

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра прикладної екології та охорони праці

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота/проект

рівень вищої освіти другий (магістерський)

на тему «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту»

Виконав: студент (ка) 2 курсу, групи 8.1830-з

Спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітньої програми ^(назва) «Технології захисту навколишнього середовища»

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

Олійник О.В.

(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н. Кожемякін Г.Б.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доцент, к.т.н. Белоконь К.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

м. Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра прикладної екології та охорони праці

Рівень вищої освіти другий (магістерський)
(перший (бакалаврський) рівень, другий (магістерський) рівень)

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
(шифр)

Освітня програма «Технології захисту навколишнього середовища»
(назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Г.Б. Кожемякін

“ ” 2021 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Олійник Олена Віталіївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту».

керівник роботи Кожемякін Геннадій Борисович, доцент, канд.техн. наук

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “04” 10 2021 року № 1664-с

2. Строк подання студентом _____

3. Вихідні дані до роботи склад газових викидів автотранспорту та концентрації забруднюючих речовин

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) вступ, теоретичний розділ, експериментальний розділ, дослідницький розділ, розділ охорони праці та техногенної безпеки, висновки, список джерел посилання.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 18 слайдів: титульний аркуш, мета та завдання кваліфікаційної роботи, наукова новизна

та практичне значення кваліфікаційної роботи, апробація роботи, вплив викидів автотранспорту на здоров'я населення, склад відпрацьованих газів бензинового дизельного двигуна внутрішнього згорання, способи поліпшення екологічних показників двз, схема установки для отримання поліметалевих каталізаторів, схема установки для дослідження каталітичної активності, конверсія оксиду вуглецю пропану на Fe-Co каталізаторах різного складу, конверсія оксиду вуглецю та пропану системи Fe-Co з добавками Mn, каталітична активність системи Fe-Co-Mn з добавкою Cu, температурні залежності конверсії по в N₂ на розроблених каталізаторах, морфологія поверхні каталізаторів на основі заліза, залежність питомої поверхні від складу каталізаторів на основі заліза, залежність константи швидкості реакції окислення пропану (а) та оксиду вуглецю (б) на каталізаторі від температури, конструкція каталітичного блоку, висновки.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Кожемякін Г.Б.		
2	доцент Кожемякін Г.Б.		
3	доцент Кожемякін Г.Б.		
4	доцент Кожемякін Г.Б.		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Збір матеріалу	01.09-30.09.2021	
2	Аналіз зібраного матеріалу	01.10-15.10.2021	
3	Виконання 1 розділу	15.10-01.11.2021	
4	Виконання 2 розділу	01.11-10.11.2021	
5	Виконання 3 розділу	11.11-01.12.2021	
6	Виконання 4 розділу		
7	Розробка презентації	01.11-01.12.2021	
8	Перевірка роботи консультантами	01.11-01.12.2021	
9	Попередній захист роботи	29.11.2021	
9	Захист роботи у ЕК	09.12.2021	

Студент _____

(підпис)

Олійник О.В.

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) _____

(підпис)

Кожемякін Г.Б.

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____

(підпис)

Белоконь К.В.

(ініціали та прізвище)

Анотація

Олійник О.В. Кваліфікаційна робота «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту».

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища», науковий керівник Г.Б. Кожемякін. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, кафедра прикладної екології та охорони праці, 2021.

Розглянуто проблему забруднення навколишнього середовища відпрацьованими газами бензинових двигунів внутрішнього згорання. Проаналізовано склад відпрацьованих газів, стандарти Євро по скороченню шкідливих речовин відпрацьованих газів. Розглянуто шляхи нейтралізації токсичності відпрацьованих газів за допомогою нейтралізаторів. Розроблено оптимальний склад інтерметалідного каталізатора. Проведено експериментальні дослідження щодо лужної обробки інтерметалідних каталізаторів на їх каталітичну активність; дослідження структури, фазового складу та каталітичних властивостей каталізаторів; дослідження процесу каталітичного окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах. Визначено кінетичні характеристики процесів окиснення CO і вуглеводнів на розробленому каталізаторі. Розраховано геометричні параметри каталітичного блоку і кількість каталізатора.

Ключові слова: ПАЛИВО, ДВИГУН ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ, НОРМИ ТОКСИЧНОСТІ, НЕЙТРАЛІЗАТОРИ, КАТАЛІЗАТОРИ, ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ, ОКСИД ВУГЛЕЦЮ, ВУГЛЕВОДНІ, ВИЛУГОВУВАННЯ.

Abstract

Oliinyk O.V. Qualifying work «Development of polymetallic catalysts for neutralization of carboncontaining components of gas emissions from vehicles».

Scientific supervisor is G.B. Kozhemyakin of qualifying work for obtaining master's degree in higher education on specialty № 183 «Environmental Protection Technologies». Zaporizhzhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute named after Yu.M. Potebni of Zaporizhzhia National University, The Department of Applied Ecology and Labor Protection, 2021.

The problem of environmental pollution by exhaust gases of gasoline internal combustion engines is considered. The composition of exhaust gases, Euro standards for the reduction of harmful substances in exhaust gases are analyzed. Ways to neutralize the toxicity of exhaust gases with the help of neutralizers are considered. The optimal composition of the intermetallide catalyst has been developed. Experimental studies on the alkaline treatment of intermetallide catalysts for their catalytic activity; study of the structure, phase composition and catalytic properties of catalysts; study of the process of catalytic oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons on intermetallide catalysts. The kinetic characteristics of CO and hydrocarbon oxidation processes on the developed catalyst are determined. The geometrical parameters of the catalytic block and the amount of catalyst are calculated.

Keywords: FUEL, INTERNAL COMBUSTION ENGINE, TOXICITY NORMS, NEUTRALIZERS, CATALYSTS, CARBON DIOXIDE, CARBON MONOXIDE, HYDROCARBONS, LEACHING.

Аннотация

Олейник Е.В. Квалификационная работа «Разработка полиметаллических катализаторов для обезвреживания углеродсодержащих компонентов газовых выбросов автотранспорта».

Квалификационная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 183 «Технологии защиты окружающей среды», научный руководитель Г.Б. Кожемякин. Запорожский национальный университет. Инженерный учебно-научный институт им. Ю.М. Потевни, кафедра прикладной экологии и охраны труда, 2021.

Рассмотрена проблема загрязнения окружающей среды отработанными газами бензиновых двигателей внутреннего сгорания. Проанализирован состав отходящих газов, стандарты Евро по сокращению вредных веществ отходящих газов. Рассмотрены пути нейтрализации токсичности отходящего газа с помощью нейтрализаторов. Разработан оптимальный состав интерметаллидного катализатора. Проведены экспериментальные исследования по щелочной обработке интерметаллидных катализаторов на их каталитическую активность; исследование структуры, фазового состава и каталитических свойств катализаторов; исследование процесса каталитического окисления оксида углерода и углеводородов на интерметаллидных катализаторах. Определены кинетические характеристики процессов окисления оксида углерода и углеводородов на разработанном катализаторе. Рассчитаны геометрические параметры каталитического блока и количество катализатора.

Ключевые слова: ТОПЛИВО, ДВИГАТЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ, НОРМЫ ТОКСИЧНОСТИ, НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ, УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ОКСИД УГЛЕРОДА, УГЛЕВОДОРОДЫ, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ	13
1.1 Постановка проблеми, екологічні норми	13
1.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами	16
1.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів	18
1.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів.....	19
1.4.1 Будова та встановлення каталітичного нейтралізатора.....	21
1.4.2 Принцип роботи каталітичних нейтралізаторів.....	24
1.4.3 Види каталітичного нейтралізатора	25
1.4.4 Тримаршрутні каталізатори очищення вихлопних газів бензинових двигунів.....	27
1.4.5 Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора.....	34
1.4.6 Порівняльна характеристика каталізаторів, які застосовуються в каталітичних нейтралізаторах для очищення вихлопних газів	36
1.5 Структура, фазовий склад та властивості сплавів системи залізо-алюміній	40
1.6 Висновки до розділу 1	46
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	47
2.1 Матеріали і устаткування для проведення експериментів.....	47
2.2 Висновки до розділу 2.....	53
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ ВИКИДІВ АВТОТРАНСПОРТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	54
3.1 Дослідження каталітичної активності та фізико-механічних властивостей	54

3.2 Фізико-хімічні властивості каталізаторів	60
3.3 Математичний опис кінетики процесу окислення пропану і оксиду вуглецю на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).....	65
3.3.1 Кінетика окислення пропану	67
3.3.2 Кінетика окислення оксиду вуглецю.....	72
3.3.3 Перевірка адекватності математичного опису кінетики процесу окислення пропану і оксиду вуглецю на каталізаторі, отриманому при вилуговуванні інтерметаліду складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).....	77
3.4 Розрахунок кількості каталізатора і параметрів каталітичного блоку	78
3.5 Висновки до розділу 3	82
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	84
4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів	84
4.2 Заходи з поліпшення умов праці	87
4.3 Електробезпека	91
4.5 Пожежна та техногенна безпека.....	92
4.6 Розрахунок захисного заземлення.....	93
ВИСНОВКИ	97
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	100

ВСТУП

Актуальність теми. Річні викиди в атмосферу України становлять понад 6 млн. тонн шкідливих речовин і вуглекислого газу. В основному забруднюють середовища промислові підприємства. Проте із збільшенням кількості автомобілів на дорогах, збільшилась і кількість шкідливих викидів в атмосферу. За останні кілька років кількість відпрацьованих газів, що надходять у повітря на території великих міст, зросла на 50-70 %. Більше половини шкідливих речовин викидають в атмосферу приватні авто: у 2019 році на них припало 1,7 млн. тонн шкідливих речовин, тоді як загальна кількість усіх автомобільних викидів склала 2,3 млн. тонн [1].

На сьогодні забруднення довкілля шкідливими речовинами з відпрацьованих газів (ВГ) двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), є найбільшою екологічною проблемою для людей та навколишнього середовища. У ВГ, що їх викидають наші автомобілі, виявлено близько 280 різних шкідливих речовин, серед яких особливу небезпеку становлять канцерогенні бензопірени, оксиди азоту, свинець, ртуть, альдегіди, оксиди вуглецю й сірки, сажа, вуглеводні.

Зростання забруднення атмосфери оксидами азоту, вуглекислим газом та вуглеводнями спричиняє утворення «парникового ефекту» як наслідок відбувається підвищення середньорічної температури та процес глобального потепління.

Кількість транспорту у світі зростає, що хвилини, а разом з тим і рівень викидів шкідливих речовин в атмосферу.

Транспортно-дорожній комплекс – один із чинників забруднення повітря. ВГ що знаходяться в атмосфері згубно впливають як на самопочуття людей так і на навколишнє середовище. Крім того: автомобільний рух є джерелом забруднення міст викидами тонко-дисперсних та дуже тонко-дисперсних частинок. При спалюванні палива у ДВЗ, утворюються гази, що в своєму складі містять досить широкий спектр різних шкідливих речовин, у

тому числі канцерогени. Забруднення навколишнього середовища, зокрема придорожних смуг та водних об'єктів відбувається за рахунок: хлоридів, що застосовуються для посипання доріг взимку, не утилізовані залишки від стертих шин та гальмівних колодок та сипкі і пилові вантажі [2].

Зниження концентрації цих компонентів на даний час не є проблемою завдяки новітнім системам та технологіям, але разом з тим досить важко позбутися оксидів азоту, окиду вуглецю, вуглеводнів, свинцю, ртуті та сірки, це є досить нагальним та актуальним питанням для екологів та виробників. Ця проблема полягає у пошуку технології для зниження цих компонентів, у виборі варіанта, який є оптимальним за екологічними та економічними показниками, адже цінова категорія є досить важливим показником для більшості споживачів, які через брак коштів і високі ціни починають нехтувати станом навколишнього середовища.

Метою кваліфікаційної роботи є розробити технологічні заходи з мінімізації викидів забруднюючих речовин від викидів автотранспорту.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі **завдання**:

- обґрунтувати необхідність розробки технічних рішень для підвищення екологічної безпеки викидів автотранспорту;
- проаналізувати відомі методи очищення ВГ та провести систематику способів нейтралізації токсичності ВГ ДВЗ;
- розробити науково-технічні рішення для захисту атмосферного повітря від викидів автотранспорту.

Об'єкт дослідження – захист атмосферного повітря від забруднення викидами автотранспорту.

Предмет дослідження – забруднюючі речовини; процеси знешкодження викидів автотранспорту.

Методи дослідження: каталітичні методи з хроматографічним аналізом газової суміші; рентгенофазовий і мікрорентгеноспектральний аналіз; математична обробка результатів експериментів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше теоретично визначено та експериментально підтверджено підвищення екологічної безпеки викидів автотранспорту шляхом каталітичного знешкодження забруднюючих речовин на інтерметалідних каталізаторах складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%) обробленого 20% NaOH.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено інтерметалідний каталізатор для очищення вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння від оксиду вуглецю і вуглеводнів. Матеріали роботи можуть бути впроваджені у навчальний процес кафедри прикладної екології та охорони праці Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету при виконанні лабораторних і практичних робіт з дисциплін: «Екологія міських систем», «Загальна екологія і неоекологія», «Теоретичні основи і техніка захисту повітряного басейну».

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора полягає в проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних наукових положень і висновків.

Магістрантка особисто виконала: аналіз сучасного стану проблеми захисту атмосферного повітря від викидів автотранспорту; експерименти щодо отримання інтерметалідних каталізаторів; експериментальні дослідження щодо лужної обробки інтерметалідних каталізаторів на їх каталітичну активність; дослідження структури, фазового складу та каталітичних властивостей каталізаторів; дослідження процесу каталітичного окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах.

Відомості про апробацію результатів роботи. Основні положення кваліфікаційної роботи представлені та обговорені на XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів Інженерного навчально-наукового інститут (24-27 листопада 2020); Міжнародній науково-практичній конференції «Біоекономіка як

ключовий фактор розвитку виробництва та екологізації промислового регіону». Запоріжжя: ІННІ ЗНУ, 26-27 листопада 2020; 6 Міжнародному молодіжному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів (9-10 лютого 2021); Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених «Молода академія –2021». Дніпро (20-21 травня 2021 р.); І Всеукраїнській науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти, аспірантів та молодих вчених «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України».

Відомості про публікації здобувача. За матеріалами кваліфікаційної роботи опубліковано 10 наукових праць у матеріалах наукових конференцій.

Структура та обсяг магістерської роботи. Кваліфікаційна робота включає 104 сторінок тексту, 24 рисунків, 22 таблиць, 56 використаних джерел.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ

1.1 Постановка проблеми, екологічні норми

В Україні транспортна мережа доволі густа, кількість та активність автотранспорту в містах великі, й шкоду довкіллю він завдає дуже відчутну. Основні причини цього – застарілі конструкції двигунів, використовуване паливо (бензин, а не газ чи інші, менш токсичні речовини) та погана організація руху, особливо в містах, на перехрестях. У відпрацьованих газах, що їх викидають наші автомобілі, виявлено близько 280 різних шкідливих речовин, серед яких особливу небезпеку становлять канцерогенні бенз(а)пірени, оксиди азоту, свинець, ртуть, альдегіди, оксиди вуглецю й сірки, сажа, вуглеводні (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Склад відпрацьованих газів бензинового та дизельного двигуна внутрішнього згорання [3]

Назва елемента	Бензиновий двигун	Дизельний двигун
Азот N ₂ , об.%	74 – 77	76 – 78
Кисень O ₂ , об.%	0,3 – 0,8	2,0 – 18,0
Вода H ₂ O (пара), об.%	3,0 – 5,5	0,5 – 4,0
Вуглекислий газ CO ₂ , об.%	0,0 – 16,0	1,0 – 10,0
Монооксид вуглецю CO*, об.%	0,1 – 0,5	0,01 – 0,5
Оксиди азоту NO _x *, об.%	0,0 – 0,8	0,0002 – 0,5
Вуглеводні C _n H _m *, об.%	0,2 – 0,3	0,09 – 0,5
Альдегіди*, об.%	0,0 – 0,2	0,001 – 0,009
Сажа C**, г/м ³	0,0 – 0,04	0,01 – 1,10
Бензопірен-3,4**, г/м ³	10 - 20×10 ⁻⁶	10×10 ⁻⁶

На сьогодні викиди забруднювальних речовин автомобільним транспортом у середньому за рік становлять близько 5,5 млн. тонн, це біля 39 % усього обсягу шкідливих викидів в Україні.

Основна части забруднень припадає на великі міста. У деяких з них відсоток забруднення повітря ВГ часом досягає 70-90% загального рівня забруднень. Однією з серйозних проблем є те, що більш як 20% автотранспортних засобів експлуатується в Україні з перевищенням встановлених нормативів вмісту шкідливих речовин у ВГ.

В Європі відповідно до положення про скорочення кількості ВГ і поліпшенню екології були створені стандарти. Дані стандарти називаються Euro IV, Euro V та Euro VI. Нововведені директиви, які ввів Євросоюз, дають змогу регулювати викиди шкідливих речовин в дизельних двигунах. 1 жовтня 2006 року Євросоюз запровадив нову директиву під назвою Євро – 4, що стала контролювати ще більше норми викидів газів в атмосферу, яка 1 жовтня 2008 ще підвищилася (в Євро - 5). Усі автомобілі які почали випускати з 2009 року відповідають нормам Євро – 5. З 2014 року стандарти ще підвищилися до Євро – 6 (табл. 1.2) [4].

Таблиця 1.2 – Стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів легких вантажних автомобілів, г/км

Категорія	Норми токсичності	Дата введення	CO	CH	CH +NO _x	NO _x	Тверді частинки (сажа)
Дизельні ДВЗ							
N ₁ , Клас I, ≤ 1305 кг	EURO 1	Жовтень 1994	2,75	-	0,97	-	0,14
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,0	-	0,70	-	0,08
	EURO 2, DI	Січень ^a 1998	1,0	-	0,90	-	0,10
	EURO 3	Січень 2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
	EURO 4	Січень 2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
	EURO 5	Вересень ^b 2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005 ^d
	EURO 6	Вересень 2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005 ^d
	EURO 1	Жовтень 1994	5,17	-	1,40	-	0,19
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,25	-	1,0	-	0,12
	EURO 2, DI	Січень ^a 1998	1,25	-	1,30	-	0,14

Продовження табл. 1.2

Категорія	Норми токсичності	Дата введення	CO	CH	CH +NO _x	NO _x	Тверді частинки (сажа)
Дизельні ДВЗ							
N ₁ , Клас II, 1305 ... 1760 кг	EURO 3	Січень 2001	0,80	-	0,72	0,65	0,07
	EURO 4	Січень 2006	0,63	-	0,39	0,33	0,04
	EURO 5	Вересень ^b 2010	0,63	-	0,295	0,235	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	0,63	-	0,195	0,105	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	6,90	-	1,70	-	0,25
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,5	-	1,20	-	0,17
	EURO 2, DI	Січень ^a 1998	1,5	-	1,6	-	0,20
N ₁ , Клас III, >1760 кг	EURO 3	Січень 2001	0,95	-	0,86	0,78	0,10
	EURO 4	Січень 2006	0,74	-	0,46	0,39	0,06
	EURO 5	Вересень ^b 2010	0,74	-	0,350	0,280	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	0,74	-	0,215	0,125	0,005
Бензинові ДВЗ							
N ₁ , Клас I, ≤ 1305 кг	EURO 1	Жовтень 1994	2,72	-	0,97	-	-
	EURO 2	Січень 1998	2,2	-	0,50	-	-
	EURO 3	Січень 2000	2,3	0,20	-	0,15	-
	EURO 4	Січень 2005	1,0	0,1	-	0,08	-
	EURO 5	Вересень ^b 2009	1,0	0,10 ^e	-	0,06	0,005
	EURO 6	Вересень 2014	1,0	0,10 ^e	-	0,06	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	5,17	-	1,40	-	-
	EURO 2	Січень 1998	4,0	-	0,65	-	-
N ₁ , Клас II, 1305 ...1760 кг	EURO 3	Січень 2001	4,17	0,25	-	0,18	-
	EURO 4	Січень 2006	1,81	0,13	-	0,10	-
	EURO 5	Вересень ^b 2010	1,81	0,13 ^ж	-	0,075	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	1,81	0,13 ^ж	-	0,075	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	6,90	-	1,70	-	-
	EURO 2	Січень 1998	5,0	-	0,80	-	-

N ₁ , Клас III, >1760 кг	EURO 3	Січень 2001	5,22	0,29	-	0,21	-
	EURO 4	Січень 2006	2,27	0,16	-	0,11	-
	EURO 5	Вересень 2010	2,27	0,16	-	0,082	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	2,27	0,16	-	0,082	0,005

1.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами

Поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згорання (ДВЗ) налічує майже 400 найменувань, серед яких токсичні й нетоксичні речовини.

До нетоксичних речовин відносяться: кисень, азот, вуглекислий газ, водяна пара тощо. Токсичні викиди автомобільних ДВЗ містять тверді частки (сажу, сполуки свинцю, оксиди металів та інші сполуки), а також газоподібні речовини (вуглеводні, що не згоріли, альдегіди, оксид вуглецю, канцерогенні вуглеводні, оксиди азоту, оксиди сірки та ін.). Слід зазначити, що рівні викидів шкідливих речовин суттєво залежать від якості застосовуваних палив. Із збільшенням у паливі частки ароматичних вуглеводнів, сірки, сполук металів різко збільшуються обсяги викидів канцерогенів, нітроканцерогенів, оксидів металів тощо. Суттєво впливає на рівень викидів і технічний стан двигуна та правильність його регулювань. Сьогодні в житлових зонах практично усіх великих міст України, розташованих поблизу напружених автомагістралей, концентрації в атмосфері оксидів азоту, бенз(а)пірену, формальдегіду, сажі перевищують встановлені санітарно-екологічні нормативи. З метою зменшення негативного впливу зростаючої кількості автотранспорту в розвинених країнах здійснюється законодавче нормування шкідливих викидів ДВЗ. В Україні до цього часу практично діють застарілі стандарти, які знаходяться на рівні європейських нормативів восьмидесятих років ХХ ст. Проблема суттєво погіршується відсутністю

вітчизняних виробників надійної діагностичної апаратури й засобів ефективного контролю викидів автомобілів та створюваних ними концентрацій у приземному прошарку повітря [5].

В Україні екодіагностика автомобілів з бензиновими двигунами здійснюється відповідно до ДСТУ 4277:2004. «Атмосфера. Норми і методи вимірювання вмісту вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі». Відповідно до стандарту визначають вміст оксиду вуглецю (СО) та вуглеводнів (C_nH_m) у відпрацьованих газах автомобілів під час роботи двигуна в режимах холостого ходу для двох частот обертання колінчастого валу – мінімальної ($n_{\text{мін}}$) і підвищеної ($n_{\text{підв}}$), що встановлені виробником [6]. Вміст СО і C_nH_m у відпрацьованих газах автомобілів повинен бути в межах значень, наведених у табл.1.3, 1.4.

Таблиця 1.3 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, не обладнаних нейтралізаторами

Паливо, на якому працює двигун	Частота обертання	Оксид вуглецю, об'ємна частка, %	Вуглеводні, об'ємна частка, млн ⁻¹ для двигунів з числом циліндрів	
			до 4 включно	більше ніж 4
Бензин	$n_{\text{мін}}$	3,5*	1200	2500
	$n_{\text{підв}}$	2,0	600	1000
Газ природний	$n_{\text{мін}}$	1,5	600	1800
	$n_{\text{підв}}$	1,0	300	600
Газ нафтовий зріджений	$n_{\text{мін}}$	3,5	1200	2500
	$n_{\text{підв}}$	1,5	600	1000

* Для автомобілів, уперше зареєстрованих до 1 жовтня 1986 р., допустимий вміст оксиду вуглецю становить 4,5%

Слід зазначити, що вимірювання вмісту СО і C_nH_m у ВГ при роботі двигунів тільки на холостому ходу практично не визначають їх екологічної недосконалості. У кращому випадку ці дані можуть використовуватись для

оцінки технічного стану двигуна, якості функціонування систем паливоподачі й підпалювання паливоповітряної суміші в циліндрах двигуна. Разом з тим, зазначений державний стандарт не передбачає ефективні засоби і заходи контролю тих інгредієнтів, які дають найбільший внесок в екологіхімічну шкідливість ВГ автомобілів з бензиновими двигунами – оксидів азоту, бенз(а)пірену, альдегідів.

Таблиця 1.4 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, обладнаних нейтралізаторами

Частота обертання	Автомобілі з окислювальними нейтралізаторами		Автомобілі з трикомпонентними нейтралізаторами	
	оксид вуглецю, об'ємна частка, %	вуглеводні, об'ємна частка, млн ⁻¹	оксид вуглецю, об'ємна частка, %	вуглеводні, об'ємна частка, млн ⁻¹
П _{мін}	1,0	600	0,5	100
П _{підв}	0,6	300	0,3	100

1.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів

Екологічні показники автотранспортних засобів, можливо підвищити за допомогою комплексних заходів з вдосконалення конструкції та режимів роботи. Покращуються екологічні показники за допомогою підвищення економічності, заміни бензинових ДВЗ дизельними та багатьма іншими заходами (рис. 1.1) [7].

Способи поліпшення екологічних показників				
<i>Підвищення економічності</i>	<i>Підвищення технічного рівня</i>	<i>Заміна бензинових ДВЗ дизельними</i>	<i>Підвищення режиму роботи ДВЗ</i>	<i>Застосування нейтралізаторів</i>

Рисунок 1.1 - Способи поліпшення екологічних показників ДВЗ

Досягнути зниження токсичності ДВЗ автомобілів можливо за допомогою нейтралізаторів ВГ та різних сучасних систем.

Каталітичний нейтралізатор (КН) представляє собою пристрій, що знижує рівень забруднюючих речовин у вихлопних газах від двигуна внутрішнього згорання, тим самим зменшує вплив на навколишнє середовище. Окисно-відновні реакції – головний принцип роботи КН. Зазвичай їх використовують для двигунів, що працюють на дизельному або бензиновому пальному.

КН – додатковий елемент, який встановлюється у вихлопну систему двигуна, що забезпечує зниження токсичності ВГ. Нейтралізатори бувають: рідинні, каталітичні, термічні та комбіновані.

1.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів

Очистка відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50–80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту, що надходить в атмосферу великих міст.

Забруднення повітря відпрацьованими газами двигунів внутрішнього згорання - проблема глобального масштабу, особливо для густонаселених промислових центрів. За останні 60 років кількість транспортних засобів збільшилась від 40 до більш як 700 мільйонів. Вимоги по обмеженню токсичності відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання з'явилися у 70-х роках минулого сторіччя в США і Японії, а потім і в інших країнах. У зв'язку зі збільшенням кількості автомобілей і їх негативним впливом на навколишнє середовище ці вимоги стають все більш жорсткими.

В табл. 1.5 наведено склад викидних газів дизельних і бензинових двигунів [8]. Як видно з таблиці до складу викидних газів входять чотири

типа компонентів: вуглеводні, CO, оксиди азоту і оксиди сірки. Оскільки до складу дизельного палива входять важкі фракції нафти з високим вмістом вуглецю, викидні гази дизельних двигунів також містять сажу (до 65 мг/м^3) - продукт неповного згорання важких фракцій переробки сирової нафти, основних компонентів дизельного палива. При повному згоранні вуглеводневого палива утворюється лише вода і вуглекислий газ, однак, із-за недосконалості процесу горіння і високих температур в камері згорання, автомобільні викиди містять значні кількості токсичних компонентів (CO, вуглеводнів, термічних оксидів азоту), що є серйозною загрозою навколишньому середовищу. Протягом трьох десятиріч ведеться робота, спрямована на вирішення цієї проблеми. Всі відомі способи зменшити кількість шкідливих викидів за рахунок регулювання або зміни конструкції двигуна не дали очікуваного ефекту.

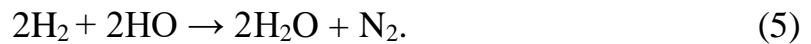
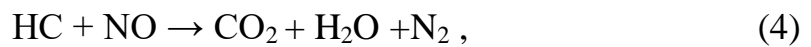
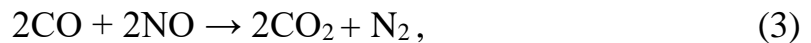
Таблиця 1.5 – Склад викидних газів двигунів внутрішнього згорання

Компоненти викидних газів	Вміст у викидних газах дизельного двигуна	Вміст у викидних газах бензинового двигуна
NO _x	350-1000 ppm	~1200 ppm
HC	50-330 ppm	~1300 ppm
CO	300-1200 ppm	~1300 ppm
O ₂	10-15 %	4-12%
H ₂ O	1,4-7 %	12%
CO ₂	7%	11%
SO _x	10-100 ppm	20 ppm
Сажа	65 мг/м^3	-

Нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів. Для цього у випускній системі двигуна встановлюють спеціальний термічний реактор – нейтралізатор. За відсутності каталізаторів повне перетворення оксиду вуглецю і незгорівших вуглеводнів відбувається в діапазоні температур від 700 до 850°C при умові надлишку кисню. Нейтралізувати оксиди азоту при цьому

неможливо, так як обов'язковою умовою їх відновлення є відсутність вільного кисню.

В присутності каталізаторів температура нейтралізації знижується і забезпечується перетворення всіх токсичних компонентів. Знешкодження токсичних компонентів газових викидів автомобільних двигунів відбувається за наступними основними реакціями [9]:



Тобто, за реакціями 1 і 2 очистка відбувається в окислювальному режимі, який забезпечує вилучення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а після витрати кисню відновлення оксидів азоту здійснюється за реакціями 3-5. Застосування відповідних каталізаторів забезпечує одночасне окислення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а також відновлення оксидів азоту [10-13]. Сучасні нейтралізатори (конвертори) достатньо довговічні, їх застосування не призводить до суттєвого збільшення витрат палива і зниження потужності двигуна. При оптимальному управлінні процесом згорання можуть бути виконані найжорсткіші екологічні вимоги, що висуваються до автомобілів.

1.4.1 Будова та встановлення каталітичного нейтралізатора

Корпус (рис. 1.2) КН виконан з нержавіючої сталі, у якому розташоване «серце нейтралізатора» - керамічні або металеві стільники (також можуть бути виконані у вигляді керамічних кульок або металевих хвилястих прутів). Зазвичай з квадратним, але можуть бути і з 5-ти чи 6-ти кутним перерізом. Така будова необхідна аби збільшити площу поверхні (до розмірів футбольного поля), що контактує з газом. Поверхня цих стільників покрита

тонким шаром сплавом дорогоцінних металів. Саме завдяки цим металам каталізатор і виконує свою роботу. Вони і визначають його вартість [14]. Термостійка прокладка розташовується між металевим корпусом та керамічними стільниками для захисту кераміки від вібрації та надмірного нагріву від впускних газів. Матеріали прошарку обираються так, аби утворювати грубу шороховату поверхню, що значно збільшує площу поверхні порівняно з гладкою поверхнею оголеної кераміки (або гладкого металу) [15].

Це в свою чергу максимізує каталітично активну поверхню, доступну для реагування з вихлопом двигуна.

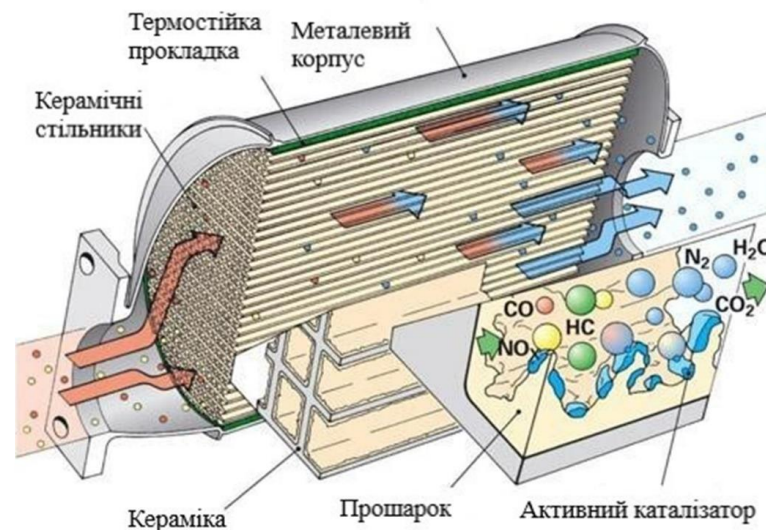


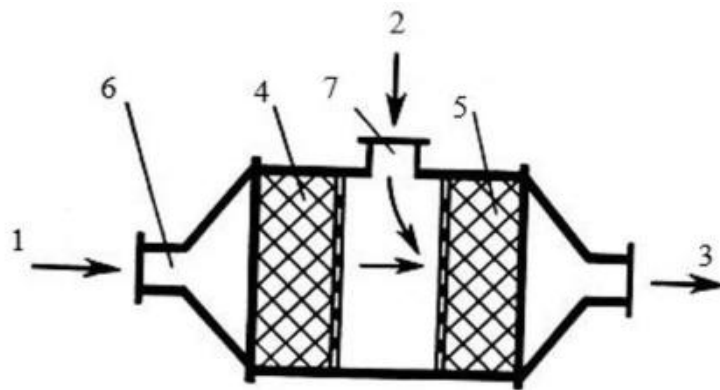
Рисунок 1.2 – Будова каталітичного нейтралізатора [15]

Шороховатість повинна запобігати спіканню каталітичних частинок металу, навіть, при високих температурах (до 1000 °С).

Каталітичні нейтралізатори потребують температури від 270°С до 450°С для ефективного перетворення шкідливих вихлопних газів в інертні гази, такі як вуглекислий газ і водяна пара. Тому перші каталітичні перетворювачі були розміщені близько до двигуна, щоб забезпечити швидке нагрівання. Однак таке розміщення може викликати кілька проблем. Однією

з них є спікання та прогорання стільників, унаслідок чого система виходить з ладу. Як альтернатива, каталітичні перетворювачі були переміщені на третину шляху назад від двигуна, а потім були поміщені під автомобіль [14].

Двоступеневий КН (рис. 1.3) складається з послідовно з'єднаних відновлювального 4 та окислювального 5 каталізаторів. Відпрацьовані гази 1 через патрубок 6 потрапляють до відновлювального каталізатора 4, на якому відбувається нейтралізація оксидів азоту. Після цього до відпрацьованих для отримання окислювального середовища через патрубок 7 підводиться вторинне повітря 2 [16]. На окислювальному каталізаторі відбувається нейтралізація продуктів неповного згоряння – оксиду вуглецю та вуглеводню.

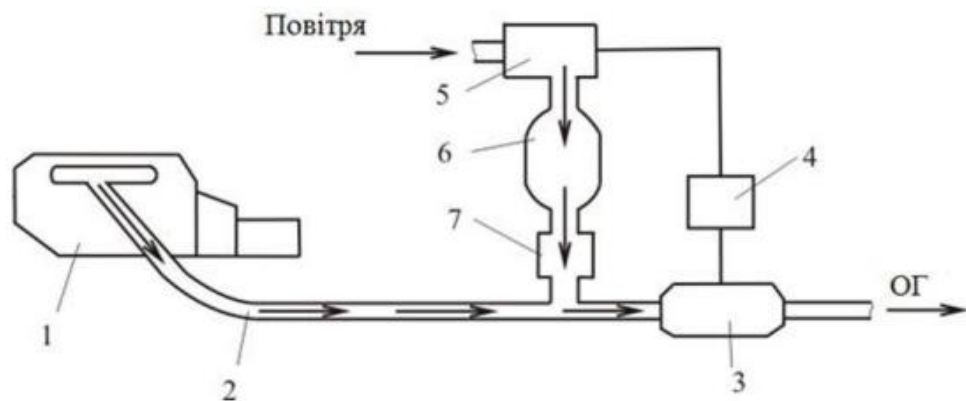


1 – відпрацьовані гази; 2 – вторинне повітря; 3 – очищені гази; 4 – відновлювальний каталізатор; 5 – окислювальний каталізатор; 6,7 – патрубок

Рисунок 1.3 – Принципова схема будови двоступеневого КН [16]

Встановлення каталітичного нейтралізатора відбувається за схемою, що наведена на рис. 1.4. З двигуна 1 відпрацьовані гази потрапляють через випускную трубу 2 та каталітичний нейтралізатор 3 вже очищеними у атмосферу. У КН, що встановлюють до двигунів працюючих на бензині, також є електронний блок 4, який необхідний для підтримання потрібної температури. Блок регулює подачу повітря через ресивер 6 та зворотній клапан 7 клапаном 5. У системах нейтралізації, що встановлюють до двигунів з

примусовим займанням, встановлюють пристрій, який підводить додаткове повітря, що становить близько 25 % витрат повітря двигуном. Додаткове повітря підводиться у впускний патрубок. Відпрацьовані гази проходять через монолітні стільники і при температурі від 270 °С до 450 °С відбувається нейтралізація [17].



1 – двигун; 2 – випускна труба; 3 – каталітичний нейтралізатор; 4 – електронний блок; 5 – регульований клапан; 6 – ресивер; 7 – зворотній клапан

Рисунок 1.4 – Схема встановлення каталітичного нейтралізатора

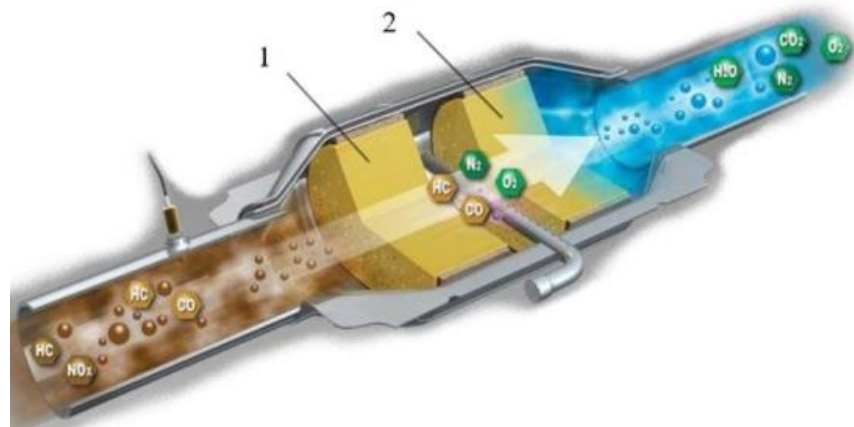
Отже схема встановлення КН достатньо проста, особливо якщо мова йдеться про встановлення його до двигуна внутрішнього згорання, який працює на дизельному пальному.

1.4.2 Принцип роботи каталітичних нейтралізаторів

Першою стадією у процесі нейтралізації є відновлення, під час якого зменшуються викиди NO_2 . У ній бере участь відновлювальний каталізатор 1 (рис 1.5) з покриттям із родію та платини. При контакті молекули NO або NO_2 з даним сплавом, атом азоту відривається від молекули і притягується до поверхні нейтралізатора, звільняючи при цьому кисень O_2 . Атоми азоту

зв'язуються між собою, утворюючи молекулу N_2 [18].

Друга стадія – окислення. Під час неї зменшуються вуглеводні та монооксид вуглецю шляхом спалювання (окислення) їх над платиново-паладієвим окислювальним каталізатором 2 (рис. 1.5), який сприяє реакції CO і вуглеводнів з залишковим киснем, утворюючи вуглекислий газ CO_2 та молекули води у вигляді пари [18].



1 – відновлювальний каталізатор; 2 – окислювальний каталізатор

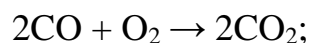
Рисунок 1.5 – Окисно-відновлювальні реакції у каталітичному нейтралізаторі

Як бачимо, обидві стадії відіграють важливу роль у нейтралізації шкідливих речовин вихлопних газів і відбуваються одночасно за 0,01 с.

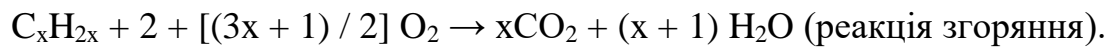
1.4.3 Види каталітичного нейтралізатора

Двокомпонентний (окислювальний) каталітичний нейтралізатор діє одночасно на два компоненти [18]:

- окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:



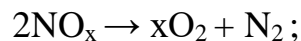
- окислює вуглеводні (незгорілого і частково спаленого пального) до діоксиду вуглецю та води:



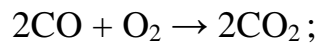
Цей тип КН широко використовується на дизельних двигунах для зменшення викидів вуглеводнів і окису вуглецю. Через неможливість контролювати оксиди азоту, вони були замінені трикомпонентними перетворювачами [18].

Починаючи з 1981 року, у системах контролю викидів у Сполучених Штатах і Канаді були використані каталітичні нейтралізатори «три шляхи» (окислення-відновлення); багато інших країн пізніше також прийняли суворі норми щодо викидів транспортними засобами. Каталізатори відновлення і окислення зазвичай містяться в загальному корпусі, однак у деяких випадках вони можуть розміщуватися окремо. Трикомпонентний КН одночасно виконує дію на три компоненти [18]:

- перетворює оксиди азоту на азот і кисень:



- окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:



- окислює незгорілі вуглеводні до діоксиду вуглецю та води:



Трикомпонентні каталізатори є ефективними, коли двигун працює у вузькому діапазоні співвідношення паливо-повітряної суміші. При використанні зі збідненим паливом виникає надлишок кисню, а зменшення рівня NO_x не відбувається. У випадку із занадто збагаченим паливом надлишкове паливо споживає увесь доступний кисень перед каталізатором, тому для окислювальної функції доступний лише накопичений кисень. Трикомпонентний каталізатор може зберігати кисень з потоку відпрацьованих газів, як правило, коли співвідношення повітря-паливо збіднене. Коли недостатньо кисню, накопичений кисень вивільнюється і споживається з потоку відпрацьованих газів [18].

Покриття є носієм для каталітичних матеріалів і використовується для диспергування матеріалів на великій площі поверхні. Можна використовувати оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид кремнію або суміш діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Сам каталізатор найчастіше містить дорогоцінні метали.

Платина є найбільш активним каталізатором і широко використовується, але не підходить у чистому вигляді для усіх випадків через небажані додаткові реакції і високу вартість. Паладій і родій – два інших використовуваних дорогоцінних металів. У якості каталізатора відновлення використовують родій, як каталізатор окислення використовують паладій, а платину використовують як для відновлення, так і для окислення. Також використовуються церій, залізо, марганець і нікель, хоча кожен має свої обмеження. Нікель не є законним для використання в Європейському Союзі (через його реакцію з монооксидом вуглецю та утворення тетракарбоніл нікелю). Мідь можна використовувати скрізь, крім Північної Америки, де її використання є незаконним через утворення діоксиду [19].

Різні сплави покриття стільниць можуть коригувати деякі побічні ефекти. Наприклад, коли бажано контролювати викиди сірководню, до сплаву додають нікель або марганець. Обидві речовини блокують поглинання сірки стільниками. Сірководень утворюється, коли стільники адсорбують сірку під час низькотемпературної частини робочого циклу, яка потім вивільнюється під час високотемпературної частини циклу. Звісно, краще використовувати малосірчисте пальне, це забезпечить і довшу роботу нейтралізатора [19].

1.4.4 Тримаршрутні каталізатори очищення вихлопних газів бензинових двигунів

Легкові автомобілі, робота двигунів яких заснована на іскровому запалюванні, як і раніше, є найбільш популярним видом транспорту. Бензинові двигуни функціонують поблизу стехіометрії паливо-кисень

(повітря). Ця обставина дозволяє одночасно здійснювати три основні реакції очищення: окислення CO, окислення вуглеводнів і відновлення NO_x. Розроблені рядом фірм тримаршрутні каталізатори (ТМК) на основі дорогоцінних металів понад три десятиліття використовуються в каталітичних конверторах на борту легкових автомобілів. За цей період вимоги до складу газів, що відходять, багаторазово посилилися. Було проведено велику роботу з удосконалення ТМК.

Перші монометалеві (Pt) каталізатори ТМК були замінені на каталізатори з додаванням Rh. Далі каталізатори були поліпшені завдяки використанню Se-вмісних керамічних носіїв, що сприяють підтримці стабільної поверхні при коливаннях складу газової фази. Заміна Pt на Pd у деяких випадках призвела до подальшого покращення. Далі було проведено оптимізацію обсягу завантаження, щільності, геометрії, теплових властивостей осередку. Сучасні ТМК дуже термостабільні та можуть багаторазово використовуватись на вихлопі з двигуна. Було розроблено стратегію швидкого старту автомобіля, що дозволяє досягти дуже низької емісії газів. Комп'ютерні моделі дозволяють передбачити конверсію та склад продуктів при різних, у тому числі при дуже низьких заповненнях каталізатора. Моніторинг ТМК дозволяє знаходити кращу стратегію роботи двигуна за різних ситуацій на дорозі. Ця стратегія полягає в змінах кисневої ємності в ТМК.

Законодавчі норми на емісію шкідливих газів постійно вдосконалюються, норми стають дедалі жорсткішими. Програми випробування розрізняються у трьох основних законодавців: в США, Японії та Європі. У США є два регулюючих центри: Агентство з навколишнього середовища EPA та Каліфорнійське агентство «California Air Resources Board». У Каліфорнії норми найжорсткіші. У табл. 1.6 наведено стандарти, прийняті у Каліфорнії у різні роки. У табл. 1.7 наведені європейські, а табл. 1.8 – японські норми.

Інші країни ухвалили або європейські, або японські норми. Наприклад, Корея та Бразилія прийняли американські стандарти, а Китай та Індія – європейські.

Таблиця 1.6 – Стандарти емісії шкідливих газів, прийняті в Каліфорнії, г/миля

Рік	СН	СО	NO _x	Сажа
1992	0,25	3,40	0,40	
1994	0,25	3,40	0,40	
2003	0,25	3,40	0,40	
2004	0,125	3,40	0,40	0,08
2003	0,075	3,40	0,40	0,08
2005	0,040	1,70	0,40	0,08
2005	0,010	1,0	0,20	0,04

Останнім часом розробляються економічніші двигуни, що виділяють менше СО₂.

Таблиця 1.7 – Стандарти емісії шкідливих газів у Європі, г/км

Рік	СН	СО	NO _x	СН + NO _x
1993		2,72		0,97
1997		2,2		0,5
2000	0,2	2,3	0,15	
2005	0,1	1,0	0,08	

Таблиця 1.8 – Стандарти емісії шкідливих газів у Японії, г/км

Рік	СН	НМУ*	СО	NO _x
до 2000	0,25		2,10	0,25 *
2000	0,08	0,06	0,67	0,08
2005	0,05		1,15	0,05
*СН без метану				

Для заміни бензину як автомобільного палива пропонуються біоетанол, зріджені нафтові гази (LPG), стислий природний газ (CNG), які мають менше відношення C/H, ніж бензин. Пряма інжекція палива у циліндр, рециркуляція вихлопних газів, зміна розміру двигуна сприяють економії палива. Проблема «бідних» газів та очищення від NO_x під час використання ТМК не вирішується.

Зростання цін на бензин і на благородні метали змушує розробляти нові термостабільні та продуктивні каталізатори, для яких безпечно підвищення швидкості руху автомобіля і, як наслідок, підвищення витрати палива та температури в двигуні: при цьому вирішується і проблема економії шляхетних металів. У 1990-х роках Pd був значно дешевшим за Pt і в більшості ТМК використовували Pd-Rh. Але до 2000 р. ціни на Pd зросли і почали застосовувати Pt-Rh-системи. Родій найбільш придатний для відновлення NO_x , проте він дуже дорогий (близько 6000 дол. за унцію). Після 2003 р. ціна на Rh зросла в 10 разів та були розроблені нові ТМК з низьким вмістом родію.

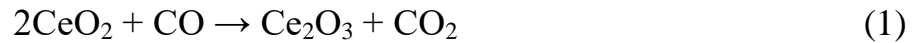
Додавання до ТМК компонентів, що накопичують кисень (CeO_x), показало, що ці компоненти по-різному діють на Pt і Rh, тому вигідно відокремлювати Pd і Pt від Rh. Зазвичай Pt і Pd краще функціонують в окислювальній атмосфері і при конструюванні двошарового ТМК їх поміщають у нижній шар каталізатора. Rh краще працює у відновлювальній атмосфері і його поміщають у верхній шар. При розподілі між двома шарами ефективно працюють промотори. Розташування каталізатора поблизу двигуна економічніше, але призводить до зростання температури і, як наслідок, спікання CeO_2 і Al_2O_3 і до втрати дорогоцінних металів. Розробка більш стабільних носіїв CeO_2 і Al_2O_3 показало, що таких носіях Pd-Rh і Pt-Rh-системи можуть працювати до 1050°C . Додаток ZrO_2 підвищує стабільність CeO_2 , зберігає високу поверхню та здатність до накопичення кисню.

В паливі та мастилах містяться каталітичні отрути: гапогеніди Pb, Mn, P, Zn, Ca, S. Було детально вивчено отруєння сполуками Zn, Ca і P і показано, що вони утворюються при нейтралізації кислот, з антиоксидантів та інших добавок. Сильними антиоксидантами є органічні сполуки цинку. У Китаї як антидетонаційну добавку використовують трикарбоніл метилциклопентадієнілу марганцю MeCpMn(CO)_3 . При горінні він перетворюється на неорганічний продукт Mn_3O_4 , що отруює ТМК. При горінні ТМК на каталізаторі накопичуються P, Zn та Ca. Важливий компонент CeO_x взаємодіє із фосфором, утворюючи фосфат Ce.

Керамічні моноліти широко застосовують для ТМК, але в деяких ситуаціях вигідніше використовувати для нанесення ТМК фольгу з нержавіючої сталі. Розроблено керамічні моноліти з тонкою стінкою ($0,01 \div 0,02$ см), низькою щільністю ($220 \div 280$ г/л) та високою геометричною поверхнею, що полегшують запалення каталізатора після старту. Застосування перфорованої фольги дозволяє газу з одного каналу моноліту переходити в сусідні, що покращує використання об'єму ТМК та забезпечує більш однорідний потік.

Успіхи в розробці ТМК призвели до зниження кількості металу, що вводиться при тих же характеристиках. Каталізатори фірми «Джонсон Матті» містять менше 1 г Pt. Фірма «Daihatsu» (Японія) розробила перовскітні каталізатори зі зменшеним вмістом Pd або Rh, впроваджених у структуру перовскіту. Подальша оптимізація була досягнута при зонному розподілі активного компонента. Більш висока концентрація металів на вході в моноліт полегшує запалювання, а нижча концентрація наприкінці шару достатня для конверсії NO_x . У деяких системах наприкінці шару залишають один родій.

З'єднання церію впроваджені в ТМК, беруть участь в окисно-відновному циклі. У «бідних» умовах (окислення) вони адсорбують кисень, а «багатих» умовах (відновлення) віддають кисень.



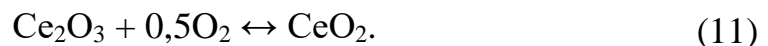
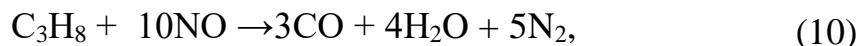
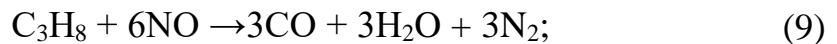
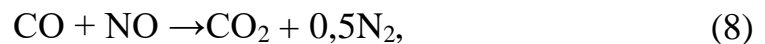
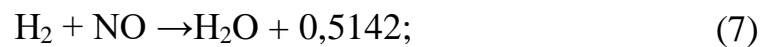
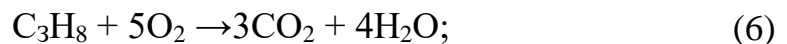
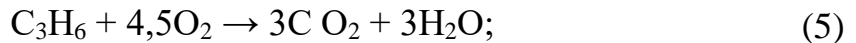
Даний каталізатор працює поблизу стехіометричної точки, що збільшує конверсію всіх трьох (CO, вуглеводню, NO_x) головних забруднювачів, і особливо NO_x. Загальна ємність по кисню прямо пов'язана з кількістю оксиду церію, хоча відповідно до кінетики і не весь його кисень використовується з кінетичних причин. Рентгенівський аналіз підтвердив утворення оксидів Ce₆O₁₁, Ce₆₂O₁₁₂, Ce₁₁O₂₀, Ce₁₀O₁₈, Ce₃₉O₇₀, Ce₂₉O₅₂, Ce₁₉O₃₄, Ce₁₃O₂₃, Ce₉O₁₆, Ce₇O₁₂. Необхідна стехіометрія взаємодії зараз перевіряється за допомогою кисневих сенсорів до і після каталізатора на борту автомобіля і коригується за допомогою комп'ютера. Такі пристрої були вперше запроваджені США і потім закріплені законодавчо.

Продовжуються роботи з підбору альтернативних палив: копалин та біопалив. Альтернативні копалини палива: CNG і LPG (стислий і скраплений газ) можуть застосовуватися в бензинових двигунах при модифікації лінії подачі палива. Зростає застосування двопаливних двигунів. Податкова політика у низці країн сприяє випуску таких машин.

Зріджений газ це суміш пропану та бутану, рідка при помірному тиску та кімнатній температурі. Емісія шкідливих газів від LPG подібна до емісії від бензинових двигунів. Стиснутий газ, в основному метан, доступний у ряді регіонів і може застосовуватися в бензинових двигунах: окислення метану має значно більшу енергію активації, ніж окислення бензину, тому для запалення в першому випадку потрібні вищі концентрації металу на поверхні каталізатора.

Біопалива цікаві з погляду економіки, політики, стратегії та довкілля. У Бразилії широко впроваджується етанол. Використовують як чистий етанол (E 100), так і його 22% суміш з бензином (E22). Багато двигунів у Бразилії налаштовані на етанол-бензинові суміші будь-якого складу. Недоліками

застосування етанолу є низькі температури на виході з двигуна і утворення шкідливого ацетальдегіду, особливо при запаленні. Збільшення концентрації металу сприяє згорянню ацетальдегіду. На основі кінетичних вимірювань та комп'ютерного моделювання було запропоновано схему процесу:



У цій схемі рівняння (3)-(6) описують реакції окиснення, (7)-(10) – реакції відновлення, (11) – поглинання та віддачу кисню. Експерименти показали гарну згоду між виміряною та розрахованою температурами в реакторі, у тому числі при холодному старті.

Для того, щоб досягти ультранизької емісії, необхідної новим законодавством, було проведено велику роботу: сконструйовано спеціальні вуглеводневі пастки СНТ (СН-trap) та паливні пальники з електрообігрівом, розроблені каталізатори. Першою домоглася виконання нових норм фірма «Nissan» (Японія). Фірма «Honda» (Японія) використовує блоки високої щільності, високі концентрації металу і не використовує СНТ. Вводяться пастки для NO_x та системи прямої інжекції. Останні дослідження у Швейцарії показали, що бензинові двигуни викидають більше сажі, ніж дизельні з фільтром.

Pd-каталізатори особливо ефективні в окисненні CO і C_3H_6 , тоді як Pt-Rh-Ce-каталізатор активний для відновлення NO. Активність ТМК зазвичай

падає зі зростанням пробігу каталізатора. Проте активність каталізатора при відновленні NO_x зменшується менше ніж у реакціях окислення. Для підвищення ефективності у нових конструкціях конверторів каталізатори застосовують у вигляді двох монолітних блоків. Відносно невеликий блок на вході містить високу концентрацію Pd без добавки CeO_2 . Довший блок містить Pt-Rh-каталізатор з добавкою Ce. У такій конфігурації передній Pd-блок нагрівається першим у періоді холодного старту і він відповідальний за емісію CO і вуглеводнів. Другий блок відповідає за відновлення NO_x і працює після повного прогріву. Дезактивація каталізатора відбувається за рахунок отруєння фосфорними сполуками та спікання шляхетних металів.

Були отримані каталізатори нового покоління на основі наноструктур, так званих інтелектуальних і супер-інтелектуальних каталізаторів. Методом EAFS SPring-8 автори мали можливість детально охарактеризувати оточення атомів активного компонента в перовскітних структурах. Ними розроблені нові каталітичні системи, в яких основна, ідея полягала в тому, що частинки благородного металу Pd, Rh, Pt здійснюють циклічні рухи всередину-назовні в перовскітному кристалі LaFePdO_3 слідом за зміною складу суміші вихлопних газів, що відповідає відновлювальним та окислювальним середовищам. Такий підхід дозволяє знизити вміст дорогоцінних металів та спікання активного компонента, збільшуючи при цьому термін служби ТМК-блоку.

1.4.5 Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора

Загалом каталітичні нейтралізатори майже не впливають на потужність двигуна (зниження від 1 % до 3 % вважаємо не суттєвим), при правильному підборі та встановленні не підвищують витрату пального, при цьому достатньо ефективно знижують токсичність вихлопних газів (від 75 % до 99 %). Також беззаперечною перевагою є те, що дорогоцінні метали виступають лише

каталізаторами реакції, не беручи участі безпосередньо у ній. Отже теоретично можуть служити нескінченно довго. Однак є аспекти, що зменшують їх термін служби [19].

До зовнішніх таких факторів належить те, що каталізатори з керамічними стільниками чутливі до ударів. Вони можуть тріснути або розкришитись внаслідок зіткнення днища автомобіля з будь-якою непоміченою перешкодою [19].

До внутрішніх впливів можна віднести чутливість каталітичних нейтралізаторів до пального. На термін служби впливає якість пального та його склад. Найбільш помітним забруднювачем є свинець, тому транспортні засоби, обладнані каталітичними нейтралізаторами, можуть працювати лише на неетильованому пальному. Адже тетраетил свинець, який знаходиться у етилованому бензині, має тенденцію відкладатись на стільниках, закопчуючи їх, внаслідок чого активний метал не має контакту з вихлопними газами і реакція не відбувається. До того ж отвори стають меншими, що зменшує і потужність двигуна. Так само діє і масло у вихлопі. Також поширеними «отрутами» КН є сірковмісне пальне, марганець (зачасту міститься у бензинових присадках) і силікон. Фосфор є іншим забруднювачем каталізатора. Хоча фосфор більше не використовується у бензині, він (і цинк, інший забруднювач каталізатора низького рівня) до недавнього часу широко застосовувався в моторних маслах протизношувальних добавок, таких як дитіофосфат цинку (ZDDP). В залежності від забруднюючих речовин, усунення таких відкладень можна досягти шляхом запуску двигуна з великим навантаженням на тривалий час. Підвищення температури вихлопу іноді може розріджувати забруднення, витягаючи його з каталітичної поверхні. Однак видалення відкладень свинцю таким чином зазвичай неможливо через його високу температуру кипіння [18].

Також необхідно розглянути вплив на навколишнє середовище. Хоча каталітичні нейтралізатори ефективні при видаленні вуглеводнів та інших шкідливих викидів, але вони не зменшують викиди двоокису вуглецю CO_2 ,

що виникає при спалюванні пального. Саме вуглекислий газ є одним з парникових газів, який Міжурядова група з питань зміни клімату визначила як найбільш імовірну причину глобального потепління. Але Агенство охорони навколишнього середовища заявило, що викиди автомобілей являються значною і зростаючою причиною глобального потепління саме через викиди оксиду азоту N_2O (впливає у 300 разів більше) ніж вуглекислого газу. Тому застосування каталітичного нейтралізатора визнано доцільним, незважаючи на підвищення викидів двоокису вуглецю [19].

1.4.6 Порівняльна характеристика каталізаторів, які застосовуються в каталітичних нейтралізаторах для очищення вихлопних газів

До каталізаторів КН висуваються жорсткі вимоги, обумовлені умовами експлуатації: висока ефективність (близька до 100 %) при малому часі контакту (0,01 с), термічна стабільність (до 997 °С), механічна міцність і стійкість до дії отрут [10, 20]. Каталізатор очистки газів ДВЗ – це складна комплексна система, що включає блоковий носій (керамічний або металевий) з нанесеним вторинним шаром з високою питомою поверхнею (як правило це метастабільні модифікації оксиду алюмінія) [20, 21]. Вибір Al_2O_3 як носія обумовлений його достатньою хімічною і термічною стійкістю, розвиненою поруватою структурою. Нанесення вторинного шару проводять багаторазово, що дозволяє збільшити питому поверхню носія від 0,1 до 20-25 м²/г. Спосіб нанесення вторинного шару становить «ноу-хау» компаній-виробників каталітичних нейтралізаторів (Енгельгард, Ронк Пуленк, тощо). Тому у відкритій науковій і патентній літературі практично відсутні відомості стосовно процесу нанесення вторинного шару. До складу нанесеної фази входять: суміш оксидів SeO_2-ZrO_2 , що виконують функцію накопичення кисню [22, 23], оксиди рідкісно- і лужноземельних елементів – стабілізатори низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію [24-27],

метали платинової групи – платина, паладій, родій, рутеній – забезпечують перетворення токсичних компонентів відпрацьованих газів в CO_2 і N_2 [28-30].

Найбільших успіхів в розробці каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ за кордоном досягнуто після прийняття Закону про чисте повітря і ULEV-стандартів (США), встановлення жорстких норм на викиди в атмосферу токсичних речовин з відпрацьованими газами карбюраторних двигунів в країнах ЄС (EURO-III, EURO-IV) і Японії. В результаті досліджень, в яких брали участь десятки фірм США, інших країн світу, налагоджено виробництво сотової кераміки (фірми «Енгельгард», «Корнін Глас»), розроблено технології нанесення вторинного носія («Американ Лава»), платино-паладій-родієві каталізатори («Форд», «Дженерал Моторс» та ін.). Зараз більш ніж 90 % автомобілів, що випускаються в США, Японії та країнах ЄС, обладнані каталітичними нейтралізаторами відпрацьованих газів. На виготовлення каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ тільки в США щорічно витрачається більш ніж 17 т платини, 8 т паладію [31].

В країнах СНД роботи, спрямовані на розробку каталітичних нейтралізаторів ДВЗ, проводяться в ряді наукових центрів, найбільш відомими з яких є НДІ ім. Карпова, Москва, Інститут каталізу ім. Борескова, Новосибірськ, РФ; Інститут органічного каталізу та електрохімії ім. Сокольського, Казахстан. Єдине промислове виробництво каталітичних нейтралізаторів на території СНД (Уральський електрохімічний завод, м. Новоуральськ Свердловської обл.) створено на основі технологій фірми «Енгельгард». Це, в першу чергу, пов'язано з відсутністю в країнах СНД як ефективних технологій синтезу сотової кераміки, так і виробництва каталізаторів на основі цих носіїв.

Україна знаходиться значно ближче до комплексного вирішення проблеми створення ефективних каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ. Це обумовлено тим, що в Україні з початку 80-х років ХХ ст.

проводились роботи по створенню керамічних блокових матриць стільникової структури – сучасних носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ. На сьогодні на Малому науково-виробничому та впроваджувальному підприємстві «Сфера» на базі розробок Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича та Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України відпрацьовано основи технології виготовлення стільникової кераміки з синтетичного кордієриту. Керамічні блокові носії за своїми основними характеристиками (механічна міцність на стиск не нижче 26 МПа, коефіцієнт температурного розширення не вище $1,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) не поступаються зарубіжним аналогам.

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України розвинено наукові засади технології структурованих каталізаторів газоочистки нового покоління, зокрема на керамічних блокових носіях стільникової структури, розроблено основи технології приготування каталізаторів газоочистки на основі керамічних блокових носіїв, яка дозволяє одержувати каталізатори з високою продуктивністю. Розроблена технологія нанесення вторинного носія і активного компонента на поверхню керамічних блокових матриць дозволяє зменшити витрати платинових металів на 20-25 % без зниження продуктивності і ресурсу роботи каталізатора.

Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93-95 %, від вуглеводнів на 85-90 %, від оксидів азоту на 95-98 %.

Завдяки високому ступеню перетворення токсичних компонентів очищуваних газів, широке поширення у всьому світі отримали каталізатори з додаванням дорогоцінних металів, для виготовлення яких витрачається лише однієї платини понад 40 т на рік. Основний недолік таких каталітичних нейтралізаторів полягає у високій вартості, обумовленій ціною комплекту нейтралізатора, а також недостатня термо- та отрутоустійкість, що стимулюють проведення наукових досліджень, спрямованих на створення

більш оптимальних з економічної та технологічної точок зору складів та способів приготування каталітичних нейтралізаторів [32].

Один із перспективних напрямів у цій галузі – це розробка поліметалевих каталізаторів на основі інтерметалідів перехідних металів [33-35]. Численні літературні дані свідчать, що легування поліметалевих каталізаторів сприяє збільшенню каталітичної активності і, певною мірою, термічної стійкості [36-39]. Однією з причин підвищення каталітичної активності вважається розподіл функцій між окремими поверхневими активними центрами каталізаторів. Відомо, що енергія зв'язку кисню з поверхнею оксиду надає вирішальний вплив на їхню активність у реакціях окислення. Прискорення одного процесу, наприклад активації на атомах Pd, призводить до збільшення концентрації електронів у каталізаторі та полегшення акцепторної стадії процесу – активації кисню на оксидах металів з утворенням іонів кисню. Так, рядом авторів виявлено [40], що оксиди кобальту і міді, доповані Pd і Pt, виявляють надзвичайну активність у реакціях окислення, легких вуглеводнів і відновленні NO_x.

Перспективним способом виготовлення каталізаторів нейтралізації вихлопних газів є метод порошкової металургії в умовах термохімічної взаємодії компонентів з утворенням нових фаз інтерметалідного типу [41-43].

Для багатьох каталітичних реакцій можливе використання більш дешевих матеріалів і методів їх отримання. До них можна віднести каталізатори на основі інтерметаліду FeAl зі структурою Ренея (структура Ренея утворюється в результаті вилугування Al з інтерметаліду FeAl, в якому залишається тільки Fe, що має розгалужену структуру).

Інтерметалічними сполуками, або інтерметалідами (від лат. Inter - між і метал), називають хімічні сполуки двох або кількох металів між собою:



де Me і Me' – метали;

m, n – стехіометричні коефіцієнти.

В якості основи для отримання каталізаторів інтерметалідного типу

можуть бути використані Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo, Si, Al, Mg та інші метали.

Для дослідження можливості використання в каталітичних нейтралізаторах більш дешевих контактів нами були обрані поліметалічні (інтерметалідні) каталізатори на основі заліза з добавками кобальту, марганцю та міді. Вибір цих систем ґрунтувався на низці міркувань, таких як виключення використання дорогоцінних металів; висока активність у процесах глибокого окиснення, що використовуються у хімічній промисловості; високі міцність та термостійкість, що дуже важливо для контактів, що працюють у каталітичних нейтралізаторах; широке використання в різних галузях хімічної промисловості та гарна виробнича база для масового виробництва поліметалевих каталізаторів.

У зв'язку з цим, було вирішено досліджувати інтерметаліди FeAl при використанні в якості каталізаторів повного окислення вуглеводнів і вуглекислого газу, що містяться у вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання. Залізо та алюміній утворюють інтерметаліди: FeAl₃, Fe₂Al₇, Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl, Fe₃Al. В якості досліджуваних каталізаторів використовували системи на основі інтерметаліду Fe-Al стехіометричного складу FeAl₃, синтезовані методом теплового самозаймання. З метою збільшення каталітичної активності інтерметаліди були модифіковані різними кількостями кобальту, марганцю та міді.

Мета даної роботи – дослідження фізико-хімічних та каталітичних властивостей, синтезованих методом горіння в режимі термохімічного пресування, блокових каталізаторів наступних складів: Fe-Co, Fe-Co-Mn, Fe-Co-Mn-Cu, у реакціях глибокого окислення CO, C_xH_y та відновлення NO_x пропаном.

1.5 Структура, фазовий склад та властивості сплавів системи залізо-алюміній

У рівноважних умовах алюміній із залізом утворюють тверді розчини, інтерметалеві сполуки та евтектику (рис. 1.6).

Розчинність заліза в алюмінії незначна (0,03 ат.% при евтектичній температурі 654 °С), розчинність алюмінію в залізі в 600 разів вище і становить приблизно 32%. При затвердінні у структурі сплавів алюмінію із залізом з'являються кристали сполуки FeAl_3 (77,5 ат. % Al). При вмісті до 1,8 % заліза та температурі 654°С утворюється евтектика $\text{Al} + \text{FeAl}_3$. Подальше збільшення вмісту заліза в сплаві спричиняє появу хімічних сполук наступних складів: Fe_2Al_5 (71 ат. % Al), FeAl_2 (67,59 ат. % Al), FeAl (45,2 ат. % Al) та ін.

Компоненти системи $\text{Fe}-\text{Al}$ мають найпростіші структури: $\alpha\text{-Fe}$ – кубічна об'ємно-центрована, $a = 2,8664 \text{ \AA}$; $\gamma\text{-Fe}$ – кубічна гранецентрована, $a = 3,656 \text{ \AA}$; Al - кубічна гранецентрована, $a = 4,04914 \text{ \AA}$.

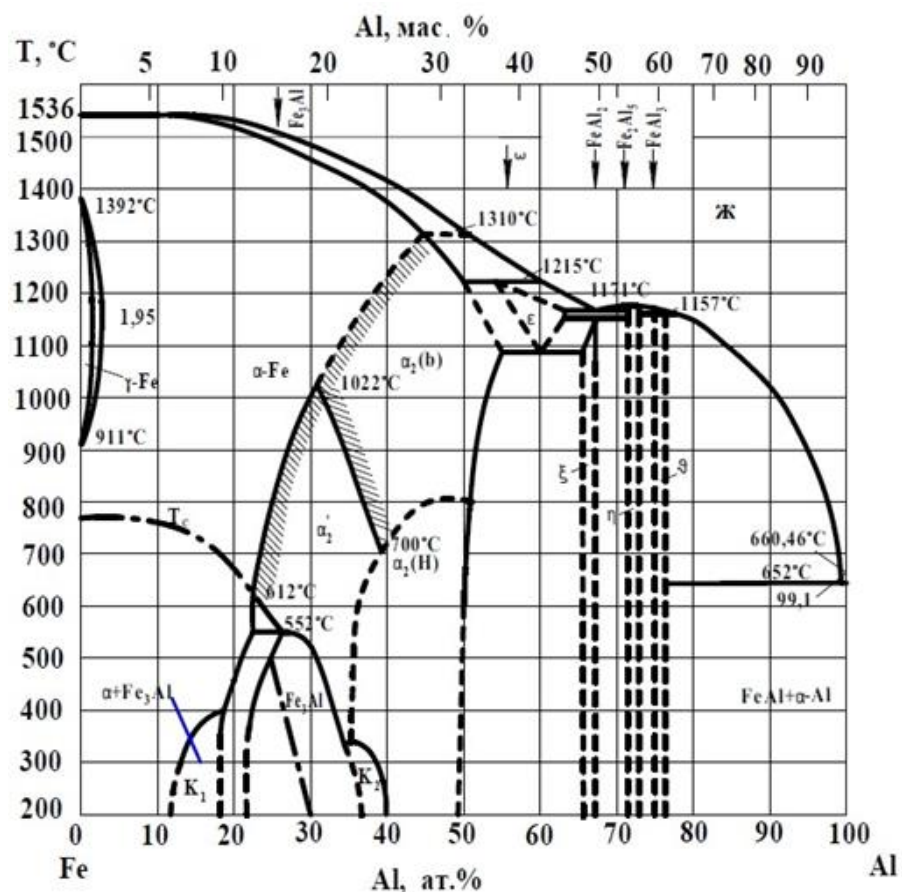


Рисунок 1.6 – Діаграма стану системи залізо-алюміній

Незважаючи на порівняно близькі величини періодів, ізоструктурні компоненти утворюють безперервний ряд твердих розчинів. На α -

модифікації заліза базується обмежений ряд твердих розчинів з максимальним вмістом алюмінію, що дорівнює приблизно 53 ат. % за температури 1103°C. З цього твердого розчину в результаті перетворення, що полягає в упорядкуванні розподілу атомів заліза та алюмінію, утворюються два найбагатші залізом сполуки – FeAl та Fe₃Al з наступними структурами: FeAl – кубічна примітивна структура типу CsCl, $a = 2,903 \text{ \AA}$; Fe₃Al - кубічна гранецентрована структура типу DO₃ (BiFe₃), $a = 5,78 \text{ \AA}$. При 552 °C та 26,8 ат. % Al реалізується вироджене перитектоїдне перетворення $\alpha + \alpha_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$; у точці із зазначеними вище координатами співіснують феромагнітна фаза-Fe і парамагнітна фаза Fe₃Al.

За даними, упорядкована структура типу Fe₃Al утворюється у сплавах, що містять від 25 до 34 ат. % Al після повільного охолодження. Після загартування цих сплавів від температури 600 °C і вище виникає структура FeAl. Процес упорядкування характеризується зміною низки фізичних властивостей, зокрема нижчим значенням точки Кюрі, зміною періоду кристалічних ґрат при кімнатній температурі залежно від вмісту алюмінію. При його вмісті до 10% період кристалічних ґрат збільшується лінійно з підвищенням вмісту легуючого елемента. Сплави із вмістом алюмінію від 10 до 20 % характеризуються в упорядкованому стані майже постійним періодом ґрат. В області невисокого вмісту алюмінію утворюється також нестабільна фаза Fe₂Al з гексагональною структурою типу MgZn₂ (фаза Лавеса) $a = 4,76 \text{ \AA}$; $b = 7,70 \text{ \AA}$; $a/c = 1,62$.

При вмісті алюмінію, що перевищує 50 ат. %, у системі Al-Fe утворюються фази FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ (Fe₄Al₁₃) та метастабільні сполуки FeAl₆. Структура FeAl₆ – ромбічна з періодами ґрат $a = 7,440 \text{ \AA}$; $b = 6,4644 \text{ \AA}$; $c = 8,779 \text{ \AA}$. Структура Fe₄Al₁₃ (FeAl₃) – одна з найскладніших структур інтерметалевих сполук, що має моноклінний елементарний осередок з періодами $a = 15,489 \text{ \AA}$; $b = 8,0834 \text{ \AA}$; $c = 12,476 \text{ \AA}$; $\beta = 107^\circ 43'$. Структура з'єднання Fe₂Al₅, що містить більше заліза ніж FeAl₃, ромбічна з параметрами $a = 7,68 \text{ \AA}$; $b = 6,40 \text{ \AA}$; $c = 4,20 \text{ \AA}$.

Особливості будови та параметрів кристалічної решітки багато в чому визначають механічні та експлуатаційні властивості сполук системи Fe-Al. Так, при відношенні числа валентних електронів до атомів у решітці, що дорівнює $3/2$, інтерметалічні сполуки утворюють β -фази з о. ц. к. структурою або зі складними кубічними ґратами. До таких сполук відноситься сплав FeAl, який має металеві властивості, проте участь d-електронів у міжатомному зв'язку зумовлює появу ковалентної складової. Інтерметаліди цього типу характеризуються високою стійкістю проти окислення та газової корозії, що дозволяє використовувати їх як жаростійкі матеріали та покриття.

Присутнє в алюмінії залізо знаходиться у вигляді хімічних сполук, що визначає механічні властивості сплавів залізо-алюміній. Залізо призводить до підвищення твердості та міцності сплаву та різкого зниження його пластичності (рис. 1.7).

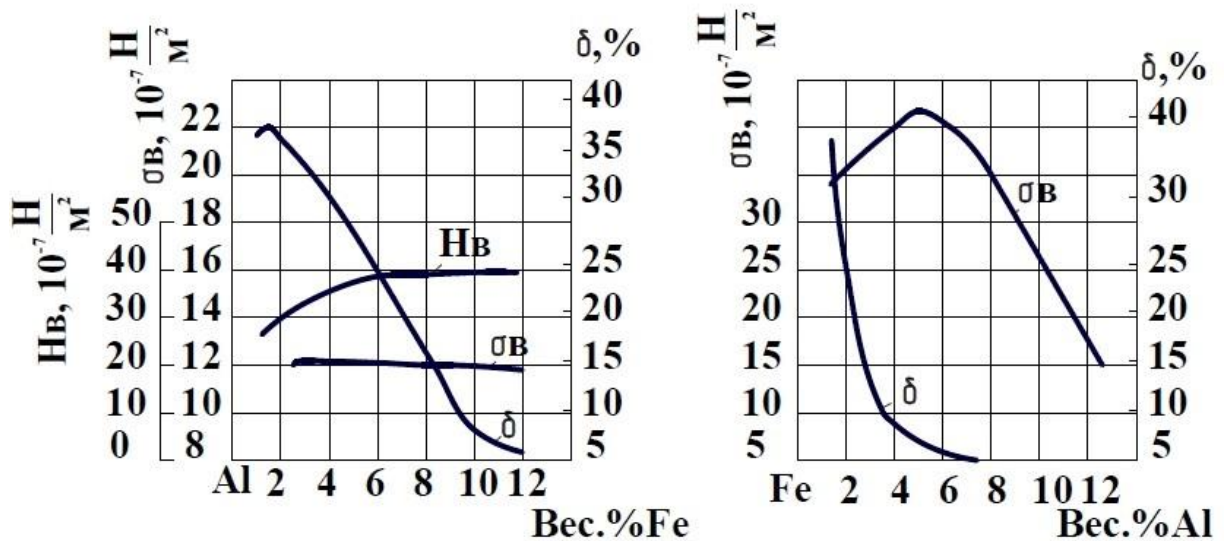


Рисунок 1.7 – Зміна механічних властивостей алюмінієво-залізних сплавів залежно від вмісту заліза (а); зміна механічних властивостей залізоалюмінієвих сплавів залежно від вмісту алюмінію (б)

Залізоалюмінієві сплави із вмістом заліза 8...10 мас. % мають незначну пластичність, а ще більш леговані залізом дуже крихкі. Властивості сплавів системи алюміній-залізо дуже різні (рис.1.8). Мікротвердість сплавів системи

Fe-Al незалежно від їх фазового складу значно вища, ніж у алюмінію та заліза. Максимальну мікротвердість мають фази FeAl_3 ; FeAl_2 ; Fe_2Al_7 ; Fe_2Al_5 . Значення мікротвердості цих фаз коливається в інтервалі 9,6...11,5 ГПа. Для фази FeAl значення мікротвердості сягає 6 ГПа, а фази Fe_3Al – 2,7 ГПа.

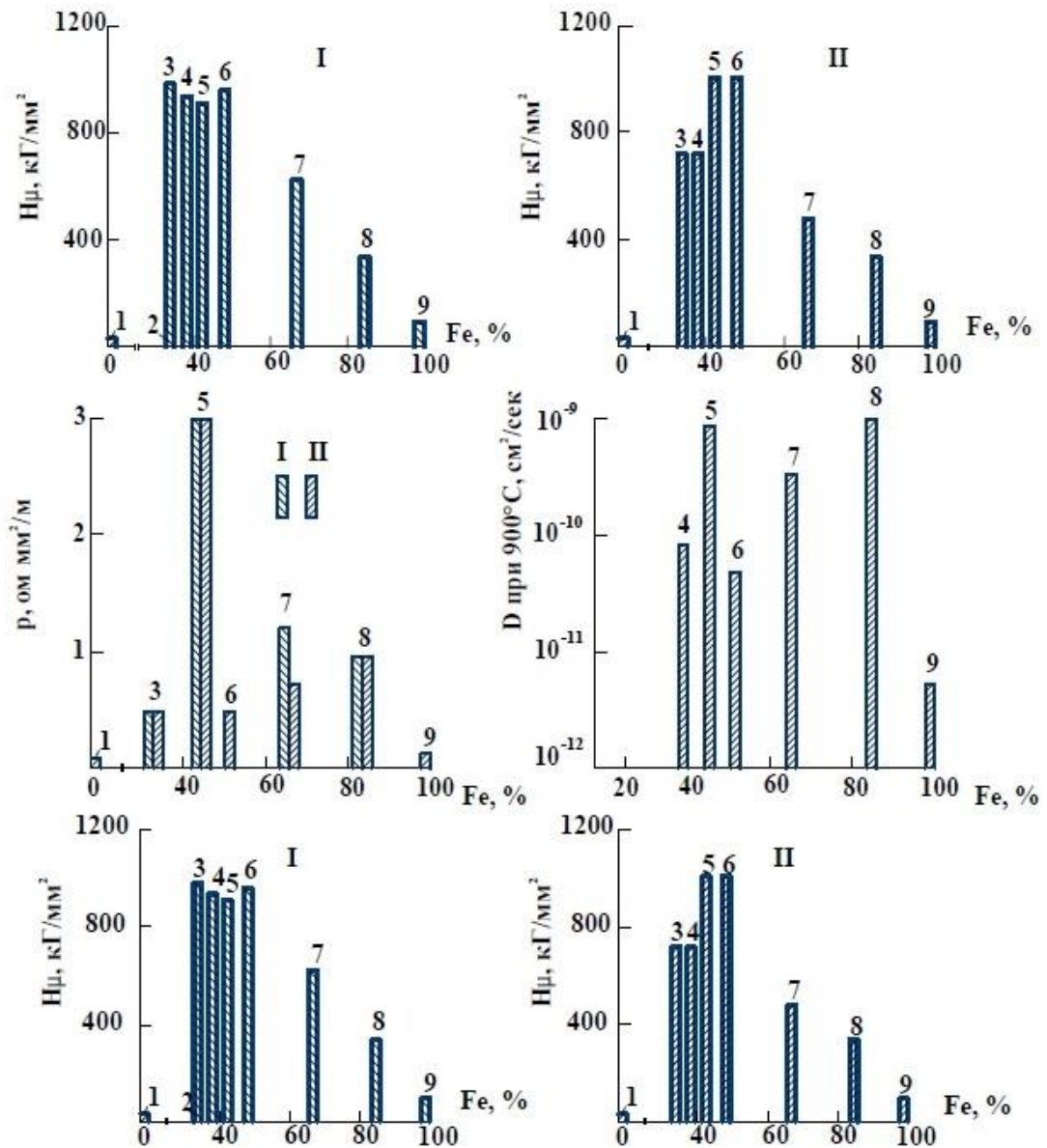


Рисунок 1.8 – Властивості інтерметалевих фаз системи залізо-алюміній:

I – литий стан; II – стан після відпалу; 1 - Al; 2 - Al + FeAl_3 ; 3 – Fe_2Al_7 ; 4 – FeAl_3 ; 5 – Fe_2Al_5 ; 6 – FeAl_2 ; 7 – FeAl ; 8 – Fe_3Al ; 9 – Fe

Найбільшу твердість 11,5 ГПа при кімнатній температурі має з'єднання Fe_2Al_5 . Твердість всіх інтерметалідних фаз зменшується зі зростанням вмісту

заліза. Зі збільшенням температури мікротвердість з'єднань падає. Точка перегину значення мікротвердості лежить у межах 0,3 ... 0,5 $t_{пл}$. Для фаз $FeAl_3$ і $FeAl_2$ розміщення настає при 0,5 $t_{пл}$; фаза Fe_2Al_5 розміщується при 0,45 $t_{пл}$, фаза $FeAl$ - при 0,33 $t_{пл}$. А Fe_3Al відбувається поступове зниження твердості. Наведені дані пояснюють хорошу деформованість досліджуваних матеріалів за підвищених температур. Висока твердість деяких фаз характеризує їхню високу абразивну зносостійкість.

Міцні властивості цих фаз змінюються практично протилежно твердості. Найбільшою міцністю при розтягуванні мають фази Fe_3Al ; $FeAl$, а найменшою – фази $FeAl_3$; $FeAl_2$; Fe_2Al_7 ; Fe_2Al_5 . Міцність Fe_2Al_7 ; $FeAl_3$ і Fe_2Al_5 становить відповідно 18, 15 та 17 МПа.

Найменша міцність при стисканні спостерігається у сполуки $FeAl_3$ – 16 МПа. Найбільш високою міцністю при стисканні мають фази Fe_3Al ; $FeAl$; Fe_2Al_7 . Висока міцність 190 МПа при стисканні фази Fe_2Al_7 пояснюється наявністю м'якого міжзеренного прошарку алюмінію. Однак руйнування з'єднання Fe_2Al_7 протікає тендітно - на діаграмі практично не реєструється майданчик плинності. Значно крихкі та фази $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$. Зі збільшенням вмісту заліза в сплавах $FeAl$ і Fe_3Al зерна набувають більш правильної форми і помітно збільшуються у розмірі.

Слід зазначити, що всім інтерметалідам системи залізо-алюміній притаманний тендітний характер руйнування. Крихкість цих сполук пояснюється їх складною кристалічною будовою, наявністю ковалентного та іонного зв'язків. При деформації подібних сполук ковзання швидко припиняється і не виникає при подальшій деформації смуг. Перекручування кристалічних ґрат, що викликає появу смуг ковзання, кристалографічно обмежено, що і призводить до крихкого руйнування. Незважаючи на крихкість при низьких температурах, при високих температурах інтерметалеві з'єднання певною мірою стають пластичними.

1.6 Висновки до розділу 1

1. Визначили основні причини відчутної шкоди довкіллю від автотранспорту, стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів та найбільш поширені забруднюючі речовини, які надходять в атмосферне повітря.

2. Розглянуто поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згорання, серед яких токсичні й нетоксичні речовини, засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами та способи поліпшення екологічних показників ДВЗ.

3. Розглянули метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів двигунів внутрішнього згорання. Визначили, що нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів.

4. Розглянули будову та особливості встановлення каталітичного нейтралізатора, його принцип роботи та види.

5. Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93-95 %, від вуглеводнів на 85-90 %, від оксидів азоту на 95-98 %.

6. В якості досліджуваних каталізаторів використовували системи на основі інтерметаліду Fe-Al стехіометричного складу $FeAl_3$, синтезовані методом теплового самозаймання. З метою збільшення каталітичної активності інтерметаліди були модифіковані різними кількостями кобальту, марганцю та міді.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Матеріали і устаткування для проведення експериментів

В якості досліджуваних каталізаторів окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів використовували системи на основі інтерметаліду Fe-Al стехіометричного складу FeAl_3 , синтезовані методом теплового самозаймання.

З метою збільшення каталітичної активності інтерметалід FeAl_3 був модифікований різними кількостями кобальту, марганцю, міді. Зокрема були отримані каталізatori FeAl_3 з добавками Co, Mn, Cu в кількостях до 15 масових %.

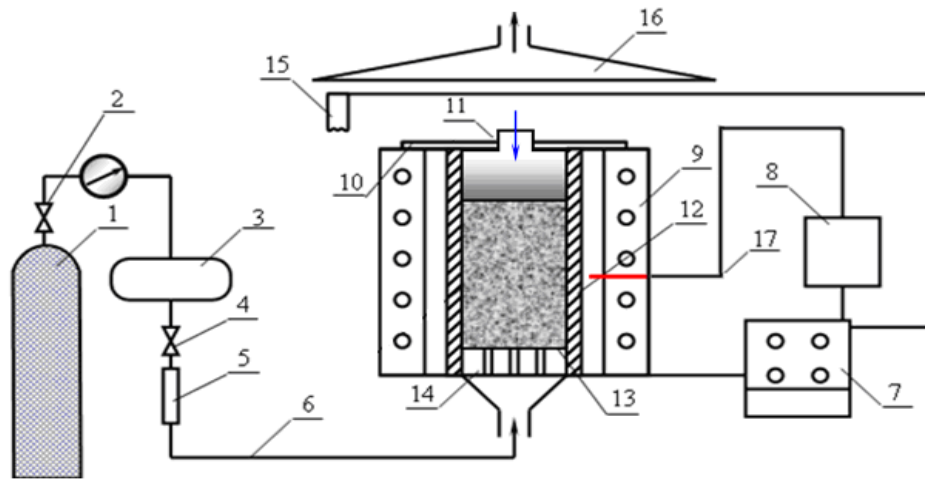
В якості реакційного середовища використовувалися суміші порошків дисперсністю 100-150 мкм наступних матеріалів: Al, Fe, Co, Mn, Cu.

Суміші порошків готували методом двостороннього пресування, що здійснювався в розбірній прес-формі з плаваючим поршнем для отримання циліндричних заготовок.

Отримання інтерметалідних каталізаторів методом теплового самозаймання здійснювали на установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.1. Установка складається з наступних основних функціональних систем: реакційне обладнання, система газозабезпечення, система контролю і регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів.

Отримання каталізаторів методом теплового самозаймання включало дозування, змішування, заповнення форми та пресування циліндричної заготовки діаметром 20 мм і висотою 20 мм з відносною щільністю 0,5. Дисперсність порошків становила 100-150 мкм. Зусилля пресування змінювали в діапазоні 30-100 кН.

Отриману заготовку поміщали в матрицю гарячого пресування, заповнювали інертним середовищем, де рівномірно нагрівали. При рівномірному нагріванні йде саморозігрів заготовки.



1 – газовий балон з аргеном; 2 – редуктор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – витратомір; 6 – газова магістраль; 7 – блок живлення; 8 – регулятор температури «Мікроб00»; 9 – електропідігрівач; 10 – кришка реактора; 11 – пуансон; 12 – матриця; 13 – реакційна суміш; 14 – пориста решітка; 15 – електроспираль; 16 – система утилізації газів; 17 – термопара

Рисунок 2.1 – Схема установки для отримання інтерметалідних каталізаторів

Через експонентну залежність швидкості реакції від температури, підйом температури в обсязі заготівлі йде з прогресивним самоприскоренням і закінчується різким стрибком температури, ініціюється процес самозаймання, в результаті якого в суміші починається високотемпературний синтез. При тепловому самозайманні за рахунок саморозігріву практично одночасно в повному обсязі заготівлі досягаються високі температури зразка. Температуру суміші контролювали вольфрам-ренієвою термопарою в захисному чохлі і підключеної до регулятора температури «Мікроб00».

Після проходження хвили горіння проводиться витримка заготівки при температурі 390-460°C протягом 0,5-1 год. На стадії термічної обробки проводиться допресування отриманого продукту. Основна особливість цього способу полягає в тому, що ініціювання процесу горіння проводиться не з поверхні, а за рахунок прогріву всього обсягу реагуючої речовини до температури запалювання. При цьому в залежності від співвідношення визначальних параметрів, максимум температури може виникати або в центрі

реакційного обсягу, або між центром і поверхнею.

У загальному вигляді хімічну схему для отримання багатокомпонентних інтерметалідних складів методом теплового самозаймання можна подати як:



де: Ox_n – оксиди Ni, Co, Mn і т.д.;

R – метал-відновник (Al);

[Багатокомпонентний сплав] – у цьому випадку (Fe, Co, Mn, Cu)Al_x;

Q – тепловий ефект процесу.

Внаслідок високих температур горіння сам процес синтезу дуже короткочасний і, як правило, займає кілька десятків секунд. Зі збільшенням вмісту алюмінію в синтезованих сплавах спостерігається погіршення процесу фазорозділу металевої та оксидної фаз, тому експерименти проводили в умовах впливу високих масових полів (перевантаження), створюваних у відцентровій установці.

Даний метод синтезу дозволяє отримувати окрему інтерметалідну фазу, так і нанесену шляхом просочення на спеціально доданий гранульований або пористий монолітний носій.

Для всіх досліджуваних складів продукти синтезу являли собою злиток, який складається з двох шарів: нижній - інтерметалідний сплав на основі алюмінідів Co, Fe і верхній - оксидний матеріал на основі Al₂O₃ (корунд). При повному фазорозділі нижній металевий шар легко відокремлювався від верхнього після невеликого механічного впливу.

Отриманий у вигляді штабика зразок потім дробили і просіювали. Для каталітичних досліджень відбирали фракцію з розміром частинок в межах 400-600 мкм для кожної з отриманих систем.

Модифіковані зразки готували з попередньо просушених металевих

порошків, методом механічного змішування.

Отримані металеві зливки піддавали дробленню з наступною класифікацією до потрібної фракції 0,1 – 0,3 мм (рис. 2.2). Як методики класифікації порошкової фракції використовували ситовий аналіз. Вибір даної фракції визначався конструкцією фільтра каталітичного очищення та умовами його експлуатації.

На наступному етапі класифіковані частинки сплаву передавали для проведення хімічної обробки (лужне травлення).

Скелетний каталізатор отримували шляхом вилуговування 1 г отриманого інтерметаліду різними кислотами та лугом. Потім каталізатор ретельно відмивали від слідів лугу промиванням водою і етиловим спиртом.



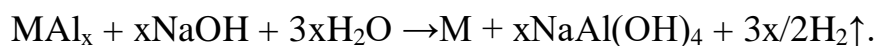
Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд синтезованих злитків Fe-Al-Co-Mn-Cu сплаву (масою 4 кг, 3,2 кг, 2,4 кг, 0,7 кг) після відділення оксидної фази

Приготування каталізатора здійснюється шляхом видалення алюмінію з інтерметалідного прекурсора травленням 20% водним розчином NaOH або KOH, з подальшим видаленням залишкового водню розчином перекису водню.

Розчин лугу брався з надлишком по відношенню до кількості, необхідної для видалення алюмінію з прекурсора. Наважка зразка заливалася розчином лугу, або занурювалася в розчин невеликими порціями і

витримувалася протягом 30 хвилин при кімнатній температурі, а потім піддавалася кип'ятінню протягом години. Після цього зразок залишався у розчині ще добу за кімнатної температури. Через 24 години розчин лугу зливався і зразки піддавали обробці 10% розчином перекису водню для видалення залишкового водню з поверхні каталізатора і стабілізації зразка. Потім каталізатор промивався на фільтрі дистильованою водою до нейтральної реакції. Після чого зразки сушилися в сушильній шафі при температурі 120°C.

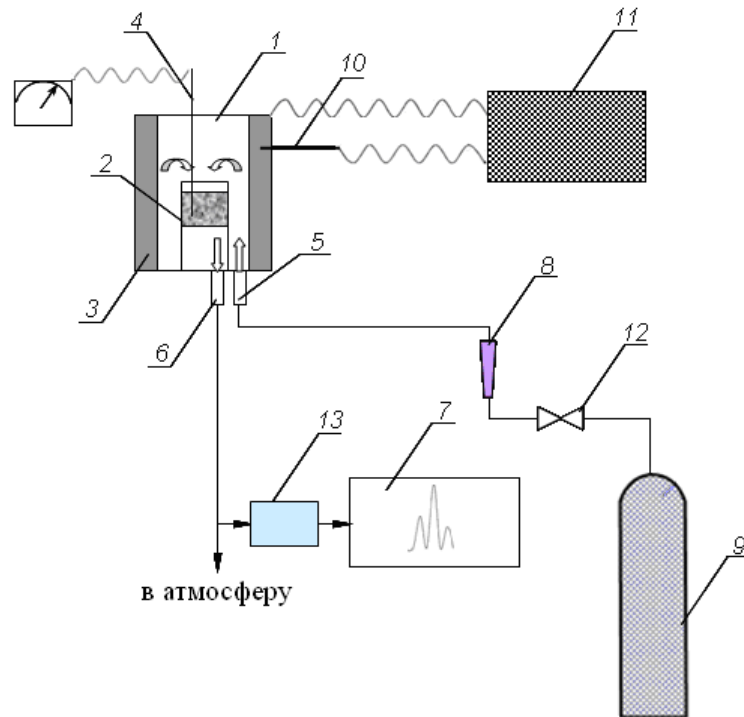
Видалення алюмінію з інтерметаліду відбувалося за реакцією:



Кількість видаленого алюмінію контролювалася втратою ваги зразка. Надалі склад каталізатора характеризуватиметься числами, що показують масове відношення перехідних металів, закладене в шихту для приготування інтерметалідів. Втрати на всіх етапах синтезу не перевищують 5% віднос.

Для дослідження каталітичної активності отриманих інтерметалідних каталізаторів використовувалася установка, схема якої представлена на рис. 2.3.

Установка складається з циліндричного проточного реактора з поворотом потоку газу, що представляє собою дві вставлені один в одного кварцові трубки 1 з внутрішнім діаметром 15 мм, з шаром каталізатора 2 на підкладці з волокнистого матеріалу, термопари 4 для контролю температури в реакторі, хроматографа (газоаналізатора) 7, витратоміра 8 і балона з модельною сумішшю газів 9. Нагрівання каталізатора здійснюється переважно потоком модельної газової суміші, нагрітої у зовнішніх стінках реактора. Завантаження каталізатора фракції 0,1-0,3 мм становила 1-2 см³ при відносній об'ємній швидкості газового потоку до $W = 11\ 250\ \text{год}^{-1}$.



1 – реактор; 2 – шар каталізатора; 3 – зона обігріву; 4 – термопара; 5 – патрубок для подачі газів; 6 – патрубок для відводу газів; 7 – хроматограф (газоаналізатор); 8 – ротаметр; 9 – балон з модельною сумішшю газів; 10 – контрольна термопара; 11 – блок підтримки температури реактора; 12 – регулятор витрати газової суміші; 13 – осушувач.

Рисунок 2.3 – Схема установки для дослідження каталітичної активності

Модельна суміш газів складається з 0,2 об.% пропану, 0,5 об.% оксиду вуглецю (II), 1,3 об.% кисню (це відповідає коефіцієнту надлишку кисню $\alpha \approx 1,0$) та азоту до 100%.

Продукти реакції пропускалися через осушувач для видалення води, що утворилася в ході реакції. Аналіз продуктів окиснення проводився методом хроматографії за допомогою приладу «Кристал 2000 М», а також на газоаналізаторі «Паладій-3». Експерименти проводилися в температурному діапазоні від 100 до 500°C в залежності від активності каталізатора з інтервалом в 50°C.

Каталітичну активність характеризували температурою 100% конверсії CO ($T_{100\%}$).

Дослідження активності каталізаторів у процесі селективного

відновлення NO_x пропаном проводили на установці проточного типу з електрохімічним газоаналізатором Testo-33 (Німеччина) у температурному інтервалі $70\text{-}550^\circ\text{C}$. Склад реакційної суміші (об'ємна частка), %: NO 0.2, C_3H_8 0.1, O_2 5.0 у азоті.

Питома поверхня зразків визначалася за допомогою приладу СОРБІ-М. Мікроструктуру каталізаторів досліджували з поперечних шліфів на мікроскопі «Neophot-21». Аналіз фазового складу здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 та на мікроаналізаторі MS-46 «Самеса» з локальністю 1 мкм.

2.2 Висновки до розділу 2

1. Для одержання каталізаторів використовували лабораторно-промислову установку, яка складається із прес-обладнання, системи контролю та регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів. В якості вихідних компонентів використовували порошки заліза, алюмінію, кобальту, марганцю, міді. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пресування, термічну обробку і вилуговування. Зусилля пресування змінювали в діапазоні 30-100 кН.

2. Отриманий каталізатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Модельна суміш газів складається з 0,2 об.% пропану, 0,5 об.% оксиду вуглецю (II), 1,3 об.% кисню (це відповідає коефіцієнту надлишку кисню $\alpha \approx 1,0$) та азоту до 100%. Експерименти проводилися в температурному діапазоні від 100 до 500°C в залежності від активності каталізатора з інтервалом в 50°C .

3. Дослідження активності каталізаторів у процесі селективного відновлення NO_x пропаном проводили на установці проточного типу з електрохімічним газоаналізатором Testo-33 (Німеччина) у температурному інтервалі $70\text{-}550^\circ\text{C}$. Склад реакційної суміші (об'ємна частка), %: NO 0.2, C_3H_8 0.1, O_2 5.0 у азоті.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕСКОДЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ ВИКИДІВ АВТОТРАНСПОРТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

3.1 Дослідження каталітичної активності та фізико-механічних властивостей

Каталізатори, отримані з інтерметалідних прекурсорів на основі заліза, виявили досить високу каталітичну активність. Проте окислення ними має низку особливостей, не властивих іншим каталізаторам.

Ці каталізатори мають більш високу питому поверхню і, згідно з даними рентгенофазового аналізу, складаються з оксидів. Розглянемо докладно процес окислення CO на каталізаторах, отриманих з FeAl_3 та $\text{FeAl}_3\text{-CoAl}_3$ прекурсорів (рис. 3.1). Усі зразки, крім останнього, у процесі приготування не проходили стадію обробки перекисом водню, тому на їх поверхні адсорбовано дуже багато водню. З цим пов'язана їхня висока активність при першому досліді. Водень, вигоряючи, дає значне підвищення температури у реакторі. При другому досліді цього не спостерігається, тому температуру 100% конверсії по наведеним кривим можна визначити з достатньою мірою точності. Зразок Fe 100% починає працювати тільки при 200°C повна конверсія CO на ньому досягається при 500°C. Але при додаванні до складу кобальту активність каталізаторів різко зростає. Вже 5% мас. кобальту дають практично повну конверсію при 350°C. Зразок із 15 мас. % кобальту показує найкращий результат - повна конверсія досягається при 250°C.

Обробка пероксидом водню дозволяє не тільки прибрати з поверхні каталізатора хемосорбований при вилуговуванні водень, але й підвищує його активність. На зразку, обробленому перекисом водню, що містить 15% мас.

кобальту, 100% конверсія CO досягається при температурі 200°C.

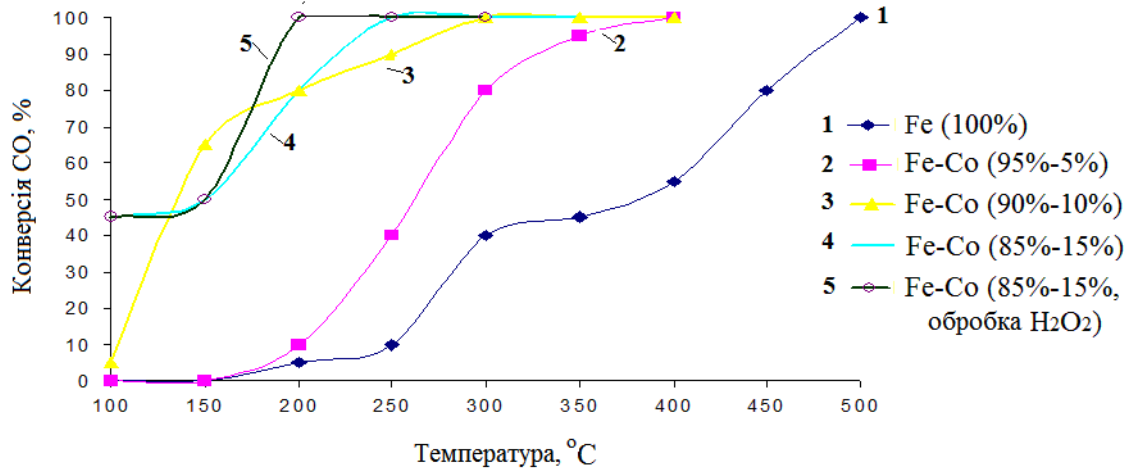


Рисунок 3.1 – Конверсія CO на Fe-Co каталізаторах різного складу

Конверсія пропану на цій серії зразків іде так само, як і конверсія CO (рис. 3.2) зі зростанням активності в залежності від збільшення кількості кобальту. Найкращий результат показує зразок каталізатора із вмістом 15% мас. кобальту, оброблений перекисом водню. Конверсія пропану на ньому досягає 75% при 350°C.

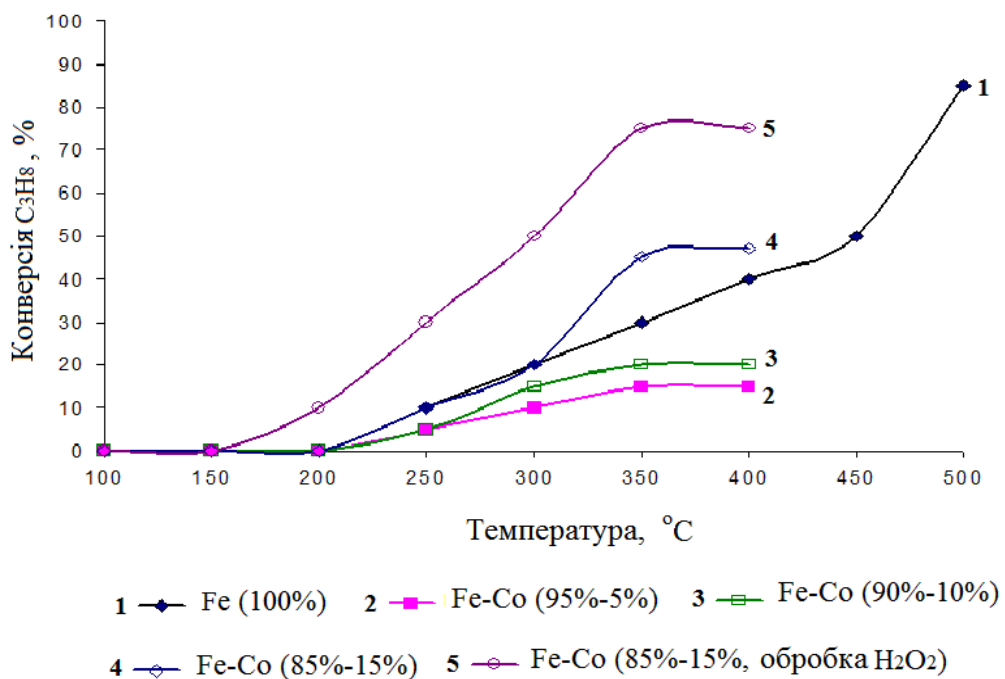


Рисунок 3.2 – Конверсія пропану на Fe-Co каталізаторах різного складу

Пік активності на кривій конверсії пропану на каталізаторі Fe 100 % може бути пов'язаний з тим, що водень, що утворюється в процесі вилуговування, міцніше пов'язаний з поверхнею каталізатора і десорбується за більш високої температури, ніж на інших каталізаторах.

Так як добавка марганцю значно збільшує активність інтерметалідних каталізаторів, було вирішено додати її так само і в залізокобальтові каталізатори. Усі каталізатори пройшли попередню обробку перекисом водню. У зразках вміст кобальту був постійним – 15 мас. %, а вміст марганцю варіювався від 6 до 15 мас. %.

Такі зразки проявляють активність в окисненні CO вже при 100°C, що не характерне для інших каталізаторів інтерметаліду. На кращому зразку, що містить 12 мас. % марганцю повна конверсія CO досягається при 200 °C (рис. 3.3). Окислення пропану на залізокобальтових каталізаторах із вмістом марганцю йде активніше зі збільшенням його кількості до 15 мас.%. Найактивніший зразок із 15 мас.% Mn дає 100% конверсію пропану при 350°C (рис. 3.4).

Дослідження каталітичної активності зразків з добавкою Cu показали їх значні відмінності від раніше досліджених каталізаторів. Каталізатор Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%) при першому експерименті виявляє досить високу активність у реакціях глибокого окиснення. При 200°C на ньому повністю згоряє CO, при 300°C – пропан (рис. 3.5).

На рис. 3.6 показані температурні залежності конверсії NO в N₂ на каталізаторах різного складу.

У процесі селективного каталітичного відновлення NO_x пропаном температура 50% конверсії NO на каталізаторі Fe-Co на 42 °C вище, ніж на зразку Fe-Co-Mn. Найбільш активним у цій реакції виявився Fe-Co-Mn-Cu, у якому 90% конверсія NO досягалася при 300°C.

З аналізу даних щодо каталітичної активності свіжоприготовлених каталізаторів (табл. 3.1) можна зробити висновок про те, що добавка Cu збільшує каталітичну активність каталізаторів.

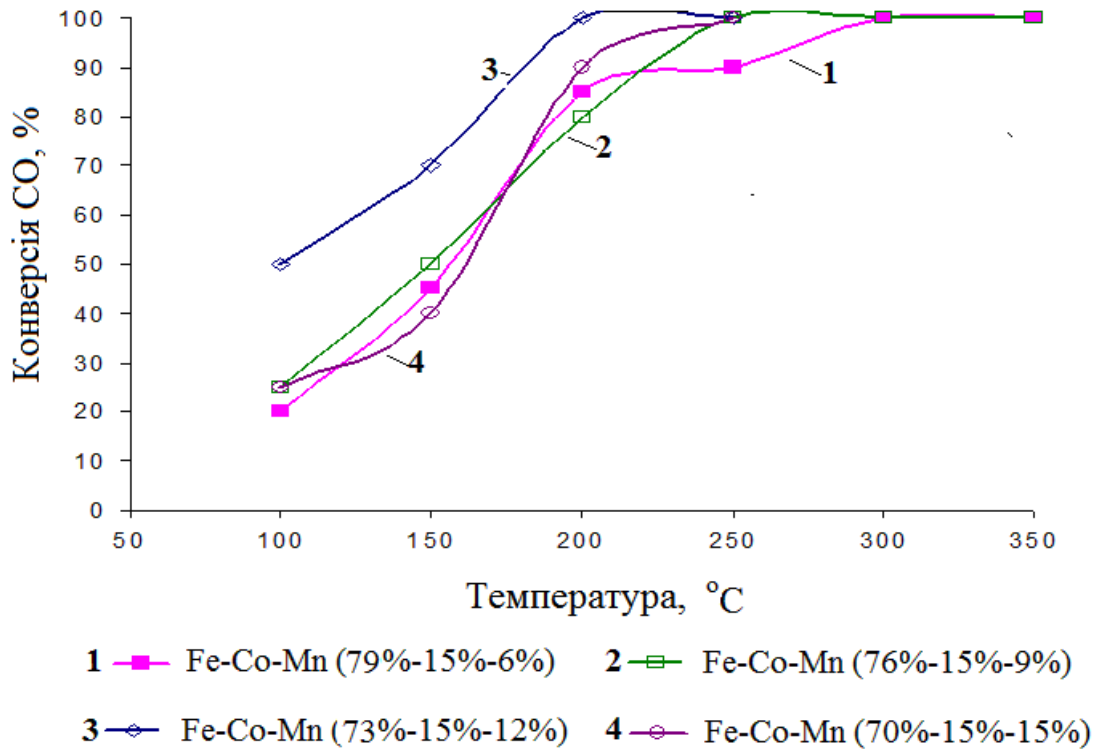


Рисунок 3.3 – Каталітична активність (конверсія оксиду вуглецю) системи Fe-Co з добавками Mn

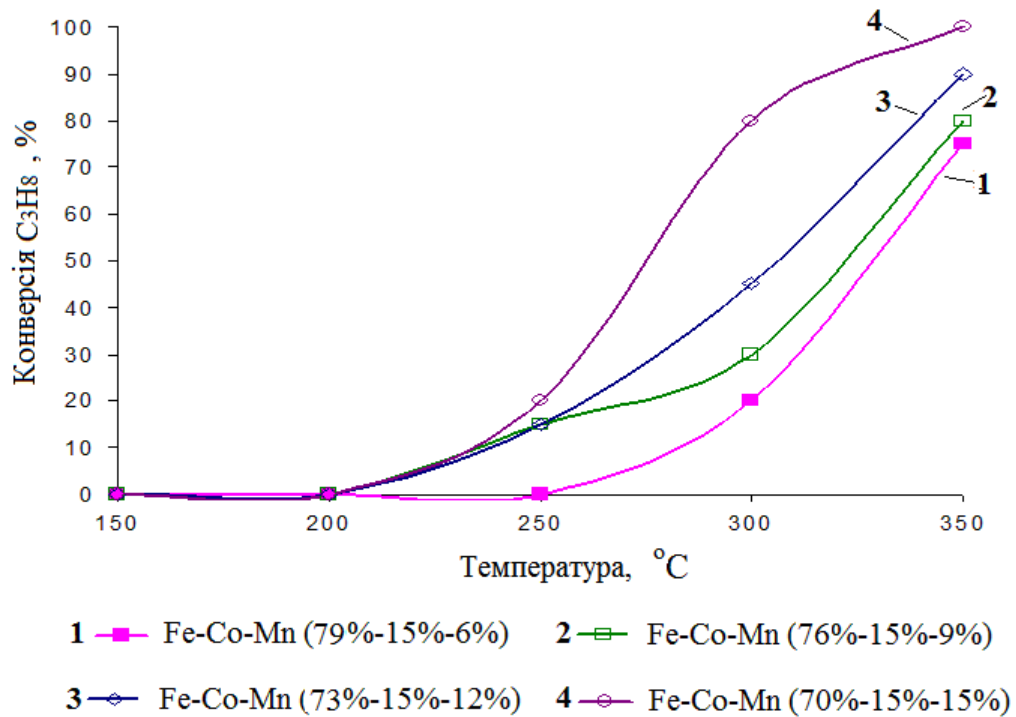


Рисунок 3.4 – Каталітична активність (конверсія пропану) системи Fe-Co з добавками Mn

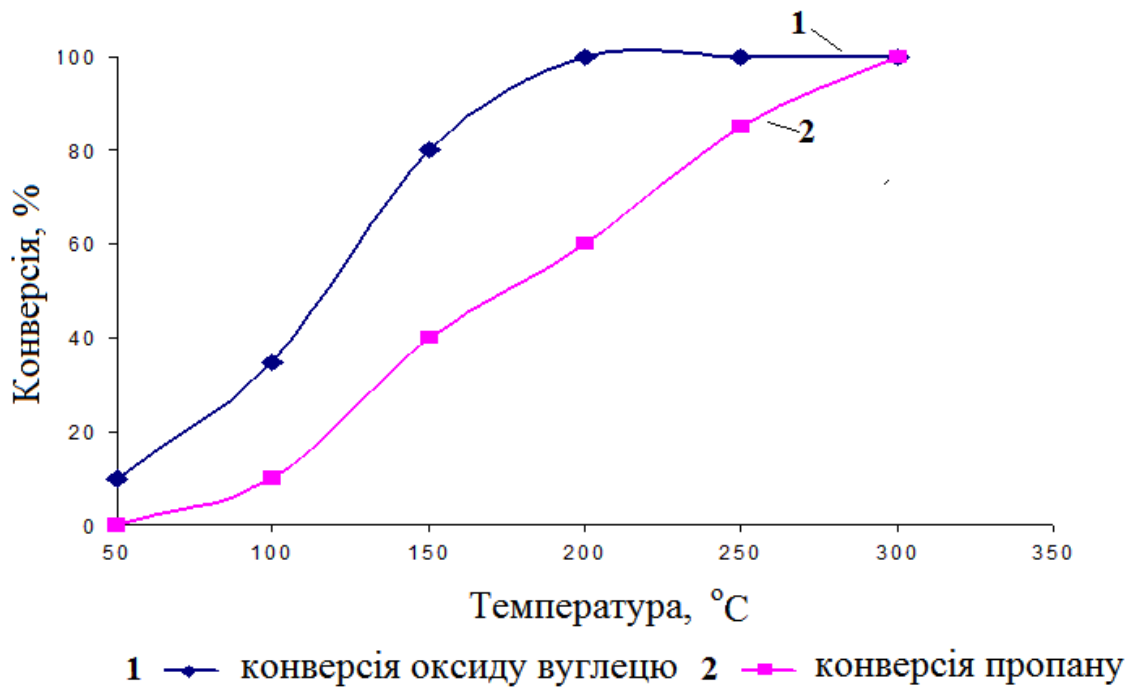


Рисунок 3.5 – Каталітична активність системи Fe-Co-Mn з добавкою Cu

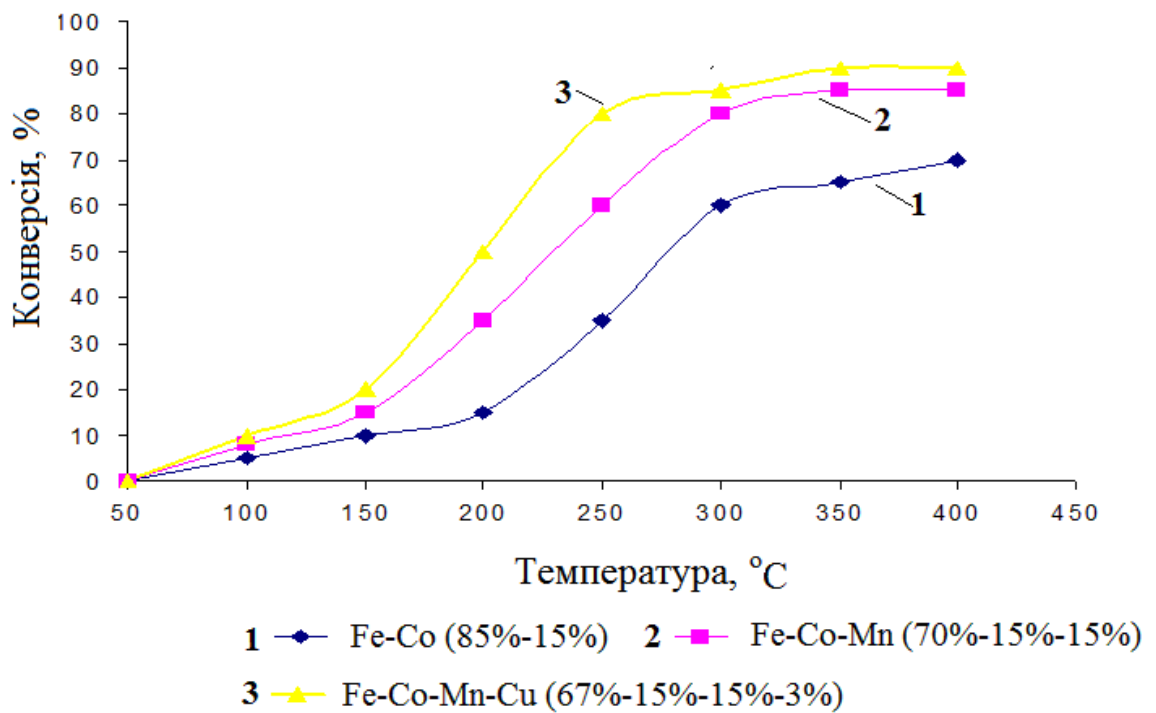


Рисунок 3.6 – Температурні залежності конверсії NO в N₂ на каталізаторах складу: 1 – Fe-Co, 2 – Fe-Co-Mn, 3 – Fe-Co-Mn-Cu

Таблиця 3.1 - Порівняльні характеристики

Склад каталізатора	Fe-Co (85%-15%)	Fe-Co-Mn (70%-15%-15%)	Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%)
Температура 100 % конверсії CO	250	250	200
Температура 100 % конверсії пропану	понад 350	350	300
Температура 90 % конверсії NO	350 (65% NO конверсія)	350 (85% NO конверсія)	350 (90% NO конверсія)

Зразки на основі заліза проявляють активність у процесі окислення CO при нижчій температурі. На основній масі зразків конверсія CO починається вже при 100°C. Однак ця висока активність негативно впливає на стабільність цих каталізаторів.

Втративший активність каталізатор не містить металевої фази і повністю складається з оксидів. Каталізатори Fe 100 % і Fe-Co з різним вмістом кобальту різко втрачають активність в реакціях окислення CO і пропану вже після першого експерименту, а після другого вона вже практично дорівнює нулю в досліджуваному інтервалі температур.

Добавка марганцю також позитивно впливає на активність каталізаторів на основі заліза. Різні Fe-Co-Mn каталізатори поведуться досить схожим чином. При перших п'яти експериментах активність в окисленні CO і пропану не змінюється. Потім слідує поступове повільне її зниження, проте в межах десяти експериментів вона виходить на рівень приблизно 1/3 від початкової активності.

Додаткове легування Fe-Co-Mn каталізаторів міддю призводить до утворення сильних зв'язків між зернами каталізатора, що дозволяє підвищити межу міцності каталізатора і збільшити термін його служби в системах очищення газів. При перших десяти експериментах активність в

окисленні CO і пропану не змінюється, потім слідує поступове повільне її зниження на 18-20 %, потім набуває поступове значення.

3.2 Фізико-хімічні властивості каталізаторів

Фізико-хімічні властивості прекурсорів і спосіб їх отримання значною мірою впливають на характеристики одержуваних каталізаторів. Умови синтезу інтерметаліду є визначальними не тільки для мікроструктури самого прекурсора, вони також визначають мікроструктуру каталізатора, морфологію і склад його поверхні, величину питомої поверхні, надаючи тим самим великий вплив і на каталітичні властивості одержуваних каталізаторів. Від фазового складу прекурсора безпосередньо залежать механічні властивості каталізатора [44-49].

Незважаючи на те, що інтерметалідний прекурсор після синтезу являє собою злиток, він все ж таки має невелику пористість.

У таблиці 3.2 представлені дані фазного складу прекурсорів на основі заліза. Основною фазою, що утворює прекурсор, є Fe_4Al_{13} . Усі фази алюмінідів, що утворюються залізом, містять досить багато алюмінію для швидкого та повного вилуговування. Кобальт у поєднанні із залізом утворює алюмініди складу Co_4Al_{13} , які також досить добре вилуговуються. Зі збільшенням вмісту Co склад фаз алюмінідів заліза дещо видозмінюється. Фазу, що містить марганець, складно ідентифікувати на рентгенограмі, оскільки відбувається збіг піків.

У таблиці 3.3 наведено дані щодо складу різних прекурсорів, що містять мідь. Видно, що введення цієї добавки значно ускладнює склад фаз, що утворюються.

Процес отримання каталізатора із прекурсора значною мірою визначає його каталітичні властивості (активність, стабільність). Для отримання активного і стабільного каталізатора потрібно визначити оптимальні параметри процесу його отримання.

Таблиця 3.2 – Фазовий склад прекурсорів на основі заліза по даним рентгенофазного аналізу

Розрахунковий склад прекурсора, % мас	Фазовий склад
FeAl ₃ 100%	Fe ₄ Al ₁₃ , Fe ₄ Al ₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ 95%-5%	Fe ₄ Al ₁₃ , FeAl ₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ 90%-10%	Fe ₄ Al ₁₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ 85%-15%	Fe ₂₄ Al _{76,8} , Fe ₄ Al ₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ -MnAl ₃ 79%-15%-6%	Fe ₂₄ Al _{76,8} , Fe ₄ Al ₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ -MnAl ₃ 76%-15%-9%	Fe ₄ Al ₁₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ -MnAl ₃ 73%-15%-12%	Fe ₄ Al ₁₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃
FeAl ₃ -CoAl ₃ -MnAl ₃ 70%-15%-15%	Fe ₄ Al ₁₃ , Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃

Таблиця 3.3 - Фазовий склад прекурсорів з добавкою церію за даними рентгенофазного аналізу

Розрахунковий склад прекурсора, % мас	Фазовий склад
FeAl ₃ -CoAl ₃ - MnAl ₃ -CuAl ₃ 67%-15%-15%-3%	Fe ₄ Al ₁₃ , Al, Al ₂ O ₃

Для отримання каталізатора з інтерметалідного прекурсора потрібно видалити наявний там алюміній. Це дозволить значно змінити морфологію поверхні, збільшити питому поверхню каталізатора, змінити хімічний склад таким чином, що на поверхні будуть найактивніші в реакціях глибокого окислення CO і вуглеводнів метали.

Так як алюміній є амфотерним металом, для його видалення можна використовувати як лужні, так і кислотні середовища - 10% HF, 5% і 10% HNO₃, 10% HCl, 10% і 20% NaOH, 10% і 20% KOH водним розчином аміаку, водним розчином Na₂SiO₃ (рідке скло), водним розчином Na₂CO₃.

Більшість синтезованих зразків каталізатора отримані обробкою інтерметалідного прекурсора лугом. На відміну від кислот, ні NaOH, ні KOH не розчиняють цільових компонентів прекурсора, видаляючи лише алюміній. Лужна обробка є оптимальною для такого типу прекурсорів. Алюміній ефективно видаляється тільки із сполук, що містять понад 50% мас. Al, що

дозволяє не тільки досягти високої питомої поверхні каталізатора, а й сформувати міцний каркас з інтерметалідів з низьким вмістом алюмінію. Були випробувані різні варіанти обробки та різні концентрації лугу. Для різних серій каталізаторів характерні свої особливості при вилуговуванні.

Спільним для всіх зразків є бурхлива початкова реакція з лугом. Розчин лугу на початок реакції має кімнатну температуру, але при засипанні зразка спостерігається закипання розчину. Температура піднімається до 106°C. Така активна фаза реакції триває близько двох хвилин, після чого спостерігається сильне газоутворення без закипання. Під час нагрівання розчину воно посилюється. Сильне газоутворення спостерігається протягом двох годин, після чого слабшає.

Зразки, що містять марганець, мають свою специфіку вилуговування. Якщо вміст марганцю не перевищує 10% мас., вони фарбують розчин лугу в коричневий колір. Це говорить про те, що відбувається змивання Mn та утворення невеликих кількостей оксогідрооксиду марганцю. Якщо ж його вміст більше 10% мас., то відбувається утворення пухкого коричневого осаду, тобто оксогідрооксид марганцю теж утворюється більше. Однак дані локального електронно-зондового мікроаналізу та рентгенофазового аналізу показують, що вміст марганцю в каталізаторах близький до розрахункових значень.

Всі отримані зразки каталізатора горять на повітрі вже при фільтруванні внаслідок високої питомої поверхні та присутності великої кількості адсорбованого водню. Тому перед фільтрацією вони піддаються обробці 10% розчином пероксиду водню, який видаляє не тільки водень, а й стабілізує зразок.

Морфологія та склад поверхні каталізаторів. На рис. 3.7-3.8 показані мікрофотографії поверхні різних каталізаторів на основі заліза, отримані методом електронної скануючої мікроскопії. Як основний елемент структури зберігаються правильні шестигранні пластини. Поверхня каталізатора на основі заліза покрита октаедрами гематиту Fe_3O_2 . Каталізатор Fe-Co-Mn-Cu

(67%-15%-15%-3%) (рис. 3.8) не утворює густої структури, але на поверхні поруч із кристаликами гематиту присутні і шестикутні пластини.

Скануючий електронний мікроскоп дозволяє також робити точковий елементний аналіз складу поверхні. Також виявляється кобальт, мідь та залізо, що можна віднести до складу матеріалу підкладки, на якій утворюється структура.

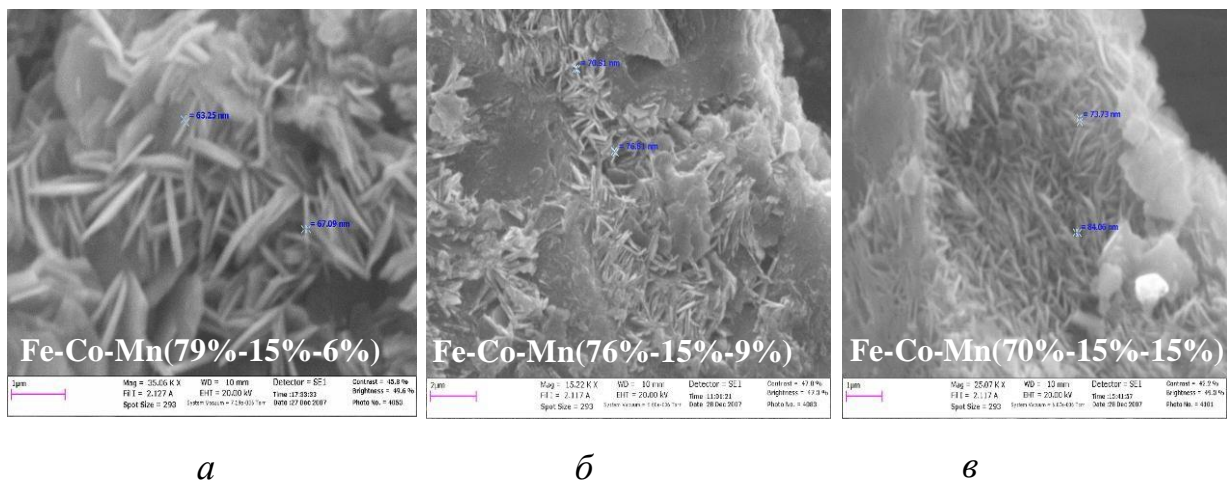


Рисунок 3.7 – Морфологія поверхні каталізаторів на основі заліза

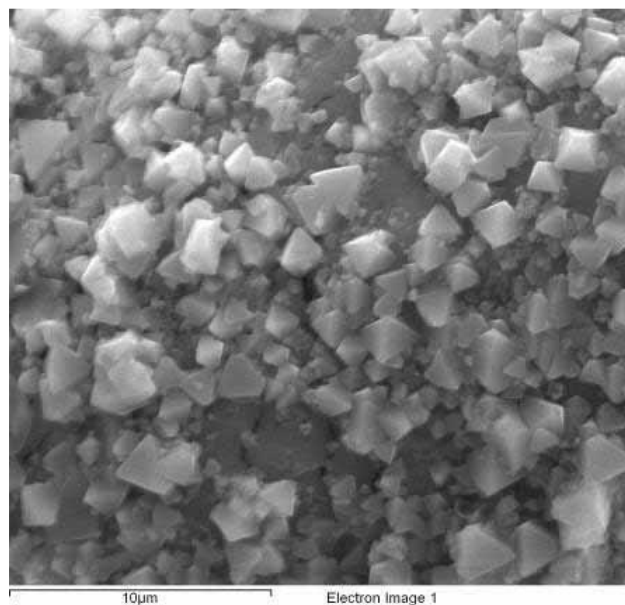


Рисунок 3.8 – Мікрофотокартка поверхні каталізатора Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%)

Усі зразки мають розгалужену структуру. На поверхні зразків із вмістом марганцю утворюється наноструктура, що складається із шестикутних пластин діаметром близько 2 мкм та товщиною 100 – 200 нм. Пластини в основному орієнтуються перпендикулярно поверхні підкладки, де вони ростуть, часто вони зростаються по ребрах, утворюючи зірки. Зустрічаються також ділянки, у яких пластини зростаються по граням, утворюючи протяжні стовпчасті структури. Зразки на основі заліза крім наноструктури на поверхні мають ділянки, покриті октаедрами гематиту Fe_2O_3 .

Рентгенофазовий аналіз каталізаторів. Рентгенофазовий аналіз каталізаторів був утруднений такими факторами як складний фазовий склад, високодефектна, значною мірою аморфна структура каталізаторів, наявність на поверхні наноструктури і малі концентрації деяких компонентів. У зв'язку з перерахованим вище рентгенограма мала складну структуру піків і високий рівень шуму. Для зразків на основі заліза такі зйомки мали підвищений рівень шуму, і на них ідентифікувався лише оксид заліза Fe_2O_3 . Тому рентгенограми каталізаторів на основі заліза було знято з використанням мідного анода.

Питома поверхня каталізаторів. Однією з причин низької каталітичної активності прекурсорів є низька питома поверхня. У процесі приготування каталізаторів шляхом вилуговування алюмінію питома поверхня каталізаторів суттєво зростає. Результати досліджень питомої поверхні зразків каталізаторів різного складу наведено у таблиці 3.4. Додавання марганцю до складу прекурсора на основі заліза призводить до утворення наноструктури на поверхні каталізатора.

Мідьвмісні каталізатори на основі заліза мають більш високу питому поверхню. Введення до складу зразка марганцю підвищує питому поверхню, а добавка кобальту її дещо знижує.

Таблиця 3.4 - Залежність питомої поверхні від складу для каталізаторів на основі заліза

Зразок каталізатора	Питома поверхня, м ² /г
Fe-Co 85-15	16,9
Fe-Co-Mn 79-15-6	27,0
Fe-Co-Mn 76-15-9	12,1
Fe-Co-Mn 73-15-12	43,5
Fe-Co-Mn 70-15-15	36,0
Fe-Co-Mn-Cu 67-15-15-3	43,3

3.3 Математичний опис кінетики процесу окислення пропану і оксиду вуглецю на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%)

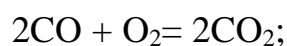
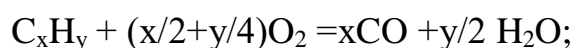
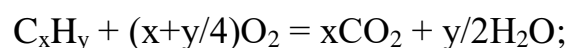
Необхідно було отримати математичну модель процесу окислення пропану і оксиду вуглецю на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%), що дозволяє розрахувати константу швидкості реакції окислення. При розробці математичної моделі були прийняті наступні допущення:

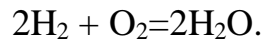
- 1) розглядається реактор ідеального витіснення;
- 2) реактор ізотермічний, тобто градієнти температур в шарі каталізатора паралельно і перпендикулярно осі реактора відсутні;
- 3) активність каталізатора постійна.

Для забезпечення режиму ідеального витіснення під час проведення експерименту виконувалися наступні умови: відношення довжини шару каталізатора до діаметру частинок каталізатора в шарі понад 50; відношення діаметра реактора до діаметру частинок каталізатора більше 10.

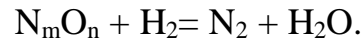
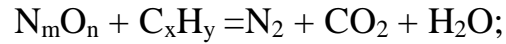
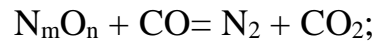
Процеси, які відбуваються в газовій фазі, можна представити у вигляді наступних груп рівнянь.

Реакції групи А:

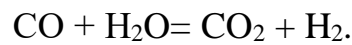
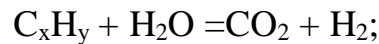




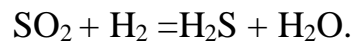
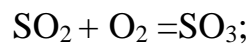
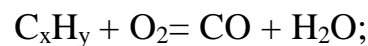
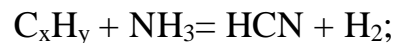
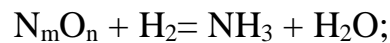
Реакції групи Б:



Реакції групи В:



Реакції групи Г:

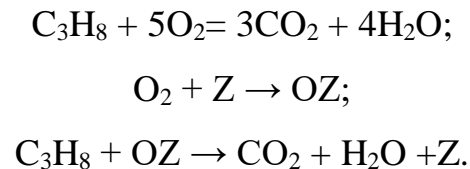


Реакції групи А описують процес повного окислення вуглеводнів, які недогорілі в двигуні, а також оксиду вуглецю і водню, як присутніх в вихлопному газі, так і таких, що утворилися в протікаючих паралельно реакціях груп В і Г. Останні належать до числа небажаних: вони сприяють утворенню нових шкідливих викидів. Ці реакції можливі при неправильно підбраному складі каталізатора, використанні низькоякісного сірковмісного бензину, в несприятливих умовах роботи двигуна.

Запропонований математичний опис включає в розгляд реакції групи А, крім окислення водню, реакції інших груп виключені з розгляду.

3.3.1 Кінетика окислення пропану

Реакцію окислення пропану на каталізаторі можна описати наступною схемою (Z - активний центр каталізатора):



Швидкість реакції на каталізаторі може бути записана в наступному вигляді:

$$W = k \cdot [\text{C}_3\text{H}_8]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta, \quad (3.1)$$

де α і β – порядки реакції по пропану і кисню, відповідно; в квадратних дужках – концентрації пропану і кисню на поверхні каталізатора, які можна виразити через частки поверхні каталізатора σ , зайняті молекулами цих речовин.

Ці частки можна обчислити за допомогою ізотерми Ленгмюра:

$$\sigma_A = \frac{b_A P_A}{1 + \sum b_i P_i}, \quad (3.2)$$

де b_i – коефіцієнт адсорбції i -ї речовини;

P_i – парціальний тиск i -ї речовини в газовій фазі.

Тоді, в припущенні, що $\alpha = \beta = 1$, рівняння швидкості реакції матиме вигляд:

$$W = k \frac{b_A P_A \cdot b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2}. \quad (3.3)$$

З іншого боку швидкість реакції по речовині А в реакторі ідеального витіснення можна визначити, як [49]:

$$W = -n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl}, \quad (3.4)$$

де n_A^0 – молярна витрата пропану, моль/м³с;

ρ – насипна щільність каталізатора, кг/м³;

S – поверхня одиниці об'єму каталізатора, м²/м³;

l – товщина шару каталізатора, м.

Тоді рівняння математичної моделі запишеться у вигляді:

$$-n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = k \frac{P_A \cdot P_B}{1 + BP_B^2} \quad (3.5)$$

де x_A – молярна частка пропану в суміші;

P_A, P_B – парціальний тиск в суміші пропану і кисню відповідно, Па;

B – коефіцієнт, що враховує вплив адсорбції реагентів на поверхні.

Так як вміст кисню в суміші зменшується приблизно пропорційно зниженню концентрації пропану (процес окислення пропану - основний споживач кисню в системі), рівняння математичного опису матиме вигляд:

$$-n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = k \frac{x_A \cdot \gamma \cdot P}{1 + B \cdot x_A^2 \cdot \gamma^2 \cdot P^2}, \quad (3.6)$$

де γ – коефіцієнт пропорційності.

$$\gamma = \frac{x_B}{x_A}. \quad (3.7)$$

Для модельної суміші, що використовується, $\gamma=0,167$.

Проінтегруємо вираз (4.6), отримаємо:

$$\int -n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = \int k \frac{x_A \cdot \gamma \cdot P}{1 + B \cdot x_A^2 \cdot \gamma^2 \cdot P^2} \cdot \quad (3.8)$$

Поділяємо змінні:

$$-n_A^0 \int \frac{1 + B \cdot x_A^2 \cdot \gamma^2 \cdot P^2 dx_A}{x_A \cdot \gamma \cdot P} = \int k S \rho dl. \quad (3.9)$$

Інтегруючи рівняння (4.9), отримуємо:

$$-\frac{n_A^0}{\gamma \cdot P} \ln|x_A| + B\gamma \cdot P \frac{x_A}{2} = kS\rho l + C. \quad (3.10)$$

Для зручності розрахунку будемо використовувати ефективну константу швидкості реакції:

$$k_{\text{эфф}} = kS\rho l. \quad (3.11)$$

Довільну постійну інтегрування будемо шукати при початкових умовах:

$$\begin{aligned} \tau &= 0; \\ l &= 0; \\ x_A &= x_{A_{\text{нач}}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Для розрахунку математичної моделі були проведені експериментальні дослідження при різних температурах, дані яких представлені в таблиці 3.5.

На основі цих даних за допомогою рівняння (3.10) були проведені розрахунки ефективної константи швидкості реакції $K_{\text{эф}}$ і коефіцієнта B . Дані розрахунку представлені в табл. 3.6.

Отримані результати були оброблені за допомогою методів математичної статистики. Так $K_{\text{сф}}$ і V не можуть бути менше нуля, негативні значення, обумовлені похибкою експерименту, були виключені з розгляду. Остаточні отримані для різних температур значення наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.5 – Дані для розрахунку K і V

Швидкість газової суміші V , мл/хв	Мольна частка O_2 в суміші після реакції	Мольна частка C_3H_8 в суміші після реакції	Витрата C_3H_8 , мл/хв	Тиск в реакторі, Па
при температурі 250 °С				
60	0,10	0,0020	43,3	1500
116	0,11	0,0023	167,5	3000
250	0,13	0,0025	842,3	7000
500	0,14	0,0027	3369,4	14000
1000	0,14	0,0028	13477,7	28000
1500	0,15	0,0029	34657,0	48000
при температурі 270 °С				
60	0,10	0,0015	40,1	1500
116	0,11	0,0018	155,1	3000
250	0,13	0,0023	779,9	7000
500	0,14	0,0026	3119,8	14000
1000	0,15	0,0025	12479,3	28000
1500	0,16	0,0029	32089,8	48000
при температурі 300 °С				
60	0,06	0,00043	36,1	1500
116	0,073	0,00086	139,6	3000
250	0,09	0,00121	701,9	7000
500	0,12	0,0019	2807,8	14000
1000	0,12	0,00178	11231,4	28000
1500	0,12	0,00186	28880,8	48000

Таблиця 3.6 – Дані значень $K_{\text{сф}}$ і B

при температурі 250 °С							
B	155,49	26,51	- 302,50	66,72	- 10,55	140,69	44,45
$K_{\text{сф}}$	- 0,12	0,08	0,61	0,01	0,12	- 0,13	0,04
B	49,35	77,36	68,45	83,35	44,25	77,89	68,33
$K_{\text{сф}}$	0,22	0,19	0,20	0,17	0,25	0,18	0,20
при температурі 270 °С							
B	22,25	74,32	24,90	78,79	25,83	96,17	78,91
$K_{\text{сф}}$	0,12	0,01	0,11	- 0,01	0,11	- 0,13	0,04
B	41,46	68,49	35,31	18,11	19,59	67,31	22,75
$K_{\text{сф}}$	0,075	0,05	0,08	0,13	0,12	0,06	0,12
при температурі 300 °С							
B	- 7,03	76,51	66,37	96,50	74,47	55,61	71,01
$K_{\text{сф}}$	0,57	0,20	0,25	- 0,06	0,07	0,49	0,20
B	49,35	77,36	68,45	83,35	44,25	77,89	68,33
$K_{\text{сф}}$	0,22	0,19	0,20	0,17	0,25	0,18	0,20

Таблиця 3.7 – Значення K отримані при вирішенні рівнянь моделі

T, K	$K_{\text{сф}}$
523	0,03
543	0,07
573	0,2
593	0,68

Залежність константи швидкості реакції окислення пропану на каталізаторі від температури представлена на рис. 3.9.

В результаті апроксимації отриманих при вирішенні рівняння моделі даних, отримуємо залежність для розрахунку константи швидкості реакції окислення пропану на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).

$$k_{ef} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}. \quad (3.13)$$

Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К, що узгоджується з літературними даними [50].

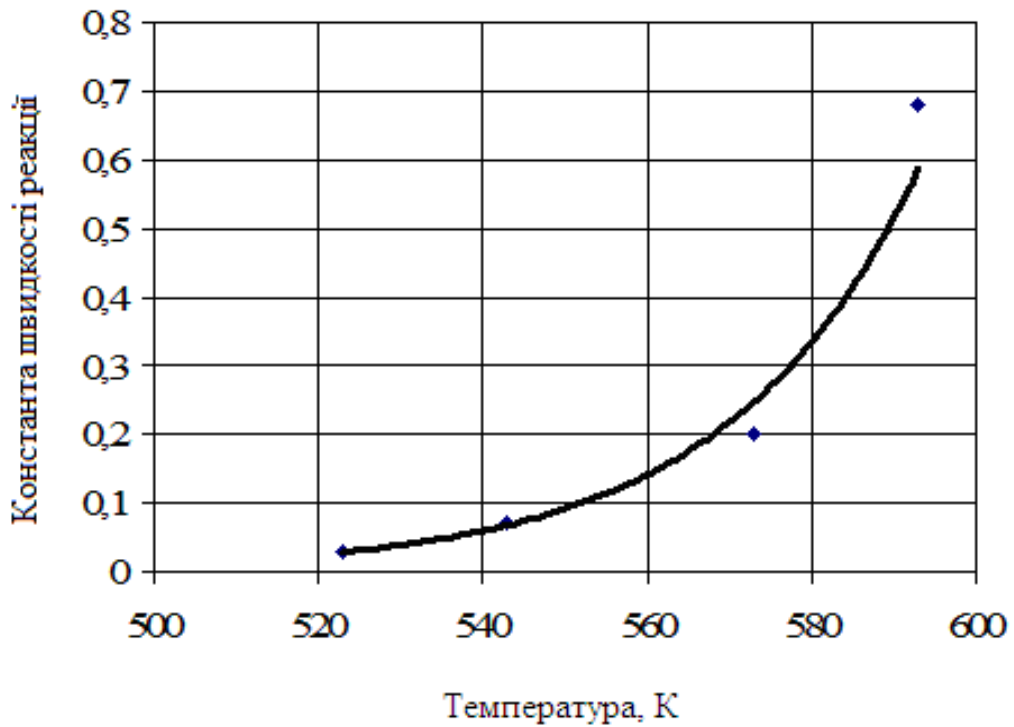
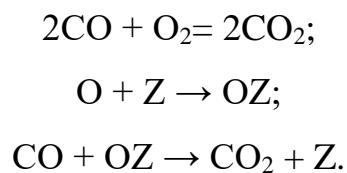


Рисунок 3.9 – Залежність константи швидкості реакції окислення пропану на каталізаторі від температури

3.3.2 Кінетика окислення оксиду вуглецю

Реакція окислення оксиду вуглецю на каталізаторі:



Швидкість реакції на каталізаторі може бути записана в наступному вигляді:

$$W = k \cdot [\text{CO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta, \quad (3.14)$$

де α і β – порядки реакції по СО та кисню, відповідно; в квадратних дужках – концентрації СО і кисню на поверхні каталізатора, які можна виразити через частки поверхні каталізатора σ , зайняті молекулами цих речовин.

Ці частки можна обчислити за допомогою ізотерми Ленгмюра:

$$\sigma_A = \frac{b_A P_A}{1 + \sum b_i P_i}.$$

Тоді рівняння швидкості реакції матиме вигляд:

$$W = k \frac{b_A P_A \cdot b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2} \quad (3.15)$$

З іншого боку швидкість реакції можна визначити, як:

$$W = -n_A^0 \frac{dx_A}{S \rho dl}, \quad (3.16)$$

де n_A^0 – молярна витрата СО, моль/м³с;

ρ – насипна щільність каталізатора, кг/м³;

S – поверхня одиниці об'єму каталізатора, м²/м³;

l – товщина шару каталізатора, м.

Тоді рівняння математичної моделі запишеться у вигляді:

$$-n_A^0 \frac{dx_A}{S \rho dl} = k \frac{P_{\text{CO}}^\alpha \cdot P_{\text{O}_2}^\beta}{1 + B P_{\text{O}_2}}, \quad (3.17)$$

де x_A – молярна частка CO в суміші;

P_{CO}, P_{O_2} – парціальний тиск в суміші пропану і кисню відповідно;

B – коефіцієнт, що враховує вплив адсорбції реагентів на поверхні.

Так як вміст кисню в суміші при горінні CO залишається практично постійним, рівняння математичного опису матиме вигляд:

$$-n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = k \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta, \quad (3.18)$$

Проінтегруємо вираз (3.18), отримаємо:

$$\int -n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = \int k \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta \quad (3.19)$$

Поділяємо змінні:

$$-n_A^0 \int \frac{dx_A}{x_{CO}^\alpha \cdot x_{O_2}^\beta P^{\alpha+\beta}} = \int k S \rho dl. \quad (3.20)$$

Інтегруючи рівняння (3.20), отримуємо:

$$-n_A^0 \frac{1}{P^{\alpha+\beta} \cdot x_{O_2}^\beta} \cdot \frac{x_{CO}^{-\alpha+1}}{-\alpha+1} = k S \rho l + C. \quad (3.21)$$

Для зручності розрахунку будемо використовувати ефективну константу швидкості реакції:

$$k_{\text{эфф}} = k S \rho l. \quad (3.22)$$

Довільну постійну інтегрування будемо шукати при початкових умовах:

$$\begin{aligned} \tau &= 0; \\ l &= 0; \\ x_{CO} &= x_{CO_{нач}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Для розрахунку математичної моделі були проведені експериментальні дослідження при різних температурах, дані яких представлені в таблиці 3.8. Остаточні отримані для різних температур значення наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.8 – Дані для розрахунку $K_{\text{еф}}$

Швидкість газової суміші V, мл/хв	Молярна частка O ₂ в суміші після реакції	Молярна частка CO в суміші після реакції	Витрата CO, мл/хв	Тиск в реакторі, Па
при температурі 130 °С				
60	0,178	0,0020	83,3	1500
120	0,178	0,0025	333,2	3000
250	0,178	0,0035	1619,9	7000
500	0,178	0,0034	6479,6	14000
при температурі 150 °С				
250	0,178	0,0016	1403,9	7000
500	0,178	0,0024	5615,7	14000
1000	0,178	0,0040	22462,9	28000
1500	0,178	0,0044	57761,7	48000
при температурі 170 °С				
1000	0,178	0,0003	19820,2	28000
1500	0,178	0,0009	40348,2	38000
2000	0,178	0,0017	67954,9	48000

Таблиця 3.9 – Значення K_{ef} , отримані при вирішенні рівнянь моделі

T, K	K_{ef}
403	0,0039
423	0,0059
443	0,032

Залежність константи швидкості реакції окислення оксиду вуглецю на каталізаторі від температури представлена на рис. 3.10.

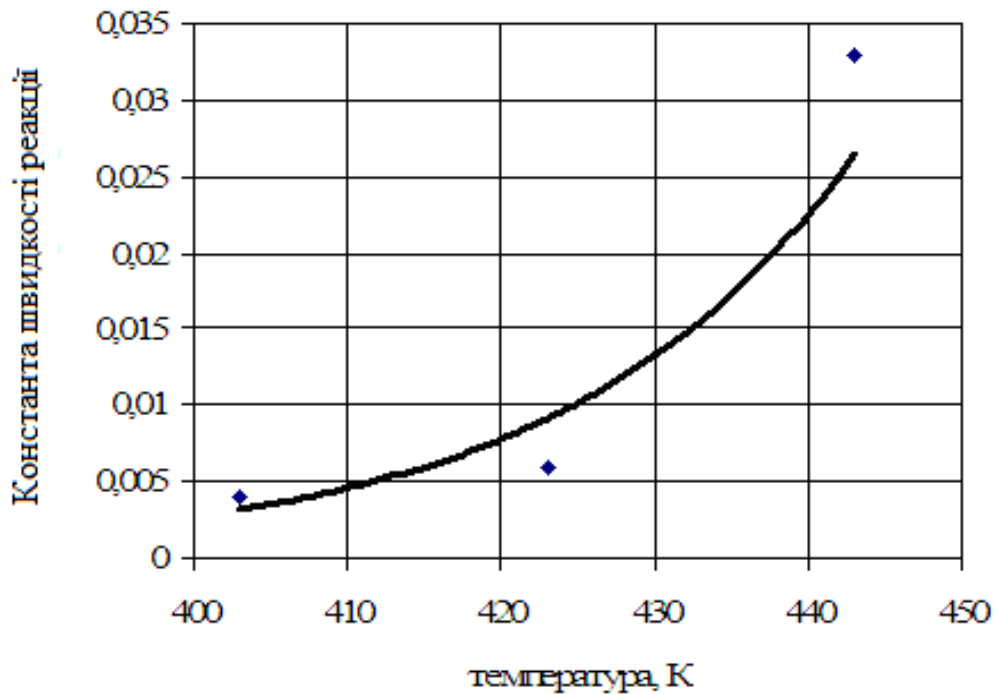


Рисунок 3.10 – Залежність константи швидкості реакції окислення CO на каталізаторі від температури

В результаті апроксимації отриманих при вирішенні рівняння моделі даних, отримуємо залежність для розрахунку константи швидкості реакції окислення CO на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).

$$k_{\text{ef}} = 3.7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{9346,5}{T}}. \quad (3.24)$$

Енергія активації процесу окислення оксиду вуглецю становить 0,8 МДж/моль·К, що узгоджується з літературними даними [50].

Отримана математична модель може бути застосована тільки для малих концентрацій пропану і оксиду вуглецю в газовій суміші, так як при великих концентраціях виділення тепла в результаті реакції дуже велике, що унеможлиблює забезпечити ізотермічність реактора. Кінетичні режими роботи не повинні виходити за межі досліджуваних систем.

3.3.3 Перевірка адекватності математичного опису кінетики процесу окислення пропану і оксиду вуглецю на каталізаторі, отриманому при вилуговуванні інтерметаліду складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).

Отриманий математичний опис потребує перевірки на адекватність. Для цього були проведені додаткові експериментальні дослідження кінетики процесу окислення пропану на каталізаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%) при температурі в реакторі 320°C. Результати досліджень наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Дані для розрахунку константи швидкості реакції

Швидкість газової суміші V, мл/хв	Молярна частка O ₂ в суміші після реакції	Молярна частка CO в суміші після реакції	Витрата CO, мл/хв	Надлишковий тиск на вході в реактор, Па
200	0,57	0,0005	150,4	2000
500	0,68	0,0010	2632,3	14000
1000	0,92	0,0012	10529,4	28000
1500	1,11	0,0019	27075,8	48000

З використанням цих даних був проведений розрахунок константи швидкості реакції за рівнянням:

$$-\frac{n_a^0}{\gamma \cdot P} \ln |x_A| + B\gamma \cdot P \frac{x_A}{2} = kS\rho l + C. \quad (3.25)$$

Значення константи 0,61.

А потім константа швидкості реакції була розрахована за рівнянням Арреніуса:

$$k_{ef} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}. \quad (3.26)$$

Значення константи 0,57.

Так як значення константи швидкості реакції, розраховані за формулами (3.25) і (3.26) практично збігаються, можна зробити висновок про адекватність математичного опису реального процесу окислення пропану на катализаторі складу Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%).

3.4 Розрахунок кількості катализатора і параметрів каталітичного блоку

Так як метод теплового самозаймання дозволяє отримати катализатор у формі циліндра з радіальними каналами або порами, найдоцільніше використовувати схему каталітичного нейтралізатора з радіальним плином потоку газу, що очищається. Перевагою такої схеми є відносно невеликий питомий опір катализатора, який до того ж падає при збільшенні довжини каталітичного блоку, так як площа вільного перетину каналів або пор прямо пропорційна загальній площі поверхні каталітичного блоку.

Конструкція являє собою металевий корпус із закріпленим у ньому катализатором, що має форму порожнього циліндра. Для цієї конструкції

характерна гранична простота виготовлення, відносно малі габаритні розміри і вага, що має велике значення в масовому виробництві.

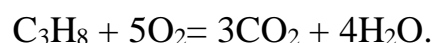
Розроблюваний каталітичний нейтралізатор буде встановлюватися в систему вихлопу автомобіля на місце штатного глушника (резонатора), чим і обумовлені габаритні розміри корпусу нейтралізатора. Корпус закріплюється у вихлопній системі за допомогою фланцевого з'єднання. Необхідно розрахувати довжину і товщину каталітичного блоку для забезпечення необхідного ступеня очищення відхідного газового потоку двигуна внутрішнього згоряння.

Вихідні дані для розрахунку:

- температура в шарі каталізатора 500°C (вважаємо її постійною в усьому шарі);
- склад газової суміші: 1,0% пропану, 1,5% оксиду вуглецю (II), 5,8% кисню і 91,7% азоту;
- коефіцієнт надлишку кисню в суміші $\gamma = 0,168$;
- витрата газу $Q=0,1 \text{ м}^3/\text{с}$;
- константа швидкості реакції для пропану при 500°C $K_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,00062$, коефіцієнт $V=68,5$;
- константа швидкості реакції для CO при 500°C $K_{\text{CO}}=90$;
- енергія активації $E_{\text{C}_3\text{H}_8}=2,5 \text{ МДж/моль}\cdot\text{K}$; $E_{\text{CO}}=0,8 \text{ МДж/моль}\cdot\text{K}$;
- коефіцієнт запасу $s=2$.

Розрахунок ведеться за методикою [51].

Так як енергія активації реакції окислення пропану більше реакції окислення CO розрахунок будемо вести по пропану.



Для реактора ідеального витіснення:

$$\tau = \frac{v}{Q}. \quad (3.27)$$

Швидкість реакції знайдемо з рівняння:

$$v = k \frac{x_A \cdot \gamma \cdot P}{1 + B \cdot x_A^2 \cdot \gamma^2 \cdot P^2},$$

$$v = k \frac{x_A \cdot \gamma \cdot P}{1 + B \cdot x_A^2 \cdot \gamma^2 \cdot P^2} = 0,00062 \frac{0,01 \cdot 0,168 \cdot 10^6}{1 + 68,5 \cdot 10^6} = 0,0015.$$

Час контакту:

$$\tau = \frac{v}{Q} = \frac{0,0015}{0,1} = 0,015 \text{ с.}$$

Обсяг каталізатора знайдемо за формулою:

$$V = \tau \cdot Q \cdot c = 0,015 \cdot 0,1 \cdot 2 = 0,003 \text{ м}^3. \quad (3.28)$$

Розрахуємо геометричні параметри каталітичного блоку.

$$V = \pi \cdot l(D^2 - d^2), \quad (3.29)$$

де l – довжина каталітичного блоку, приймається конструктивно, $l=0,18$ м;

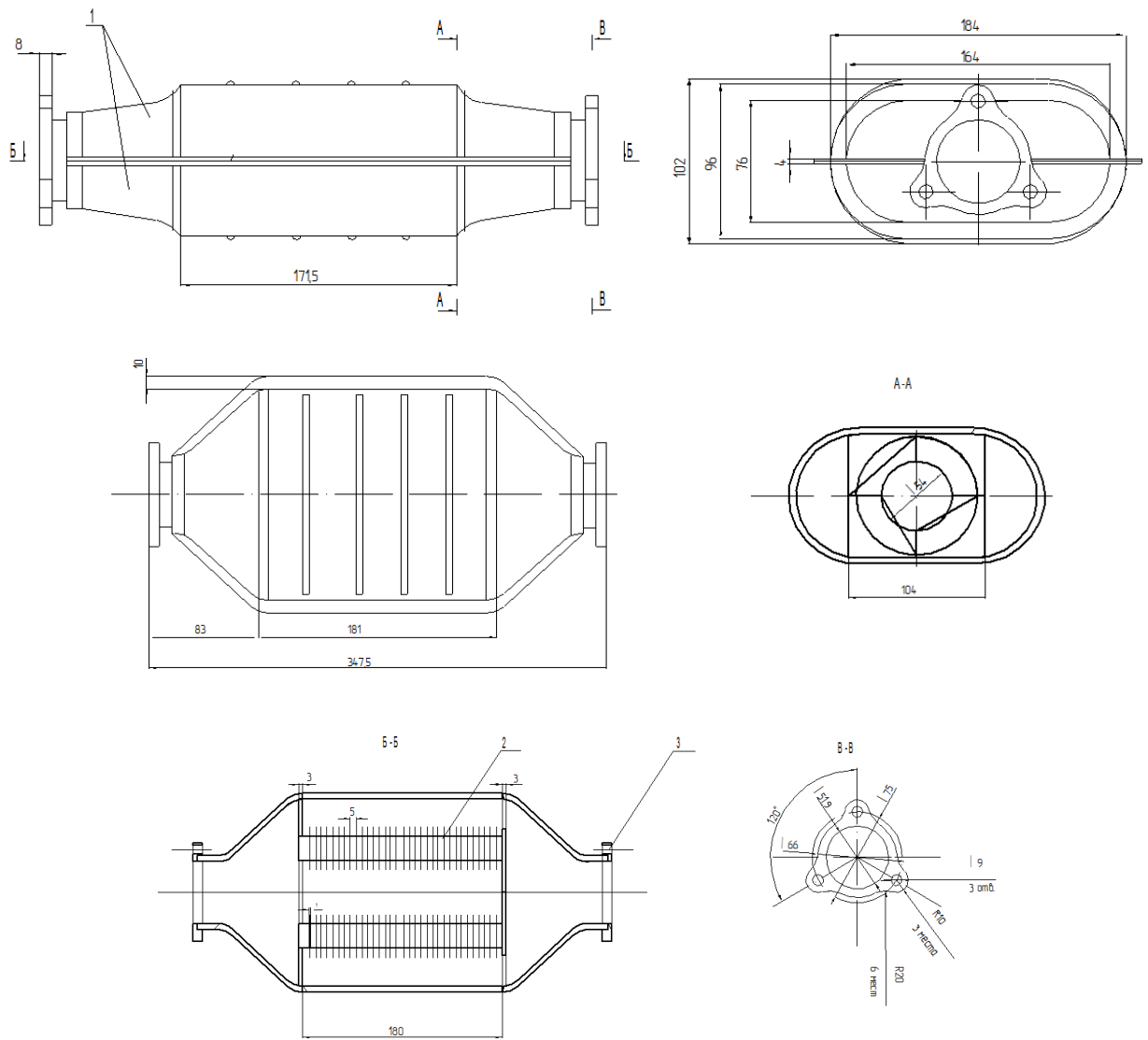
D – зовнішній діаметр каталітичного блоку, так само приймається конструктивно, $D = 0,092$ м;

d – внутрішній діаметр каталітичного блоку.

$$d = \sqrt{\frac{\pi D^2 - V}{\pi l}} = \sqrt{\frac{3,14 \cdot 0,18 \cdot 0,092^2 - 0,003}{3,14 \cdot 0,18}} = 0,054 \text{ м.}$$

Товщина стінки каталітичного блоку 20 мм.

Конструкцію каталітичного блоку наведено на рис. 3.11.



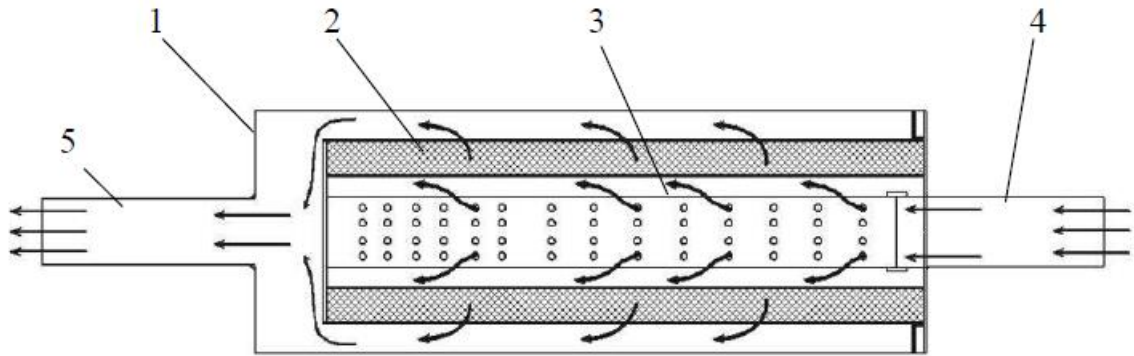
1 – корпус; 2 – каталітичний блок; 3 – фланець

Рисунок 3.11 – Конструкція каталітичного блоку

На рис. 3.12, б наведена схема та зовнішній вигляд виготовленого КН. Каталітичний матеріал засипали у внутрішній об'єм фільтру.



(a)



(б)

1 – корпус фільтра; 2 – шар каталізатора в проникній оболонці; 3 – розсікач газів; 4 – вхідна труба; 5 – вихідна труба

Рисунок 3.12 - Загальний вигляд (а) та схема (б) фільтра каталітичного очищення

3.5 Висновки до розділу 3

1. Обробка пероксидом водню дозволяє не тільки прибрати з поверхні каталізатора хемосорбований при вилуговуванні водень, але й підвищує його активність. Також можна зробити висновок про те, що добавка Cu збільшує каталітичну активність каталізаторів відповідно до дослідження каталітичної активності зразків з добавкою Cu , що показали їх значні відмінності від раніше досліджених каталізаторів. Добавка марганцю також позитивно впливає на активність каталізаторів на основі заліза. Додаткове легування Fe-Co-Mn каталізаторів міддю призводить до утворення сильних зв'язків між зернами каталізатора, що дозволяє підвищити межу міцності каталізатора і збільшити термін його служби в системах очищення газів.

2. Розглянуто фізико-хімічні властивості, морфологія та склад каталізаторів. Рентгенофазовий аналіз каталізаторів, досліджень питомої поверхні зразків каталізаторів різного складу.

3. Визначено кінетичні характеристики процесів окислення CO і вуглеводнів на каталізаторі, отриманому вилуговуванням інтерметаліда Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%). Отримано залежності для розрахунку константи швидкості реакції окислення пропану - $k_{ef} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}$ та оксиду вуглецю $k_{ef} = 3.7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{9346.5}{T}}$. Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К, процесу окислення оксиду вуглецю – 0,8 МДж/моль·К.

4. Розраховано геометричні параметри каталітичного блоку і кількість каталізатора. Необхідний обсяг каталізатора становить 0,003 м³. Довжина каталітичного блоку - 0,18 м, зовнішній діаметр - 0,092 м, внутрішній діаметр – 0,054 м. Товщина стінки каталітичного блоку 20 мм.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Розділ «Охорона праці та техногенна безпека» включає аналіз мікроклімату, освітлення, шуму, електробезпеки, пожежної та техногенної безпеки у приміщенні, а також у розділі будуть висвітлені питання охорони праці пов'язані з роботою на комп'ютерній техніці.

Робота інженера-еколога пов'язана з персональним комп'ютером (ПК), а отже на людину впливає ціла група шкідливих факторів, пов'язаних із застосуванням комп'ютерної техніки, що може призвести до зниження продуктивності праці разом з погано організованим робочим місцем. Одним із головних чинників Для підвищення працездатності, є правильно організоване робоче місце інженера-еколога в приміщенні. Комфортні і безпечні умови праці – один з основних факторів, які впливають на продуктивність працюючих з персональним комп'ютером.

Кабінет інженера-еколога знаходиться на четвертому поверсі п'ятиповерхового будинку. Два вікна (1,5×2,0) кімнати орієнтовані на схід. Спрощений план приміщення зображений на рис. 4.1.

У приміщенні використовуються 5 ПК Pentium IV з моніторами – Samsung SyncMaster 700 17”, 1 принтер – Lexmark Jet, 1 сканер Mustek 1200, ксерокс Canon VX.

Як основні характеристики приміщення приймаються його геометричні розміри (площа, обсяг) і кількість працюючих у ньому людей. Розміри аналізованого приміщення приведені в таблиці 4.1.

За даними, приведеним у таблиці 4.2, можна зробити висновок, що геометричні розміри приміщення не відповідають нормативним вимогам [52].

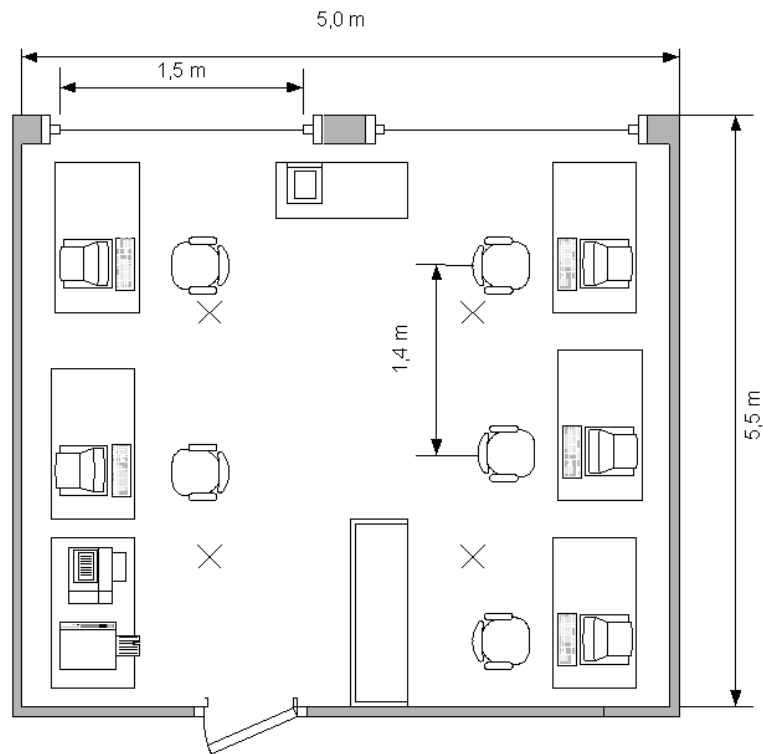


Рисунок 4.1 – План приміщення (X – світильники)

Таблиця 4.1 – Розміри приміщення

Найменування	Позначення	Значення, м
Довжина	A	5,5
Ширина	B	5
Висота	H	3,5

Таблиця 4.2 – Площа та обсяг приміщення на одного працюючого

Геометрична характеристика	Одиниця виміру	Нормативне Значення	Фактичне значення
Площа, S	м ²	не менш 6,0	5,5
Обсяг, V	м ³	не менш 20	19,25

В приміщенні на працівника можуть негативно впливати наступні фактори: несприятливі мікрокліматичні умови в приміщенні; недостатнє освітлення приміщення; вплив шуму; недостатня вентиляція приміщення;

ймовірність виникнення пожеж в приміщенні; ймовірність ураження електричним струмом.

З метою аналізу умов праці складемо таблицю 4.3, де наводяться основні виробничі фактори.

Таблиця 4.3 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу інженера-еколога в приміщенні

№	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактора, %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ : I клас небезпеки – озон	0,1	0,1				40
	II клас небезпеки						
	III-IV клас небезпеки – оксиди азоту	5	2				40
2	Пил, переважно фіброгенної дії, мг/м ³	4	2				50
3	Шум, дБА	50-60	58				75
4	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, °С	22-24	22				100
	- швидкість руху повітря, м/с	0,1-0,2	0,1				100
	- відносна вологість повітря, %	40-60	50				100
5	Важкість і напруженість праці	категорія важкості праці – легка, категорія напруженості праці – мало напружена					

В результаті аналізу стану умов праці в даному приміщенні можна зробити висновок, що умови праці відповідають першому класу – оптимальним умовам праці, відповідно до «Гігієнічної класифікації праці». Але діяльність інженера-еколога характеризується тривалою, сидячою працею. Звичайною реакцією організму на нераціональну робочу позу і неправильний режим праці на персональному комп'ютері (ПК) є відчуття загального дискомфорту, зниження уважності, швидке стомлювання, врешті зниження працездатності. Праця на клавіатурі є інтенсивною динамічною роботою кістково-м'язових кистей рук, одночасно зі статичним напруженням м'язів передпліччя і плеча.

4.2 Заходи з поліпшення умов праці

Температура повітря в приміщенні визначається температурою зовнішнього повітря і тепловою енергією, що виділяється всередині приміщення. Джерелами теплоти в даному приміщенні є люди, електроустаткування, а також освітлювальні прилади в темний час доби. Зовнішнім джерелом надлишкового тепла є сонячна радіація у світлий час доби. Людиною в цьому випадку виділяється до 120 Ккал теплової енергії в годину. Вологість повітря в приміщенні визначається вологістю атмосферного і видихуваного людьми повітря, а також випарами з поверхні шкіри.

У приміщеннях з використанням обчислювальної техніки рекомендується застосування тільки оптимальних значень показників мікроклімату, тобто таких, при яких людина відчуває себе комфортно.

Таким чином, показники мікроклімату в приміщенні відповідають установленим нормам, крім температури в теплий період року. Для підтримки температури і вологості повітря в літню пору року необхідно встановити кондиціонер, який має достатню потужність по холоду.

Робота відноситься до легкої категорії (виконуються легкі фізичні

роботи), тому повинні дотримуватися такі вимоги [53]:

- оптимальна температура повітря – 22 °С (допустима – 21-25 °С);
- оптимальна відносна вологість – 40-60% (допустима – не більше 75%);
- швидкість руху повітря не більше 0,1 м/с;
- атмосферний тиск – 750 мм.рт.ст.;
- вміст пилу – не більше 4 мг/м³ повітря робочого місця, максимальні розміри частинок – 2 мкм.

Температура повітря в приміщенні не повинна опускатися нижче +19°С, а при повній завантаженості устаткування температура повітря не повинна перевищувати +25°С.

Джерелами запиленості повітря в приміщенні є одяг людей і пил, що проникає з вулиці. З метою боротьби з пилом робляться регулярні вологі прибирання і провітрювання.

У приміщенні немає виділення шкідливих газів. Тому що в ньому не проводиться монтажних робіт, пайки чи інших робіт, при яких виділяються шкідливі гази.

Для нормалізації параметрів повітряного середовища також періодично здійснюється провітрювання приміщення і вологе прибирання. У всьому будинку діє встановлена загально обмінна витяжна вентиляція.

Відповідно до [53] рівень шуму в приміщенні для працюючих за ПК не повинний перевищувати 50 дБА для режиму налагодження і 60 дБА для режиму введення інформації.

Основними джерелами шуму в приміщенні є устаткування і люди. Розглянута кімната не призначена для прийому відвідувачів і тому в ній не спостерігається великого скупчення людей. Тому основним джерелом шуму є комп'ютерна техніка.

Джерелами шуму при роботі ПК є механічні частини принтера, що рухаються, і вентилятори ($L_{\text{принтер}} = 35$ дБА, $L_{\text{вентилятор}} = 48$ дБА.) При роботі вентиляційної системи, що забезпечує оптимальний температурний режим

електронних блоків ПК і вмонтована в задню панель, створюється аеродинамічний шум. Шум, що створюється працюючим комп'ютером, може бути охарактеризований як широко смуговий постійний з аперіодичним посиленням при роботі принтера. Час роботи ПК – 8 год за добу; принтери працюють не більш 1,5-2 год за добу.

Таким чином, еквівалентний рівень шуму в приміщенні за день $L_{\text{екв}} = 46,3$ дБА, тобто не перевищує норму 50 дБА.

Природне освітлення в розглянутому приміщенні представлено системою однобічного бічного освітлення з двома вікнами з загальною шириною 3,0 м. Висота вікна складає 2 м. Загальна площа вікон – 6 м².

Оцінка природного освітлення в приміщенні полягає в розрахунку коефіцієнта природної освітленості (КПО) і порівнянні його з нормативним значенням. При однобічному бічному природному освітленні нормується мінімальне значення КПО в точці, розташованій на відстані 1 м від стіни найбільш віддаленої від світлових прорізів, на перетині вертикальної площини характерного розрізу приміщення та умовної робочої поверхні.

Штучне освітлення приміщення здійснюється за допомогою системи загального освітлення. Зорові умови праці при штучному освітленні характеризуються значенням освітленості, показником чи засліпленості дискомфорту і коефіцієнтом пульсації освітленості. При роботі з ПК необхідна, також, оцінка значення яскравісного контрасту.

По [53] установлені наступні норми для штучного висвітлення в розглянутому приміщенні: освітленість робочих поверхонь 300 лк, показник дискомфорту - не більш 40, коефіцієнт пульсації освітленості не більш 10%.

У розглянутому приміщенні, використовується система загального рівномірного висвітлення. У приміщенні мається два стельових світильників типу Л201-03, у кожному з яких знаходиться по чотири люмінесцентні лампи ЛБ-40 потужністю 40 Вт (світловий потік 3200 лм) кожна.

Таким чином, фактична освітленість E дорівнює 398 лк, що є нормою. Основними шкідливими факторами, зв'язаними з роботою на ПК є:

- напруження зорових органів і пов'язане з ним стомлення, захворювання і побічні ефекти;
- значне навантаження на пальці і кисті рук, що при відсутності профілактики і медичного контролю, може викликати професійні захворювання;
- тривале перебування в тому самому положенні, що викликає застійні явища в організмі і може привести до різних захворювань.

Трудова діяльність користувачів ПК характеризується переліком особливостей, основними з яких є виконання різних по змісту і тривалості робіт, різний характер об'єктів розпізнавання, що вимагають високої напруги функцій зору, розумової діяльності і нервово-емоційної напруги.

Основні проблеми, пов'язані з використанням відео моніторів, відносяться до надмірної напруги очей і загальному стомленню користувача. Симптоми напруги ока, як правило, є результат надмірної активності очних м'язів. В умовах роботи користувачів комп'ютерів є цілий ряд факторів, що заважають роботі ока - самосвітний об'єкт при позитивному контрасті з тлом, нерівномірний розподіл яскравості, необхідність частого переключення погляду на об'єкти, розміщені на різних рівнях, що вимагає значної напруги зорових функцій і адаптаційних механізмів ока. Працездатність очних м'язів відновлюється після достатнього відпочинку і відповідних вправ.

Відео монітори можуть бути потенційними джерелами електромагнітних випромінювань: м'якого рентгенівського, ультрафіолетового, інфрачервоного, радіочастотного діапазону, ультра - і інфрачервоного діапазону, електростатичних полів.

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я професійна діяльність користувача ПК може в окремих випадках приводити до порушення функцій зорових аналізаторів, кістково-м'язової системи (примусова поза) і порушень, зв'язаних зі стресовими ситуаціями і нервово-емоційною напругою при роботі.

Комп'ютерна техніка, встановлена в даному приміщенні, є сучасною

технікою. Конфігурація ПК забезпечує при роздільній здатності 1024×768 частоту регенерації кадрів 90 Гц, що задовольняє вимогам VESA та стандарту TCO.

Робочі місця в приміщенні обладнані сучасними комп'ютерними меблями.

У таблиці 4.5 приведені фактичні і нормативні значення параметрів робочого місця [52].

Таблиця 4.5 – Параметри робочого місця

Найменування параметра	Нормативні значення, мм	Фактичні значення, мм
Висота робочої поверхні	680-760	710
Висота простору для ніг	не менш 600	620
Ширина простору для ніг	не менш 500	610

З таблиці 4.5 видно, що нормативні вимоги до параметрів робочих місць дотримані. Робоче крісло дозволяє змінювати позу з метою зниження статичної напруги м'язів шийно-плечової області.

4.3 Електробезпека

Потенційну небезпеку для людини представляють електричні прилади й установки, що живляться небезпечною для життя людини напругою 220 В. Ураження людини електричним струмом може відбутися в результаті дотику до відкритих струмоведучих частин при ушкодженні ізоляції мережних шнурів, при пробі, при короткому замиканні в результаті неправильних дій самої людини.

Приміщення по ступеню небезпеки поразки електричним струмом відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки [54]. Споживачами електроенергії є ПК, дисплей, джерела освітлення.

Корпуса сучасних ПК виготовлені з пластмас (передня панель) і металу (верхня кришка і задня панель). При дотику до металевих частин корпуса ПК, у випадку пробою на корпусі, людина попадає під небезпечну для життя напругу. Тому конструкцією ПК передбачено спеціальне електричне з'єднання з нульовим захисним провідником металевих частин корпуса, що виявляються під напругою.

Для цього в ПК застосовується спеціальна мережна вилка з трьома контактами (два контакти служать для підключення живлення, а третій для підключення до занулюючого проводу).

Корпуса дисплеїв виготовляються з не струмопровідних матеріалів, а живлення здійснюється спеціальним кабелем, що підключається до ПК, так щоб виключити ураження людини електричним струмом. Тому ураження струмом при дотику людиною до корпуса дисплея неможливо.

Крім того, сучасні ПК розробляються відповідно до вимог по електробезпеці для побутових приладів, тому які-небудь додаткові засоби захисту від поразки електричним струмом не вимагаються.

У приміщенні застосовуються наступні засоби захисту [55]:

- малі напруги;
- захисне відключення у блоках живлення;
- ізоляція струмоведучих частин;
- попереджувальні написи;
- занулення струмопровідних частин.

Таким чином, норми електробезпеки згідно ПУЕ виконані.

4.5 Пожежна та техногенна безпека

У досліджуваному приміщенні є в наявності тільки тверді і волокнисті пальні речовини: дерево, папір, тканина. Таким чином, робочі зони приміщення відносяться до класу П-Па [56], а приміщення до категорії по пожежонебезпеці В [56]. Можливими причинами пожежі в приміщенні є

несправність електроустаткування і порушення протипожежного режиму (використання побутових нагрівальних приладів, паління).

Для гасіння пожежі в коридорі розташовані пінні вогнегасники ПХП-10, а в кожній кімнаті, де встановлені комп'ютери, додатково знаходяться вуглекислотні вогнегасники ВВ-5 (2 шт.). Також на сходовій клітині розташований пожежний кран.

Будинок має два еваковиходи: через головний хід і спеціальний еваковихід. Шляху евакуації відповідають встановленим нормам [56]. Двері відкриваються назовні. Коридор веде до двох сходових клітин, одна з яких виходить безпосередньо на вулицю, а друга має вихід на вулицю через вестибюль і головний вхід. Сходова клітина виконана з не пальних матеріалів і виділена з обсягу будинку. Сходи мають природне бічне освітлення і штучне аварійне освітлення. Сходові площадки ширше коридорів. Усі співробітники ознайомлені з планом евакуації.

Для попередження пожежі в приміщеннях передбачений пристрій системи пожежної сигналізації.

Як сигналізатори виникнення пожеж прийняті теплові сповіщувачі типу ПП-105, димові сповіщувачі типу ДПП-3. Теплові і димові сповіщувачі встановлюються на стелях.

4.6 Розрахунок захисного заземлення

Для повного розрахунку захисного заземлення необхідно визначити такі показники, як: опір розтікання струму одиночного заземлювача у вигляді металевої труби, опір розтікання струму системи, що складається з декількох одиночних заземлювачів, опір ділянки заземлюючої стрічки та, нарешті, загальний опір системи заземлення.

Для визначення опору розтікання струму одиночного заземлювача у вигляді металевої труби, вертикально забитої у землю, маємо наступний вираз:

$$R_m = \frac{2,32 \rho \lg \frac{4l}{d}}{2\pi l}, \quad (4.1)$$

де ρ – питомий електричний опір ґрунту, Ом·м;

l – довжина заземлювача, см;

d – зовнішній діаметр заземлювача, см.

Довжина заземлювача $l = 200$ см, зовнішній діаметр $d = 7,6$ см, питомий електричний опір ґрунту $= 1 \cdot 10^4$ Ом·см.

Підставляючи вихідні значення параметрів у формулу (4.1), отримаємо:

$$R_m = \frac{2,32 \cdot 1 \cdot 10^4 \cdot \lg \frac{4 \cdot 200}{7,6}}{2 \cdot 3,14 \cdot 200} = 37,35 \text{ Ом.}$$

З розрахунку бачимо, що опір розтікання струму одиночного заземлювача не відповідає вимогам ПУЕ, згідно з яким воно має бути не вище 4 Ом.

Не має практичного сенсу збільшувати розміри одиночного заземлювача з метою забезпечення вимог безпеки ПУЕ, бо вони можуть стати досить великими.

Опір розтікання струму системи, що складається з декількох одиночних заземлювачів, з'єднаних заземлюючою стрічкою, розрахуємо за наступною формулою:

$$R_c = \frac{R_m}{m \cdot \eta_1 \cdot \eta_2} \leq 4 \text{ Ом,} \quad (4.2)$$

де m – кількість заземлювачів, шт.;

η_1 – коефіцієнт, що враховує взаємоекранування заземлювачів (при замкнутому контурі можна прийняти $\eta_1 = 0,74$, а при розімкненому $\eta_1 = 0,83$);

η_2 – коефіцієнт, враховуючий взаємоекранування заземлювачів зі стрічкою, що з'єднує трубу ($\eta_2 = 0,9$).

З виразу (4.2) знаходимо кількість заземлювачів у контурі при умові, що контур заземлення замкнутий:

$$m = \frac{R_m}{\eta_1 \cdot \eta_2 \cdot R_c} = \frac{37,35}{0,74 \cdot 0,9 \cdot 4} = 14 \text{ шт.}$$

Ознайомившись з розрахованими вище показниками, обчислимо третій.

Опір ділянки заземлюючої стрічки, що з'єднує заземлювачі, будемо шукати за наступною формулою:

$$R_n = \frac{2,32 \cdot \rho \cdot \lg \frac{4l_1}{b}}{\pi l_1}, \quad (4.3)$$

де l_1 – довжина стрічки, см;

b – ширина стрічки, см.

Для знаходження значення довжини стрічки, що з'єднує заземлювачі, маємо наступний вираз:

$$l_1 = 1,05 \cdot a \cdot m, \quad (4.4)$$

де a – відстань між заземлювачами, см.

Зазвичай приймають:

$$a = 2 \cdot l = 2 \cdot 200 = 400 \text{ см.}$$

Звідси маємо:

$$l_1 = 1,05 \cdot 400 \cdot 14 = 5880 \text{ см.}$$

Ширина стрічки b коливається у межах 4...6 см. Візьмемо $b = 5$ см. Тоді із виразу (4.3) отримаємо наступне:

$$R_n = \frac{2,32 \cdot 1 \cdot 10^4 \cdot \lg \frac{4 \cdot 5880}{5}}{3,14 \cdot 5880} = 4,61 \text{ Ом.}$$

Нарешті, загальний опір системи заземлення обчислимо за наступною формулою:

$$R_{об} = \frac{R_c \cdot R_n}{R_c + R_n}. \quad (4.5)$$

Підставляючи у вираз (4.5) отримані дані, визначимо показник загального опору:

$$R_{об} = \frac{4 \cdot 4,61}{4 + 4,61} = 2,14 \text{ Ом.}$$

З отриманих розрахунків та обчислень бачимо, що опір розтікання струму усього заземлюючого пристрою ($R_{об} = 2,14$ Ом) менше допустимого показника згідно з ПУЕ.

В розділі «Охорона праці та техногенна безпека» було проведено аналіз умов праці на робочому місці інженера-еколога. Виявлені шкідливі та небезпечні фактори виробничого середовища і розроблені заходи, націлені на утворення безпечних умов праці, що відповідають вимогам усіх норм і стандартів з охорони праці. Розкриті питання електро-, пожежної та техногенної безпеки в даному приміщенні, де розташована комп'ютерна мережа.

ВИСНОВКИ

1. Визначили основні причини відчутної шкоди довкіллю від автотранспорту, стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів та найбільш поширені забруднюючі речовини, які надходять в атмосферне повітря.

2. Розглянуто поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згорання серед яких токсичні й нетоксичні речовини, засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами та способи поліпшення екологічних показників ДВЗ.

3. Розглянули метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів двигунів внутрішнього згорання. Визначили, що нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів.

4. Розглянули будову та особливості встановлення каталітичного нейтралізатора, його принцип роботи та види.

5. Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93-95 %, від вуглеводнів на 85-90 %, від оксидів азоту на 95-98 %.

6. В якості досліджуваних каталізаторів використовували системи на основі інтерметаліду Fe-Al стехіометричного складу $FeAl_3$, синтезовані методом теплового самозаймання. З метою збільшення каталітичної активності інтерметаліди були модифіковані різними кількостями кобальту, марганцю та міді.

7. Розроблено методику отримання каталізаторів з інтерметалідних прекурсорів, що включає етап додаткової стабілізації зразків пероксидом водню. Отримувані поліметалічні каталізатори на основі заліза мають питому поверхню в діапазоні від 27 до 43 м²/г в залежності від добавок.

8. Показано, що двокомпонентні каталізатори типу Fe-Co мають високу активність у процесах глибокого окислення CO та вуглеводнів. Добавка Mn дозволяє підвищити як активність, так і значною мірою стабільність одержуваних каталізаторів. Існує залежність між каталітичною активністю, стабільністю та хімічним складом прекурсора.

9. На поверхні Mn-каталізаторів на основі заліза виявлено наноструктуру, досліджено процес її утворення. Показано, що каталізатори з наноструктурою на поверхні мають більш високу питому поверхню, а також активність і стабільність.

10. На підставі результатів лабораторних експериментів можна стверджувати, що розроблені каталізатори у порівнянні з традиційними типами каталітичних нейтралізаторів забезпечують:

- суттєве зниження вартості каталізатора, оскільки не містять дорогоцінних металів;
- високу ефективність роботи за рахунок високого ступеня конверсії окислення CO і пропану, відновлення NO;
- ефективну, тривалу і стабільну роботу у значно ширшому температурному інтервалі.

11. Результати дослідження каталітичної активності інтерметалідних каталізаторів показали, що додаткове легування каталізаторів на основі заліза Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-ої конверсії CO і вуглеводнів на 80-100 °C порівняно з іншими каталізаторами.

12. Обробка пероксидом водню дозволяє не тільки прибрати з поверхні каталізатора хемосорбований при вилуговуванні водень, але й підвищує його активність. Також можна зробити висновок про те, що добавка Cu збільшує каталітичну активність каталізаторів відповідно до дослідження каталітичної активності зразків з добавкою Cu, що показали їх значні відмінності від раніше досліджених каталізаторів. Добавка марганцю також позитивно впливає на активність каталізаторів на основі заліза. Додаткове легування Fe-Co-Mn каталізаторів міддю призводить до утворення сильних зв'язків між

зернами каталізатора, що дозволяє підвищити межу міцності каталізатора і збільшити термін його служби в системах очищення газів.

13. Розглянуто фізико-хімічні властивості, морфологія та склад каталізаторів. Рентгенофазовий аналіз каталізаторів, досліджень питомої поверхні зразків каталізаторів різного складу.

Визначено кінетичні характеристики процесів окислення CO і вуглеводнів на каталізаторі, отриманому вилуговуванням інтерметаліда Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%). Отримано залежності для розрахунку константи швидкості реакції окислення пропану - $k_{ef} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}$ та оксиду вуглецю $k_{ef} = 3.7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{9346,5}{T}}$. Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К, процесу окислення оксиду вуглецю – 0,8 МДж/моль·К.

14. Розраховано геометричні параметри каталітичного блоку і кількість каталізатора. Необхідний обсяг каталізатора становить 0,003 м³. Довжина каталітичного блоку - 0,18 м, зовнішній діаметр - 0,092 м, внутрішній діаметр – 0,054 м. Товщина стінки каталітичного блоку 20 мм.

15. В розділі «Охорона праці та техногенна безпека» було проведено аналіз умов праці на робочому місці інженера-еколога в приміщенні відділу досліджень фізичних та хімічних факторів. Виявлені шкідливі та небезпечні фактори виробничого середовища і розроблені заходи, націлені на утворення безпечних умов праці, що відповідають вимогам усіх норм і стандартів з охорони праці. Розкриті питання електро-, пожежної та техногенної безпеки в приміщенні, де розташована комп'ютерна мережа. Проведено розрахунок захисного заземлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Анісімов В.Ф., Пришляк В.М., П'ясецький А.А., Бурлака С.А. Експериментальне дослідження відпрацьованих газів дизельних двигунів. Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія : Технічні науки. 2013. Вип. 12. С. 56-66. URL : <http://www.irbis-nbuv.gov.ua/> .
2. Звонов В.А., Заграєв Л.С. Аналіз європейських норм на викиди шкідливих речовин із відпрацьованими газами автомобільних дизелів. *Автошляховик України*. 1996. №2. С.2-5.
3. Відпрацьовані гази. 2019. URL : <https://uk.wikipedia.org/> .
4. Стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів. URL : <https://www.drive2.ru/b/> .
5. Канило П.М. Ефективність спалювання палива і екологія (енергоустановки і автомобілі). Зб. науч. ст. Харків : Ін-т проблем машинобудування НАН України, 1993. С.135-146.
6. ДСТУ 4277:2004. Атмосфера. Норми і методи вимірювання вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі. Київ : Держспоживстандарт України, 2004. 8 с.
7. Навчальні матеріали онлайн. Способи зниження токсичності відпрацьованих газів: веб-сайт. URL: <https://pidruchniki.com/>.
8. Degobert P. Automobiles and Pollution, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, 1995, 146 pp.
9. Корябкина Н.А., Скрябина Р.А., Ушаков В.А. и др. Исследование катализаторов горения топлива. XVII. Влияние церия и лантана на структурные и механические свойства оксида алюминия. *Кинетика и катализ*. 1997. 38. № 1. С. 112–116.
10. Фаррауто Р. Дж., Хек Р. М. Блочные катализаторы: настоящее и будущее поколения. *Кинетика и катализ*. 1998. 39. №5. С. 646–652.

11. Matthey J. Autocatalyst Systems: Past, Present and Future Europa Cat. V. 2001, Limerick, Ireland. Abstracts Book 3. P. 7–01.
12. Heck R., Farrauto R. Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology. N.Y. : Van Nostrand Reinhold, 1995. 122 p.
13. Rashidzadeh M., Peyrovi M. H., Mondegarian R. Alumina-based supports for automotive Palladium Catalysts. React. Kinet. Catal. Lett. 2000. 69. № 1. P. 115–122.
14. Екологія і закон. Екологічне законодавство України у двох томах. Відповід. ред. В. І. Андрейцев Т. 1. 1998. 576 с. Т. 2. 1998. 702 с.
15. Величко Д.М., Зеркалов Д.В. Каталітичні нейтралізатори : навч. посіб. Київ : Основа, 2002. 256 с.
16. Методическое пособие по расчету выбросов от неорганизованных источников в промышленности строительных материалов: ЗАО «НИПИОТСТРОМ» : Новороссийск. ННУ, 2000. 115 с.
17. Захарченко О.П. «Сучасні методи очистки вихлопних газів». «Хімія». Світ, 2000. 493 с.
18. Бойчук Ю.Д., Солошенко Е.М., Бугай О.В. Екологія і охорона навколишнього середовища: навчальний посібник. 2-ге вид. Суми : ВТД «Університетська книга», 2003. 284 с.
19. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні. Київ : Мін. охорони навкол. природн. середовища, 2000. 184 с.
20. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters : current status and some perspectives. Catalysis Today. 2003. 77. № 4. P. 419 - 449.
21. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата : Наука, 1987, 223 с.
22. Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G., Kaspar J. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. J. Catal. 1995. 151. № 1. P. 168–177.

23. Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J. Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure. *J. Catal.* 1997. 168. № 2. P. 386–392.

24. Иванова А.С., Мороз Э.М., Полякова Г.А. Влияние способа получения, природы и содержания R_2O_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$) на физико-химические свойства композиции $\text{R}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Кинетика и катализ.* 1994. 35. № 5. С. 786–790.

25. Piras A., Trovarelli A., Dolcetti G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. *Appl. Catal. B.* 2000. 28. № 2. L77–L81.

26. Корябкина Н.А., Шкрябина Р.А., Ушаков В.А. Исследование катализаторов горения топлива. XV. Термическая стабильность системы $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Кинетика и катализ.* 1996. 37. № 1. С. 117–122.

27. Morterra C., Magnacca G., Bolis V., Cerrato G. et. al. Structural, morphological and surface chemical features of Al_2O_3 catalyst supports stabilized with CeO_2 in: A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol.III, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 361–373.

28. Heck R.M., Farrauto R.J. *Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York. 1995. 1 pp.

29. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts *Catalysis Today.* 2004. 90. № 3–4. P. 183–190.

30. Haruta M., Date M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles *Appl. Catal. A.* 2001. 222. № 1–2. P. 427–437.

31. Matthey J. *Autocatalyst Systems : Past, Present and Future Europa Cat-V*, 2001, Limerick, Ireland, P 1.001.

32. Kolesnikov M.I. *Catalysis and catalyst production*. Moscow: Tekhnika. (2004).

33. Multi-metal catalysts of deep oxidation of CO and hydrocarbons, *Doklady Akademii Nauk (RF) / V.N. Borsch [et al.]*. 2008. 775–777.

34. Borshch V.N., Pugacheva E.V., Zhuk S.Y. Deep oxidation catalysts based on SHS-produced complex intermetallics, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 26 (2). 2017. 124-128.
35. Grigoryan E.A., Merzhanov A.G. The XXI century catalysts, *Nauka proizvodstvu*, 3 (5). 1998. 30-41.
36. Investigation of the catalytic properties of materials based on transition metal oxides and cerium. I.V.Romanov[et al.]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 10. 2008. 154-159.
37. Krylov, O.V. *Catalysis by Nonmetals: Rules for Catalyst Selection*. New York, NY: Academic Press, Inc. 1970.
38. Belokon, K., Belokon, Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*, 262. 2018) 219-225.
39. Effect of the composition of a nickel-aluminum alloy with Co, Mn and Cu additives on the structure and specific activity of the catalyst based on them / B.P.Sereda [et al.]. *Stroitel'stvo. Materialovedeniye. Mashinostroyeniye. Seriya: Starodubovskiye chteniya*, 48. 2009. 101-104.
40. Zeifert, B., Blasquez, J.S., Moreno, J.G., Calderon, H.A. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18. 2008. 632-638.
41. Belokon K., Belokon Yu. The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys. *Ceramic Transactions*, 261. 2017. 111-116.
42. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions / B. Sereda [et al.]. *Materials Science and Technology*. 2019. 1331-1335.
43. The formation of intermetallic catalysts porous structures / B. Sereda [et al.]. *Materials Science and Technology*. 2019. 1324-1328.
44. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов / В.Н. Борщ [та ін.] // Доклады Академии Наук. 2008. т. 419, № 6, с. 775-777.
45. СВС полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов

глубокого окисления CO и углеводородов / В.Н. Санин [та ін.] // Неорганические Материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 839–846.

46. SHS-Produced Intermetallides as Catalysts for Deep Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons / E.V. Pugacheva[et al.] // International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis. 2010. №19(1). P. 65–69.

47. Polymetallic catalysts of deep oxidation of CO and hydrocarbons for purification of waste gases / E.V. Pugacheva[et al.] // 13 – 18 July 2008, 14-th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, p. 472.

48. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления CO и углеводородов, Всероссийская конференция с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». 11–14 декабря 2007 года, Санкт-Петербург. с. 88-90.

49. Колесников М.И. Катализ и производство катализаторов. Москва : Техника. 2004. 400 с.

50. Панчишный В.И. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Москва : Наука, 1981. 168 с.

51. Мухленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов. Санкт-Петербург : Химия. 1976. 304 с.

52. Жидецкий В.Ц. Основи охорони праці. Львів : Афіша, 2002. 320 с.

53. Геврик Є.О. Охорона праці: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Київ : Ельга, Ніка-Центр, 2003. 280 с.

54. Кузнецов Б.В. Электробезопасность при эксплуатации электроустановок. Минск : Беларусь, 1987. 479 с.

55. Долин П.А. Основы техники безопасности в электроустановках. Москва : Энергоатомиздат, 1984. 448 с.

56. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования. Москва. 1992.

Міністерство освіти і науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потєбні
Запорізького національного університету
Кафедра прикладної екології та охорони праці

Кваліфікаційна робота на тему:
**«Розробка поліметалевих каталізаторів
для знешкодження вуглецевмісних
компонентів газових викидів
автотранспорту»**

Виконала:

ст. гр. 8.1830-з

Олійник О.В.

м. Запоріжжя
2021 р.

Мета та завдання кваліфікаційної роботи

Метою кваліфікаційної роботи є розробити технологічні заходи з мінімізації викидів забруднюючих речовин від викидів автотранспорту.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі **завдання:**

- обґрунтувати необхідність розробки технічних рішень для підвищення екологічної безпеки викидів автотранспорту;
- проаналізувати відомі методи очищення відпрацьованих газів та провести систематику способів нейтралізації токсичності відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання;
- розробити науково-технічні рішення для захисту атмосферного повітря від викидів автотранспорту.

Наукова новизна та практичне значення кваліфікаційної роботи

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше теоретично визначено та експериментально підтверджено підвищення екологічної безпеки викидів автотранспорту шляхом каталітичного знешкодження забруднюючих речовин на інтерметалідних каталізаторах складу **Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%)** обробленого 20% NaOH.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено інтерметалідний каталізатор для очищення вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння від оксиду вуглецю і вуглеводнів. Матеріали роботи можуть бути впроваджені у навчальний процес кафедри прикладної екології та охорони праці Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету при виконанні лабораторних і практичних робіт з дисциплін: «Екологія міських систем», «Загальна екологія і неоекологія», «Теоретичні основи і техніка захисту повітряного басейну».

Апробація роботи

Основні положення кваліфікаційної роботи представлені та обговорені на

- XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів Інженерного навчально-наукового інститут (24-27 листопада 2020);
- Міжнародній науково-практичній конференції «Біоекономіка як ключовий фактор розвитку виробництва та екологізації промислового регіону». Запоріжжя: ІННІ ЗНУ, 26-27 листопада 2020;
- 6 Міжнародному молодіжному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів (9-10 лютого 2021);
- Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених «Молода академія –2021». Дніпро (20-21 травня 2021 р.);
- I Всеукраїнській науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти, аспірантів та молодих вчених «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України».

Вплив викидів автотранспорту на здоров'я населення

Забруднююча речовина	Негативні наслідки для здоров'я населення
Зважені речовини	Підвищення рівня смертності, збільшення респіраторних захворювань, посилення кашлю, збільшення кількості випадків бронхіту у дітей.
Оксиди азоту	Ослаблення діяльності легенів, поширення алергії, особливо у астматиків.
Оксид вуглецю	Погіршення функції крові переносити кисень; при високих рівнях впливу - інтоксикація мозку, серця плоду вагітних, збільшення смертності через серцеві напади.
Діоксид сірки	Наслідком впливу діоксиду сірки на організм можуть бути гострі та хронічні зміни в системі органів дихання. Сірчана кислота, що утворюється як вторинний забруднювач, також вільно проникає через слизові оболонки дихальних шляхів, викликає подразнення і запалення.
Вуглеводні	При вдиханні парів вуглеводнів можливий головний біль, запаморочення, нудота, подразнення верхніх дихальних шляхів.
Бенз(а)пірен	Має канцерогенний характер, провокуючи рак шкіри, легенів і шлунку.

Склад відпрацьованих газів бензинового та дизельного двигуна внутрішнього згорання

Назва елемента	Бензиновий двигун	Дизельний двигун
<u>Азот</u> N ₂ , об.%	74 – 77	76 – 78
<u>Кисень</u> O ₂ , об.%	0,3 – 0,8	2,0 – 18,0
<u>Вода</u> H ₂ O (пара), об.%	3,0 – 5,5	0,5 – 4,0
<u>Вуглекислий газ</u> CO ₂ , об.%	0,0 – 16,0	1,0 – 10,0
<u>Монооксид вуглецю</u> CO*, об.%	0,1 – 0,5	0,01 – 0,5
<u>Оксиди азоту</u> NO _x *, об.%	0,0 – 0,8	0,0002 – 0,5
<u>Вуглеводні</u> C _n H _m *, об.%	0,2 – 0,3	0,09 – 0,5
<u>Альдегіди</u> *, об.%	0,0 – 0,2	0,001 – 0,009
<u>Сажа</u> C**, г/м ³	0,0 – 0,04	0,01 – 1,10
<u>Бензопірен-3,4</u> ***, г/м ³	10 - 20×10 ⁻⁶	10×10 ⁻⁶

Способи поліпшення екологічних показників ДВЗ

Способи поліпшення екологічних показників				
<i>Підвищення економічності</i>	<i>Підвищення технічного рівня</i>	<i>Заміна бензинових ДВЗ дизельними</i>	<i>Підвищення режиму роботи ДВЗ</i>	<i>Застосування нейтралізаторів</i>

Досягнути зниження токсичності ДВЗ автомобілів можливо за допомогою нейтралізаторів відпрацьованих газів та різних сучасних систем.

Каталітичний нейтралізатор (КН) представляє собою пристрій, що знижує рівень забруднюючих речовин у вихлопних газах від двигуна внутрішнього згорання, тим самим зменшує вплив на навколишнє середовище. Окисно-відновні реакції – головний принцип роботи КН.

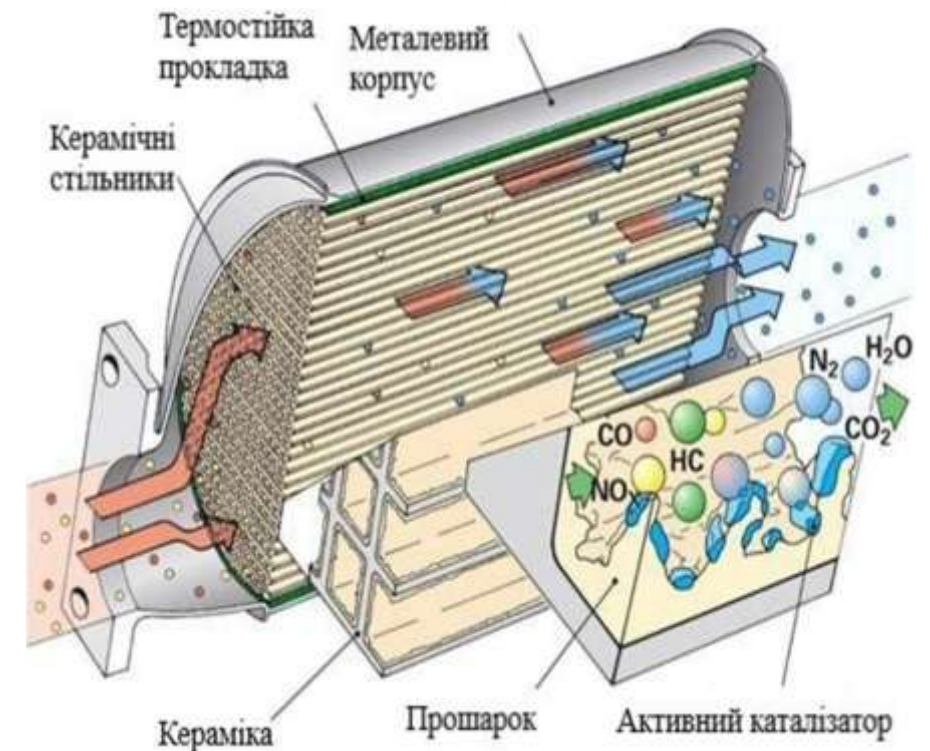
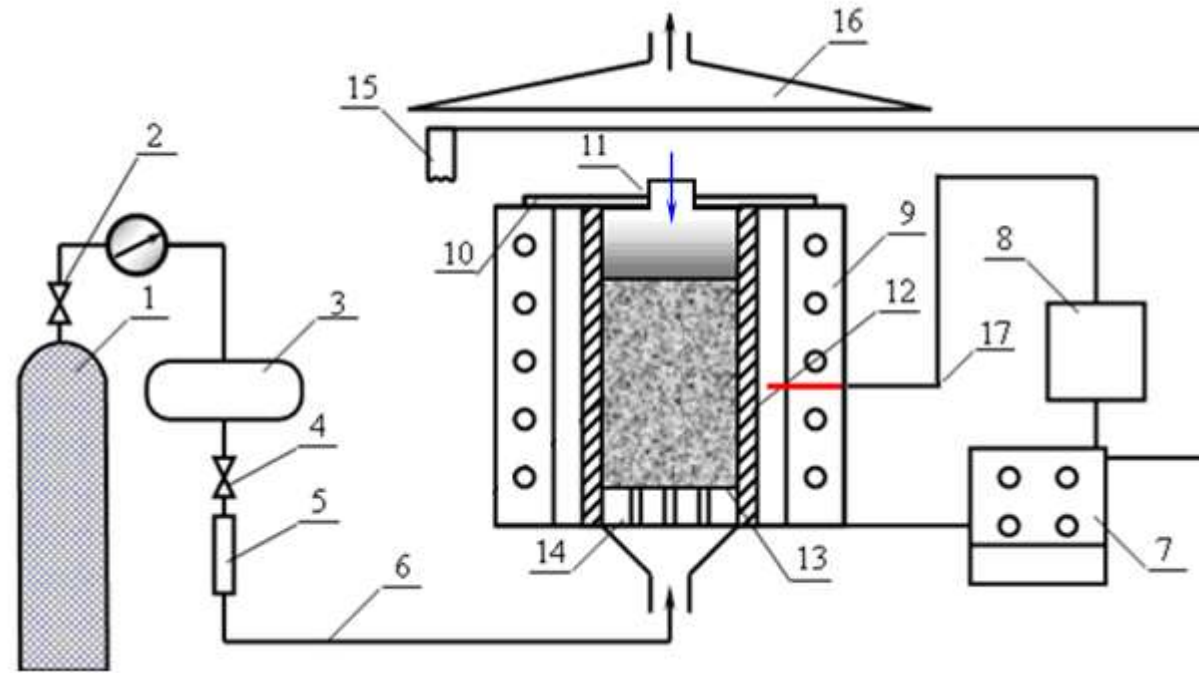
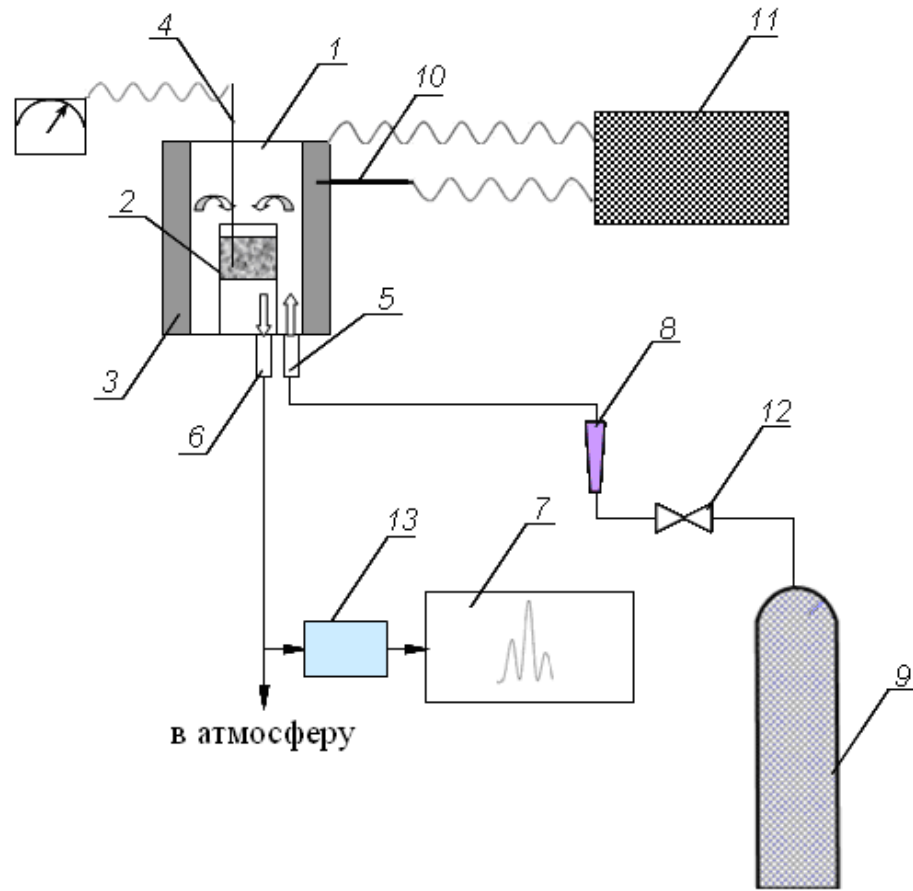


Схема установки для отримання поліметалевих каталізаторів



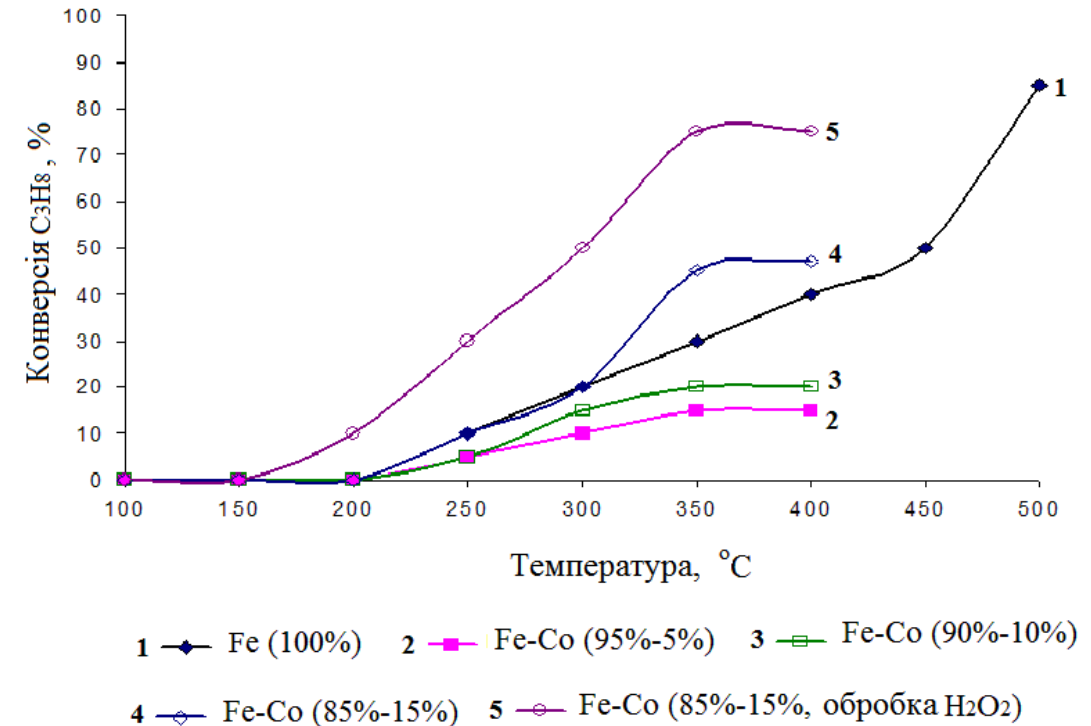
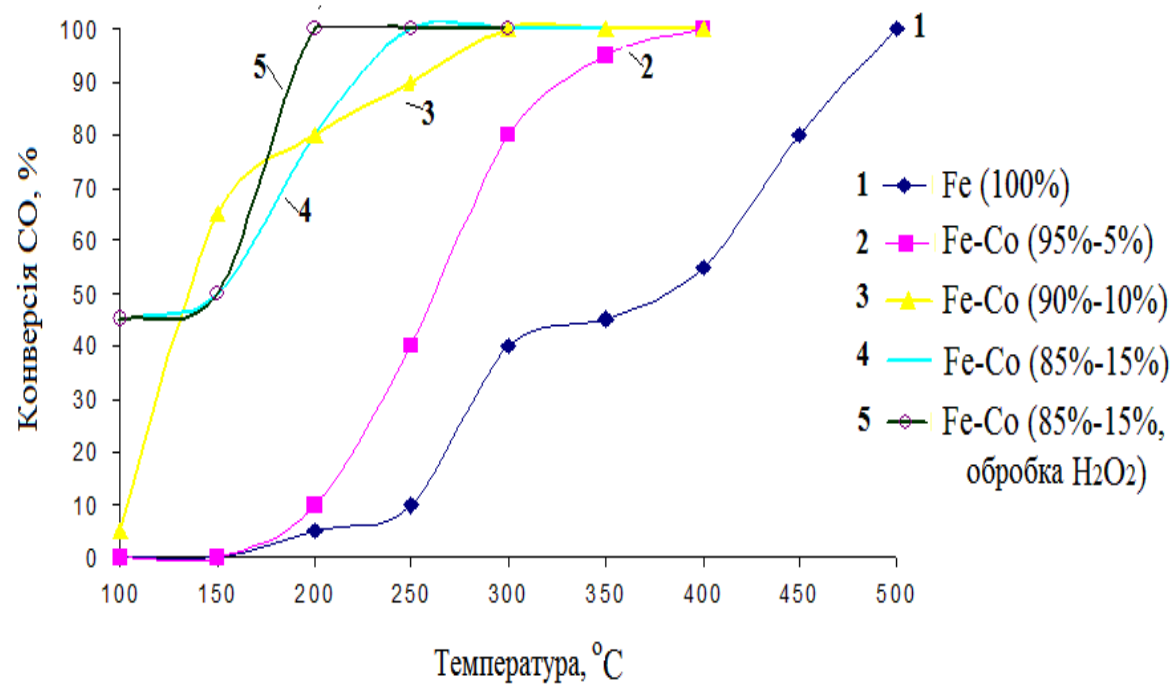
1 – газовий балон з аргоном; 2 – редуктор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – витратомір; 6 – газова магістраль; 7 – блок живлення; 8 – регулятор температури «Мікроб00»; 9 – електропіч; 10 – кришка реактора; 11 – пуансон; 12 – матриця; 13 – реакційна суміш; 14 – пориста решітка; 15 – електроспираль; 16 – система утилізації газів; 17 – термопара

Схема установки для дослідження каталітичної активності

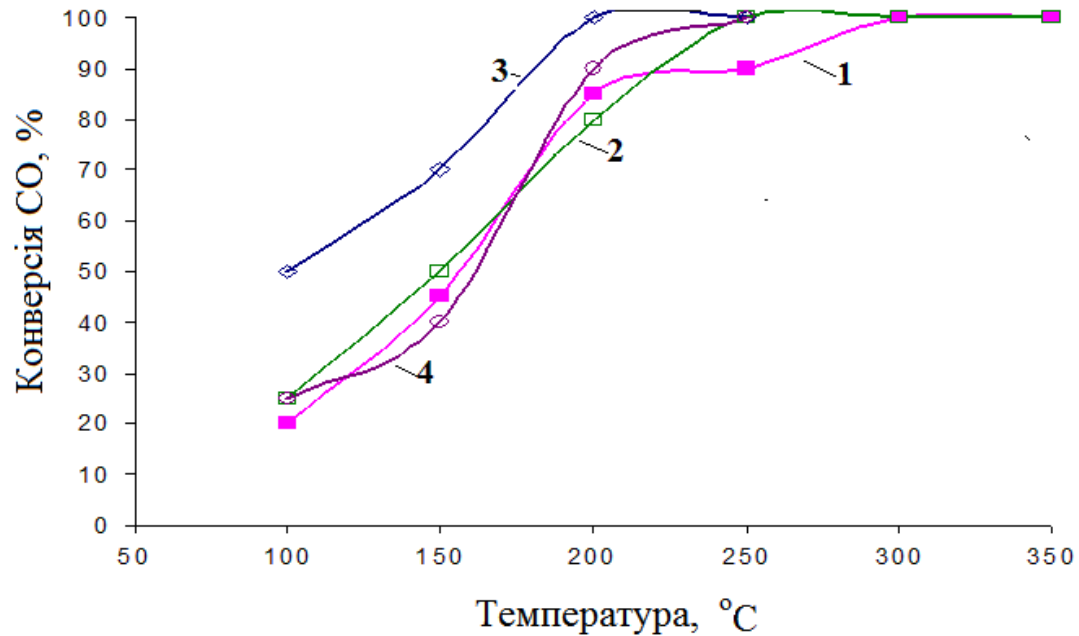


- 1 – реактор;
- 2 – шар каталізатора;
- 3 – зона обігріву;
- 4 – термопара;
- 5 – патрубок для подачі газів;
- 6 – патрубок для відводу газів;
- 7 – хроматограф (газоаналізатор);
- 8 – ротаметр;
- 9 – балон з модельною сумішшю газів;
- 10 – контрольна термопара;
- 11 – блок підтримки температури реактора;
- 12 – регулятор витрати газової суміші;
- 13 – осушувач

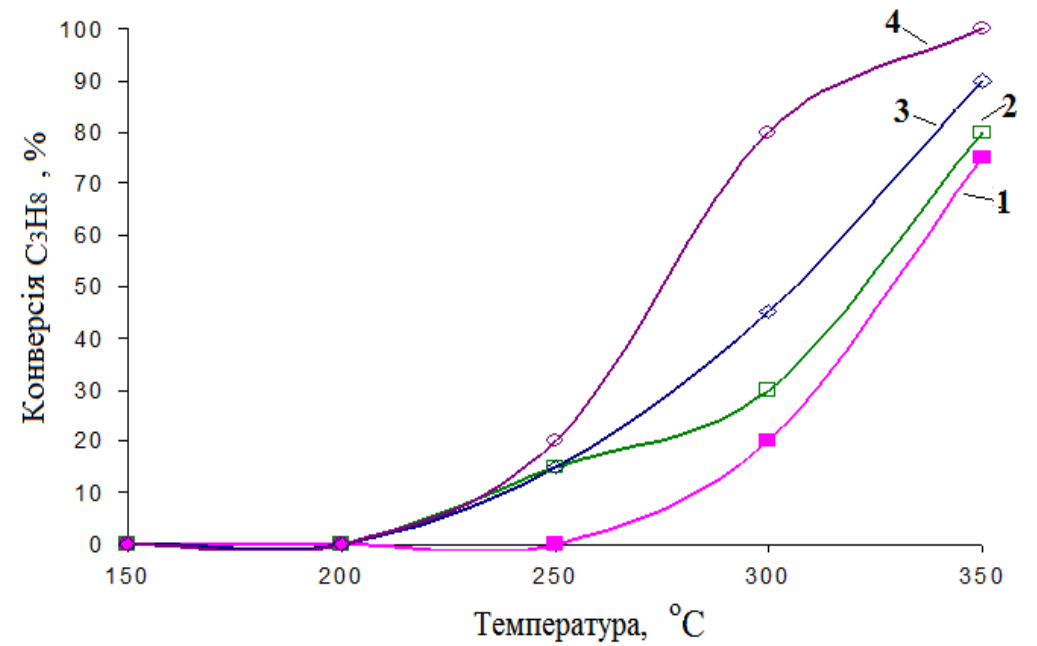
Конверсія оксиду вуглецю та пропану на Fe-Co каталізаторах різного складу



Конверсія оксиду вуглецю та пропану системи Fe-Co з добавками Mn

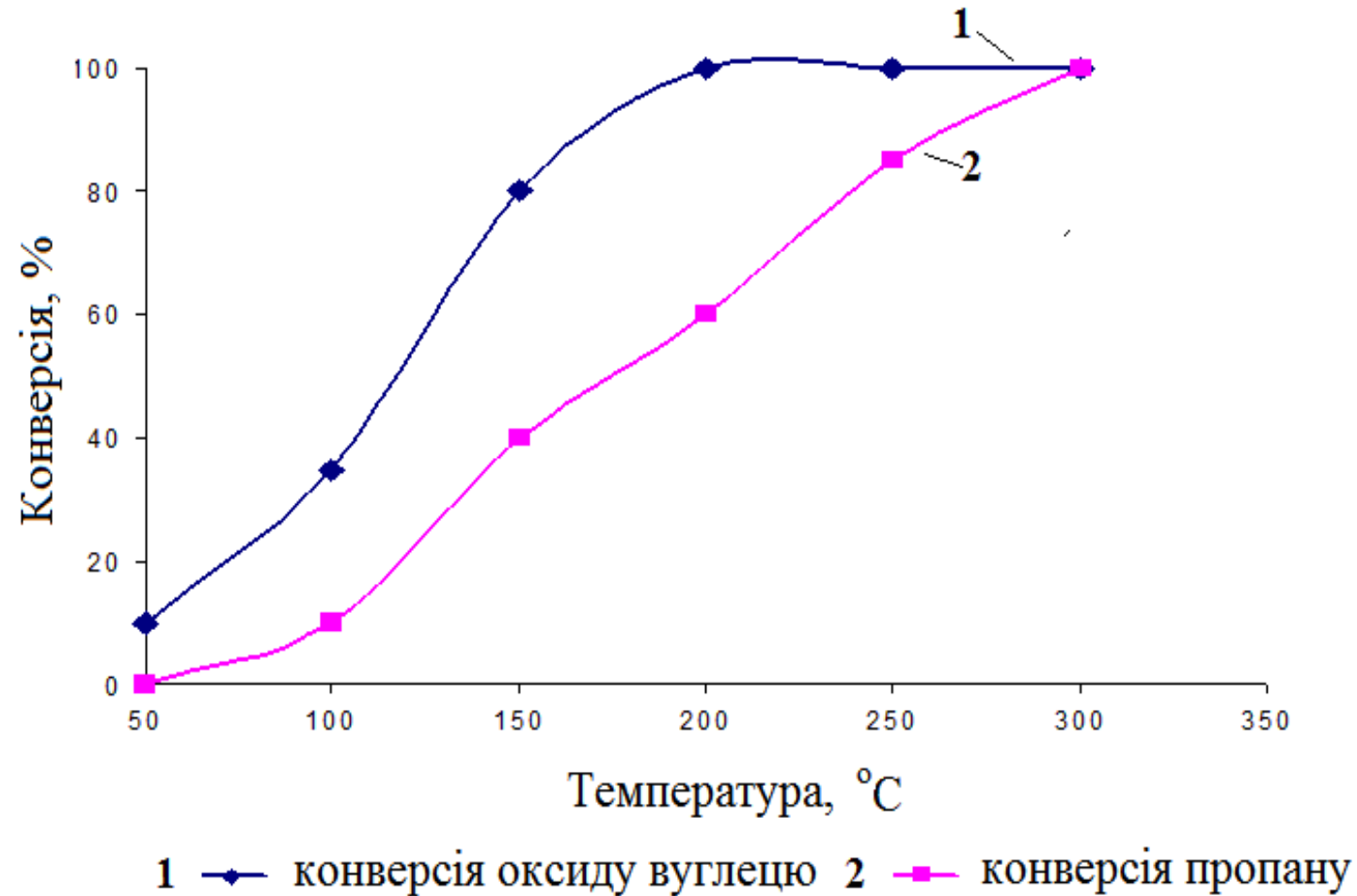


- 1 — Fe-Co-Mn (79%-15%-6%) 2 — Fe-Co-Mn (76%-15%-9%)
 3 — Fe-Co-Mn (73%-15%-12%) 4 — Fe-Co-Mn (70%-15%-15%)

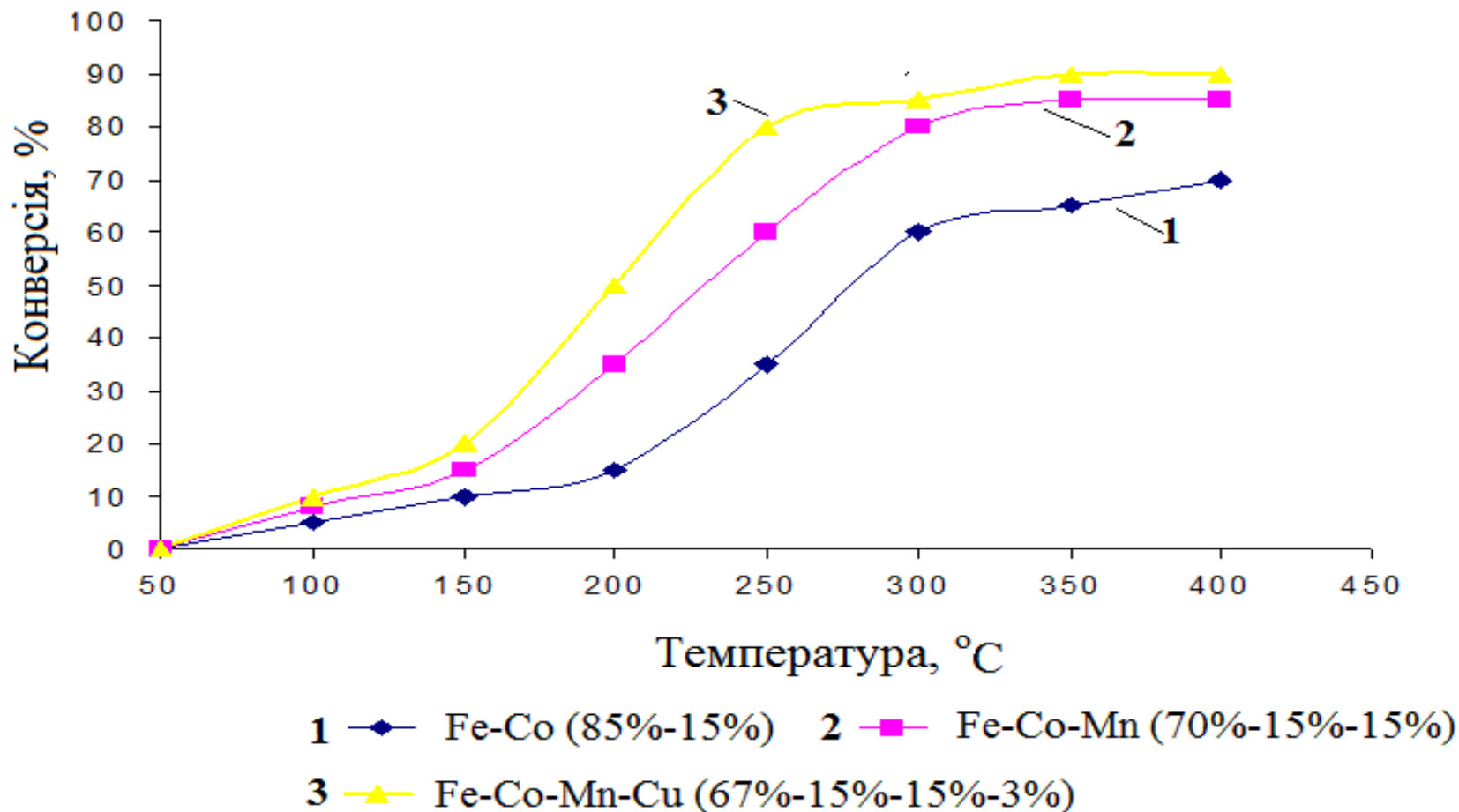


- 1 — Fe-Co-Mn (79%-15%-6%) 2 — Fe-Co-Mn (76%-15%-9%)
 3 — Fe-Co-Mn (73%-15%-12%) 4 — Fe-Co-Mn (70%-15%-15%)

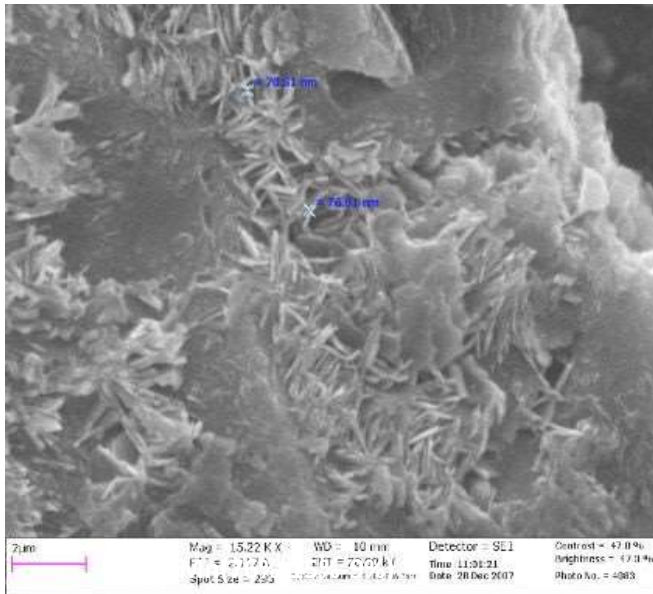
Каталітична активність системи Fe-Co-Mn з добавкою Si



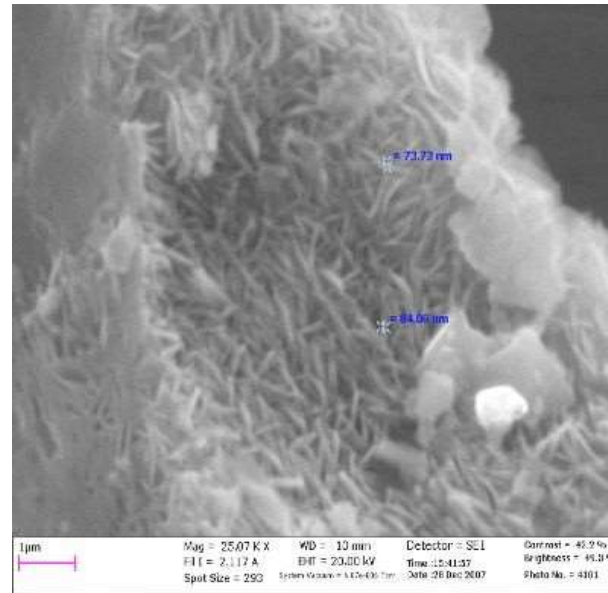
Температурні залежності конверсії NO в N₂ на розроблених каталізаторах



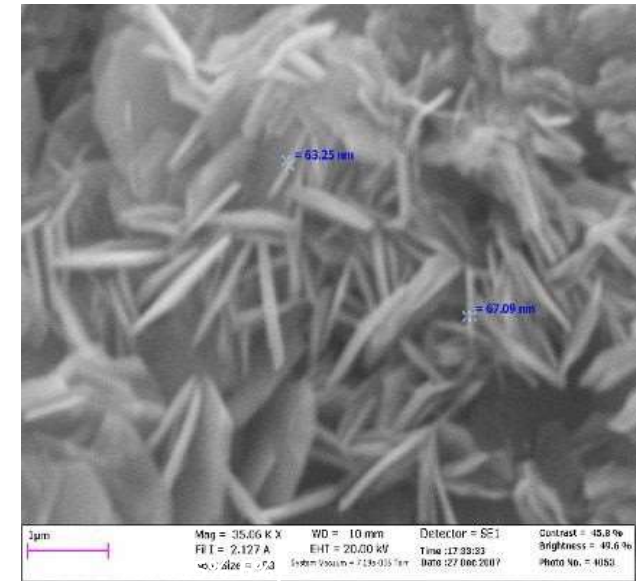
Морфологія поверхні каталізаторів на основі заліза



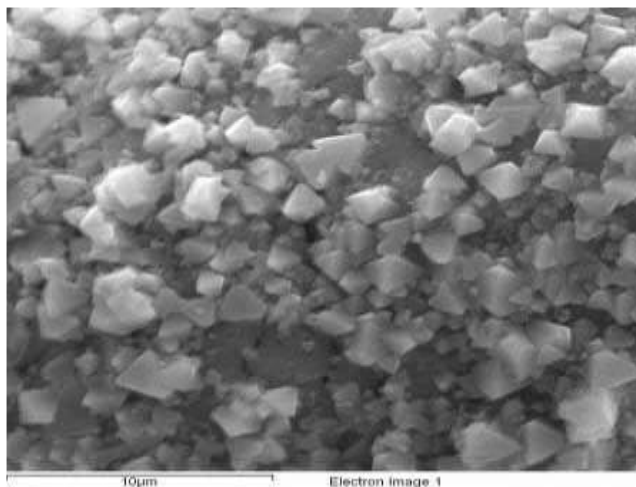
Fe-Co-Mn(79%-15%-6%)



Fe-Co-Mn(76%-15%-9%)



Fe-Co-Mn(70%-15%-15%)

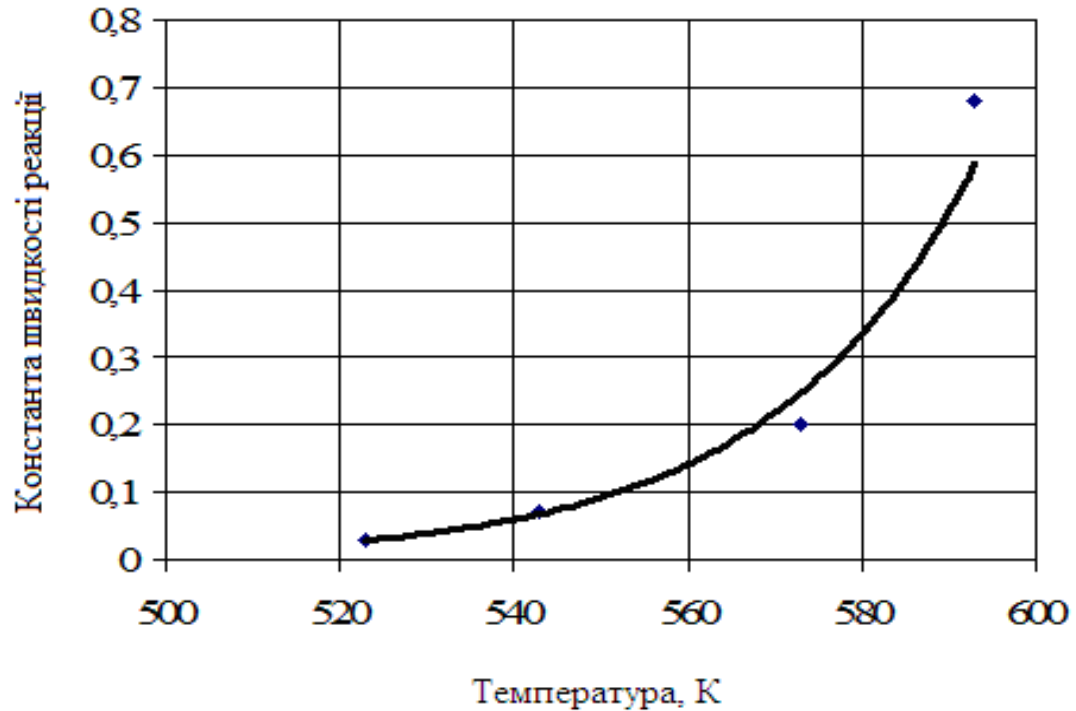


**Мікрофотокартка поверхні каталізатора Fe-Co-Mn-Cu
(67%-15%-15%-3%)**

Залежність питомої поверхні від складу каталізаторів на основі заліза

Зразок каталізатора	Питома поверхня, м ² /г
Fe-Co 85-15	16,9
Fe-Co-Mn 79-15-6	27,0
Fe-Co-Mn 76-15-9	12,1
Fe-Co-Mn 73-15-12	43,5
Fe-Co-Mn 70-15-15	36,0
Fe-Co-Mn-Cu 67-15-15-3	43,3

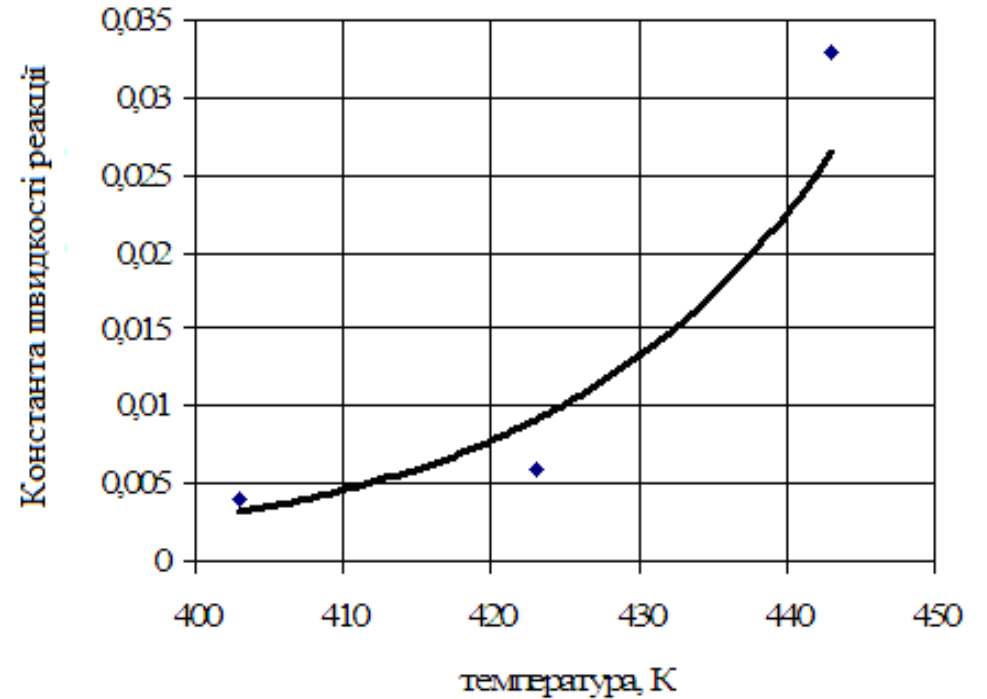
Залежність константи швидкості реакції окислення пропану (а) та оксиду вуглецю (б) на каталізаторі від температури



а

$$k_{ef} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}$$

Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К.

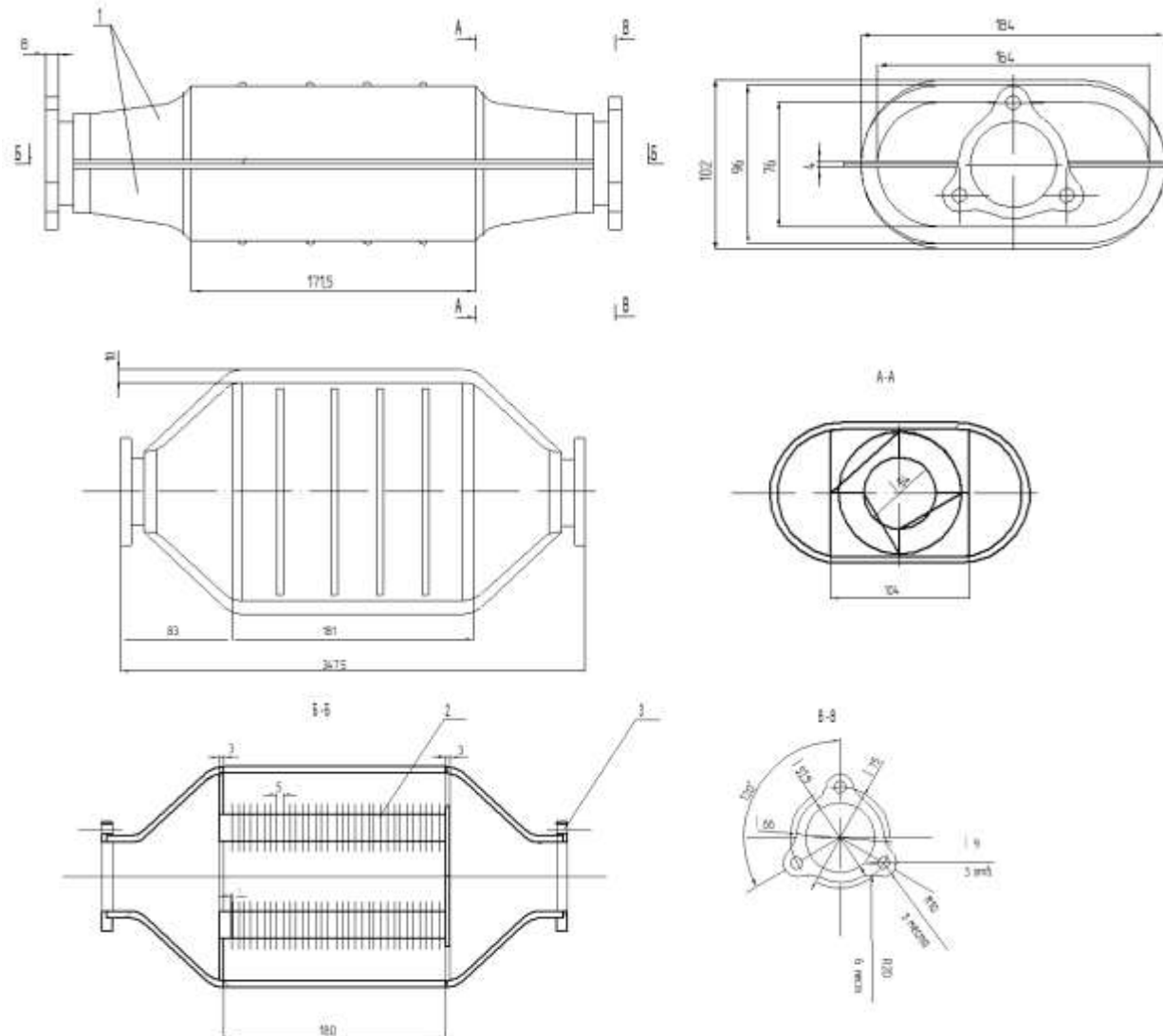


б

$$k_{ef} = 3.7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{9346,5}{T}}$$

Енергія активації процесу окислення оксиду вуглецю складає 0,8 МДж/моль·К.

Конструкція каталітичного блоку



1 – корпус; 2 – каталітичний блок; 3 – фланець

Висновки

1. Для одержання каталізаторів використовували лабораторно-промислову установку, яка складається із прес-обладнання, системи контролю та регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів. В якості вихідних компонентів використовували порошки заліза, алюмінію, кобальту, марганцю, міді. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пресування, термічну обробку і вилуговування. Зусилля пресування змінювали в діапазоні 30-100 кН.
2. Отриманий каталізатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Модельна суміш газів складається з 0,2 об.% пропану, 0,5 об.% оксиду вуглецю (II), 1,3 об.% кисню (це відповідає коефіцієнту надлишку кисню $\alpha \approx 1,0$) та азоту до 100%. Експерименти проводилися в температурному діапазоні від 100 до 500°C в залежності від активності каталізатора з інтервалом в 50°C.
3. Дослідження активності каталізаторів у процесі селективного відновлення NO_x пропаном проводили на установці проточного типу з електрохімічним газоаналізатором Testo-33 (Німеччина) у температурному інтервалі 70-550°C. Склад реакційної суміші (об'ємна частка), %: NO 0.2, C_3H_8 0.1, O_2 5.0 у азоті.
4. Результати дослідження каталітичної активності інтерметалідних каталізаторів показали, що додаткове легування каталізаторів на основі заліза Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-ої конверсії CO і вуглеводнів на 80-100 °C порівняно з іншими каталізаторами.
5. Визначено кінетичні характеристики процесів окислення CO і вуглеводнів на каталізаторі, отриманому вилуговуванням інтерметаліда Fe-Co-Mn-Cu (67%-15%-15%-3%). Отримано залежності для розрахунку константи швидкості реакції окислення пропану - та оксиду вуглецю . Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К, процесу окислення оксиду вуглецю – 0,8 МДж/моль·К.
6. Розраховано геометричні параметри каталітичного блоку і кількість каталізатора. Необхідний обсяг каталізатора становить 0,003 м³. Довжина каталітичного блоку - 0,18 м, зовнішній діаметр - 0,092 м, внутрішній діаметр – 0,054 м. Товщина стінки каталітичного блоку 20 мм.

Дякую

за увагу!