів стільникової структури, які в найбільшій мірі відповідають вищезазначеним вимогам.

### **РОЗРОБКА КАТАЛІЗАТОРІВ СТІЛЬНИКОВОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО СПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОГО ГАЗОВОГО ПАЛИВА (МЕТАНУ ТА ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ) ПРИ МІНІМАЛЬНОМУ НАДЛИШКУ КИСНЮ**

Основними складовими блокових каталізаторів є каркас — блочний носій з системою позовжних отворів — та каталітично-активне покриття на поверхні блоку [15–19].

Каркас каталізатора визначає його макроструктуру, газодинамічний опір та механічну міцність. Серед різних систем, які можуть бути використані як носій, найбільш привабливими є блоки стільникової структури із синтетичного кордієриту (синтетична кераміка загальною формулою  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ). Такий матеріал характеризується низьким коефіцієнтом лінійного розширення та термічною стійкістю до 1200 °С, що дуже важливо, оскільки каталізатор безполум'яного горіння при його «запалюванні» завжди піддається «тепловому удару». За каркаси блочного каталізатора були обрані блоки із синтетичного кордієриту круглої та квадратної форми, виготовлені Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І.М. Францевича НАН України та ТОВ «Технокерам» (м. Біла Церква). Загальний вигляд їх наведено на рис.1.

Склад та фізико-хімічні характеристики покриття блоків визначають їх каталітичні властивості. Активними компонентами каталізаторів, які здатні забезпечувати повне згоряння вуглеводнів і які характеризується невисокою температурою запалювання, були обрані складні оксидні композиції ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), в тому числі модифіковані оксидами рідкісноземельних металів ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), та металічна платина. Однак, зважаючи на високу вартість платини, її вміст в каталізаторі має бути якомога меншим. Цього можна досягти за рахунок диспергування платини на поверхні і в порах вторинного носія.

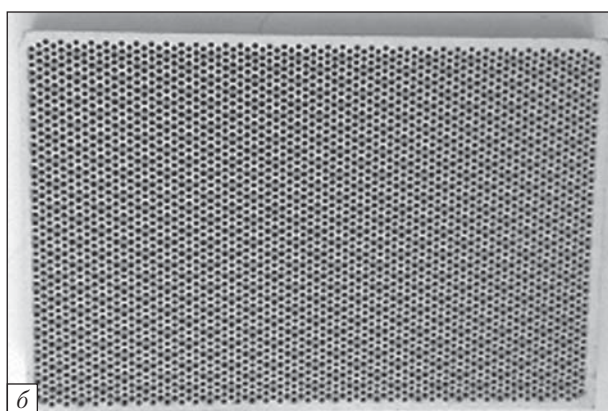
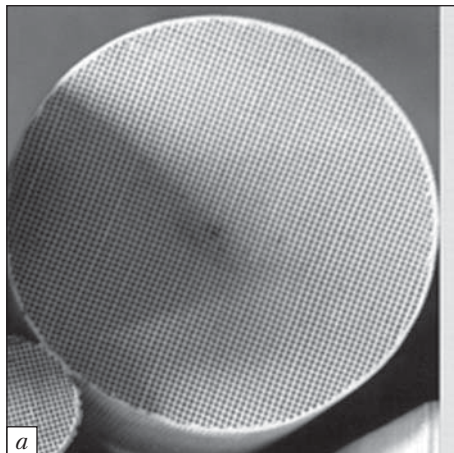
Присутність вторинного носія в складі структурованих каталізаторів на керамічній основі обумовлена кількома причинами. В першу чергу, це збільшення поверхні носія перед нанесен-

ням активних компонентів. Роль вторинного носія також полягає в забезпеченні стабільного і міцного зв'язку каталітично активних компонентів з матеріалом носія, підвищенні термічної стійкості каталізатора, забезпеченні необхідної морфології поверхні, збільшенні дисперсності активних компонентів, що сприяє підвищенню каталітичної активності контакту.

Як вторинні носії зазвичай використовуються  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , алюмосилікати, тобто термічно стабільні системи, які здатні формувати на поверхні керамічної матриці власну порувану структуру з необхідними характеристиками і високою адгезією до поверхні блокового носія [20, 21]. Нами було обрано оксид алюмінію, який відзначається достатньою термостабільністю, хімічною інертністю до компонентів палива та має розвинену порувану структуру. Характеристики покриття на основі оксиду алюмінію суттєво залежать від умов його нанесення — складу розчину, умов формування покриття, режиму термообробки та модифікуючих добавок.

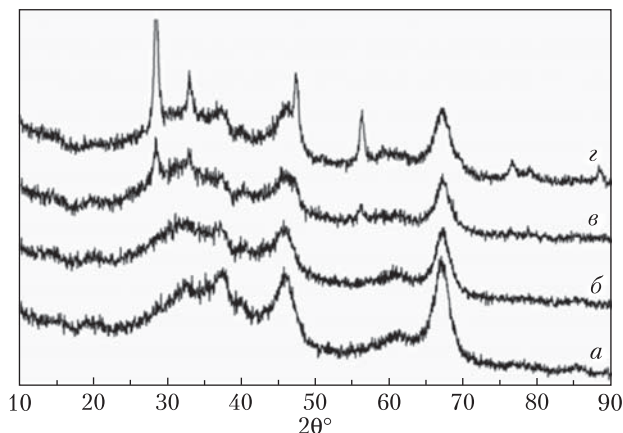
Було розроблено метод синтезу дрібнодисперсного мезопористого вторинного носія на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який може бути використаний при формуванні шару вторинного носія на поверхні керамічних блокових матриць стільникової структури. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий оксид алюмінію представляє собою суміш аморфного та  $\gamma$ -модифікованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кристалізація матеріалу в фазу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  відбувається при прожарюванні матеріалу при температурі  $850^\circ\text{C}$ . Величина питомої поверхні отриманого оксиду алюмінію не поступається промислового носія на основі  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Термічна стійкість поруваної структури синтезованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  досягає  $850^\circ\text{C}$ . З підвищенням температури вище  $850^\circ\text{C}$  спостерігається стрімке зменшення величини питомої поверхні носія.

Підвищити стійкість пористої структури оксиду алюмінію до спікання можна шляхом модифікування його рідкісноземельними елементами [22, 23]. Зокрема нами було досліджено вплив додавання суміші нітратів La, Ce,



**Рис. 1.** Загальний вигляд каркаса каталітичного блоку, виготовленого: *a* — Інститутом проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України; *б* — ООО «Технокерам», м. Біла Церква

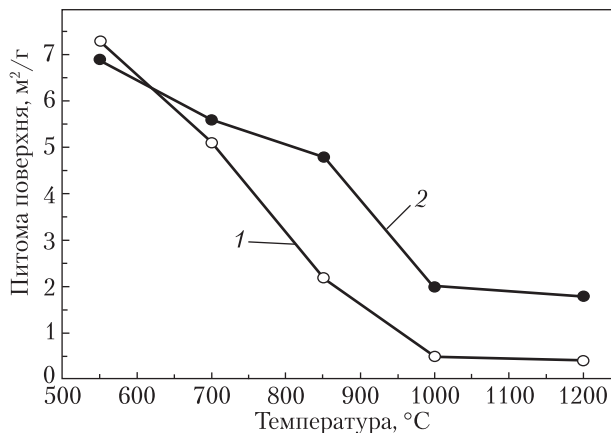
Sm і Pr на термічну стійкість шару вторинного покриття. За результатами, наведеними у табл. 1, можна зробити висновок, що існує діапазон концентрацій оксидів рідкісноземельних елементів (ОРЗЕ), у якому досягається ефект термостабілізації. Збільшення вмісту ОРЗЕ від 3 до 10 % не призводить до зростання питомої поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і підвищення його термічної стійкості. Згідно з даними рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФА) (рис. 2), це може бути обумовлено формуванням фаз значної кількості алюмінатів рідкісноземельних елементів. Зазначені ОРЗЕ не характеризуються розвинутою пористою структурою і тому внаслідок їх кристалізації також можливе



**Рис. 2.** Дифрактограми оксиду алюмінію, отриманого шляхом розкладу суміші солей алюмінію  $(Al(OH)_3(NO_3)_m \times nH_2O)$ , де  $l = 1-3$ ;  $m = 1-2$ ;  $n = 0-2$ , в тому числі модифікованого ОРЗЕ, після термообробки при 850 °С: *a* –  $Al_2O_3$ , *б* –  $Al_2O_3+3,0\%$  ОРЗЕ, *в* –  $Al_2O_3+5,0\%$  ОРЗЕ, *з* –  $Al_2O_3+10,0\%$  ОРЗЕ

зниження питомої поверхні. Тому доцільно використовувати вторинний носій з вмістом ОРЗЕ не вище 3,0–5,0 мас. %.

На рис. 3 представлена зміна питомої поверхні блоку після нанесення на його поверхню оксиду алюмінію з розчинів оксинітрату алюмінію та суміші оксинітрату алюмінію і солей



**Рис. 3.** Залежність питомої поверхні блоків, вкритих вторинним носієм шляхом просочення їх розчинами оксинітрату алюмінію 5,8 мас. % (крива 1) та оксинітрат + солі рідкісноземельних елементів 5,6 мас. % (5 мас. % від маси покриття в перерахунку на ОРЗЕ). Час термообробки в кожній точці – 3 год

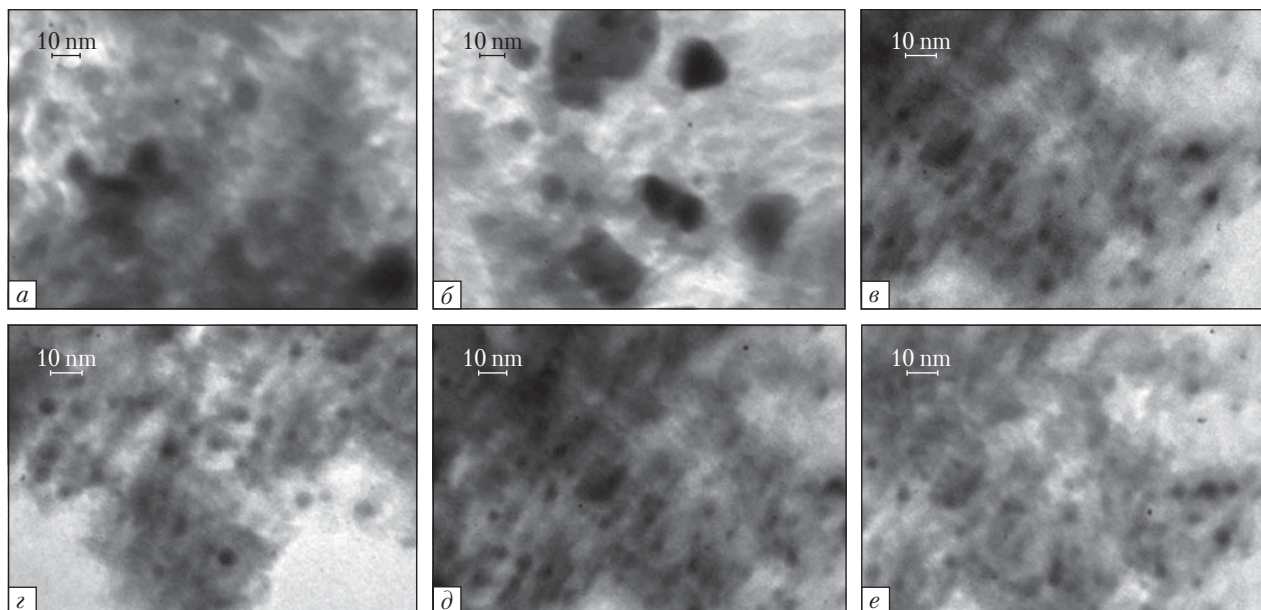
рідкісноземельних металів. Суттєвий ефект термостабілізації вторинного носія спостерігається при температурах вище 850 °С.

Було виготовлено та досліджено серію каталізаторів, нанесених на кордієритну матрицю оксидної системи на основі шпінелей ( $CuCr_2O_4$ ,  $CuCo_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ) та платини.

Таблиця 1

**Результати випробування блокових каталізаторів безполум'яного спалювання пропан-бутанової суміші**

Каталізатор	Вміст продуктів неповного згоряння в газовій суміші після каталізатора, % (через 10 хв 5 год роботи)	
	CO, %	Вуглеводні (в перерахунку на $C_3H_8$ ), %
10 % $CuCr_2O_4/Al_2O_3$ / кордієрит	3,5	0,34
10 % $CuCo_2O_4/Al_2O_3$ / кордієрит	2,2	0,21
10 % $Mn_3O_4-BaO-La_2O_3/Al_2O_3$ / кордієрит	2,6	0,19
0,5 % Pt/ $Al_2O_3$ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,005 % / 0,0045 %
0,1 % Pt / $Al_2O_3$ / кордієрит	0,002 / 0,0007	0,007 % / 0,008 %
0,1 %Pt/ $Al_2O_3 + 3\%$ ОРЗЕ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,0018 % / не виявлено
0,1 % Pt / $Al_2O_3 + 5\%$ ОРЗЕ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,0015 % / не виявлено
0,1 % Pt/ $Al_2O_3 + 10\%$ ОРЗЕ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,009 % / не виявлено
0,1 % Pt / кордієрит	0,02 / 0,02	0,01 % / 0,01 %
Блок без каталітичного покриття (горіння з полум'ям)	0,023 / 0,028	0,021 % / 0,025 %



**Рис. 4.** Мікрофотографія ПЕМ каталітично активного покриття, знятого з поверхні каталітичного блоку — наночастинки платини в матриці з оксиду алюмінію, отриманого шляхом розкладу нітрату алюмінію (а, б), оксинітрату алюмінію (в, з) та оксинітрату алюмінію, модифікованого ОРЗЕ (5 %) (д, е), до (а, в, д) та після роботи (б, з, е) блоку

На рис. 4 наведена мікрофотографія поверхні каталітично активного покриття блоку у вигляді металічної платини. Наночастинки платини сформовані у покритті, отриманому шляхом термічного розкладу нітрату алюмінію, мають розміри в діапазоні 8–15 нм (рис. 4, а). Після роботи каталізатора протягом кількох годин (витримування в реакційній суміші або безпосереднє використання в процесі безполум'яного спалювання вуглеводневого газу) відбувається їх часткова агломерація (рис. 4, б), що викликано недостатньою стабілізацією покриття та його здатністю компенсувати надлишковий заряд поверхні наночастинок без перешкоди їх агломерації.

При використанні блоків з оксидом алюмінію, нанесеним за розробленою методикою, в матриці носія формуються наночастинки платини в діапазоні 3–6 нм (рис. 4, в). Після роботи каталізатора спостерігається їх часткова агломерація до розмірів 4–8 нм (рис. 4, з).

У табл. 2 і 3 наведені результати випробування блокових каталізаторів як елементів

генераторів тепла на основі безполум'яного спалювання.

Результати випробування виготовлених каталізаторів, наведених в табл. 2 і 3, свідчать, що оксидні системи на основі шпінелей ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) не забезпечують повного згоряння палива, в продуктах згоряння також наявна значна кількість СО. Причинами незадовільної роботи можуть бути низька активність, недостатня температура при авторозігріванні та брак кисню. Платиновий каталізатор забезпечує повне згоряння пропан-бутанової суміші (побутового газу) при температурі до 500 °С за відсутності у вихідному газі СО (концентрація СО нижча від дозволеної для побутових приладів (до 200 ppm) або взагалі СО відсутній). Наявність ОРЗЕ сприяє створенню накопичувальної ємності по кисню в каталізаторі, що важливо при використанні паливних сумішей зі складом горючий газ/окисник, близьких до стехіометрії.

Додавання сполук рідкісноземельних елементів (ОРЗЕ: оксиди La, Ce, Sm, Pr,) сприяє

отриманню покриттів з високою термічною стійкістю, що стабілізує наночастинки платини в матриці вторинного носія (рис. 4, *д*, *е*). Це певною мірою зумовлено стабілізацією як вторинного носія — оксиду алюмінію (про що можна зробити висновок, співставляючи рис. 3 і 4), — так і самих наночастинок завдяки їх взаємодії з ОРЗЕ. Зокрема, наявність ОРЗЕ сприяє

підтриманню поверхні наночастинок платини в частково окисненому стані  $Pt_n^{\delta+}$ , в тому числі внаслідок утворення поверхневих сполук з ОРЗЕ (за аналогією до паладію [23]). Також у контакті взаємодії заряджених частинок виникає кислотно-основна пара, необхідна для кращої адсорбції та активації вуглеводню перед його окисненням киснем.

Таблиця 2

**Результати випробування блокових каталізаторів безполум'яного спалювання метану**

Каталізатор	Вміст продуктів неповного згорання в газовій суміші після каталізатора (через 10 хв / 5 год роботи) , %	
	СО, %	Вуглеводні (в перерахунку на $C_3H_8$ ), %
0,5 % Pt / $Al_2O_3$ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,006 / 0,0055
0,1 % Pt / $Al_2O_3$ / кордієрит	0,003 / 0,0008	0,008 / 0,009
0,1 % Pt / $Al_2O_3$ + 3 % ОРЗЕ / кордієрит	Не виявлено / не виявлено	0,0021 / не виявлено
0,1 % Pt / $Al_2O_3$ + 5 % ОРЗЕ / кордієрит	Так само	0,0017 / не виявлено
0,1 % Pt / $Al_2O_3$ + 10 % ОРЗЕ / кордієрит	» »	0,0098 / не виявлено
0,1 % Pt / кордієрит	0,03 / 0,03	0,012 / 0,012
Блок без каталітичного покриття (горіння з полум'ям)	0,036 / 0,046	0,023 / 0,028

Таблиця 3

**Результати лабораторних досліджень горючих газів на виході з генератора тепла**

Каталізатор, № зразка	Спалювання метану		Спалювання пропан-бутанової суміші	
	СО / $NO_x$	Вуглеводні (в перерахунку на $HC_1$ ), %	СО, $NO_x$	Вуглеводні (в перерахунку на $HC_1$ ), %
1	Не виявлено	0,005	Не виявлено	0,004 / 0,0045
2	0,0003 % СО / не виявлено	0,007	» »	0,0036
3	Не виявлено	0,007	» »	0,0028
4	» »	0,009	» »	0,0028
5	» »	0,007	» »	0,0029
6	0,0002 % СО / не виявлено	0,007	» »	0,0026
7	Не виявлено	0,007	» »	0,0029
8	» »	0,007	» »	0,0038
9	0,0003 % СО / не виявлено	0,009	» »	0,0036
10	Не виявлено	0,007	» »	0,0031

## ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

Основними етапами процесу виготовлення каталізатора для безполум'яного спалювання вуглеводневого газового палива є приготування розчинів для нанесення вторинного носія, безпосереднє формування шару вторинного носія та нанесення активного компонента — платини — на модифіковані керамічні блочні матриці стільникової структури.

Згідно з вищезазначеним технологічний процес виробництва каталізаторів для безполум'яного спалювання вуглеводневого газового палива включає такі стадії:

- ✦ приготування розчину для нанесення шару вторинного носія;
- ✦ нанесення шару вторинного носія;
- ✦ нанесення активного компонента — платини.

Для приготування каталізатора використовували блок із синтетичного кордієриту розмірами 132 × 92 × 13 мм з каналами діаметром 1 мм (рис. 4).

### Синтез розчинів для нанесення вторинного носія

Азотнокислий алюміній  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  висушували у сушильній шафі при температурах 130–160 °С протягом 14–20 год до утворення оксинітрату алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Співвідношення азотнокислого алюмінію до оксинітрату алюмінію, який утворюється при термічному розкладі, має досягти 2,5–2,7 : 1.

Необхідну кількість суміші нітрату та оксинітрату алюмінію розчиняли при кімнатній температурі у воді. Розчин доводили до кипіння. При постійному переміщуванні добавляли нітрат амонію (або 25%-ий розчин аміаку) і кип'ятили до повного розчинення осаду і утворення прозорого колоїдного розчину густиною 1,4 г/см<sup>3</sup>. Концентрацію розчину корегували додаванням води або азотнокислого алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  і оксинітрату алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вміст солей алюмінію (в перерахунку на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — 0,15 г/мл. Величина *pH* розчину — 3,0–3,5.

Для модифікування оксиду алюмінію використовували  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Їх концентрація в складі вторинного носія (в перерахунку на оксиди) складає 3–10 % від маси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Розраховану кількість солей рідкісноземельних елементів додавали в розчин для нанесення оксиду алюмінію. Рекомендований вміст солей рідкісноземельних елементів у готовому елементі становив 3–5 % від маси вторинного носія.

### Нанесення шару вторинного носія

Для приготування каталізатора керамічний блок занурювали у розчин солей алюмінію і рідкісноземельних елементів потрібної концентрації. Після витримання блоку в розчині (2–3 хв) залишки розчину видавали з пор та стінок блоку стисненим повітрям та висушували зразок при температурі 100–120 °С, потім прожарювали при температурі 500–600 °С протягом 3–4 год. Питома поверхня блоку зростає з 0,45–0,5 м<sup>2</sup>/г до 5,2–6,0 м<sup>2</sup>/г.

### Нанесення активного компонента (платини)

Введення активного компонента в керамічну блочну матрицю, модифіковану шаром вторинного носія і стабілізуючими добавками, здійснювали шляхом їх просочення водним розчином платино-хлористо-водневої кислоти  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  за вологоємністю, величина якої складає близько 20–22 %.

Після просочування блоки продували повітрям для видалення залишків розчину, сушили в потоці повітря при температурі 100–120 °С протягом трьох годин і прожарювали при температурі 550 °С в атмосфері повітря протягом чотирьох годин. Вміст платини в каталізаторі має становити 0,10 %.

Для активації платини необхідна попередня термічна обробка каталізатора в реакційній суміші, що містить відновник і окисник (напр., вуглеводень, СО або водень у повітрі). Одночасна присутність кисню в реакційній суміші дозволяє не знижувати накопичувальну ємність ОРЗЕ, присутніх в каталізаторі.



### **РОЗРОБКА КОНСТРУКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛА НА ОСНОВІ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ АБО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ**

У процесі розробки конструкції генератора тепла були розглянуті різні варіанти конструктивного виконання деталей виробу:

- ✦ можливість установки каталітичного блоку безпосередньо на корпусі камери змішування (можливі складнощі при проведенні ремонту і заміни каталітичного блоку) та в касеті (підвищення ремонтпридатності, можливість швидкої заміни касети з каталітичного блоку);
  - ✦ розміщення і форма верхніх настановних ґраток (вигнута вгору або вниз, обмеження ковзання ґраток по торцю випромінювача, можливість установки на ґратки консервної банки стандартного діаметра до 100 мм);
  - ✦ з урахуванням можливого використання генератора тепла в польових умовах було вирішено застосувати для захисту перфораційних отворів каталітичний блок — стандартну декоративну сітку (одночасно сітка служить для захисту крихких керамічних плиток від ударів і оберігання від падіння на них сторонніх предметів);
  - ✦ фіксація ніпеля в посадочному отворі патрубка здійснюється двома гайками (посадочний отвір, виконаний з забезпеченням можливо точного осевого положення струменя газу для регулювання положення сопла відносно входу в корпус камери змішення використовували регулювальні прокладення завтовшки 0,5 мм);
  - ✦ для оберігання сопла інжектора від засмічення (при транспортуванні і в неробочому стані) застосовували знімну захисну кришку.
- Найбільш простим і надійним, тобто таким, що одночасно забезпечує швидке розбирання і складання при ремонті, є таке конструктивне виконання. При виборі матеріалу деталей нагрівача враховувались такі чинники:
- ✦ матеріал має бути корозійностійким, жаростійким, таким, що має стійкість проти атмосфер-

ної корозії і хімічного руйнування в газових середовищах при температурах вище 550 °С;

- ✦ матеріал повинен добре оброблятися і зварюватися.

Виконання деталей з алюмінієво-вмісних сплавів неможливе через високу температуру всередині камери змішування — ~500 °С. З урахуванням вищезазначеного для виконання основних деталей генератора тепла була вибрана корозійностійка сталь марки 12Х18Н10Т — жаростійка, з температурою на початку інтенсивного окиснення 850 °С, різного сортаменту, що цілком задовольняє вимогам до виробу.

Безполум'яний автономний генератор тепла є збірною конструкцією, яка виконана з можливістю швидкого складання—розбирання при проведенні ремонту. Заміна керамічних плиток робиться одночасно із заміною усєї касети. Генератор містить встановлену в інжекційному змішувачі форсунку палива і розподільну камеру, закриту запобіжними металевими ґратками. Вихід дифузора закритий розсіювачем, блок випромінювання виконаний з багатошарового каталітичного матеріалу, а запобіжні ґрати являють собою металеву сітку, що забезпечує підвищену тепловіддачу при безшумній роботі виходу робочої газоповітряної суміші, у складі якої практично відсутні оксиди азоту і чадний газ (СО).

Підпалювання газу проводиться сірником або запальничкою при знятій ґратці. Можливість ремонту генератора забезпечується простотою конструктивного виконання і використанням для кріплення і збірки стандартних деталей, видаленням забруднень, які потрапили на сітку.

### **РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛА НА ОСНОВІ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ АБО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ**

Експериментальні дослідження режимів роботи генератора були виконані на спеціально обладнаному стенді. Метою випробування автономного безполум'яного генератора тепла на основі каталітичного окиснення метану або пропан-бутанової суміші було підтвердження мож-



Рис. 5. Каталітичний генератор тепла на основі безполум'яного спалювання метану або пропан-бутанової суміші

ливості безпечного використання його для додаткового або основного автономного опалення побутових, господарських чи військових об'єктів, заміських будинків, майстерень, складських приміщень, гаражів, для роботи в польових умовах, а також для геологічних, будівельних та сільськогосподарських робіт. Умови випробувань були максимально наближені до експлуатаційних: зразок генератора тепла випробували на газоподібних паливах (метан або пропан-бутанова суміш), для яких він призначений.

У процесі випробувань було визначено:

- ✦ об'ємну швидкість газу  $V$ , м<sup>3</sup>/год;
- ✦ надійність та стабільність роботи зразка генератора тепла;
- ✦ відсутність викидів шкідливих продуктів згоряння CO та NO<sub>x</sub>;
- ✦ повноту згоряння палива;
- ✦ відтворюваність результатів випробувань та відпрацювання режимів роботи;
- ✦ відсутність полум'я у видимому діапазоні.

Дослідження зразків каталітичних блоків автономного безполум'яного генератора тепла на основі процесу каталітичного окиснення газоподібного палива проводили з використанням лабораторного стенду. Загальний вигляд автономного безполум'яного генератора наведений на рис. 5.

## МЕТОДИКА АНАЛІЗУ ГАЗУ НА ВИХОДІ З ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛА

Відбір проби газу після пальника проводили через 0,5 год роботи з використанням лабораторного газового шприца об'ємом 100 мл. Вказаний об'єм відбирали на висоті 7–9 см від каталізатора шляхом установаження на робочий елемент труби, рівноцінної йому за діаметром. Таку процедуру відбору використовували для вирівнювання градієнту концентрації газу. Газ на хроматограф подавали шляхом пропускання відібраної проби (100 мл) через хроматографічні крани з петлями об'ємами 1 мл (при аналізі з використанням детектора теплопровідності – ДТП) та 0,1 мл (при аналізі з використанням полум'яно-іонізаційного детектора – ПІД).

Таблиця 4

### Основні фізико-хімічні властивості горючих газів

Параметри властивостей	Метан	Пропан-бутанова суміш
Нижча теплота згоряння, МДж/м <sup>3</sup>	37,26	100,65
Теоретична кількість повітря для згоряння V°, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	9	27
Щільність при температурі 20 °С і тиску 0,101 МПа, кг/м <sup>3</sup>	0,68–0,9	2,21
Займання при нормальному тиску в суміші з повітрям, %	5,0–15,0	1,5–9,5

Таблиця 5

### Результати лабораторних досліджень

Параметри властивостей	Метан	Пропан-бутанова суміш
Витрата горючого газу, л/хв	1,5	1,5
Відношення газ / повітря	1 / 10	1 / 30
Температура каталітичного блоку, °С	480	520
Час виходу на каталітичний режим, хв	1	1
Час повної витрати газового палива у балоні (5 л), год	8	15
Теплова потужність генератора тепла, кВт	0,9	2,5

Таблиця 6

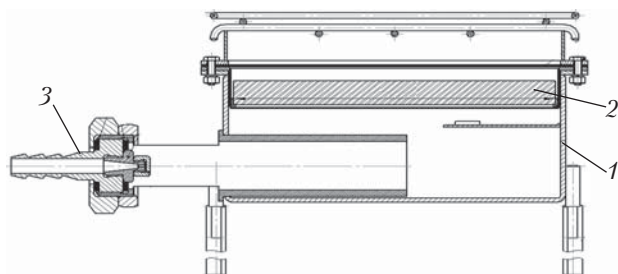


Рис. 6. Камера автономного безполум'яного генератора тепла: 1 – корпус, 2 – каталізатор, 3 – форсунка для подачі паливної суміші

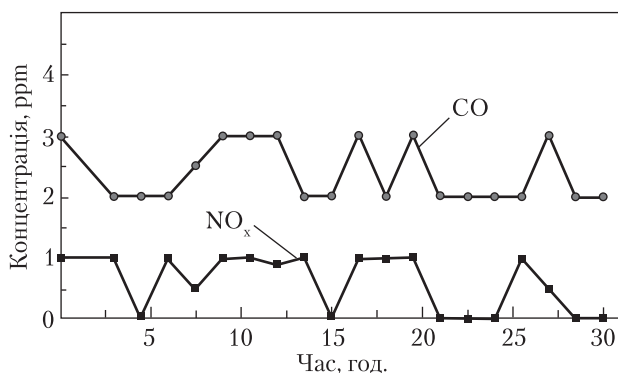


Рис. 7. Зміна вмісту CO і NO<sub>x</sub> у відхідному газі з часом

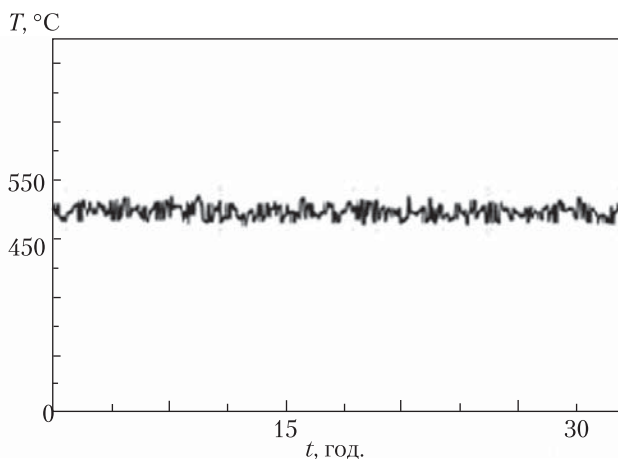


Рис. 8. Ресурсні випробування протягом часу

Аналіз газу проводили на хроматографі Кристаллюкс 4000М (Хроматек, РФ). Аналіз на CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> і O<sub>2</sub> проводили з використанням ДТП на колонках, заповнених молекулярними ситами NaX та Полісорб-1. Для розді-

Результати випробувань каталітичного безполум'яного теплогенератора

Горючий газ	Метан	Пропан-бутан
Номінальна теплова потужність, кВт	0,9	2,5
Час повної витрати газового палива у балоні (40 л), год.	67	120
Маса генератора тепла, кг	0,5	0,5
Температура відхідних газів на відстані 50 мм, °C	140	150
Витрата палива, л/хв	1,5	1,5
Полум'я	Відсутнє	Відсутнє

Примітка. Витрата газу при температурі навколишнього середовища 0 °C та атмосферному тиску 101,3 кПа.

лення вуглеводнів використовували капілярну колонку HP-FFAP, 0,32мм x 50м з використанням ПД. Аналіз для кожного зразка проводили 5 разів по кожному параметру (похибка вимірювань не перевищувала 5 %).

Результати аналізу горючих газів на виході з генератора тепла наведені в табл. 3.

Із табл. 3 видно, що завдяки розробленій технології при експлуатації генератора тепла шкідливі продукти згорання CO та NO<sub>x</sub> практично відсутні. Основні фізико-хімічні властивості горючих газів наведені в табл. 4.

Результати лабораторних досліджень каталітичного генератора тепла на основі безполум'яного спалювання метану та пропан-бутанової суміші наведені в табл. 5

**ВИПРОБУВАННЯ ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛА НА ОСНОВІ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ АБО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ НА ПАТ «ЧеЗаРа»**

Експериментальні дослідження режимів роботи генератора були виконані на ПАТ «ЧеЗаРа» з використанням генератора тепла на основі безполум'яного спалювання метану потужністю 0,9 кВт та пропан-бутанової суміші потужністю 2,5 кВт (рис. 6).

Генератор тепла на зрідженому газі підключали до балона за допомогою гнучкого шланга та регулятора тиску для пропан-бутанової суміші — РДСГ 2-1,2 ДСТУ 21805-94 та для метану — РДСГ 1-1,2 ДСТУ 20448-90. Як нагрівальний елемент застосовували каталітичну панель — керамічний блок стільникової структури з нанесеним шаром гетерогенного каталізатора, який закріпили у металеву рамку. Умови випробувань були максимально наближені до експлуатаційних.

У дослідженнях вимірювалися такі параметри:

- ✦ температура зовнішньої поверхні каталітичного шару: для метану — 480 °С, для пропан-бутанової суміші — 520 °С;
- ✦ концентрація оксидів азоту та вуглецю;
- ✦ зміст залишку метану, який не прореагував в продуктах окиснення;
- ✦ гідравлічний опір нагрівального елемента.

Проводилися також контрольні вимірювання тиску, витрат природного газу, повітря. При спалюванні природного газу (об'ємні частки, %: метан — 97,46; етан — 1,11; пропан — 0,37; ізобутан — 0,06; бутан — 0,06; пентан — 0,02) екологічні показники для генераторів тепла 0,9 кВт у номінальному режимі за об'ємною часткою відхідних газів були такі: CO — 2–3 ppm, NO<sub>x</sub> сліди, CH<sub>4</sub> — 10–20 ppm, CO<sub>2</sub> — 10 %, решта — газу 89,5 %. Завдяки розробленій технології при спалюванні пропан-бутанової суміші екологічні показники для генераторів тепла 2,5 кВт в номінальному режимі за об'ємною часткою відхідних газів були такі: CO — 1–2 ppm, CH<sub>4</sub> 10–15 ppm, CO<sub>2</sub> — 5 %, решта — газу 95 %.

Проведені дослідження по спалюванню різних палив показали, що використання даної конструкції теплогенератора в сукупності із запропонованим каталізатором дозволяє підвищити ККД процесу горіння, що наближається до 100 %, уникнути утворення продуктів недопалу (сажі та вуглеводнів) і значно знизити викиди CO, NO<sub>x</sub> та токсичних кисеньвмісних органічних сполук. Результати досліджень зі складу відхідних газів при горінні палив наведені на

рис. 7. Видно, що відхилень екологічних параметрів від стартових значень не зафіксовано.

Ресурсні випробування генератора тепла показали, що каталізатор зберігає свою активність протягом 30 год (рис. 8). Результати випробувань каталітичного безполум'яного теплогенератора узагальнені і наведені у табл. 6.

Результати випробувань показали, що конструкція пальника забезпечує автономне, стійке, безшумне, безполум'яне горіння палива в шарі каталізатора. Стабільність каталізатора після проведених випробувань не змінювалась протягом 30 год.

## ВИСНОВКИ

Особливості каталітичного безполум'яного спалювання вуглеводневого газового палива дали можливість створити генератор тепла з такими перевагами: мала вага, мобільність, універсальність, висока економічність, невеликі витрати палива, відсутність димових викидів та випромінювання у видимому діапазоні, що дозволяє уникнути виявлення приладу в польових умовах, зокрема при використанні в зоні бойових дій. Завдяки розробленій технології при експлуатації обігрівача шкідливі продукти згорання CO, NO<sub>x</sub>, дим, полум'я та запах відсутні. Обігрівач працює на екологічно чистому, недорогому і досить безпечному газоподібному паливі, яке широко застосовується в побуті та на виробництві. Стабільність каталізатора після проведених випробувань не змінювалась.

Розроблений в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України та виготовлений на ПАТ «ЧеЗаРа» автономний безполум'яний генератор тепла на основі каталітичного окиснення метану або пропан-бутанової суміші для опалення різних об'єктів (в тому числі в польових умовах) успішно пройшов випробування на Чернігівському заводі радіоприладів та впроваджений у виробництво.

Прототип генератора на основі каталітичного безполум'яного спалювання газоподібного палива був представлений на спеціалізованій

виставці «Зброя та безпека» (22–25 вересня 2015 р., м. Київ). Експонат викликав зацікавлення як у військових фахівців, представників Міністерства надзвичайних ситуацій України, так і в представників цивільного населення. В рамках виставки було проведено інформаційно-комунікативний захід «Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України», на якому було зачитано доповідь «Каталізатори автономного безполум'яного газового генератора тепла для опалення різних об'єктів, в тому числі в польових умовах».

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Pakharukova V.P., Moroz E.M., Zyuzin D.A., Zaikovskii V.I., Tuzikov F.V., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E. Structure characterization of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders prepared via microwave-assisted synthesis // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116, № 17 – P. 9762–9768.
2. *Pat.* WO1995031675 A1 World International Property Organization, PCT /GB1995/001054. Catalytic combustion / Cox Julian P., Jenkins John W., declar. 10.05.1995, publ. 23.11.1995.
3. *Пат.* 2086298 Российская Федерация, В01J23/70, В01J23/34, В01J23/70, В01J101/00. Катализатор для беспламенного сжигания природного газа / Исмагилов З.Р., Прокудина Н.А., Сазонов В.А.; заявл. 20.02.1995; опубл. 10.08.1997.
4. *Pat.* CN1955150 A China, 200510116710. Manganese deoxidier and its preparation method and application / Lv Shunfeng Qin., declar. 02.05.2005, publ. 28.10.2005.
5. *Pat.* WO2008145181 A1 World International Property Organization, PCT/EP2007/055186. Activated base metal catalysts / Schwarz M.; Laporte S.; Goettlinger M.; Berweiler M., declar. 29.05.2007, publ. 04.12.2008.
6. *Pat.* CN101947457 A China, 201010268086. Ventilation air methane combustion catalyst and preparation method thereof / Yaozhuang C.; Jian Z.; Jiong L.; Heng Z.; Lei M.; Jumei L., declar. 31.08.2010, publ. 19.01.2011.
7. *Pat.* WO2014025274 A1 World International Property Organization, PCT/PL2013/000102, Multicomponent oxide catalyst for low-temperature oxidation of methane and the method for preparation thereof / Sojka Z., Stelamchowski P., Kotarba A., Kaczmarczyk J., Adamski A., declar. 07.08.2012, publ. 13.02.2014.
8. Gélín P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2002. – V. 39. – P. 1–37.
9. Persson K., Thevenin P.O., Jansson K., Petersson L., Jaras S., Agrell J. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane. // *Appl. Catalysis A: General*. – 2003. – V. 249. – P. 165–174.
10. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А., Шикина Н.В. Катализаторы для эффективного сжигания топлива // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 11–12. – С. 32–35.
11. Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., Гурник Т.Н. – Геометрический и электронный подходы к размерным эффектам в гетерогенном катализе // *Кинетика и катализ*. – 2011. – № 1. – С. 131–142.
12. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, № 1. – P. 1271–1275.
13. Kosmambetova G.R., Kriventsov V.V., Moroz E.M., Pakharukova V.P., Strizhak P.E., Zyuzin D.A. The state of the components in copper–cerium catalysts supported on different oxides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2009. – V. 603. – № 1–2. – P. 191–193.
14. Стрижак П.Е., Долгих Л.Ю., Космамбетова Г.Р. Нові каталізатори для процесів отримання та очищення водню. – К.: КІМ, 2010. – С. 38–56.
15. Arai H., Fukuzawa H. Research and development on high-temperature catalytic combustion // *Catal. Today*. – 1995. – V. 26. – № 3–4. – P. 217–221.
16. Zwinkels M.F., Jaras S.J., Menon P.J., Griffin T.A. Catalytic materials for high-temperature combustion // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1993. – V. 35, № 3. – P. 319–358.
17. Cybulski A. Moulijn J.A. Structure catalysts and reaction. The present and the future of structured catalysts: an overview // *New York, Taylor & Francis Group, LLC*. – 2006. – P. 1–19.
18. Попович А.Н., Соловьёв Г.И., Суворин А.В. Исследование носителей на основе минеральных волокон для катализаторов каталитически стабилизированного сжигания углеводородов // *Межотраслевой институт «Наука и образование»*. – 2014. – № 5. – С. 91–94.
19. Климаш А.А., Лавка С.В., Соловьёв Г.И. Разработка способов приготовления, исследования активности металлофольговых и керамических сотовых катализаторов в реакции глубокого окиснения метана // *Стратегия качества в промышленности и образовании*. – 2011. – Т. 3. – С. 114–116.
20. Yung M.M., Holmgren E.M., Ozkan U.S. Low-temperature Oxidation of Carbon Monoxide on Co/ZrO<sub>2</sub> // *Catal. Lett.* – 2007. – V. 118, № 3–4. – P. 180–186.

21. Kolli T., Huuhtanen M., Hallikainen A., Kallinen K. The Effect of Sulphur on the Activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/ZrO<sub>2</sub> Diesel Exhaust Gas Catalysts // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 127. – P. 49–54.
22. Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I.V., Papavasiliou A., Tsetsekou A., Boukos N. Thermal aging behavior of Pt-only TWC converters under simulated exhaust conditions: effect of rare earths (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and alkali (Na) modifiers // *Topics in Catalysis.* – 2011. – V. 54, № 16. – P. 1124–1134.
23. Cassinelli W.H., Feio L.S.F., Araújo J.C.S., Hori C.E., Noronha F.B., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. Effect of CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity of CeO<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pd catalysts for steam reforming of methane // *Catalysis Letters.* – 2008. – V. 120, № 1. – P. 86–94.

#### REFERENCES

1. Pakharukova V.P., Moroz E.M., Zyuzin D.A., Zaikovskii V.I., Tuzikov F.V., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E. Structure characterization of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders prepared via microwave-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116(17): 9762–9768.
2. Patent WO1995031675 A1 World International Property Organization, PCT /GB1995/001054. Catalytic combustion. Cox Julian P., Jenkins John W., declar. 10.05.1995, publ. 23.11.1995.
3. Patent of Russian Federation 2086298, B01J23/70, B01J23/34, B01J23/70, B01J101/00. The catalyst for the flameless combustion of natural gas. Ismagilov Z.R., Prokudina N.A., Sazonov V.A., declar. 20.02.1995, publ. 10.08.1997 [Russian].
4. Patent CN1955150 A China, 200510116710. Manganese deoxidier and its preparation method and application. Lv Shunfeng Qin., declar. 02.05.2005, publ. 28.10.2005.
5. Patent WO2008145181 A1 World International Property Organization, PCT/EP2007/055186. Activated base metal catalysts. Schwarz M., Laporte S., Goettlinger M., Berweiler M., declar. 29.05.2007, publ. 04.12.2008.
6. Patent CN101947457 A China, 201010268086. Ventilation air methane combustion catalyst and preparation method thereof. Yaozhuang C., Jian Z., Jiong L., Heng Z., Lei M., Jumei L., declar. 31.08.2010, publ. 19.01.2011.
7. Patent WO2014025274 A1 World International Property Organization, PCT/PL2013/000102, Multicomponent oxide catalyst for low-temperature oxidation of methane and the method for preparation thereof. Sojka Z., Stelamchowski P., Kotarba A., Kaczmarczyk J., Adamski A., declar. 07.08.2012, publ. 13.02.2014.
8. Gélín P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2002. Vol. 39. P. 1–37.
9. Persson K., Thevenin P.O., Jansson K., Petersson L., Jaras S., Agrell J. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General.* 2003. Vol. 249. P. 165–174.
10. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Yashkina S.A., Shikin N.V. Catalysts for effective fuel combustion. *Russian nanotechnologies.* 2009. 4(11–12): 32–35 [Russian].
11. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z., Gurnyk T.N. Geometric and Electronic Approaches to Size Effects in Heterogeneous Catalysis. *Kinetika i Kataliz.* 2011. 52(1): 131–142 [Russian].
12. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivaschenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2011. 36(1): 1271–1275.
13. Kosmambetova G.R., Kriventsov V.V., Moroz E.M., Pakharukova V.P., Strizhak P.E., Zyuzin D.A. The state of the components in copper–cerium catalysts supported on different oxides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2009. 603(1–2): 191–193.
14. Stryzhak P.E., Dolgih L.Yu., Kosmambetova G.R. *New catalysts for hydrogen production and purification.* Kyiv: KIM, 2010. P. 38–56 [Ukrainian].
15. Arai H., Fukuzava H. Research and development on high-temperature catalytic combustion. *Catal. Today.* 1995. 26(3–4): 217–221.
16. Zwinkels M.F., Jaras S.J., Menon P.J., Griffin T.A. Catalytic materials for high-temperature combustion. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1993. 35(3): 319–358.
17. Cybulski A. Moulijn J.A. *Structure catalysts and reaction. The present and the future of structured catalysts: an overview.* New York, Taylor & Francis Group, LLC, 2006. P. 1–19.
18. Popovich A.N., Soloviev G.I., Suvorin A.V. *Research carriers on the basis of mineral fibers for catalysts catalytic-stable combustion of hydrocarbons.* Interdisciplinary Institute «Science and Education» 2014. No. 5. P. 91–94 [Russian].
19. Klimash A.A. Development of preparation methods, the research activity of metal foil and ceramic honeycomb catalysts in the deep oxidation of methane. Klimash A.A., Lavka S.V., Soloviev G.I. *Strategy of Quality In Industry and Education.* 2011. V. 3. P. 114–116 [Russian].
20. Yung M.M., Holmgren E.M., Ozkan U.S. Low-temperature Oxidation of Carbon Monoxide on Co/ZrO<sub>2</sub>. *Catal. Lett.* 2007. 118(3–4): 180–186.
21. Kolli T., Huuhtanen M., Hallikainen A., Kallinen K. The Effect of Sulphur on the Activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/ZrO<sub>2</sub> Diesel Exhaust Gas Catalysts. *Catal. Lett.* 2009. V. 127. P. 49–54.
22. Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I.V., Papavasiliou A., Tsetsekou A., Boukos N. Thermal aging beha-

avior of Pt-only TWC converters under simulated exhaust conditions: effect of rare earths ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and alkali (Na) modifiers. *Topics in Catalysis*. 2011. 54(16): 1124–1134.

23. Cassinelli W.H., Feio L.S.F., Araújo J.C.S., Hori C.E., Noronha F.B., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. Effect of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the activity of  $\text{CeO}_2$ – $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Pd catalysts for steam reforming of methane. *Catal. Lett.* 2008. 120(1): 86–94.

*P.E. Strizhak, S.O. Soloviev,  
A.I. Trypolskyi, P.I. Kirienko, I.L. Stoliarchuk*

L.V. Pisarzhevskii Institute  
of the Physical Chemistry, the NAS of Ukraine,  
31, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine,  
tel. +38 (044) 525-76-00

SELF-SUSTAINED FLAMELESS  
HEAT GENERATOR BASED  
ON CATALYTIC OXIDATION OF METHANE  
OR PROPANE-BUTANE MIXTURE  
FOR VARIOUS OBJECT HEATING  
INCLUDING FIELD HEATING

An effective catalyst based on ceramic block support with honeycomb structure made of synthetic cordierite with low coefficient of temperature linear expansion has been developed. Flameless heat generator based on oxidation of methane or propane-butane mixture has been designed. Laboratory and bench testing revealed that the effectiveness of the generators is identical to foreign analogues. The production of self-sustained flameless heat catalytic generators and the catalysts have been adjusted.

*Keywords:* catalytic heat generator, catalyst for flameless methane or propane-butane mixture oxidation, honeycomb structure cells, cordierite.

*П.Е. Стрижак, С.А. Соловьев,  
А.И. Трипольский, П.И. Кириенко, И.Л. Столярчук*

Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев, 03028, Украина;  
тел. +38 (044) 525-76-00

АВТОНОМНЫЙ БЕСПЛАМЕННЫЙ  
ГЕНЕРАТОР ТЕПЛА НА ОСНОВЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСНЕНИЯ МЕТАНА  
ИЛИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ  
ДЛЯ ОБОГРЕВА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ,  
В ТОМ ЧИСЛЕ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Создан эффективный катализатор на базе керамического блокового носителя сотовой структуры из синтетического кордиерита с низким температурным коэффициентом линейного расширения и разработан беспламенный генератор тепла на основе сгорания метана или пропан-бутановой смеси. Результаты лабораторных и стендовых испытаний показали, что предлагаемые генераторы тепла по эффективности работы не уступают зарубежным аналогам. Налажено производство автономных беспламенных каталитических генераторов тепла и катализаторов для них.

*Ключевые слова:* каталитический генератор тепла, катализатор беспламенного горения метана или пропан-бутановой смеси, блоки сотовой структуры, кордиерит.

Стаття надійшла до редакції 16.05.16