

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВЕДЬ ОЛЕНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 66.097:519.2:504.064(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОСТІ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ
СУМШЕЙ НА БАЗІ КОМПЛЕКСНОЇ МОДЕЛІ КАТАЛІТИЧНОГО
ПЕРЕТВОРЮВАЧА**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека
Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Ведь О.В.

Науковий керівник – Козуля Тетяна Володимирівна, д-р. техн. наук, професор

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

***Ведь О. В.* Оцінка екологічності процесів очищення газових сумішей на базі комплексної моделі каталітичного перетворювача. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Сумський державний університет Міністерства науки і освіти України, Суми, 2020.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04. Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми зниження рівня техногенного навантаження на довкілля, що обумовлено соціально-економічними наслідками розвитку країни – підйомом виробничого потенціалу, науково-технічного прогресу промислового виробництва, збільшенням транспортних артерій, необхідністю вирішення екологічних питань житлово-комунальних господарств. Особливо критичною є ситуація в промислових регіонах країни, які визначаються високим рівнем споживання різноманітних видів палива, технологій виробництва продукції з нафтогазової сировини, розвитком галузі підприємств переробки відходів.

Дотримання значень гранично допустимих викидів екологічно небезпечних речовин транспортними засобами та промисловими об'єктами, вимог екологічної безпеки щодо підвищення ефективності очищення випускних газів. Каталітична нейтралізація шкідливих речовин є одним з найбільш поширених методів газоочищення, який дозволяє обробку багатокомпонентної суміші з незначними концентраціями шкідливих домішок при безперервному зниженні рівня екологічної безпеки в умовах відсутності випадків утворення вторинних забруднювачів.

На ефективний перебіг гетерогенного каталітичного процесу значно впливає конструкція та параметри каталітичного носія, що забезпечують

інтенсивність перебігу тепло- масообмінних процесів між газовим потоком і поверхнею каталізатора, мають значні експлуатаційні характеристики.

Для забезпечення управління якістю каталітичного процесу виникає потреба в побудові багатовимірних моделей нейтралізації екологічно-небезпечних викидів, які враховують як особливості конструкції та покриття носіїв, так і багатокомпонентність екологічно небезпечних вихідних газів. Використані підходи до моделювання характеристик і структури каталітичних перетворювачів і опису безпосередньо каталітичного процесу загалом відображають окремі блоки та осередки перетворень, що не забезпечує повного подання перебігу процесів, інформаційне визначення можливостей урахування синергетичних ефектів каталітичного окислення екологічно-небезпечних домішок викидів.

Підвищення вимог до продуктивності і ефективності пристроїв очищення газових викидів з еколого-економічних позицій потребує точних способів розрахунку параметрів і властивостей каталітичних перетворювачів із залученням методів математичного моделювання та чисельного аналізу.

Таким чином, розробка багаторівневих моделей з розрахунку екологічності процесів очищення газових сумішей на базі комплексного подання характеристик процесів і структури засобів є актуальною проблемою в галузі технологічних рішень питань екологічної безпеки.

У даній роботі надано системний аналіз стану розв'язання задач щодо оцінки і виявлення засобів підвищення рівня екологічної безпеки при застосуванні каталітичного очищення шкідливих домішок викидів, техніко-технологічного забезпечення контролю ефективності охорони атмосферного повітря на підприємствах.

Проаналізовано екологічність та ефективність інноваційних процесів стосовно технології каталітичного перероблення викидів для визначення науково-теоретичних основ варіанту комплексного математичного опису сукупності процесів при реалізації нейтралізації екологічно-небезпечних речовин на поверхні каталітичного носія.

Визначено основні напрями моделювання комплексу процесів на поверхні каталізатора конверсії газових сумішей з позицій трирівневої математичної моделі тепловиділення, масообміну та змінення складу багатокomпонентного газового потоку суміші.

Розроблено трирівневу математичну модель опису послідовності процесів реалізації конверсії у каталітичному пристрої перетворення екологічно-небезпечних речовин газових сумішей викидів.

Теоретично обґрунтовано принципи моделювання трансформації шкідливих газових домішок на поверхні каталітичного перетворювача при врахуванні особливостей гідродинаміки потоків, тепло- та масообміну у ході перебігу процесів очищення.

Обґрунтовано практичну ефективність застосування розробленої математичної моделі для керування процесами очищення викидів у спроектованому конвекторі для двигунів з іскровим запаленням та в устаткуванні для сміттепереробного підприємства з метою зменшення вмісту шкідливих домішок на виході з системи очищення.

Розроблено інформаційне програмне забезпечення для автоматичного контролю екологічної якості перебігу процесів у каталітичному перетворювачі.

Практична значення роботи підтверджено результатами промислових випробувань розробленої трирівневої математичної моделі перебігу каталітичного окислення у рамках виконання тематики науково-дослідних робіт Національного технічного університету «Харківський Політехнічний інститут», зокрема з виконання держбюджетної теми «Теоретичні основи енергозберігаючої інтеграції процесів та технології зменшення шкідливих викидів для промислових підприємств» номер державної реєстрації роботи – 0103U001521; господарської роботи «Создание интегрированных технологий производственных комплексов Республики Казахстан для обеспечения их энергоресурсоэффективности и экологической безопасности»; одним патентом на винахід України, двома патентами на корисну модель Республіки Казахстан; позитивним звітом з виконання міжнародного проекту DISKNET – «Distributed

Knowledge-Based Energy Saving», за контрактом № FP7-PEOPLE-2011-IRSES-294933.

Ключові слова: екологічна безпека, захист атмосферного повітря, небезпечні газові суміші, каталітичне перетворення, математичне моделювання, поверхня носія, оцінка екологічності.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України

1. Ведь Е. В., Толчинський Ю. А. Модель массообмена процесса конверсии трехкомпонентной газовой смеси. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2010. №4. С. 46–54.

2. Толчинський Ю. А., Ведь Е. В. Математическая модель пограничного слоя контакта газовая смесь – катализатор. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2010. Т. 3. №8 (45). С. 4–7.

3. Толчинский Ю. А., Ведь Е. В. Модель химической кинетики поверхностной каталитической реакции. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2010. № 67. С. 38–45.

4. Толчинський Ю. А., Ведь Е. В. Модель теплового и гидравлического сопротивления. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2012. №3. С. 72–78.

5. Ведь Е. В. Моделирование кинетики реакции доокисления СО на твердой поверхности катализатора. *Проблемы машиностроения*. 2012. Т. 15. №5–6. С. 85–91.

6. Любчик Л. М., Ведь Е. В. Математическая модель гидравлического сопротивления и теплопроводности каталитических сред. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. №3(977). С. 141–152.

7. Ведь Е. В. Теоретическое обоснование математической модели процесса каталитического превращения СО. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2015. №14(1123). С. 125–131

8. Ведь Е. В., Козуля Т. В. Обзор моделей гетерогенного катализа. *«Проблеми інформаційних технологій»*. Херсон. 2018. № 01 (23). С. 140–147.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science

9. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V., Meshalkin V. P. Three-level Model of a Surface Catalytic Reaction Over a Platinum Catalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 45. № 5. P. 498–503.

10. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Chemical Engineering Transactions*. 2012. Vol. 25. P. 1025–1030.

11. Seferlis P., Kapustenko P. O., Ved O. V. A Multi-Level Mathematical Model of the CO Catalytic Conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2013. Vol. 35. P. 691–696.

12. Ved' V. E., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Chemical Engineering Transactions*. 2016. Vol. 52. P. 91–96.

13. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Chemical Engineering Transactions*. 2017. Vol. 61. P. 397–402.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Ведь Е. В., Толчинский Ю. А., Мешалкин В. П. Модели внутренних пространств каталитических сред. *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов*. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2011. С. 429.

15. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Press'11 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Italy. Florence. 2011. P. 70.

16. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Model of CO Pre-Oxidation Concentrated on Surface of Catalyst and Dimensional Dispersion on Macro Level of Catalyst Capacity. *CAPE Forum 2012 Computer Aided Proceedd Engineering: Book of Abstracts*. Hungary. Veszprem: University of Pannonia. 2012. P. 37.

17. Ведь Е. В. Хімічні підприємства як спеціальний клас об'єктів промислової логістики. *«Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта,*

здоров'я»: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2012). Харків: НТУ «ХПІ». 2012. С. 288.

18. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V. Theoretical Substantiation Model of Catalytic CO Conversion Process and its Experimental Confirmation. *CAPE Forum 2013 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Austria. Graz: Graz University of Technology. 2013. P. 6.

19. Ведь Е. В. Теоретическое обоснование модели каталитического процесса конверсии СО и ее экспериментальное подтверждение. «Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2013). Харків: НТУ «ХПІ». 2013. С. 252.

20. Ved O.V., Seferlis P., Kapustenko P. A multi-level mathematical model of the CO catalytic conversion process. *Press'11 16th Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Rhodes. Greece. 2013. P.61

21. Ved O. V., Tolchinsky Yu. A. Numerical Simulation of the Thee Level Modeling Approach of Exhaust Gas Catalytic Combustion Reaction Mechanism. *CAPE Forum 2015 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Germany. Paderborn: University of Paderborn. 2015. P. 133.

22. Ведь Е. В. Обзор кинетических моделей каталитического окисления угарного газа. «Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2015). Харків: НТУ «ХПІ». 2015. С. 320.

23. Ведь Е. В. Модели гидравлических сопротивлений некоторых классов пористых сред. Матеріали «Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2016). Харків: НТУ «ХПІ». 2016. С. 338.

24. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Pres'16 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for*

Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts. Czech Republic. Prague. 2016. P. 89.

25. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Pres'17 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts. China. Tianjin. 2017. P. 54*

26. Ved O. V. Basic Concepts of Catalytic Exhaust Gas Aftertreatment. *Матеріали 20-ї Міжнародної науково-технічної конференції SAIT-2018. К.:ННК «ПСА» НТУУ «КПІ». 2018. С. 35*

27. Kozulya T. V., Ved O. V. Solving issues of environmental safety using the proposed three-level model of catalytic gas neutralization. *Збірник матеріалів «5-й міжнародний конгрес: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів. 2018. С. 73.*

28. Ved O. V., Kozulya T. V. Modeling of Chemical Processes in a Catalytic System of the Tree-level View of Pollutants transformation. *Abstract book "EASTWEST" Chemistry Conference. Львів. 2018. P. 73*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

29. Пат. 69861 Україна, МПК В01D 53/86, В01D 53/92, В01D 53/94, В01J 23/40. Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Халєєв А.Б., Кошій В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В. ; заявники та патентовласники Халєєв А.Б., Кошій В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В., Краснокутський Є.В. – u201114352 ; заявл. 05.12.2011; опубл. 10.05.1012, Бюл. № 9. – 4 с

30. Пат. 33663 Республіка Казахстан, МПК В01D 53/92 (2006.01), В01J 23/40 (2006.01). Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Абибулла У.А., Саипов А.А., Сатаєв М.И., Ведь О.В., Краснокутський Е.В., Толчинський Ю.А, Ведь В.Е. ; заявники та патентовласники Республіканська державна установа за правом господарчого ведення «Південно-Казахстанський державний університет імені М. Ауєзова» Міністерства освіти та науки Республіки Казахстан. - 2017/0953.1 ; заявл. 20.10.2017; опубл. 07.06.2019, Бюл. №23. – 4 с.

ABSTRACT

Ved O. V. Environmental assessment of gas mixture cleaning processes based on a comprehensive model of a catalytic converter. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Dissertation for a Candidate of Engineering Sciences Degree by specialty 21.06.01 – ecological safety. Sumy State University, 2020. Specialized Academic Council D 55.051.04.

The defense of the dissertation will be held at the Specialized Academic Council D 55.051.04 meeting. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2020.

The aim of thesis is devoted to solving the scientific and applied problem of reducing the level of man-made load on the environment, due to socio-economic consequences of the country's development - rising production potential, scientific and technological progress of industrial production, increasing transport arteries, the need to address environmental issues. Particularly critical is the situation in the industrial regions of the country, which are determined by the high level of consumption of various fuels, technologies for the production of oil and gas, the development of the waste processing industry.

Compliance with the values of maximum permissible emissions of environmentally hazardous substances by vehicles and industrial facilities, environmental safety requirements to improve the efficiency of exhaust gas cleaning. Catalytic neutralization of harmful substances is one of the most common methods of gas cleaning, which allows the treatment of a multicomponent mixture with low concentrations of harmful impurities with a continuous decrease in the level of environmental safety under conditions of secondary pollutants.

The effective flow of the heterogeneous catalytic process is significantly influenced by the design and parameters of the catalytic carrier, which provide the intensity of the heat and mass transfer processes between the gas flow and the catalyst surface.

For ensure the quality management of the catalytic process there is a need to build multidimensional models of neutralization of environmentally hazardous emissions which will take into account both the design and coating of carriers; the multicomponent nature of environmentally hazardous exhaust gases. The approaches which are used to model the characteristics and structure of catalytic converters and describe the direct catalytic process in general reflect individual blocks and cells of transformations. It does not provide a complete representation of the process, informational determination of synergistic effects of catalytic oxidation of environmentally hazardous emissions.

Increasing the requirements for productivity and efficiency of gas cleaning devices from ecological and economic points of view requires accurate methods of calculating the parameters and properties of catalytic converters with using methods of mathematical modeling and numerical analysis.

Thus, the development of multilevel models for calculating the clean gas mixture purification processes on the basis of a comprehensive representation's characteristics of the processes is one of the main problem in the field of technological solutions to environmental safety.

This study provides a systematic analysis of the state solving problems to assess and identify means to improve environmental safety in the application of catalytic treatment the harmful impurities, technical and technological support for monitoring the effectiveness of air protection in enterprises.

The efficiency and eco-friendless of innovative processes in relation to the technology of catalytic processing of emissions to determine the scientific and theoretical basis of a comprehensive mathematical description of the set of processes in the neutralization of environmentally hazardous substances on the surface of the catalytic carrier are analyzed.

The main directions of modeling the complex of processes on the surface of the catalyst for the conversion of gas mixtures from the standpoint of a three-level mathematical model of heat- mass transfer and changes in the composition of the mixture gas flow are determined.

A three-level mathematical model for describing the sequence of conversion implementation processes in a catalytic device for environmentally hazardous substances of gas mixture emissions has been developed.

The principles of modeling the transformation of harmful gas impurities on the surface of the catalytic converter are theoretically substantiated. It also includes the peculiarities of flow hydrodynamics, heat and mass transfer during the purification process.

The practical efficiency of application of the developed mathematical model for control the processes of cleaning emissions in the designed convector for engines with spark ignition and in the equipment for the garbage processing enterprise for the purpose of reduction of the maintenance of harmful impurity at an exit from system of clearing is proved.

The information software for automatic control the ecological quality of a course of processes in the catalytic converter is developed.

The practical significance of the work is confirmed by the results of industrial tests of the developed three-level mathematical model of catalytic oxidation within the research topics of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, in particular on the state budget theme “Theoretical foundations of energy-saving integration” Number of state registration of work – 0103U001521; state contract work “Creation of integrated technologies of production complexes of the Republic of Kazakhstan to ensure their energy efficiency and environmental safety”; first patent for an invention of Ukraine, second patent for a utility model of the Republic of Kazakhstan; positive report on the implementation of the international project DISKNET – “Distributed Knowledge-Based Energy Saving”, under contract № FP7-PEOPLE-2011-IRSES-294933.

Key words: environmental danger, protection of atmospheric air, hazardous gas mixtures, catalytic conversion, mathematical modelling, media surface, environmental assessment.

List of publications

Scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published

Articles in professional scientific publications from the list of the Ministry of Education and Science of Ukraine

1. Ved O. V., Tolchinsky Yu. A. Mass transfer model of a three-component gas mixture conversion process. *Integrated technologies and energy saving*. 2010. №4. P. 46–54.
2. Tolchinsky Yu. A., Ved O. V. The mathematical model of the boundary layer of the contact gas mixture – catalyst. *Eastern European Journal of Advanced Technologies*. 2010. Vol. 3. №8 (45). P. 4–7.
3. Tolchinsky Yu. A., Ved O. V. Chemical kinetics model of surface catalytic reaction. *The Bulletin of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”*. 2010. № 67. P. 38–45.
4. Tolchinsky Yu. A., Ved O. V. Thermal and hydraulic resistance model. *Integrated technologies and energy saving*. 2012. №3. P. 72–78.
5. Ved O. V. Modeling the kinetics of the reaction of CO oxidation on a solid catalyst surface. *Mechanical Engineering Issues*. 2012. Vol. 15. №5–6. P. 85–91.
6. Lubchik L. M., Ved O. V. Mathematical model of hydraulic resistance and thermal conductivity of catalytic media. *The Bulletin of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”*. 2013. №3(977). P. 141–152.
7. Ved O. V. Theoretical basis of the CO catalytic conversion process mathematical model. *The Bulletin of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”*. 2015. №14(1123). P. 125–131
8. Ved O. V., Kozulya T. V. The overview of heterogeneous catalysis models. *“Problems of Information Technology”*. Kherson. 2018. № 01 (23). P. 140–147.

Articles in scientific periodicals of other states and publications, which are indexed by databases of Scopus and Web of Science

9. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V., Meshalkin V. P. Three-level Model of a Surface Catalytic Reaction Over a Platinum Catalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 45. № 5. P. 498–503.

10. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Chemical Engineering Transactions*. 2012. Vol. 25. P. 1025–1030.

11. Seferlis P., Kapustenko P. O., Ved O. V. A Multi-Level Mathematical Model of the CO Catalytic Conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2013. Vol. 35. P. 691–696.

12. Ved' V. E., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Chemical Engineering Transactions*. 2016. Vol. 52. P. 91–96.

13. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Chemical Engineering Transactions*. 2017. Vol. 61. P. 397–402.

Scientific works, testifying the approbation of dissertation materials

14. Ved O. V., Tolchinsky Ya. A., Meshalkin V. P. Models of the interior of catalytic media. *XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: Abstracts. Volgograd: Educational and scientific literature publishing house of Volgograd State Technical University*. 2011. P. 429.

15. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Press'11 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Italy. Florence. 2011. P. 70.

16. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Model of CO Pre-Oxidation Concentrated on Surface of Catalyst and Dimensional Dispersion on Macro Level of

Catalyst Capacity. *CAPE Forum 2012 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Hungary. Veszprem: University of Pannonia. 2012. P. 37.

17. Ved O. V. Chemical enterprises as a special class of industrial logistics facilities. *"Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health": Proceedings of the XX International Scientific and Practical Conference (MicroCAD-2012)*. Kharkiv: National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". 2012. P. 288.

18. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V. Theoretical Substantiation Model of Catalytic CO Conversion Process and its Experimental Confirmation. *CAPE Forum 2013 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Austria. Graz: Graz University of Technology. 2013. P. 6.

19. Ved O. V. Theoretical basis of the model of the catalytic process of CO conversion and its experimental confirmation. *"Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health": Proceedings of the XX International Scientific and Practical Conference (MicroCAD-2013)*. Kharkiv: National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". 2013. P. 252.

20. Ved O.V., Seferlis P., Kapustenko P. A multi-level mathematical model of the CO catalytic conversion process. *Press'11 16th Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Rhodes. Greece. 2013. P.61

21. Ved O. V., Tolchinsky Yu. A. Numerical Simulation of the Three Level Modeling Approach of Exhaust Gas Catalytic Combustion Reaction Mechanism. *CAPE Forum 2015 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Germany. Paderborn: University of Paderborn, 2015. P. 133.

22. Ved O. V. The review of the kinetic models of catalytic oxidation of carbon monoxide. *"Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health": Proceedings of the XX International Scientific and Practical Conference (MicroCAD-2015)*. Kharkiv: National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". 2015. P. 320.

23. Ved O. V. Hydraulic resistance models of some classes of porous media. *"Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health": Proceedings of the XX International Scientific and Practical Conference (MicroCAD-2016)*. Khariv: National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". 2016. P. 338.

24. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Pres'16 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Czech Republic. Prague. 2016. P. 89.

25. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Pres'17 Conference Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. China. Tianjin. 2017. P. 54

26. Ved O. V. Basic Concepts of Catalytic Exhaust Gas Aftertreatment. *Proceedings of the 20th International Scientific and Technical Conference SAIT-2018*. Institute of Applied System Analysis of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" named after Igor Sikorsky. 2018. P. 35

27. Kozulya T. V., Ved O. V. Solving issues of environmental safety using the proposed three-level model of catalytic gas neutralization. *Proceedings of the 5th International Congress: Environmental Protection. Energy saving. Balanced nature management* ». Lviv. 2018. P. 73.

28. Ved O. V., Kozulya T. V. Modeling of Chemical Processes in a Catalytic System of the Tree-level View of Pollutants transformation. *Abstract book "EASTWEST" Chemistry Conference*. Lviv. 2018. P. 73.

Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation

29. Patent 69861 Ukraine, IPC B01D 53/86, B01D 53/92, B01D 53/94, B01J 23/40. A method of making a catalytic converter / Khaleev A. B., Koshchiy V. A., Rivne R. O., Ved O. V. ; applicants and patent owners Khaleev A. B., Koshchiy V. A., Rovensky R. O.,

Ved O. V., Krasnokutsky E. V. – u201114352; declared 05.12.2011; published 10.05.1012, Bull. № 9. – 4 p.

30. Patent 33663 Republic of Kazakhstan, IPC B01D 53/92 (2006.01), B01J 23/40 (2006.01). The method of developing a catalytic converter / Abibulla G. A, Saipov A. A., Sataev M. I, Ved O. V, Krasnokutsky E. V, Tolchinsky Y. A, Ved V. E ; applicants and patent owners Republican state institution under the right of economic management "South Kazakhstan State University named after M Auezov" of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan. – 2017 / 0953.1; declared 20/10/2017; published. 06/07/2019, Bull. №23. – 4 p.

ЗМІСТ

| | С. |
|--|-----------|
| Скорочення та умовні позначки..... | 20 |
| Вступ..... | 23 |
| Розділ 1 Огляд методів очищення газових сумішей та моделей з оцінки екологічності процесів | 31 |
| 1.1 Аналіз методів зменшення небезпеки забруднення атмосферного повітря та переваг каталітичного очищення випускних газів | 31 |
| 1.1.1 Основні методи нейтралізації домішок викидів і переваги каталітичного перетворення небезпечних речовин..... | 33 |
| 1.1.2 Огляд техніко-технологічного засобів реалізацій каталітичних процесів..... | 36 |
| 1.2 Особливості математичного моделювання каталітичних процесів для екологічно ефективного керування каталізом | 40 |
| 1.3 Обґрунтування мети і методологія досліджень..... | 51 |
| Висновки до розділу 1..... | 53 |
| | |
| Розділ 2 Об'єкти та методи дослідження процесів перетворення домішок небезпечних викидів..... | 54 |
| 2.1 Експериментальні методи визначення умов перебігу процесів каталітичного очищення екологічно небезпечних сумішей..... | 54 |
| 2.1.1 Стендові дослідження кінетичних і газодинамічних закономірностей ефективної реалізації каталітичного перетворення небезпечних домішок викидів..... | 54 |
| 2.2 Методи моделювання комплексної моделі каталітичного перетворення для контролю якості очищення викидів | 60 |
| 2.2.1 Особливості побудови моделей каталітичного очищення випускних газових сумішей | 77 |

| | |
|--|------------|
| 2.2.2 Характеристика моделей опису активізації систем каталітичного процесу | 80 |
| Висновки до розділу 2..... | 90 |
| Розділ 3 Формування трирівневої моделі каталітичного перетворення екологічно небезпечних газових сумішей..... | 92 |
| 3.1 Опис основних процесів конверсії газів у вигляді трирівневої моделі..... | 92 |
| 3.2 Комплексна модель нейтралізації екологічно небезпечних сумішей: перший рівень опису кінетики каталізу на поверхні носія..... | 95 |
| 3.3 Модель другого рівня опису каталітичної конверсії: процеси в системі «каталітичне середовище – приповерхневий шар»..... | 103 |
| 3.4 Модель третього рівня опису каталітичної конверсії: процеси в системі «внутрішнє середовище каталізатора – поверхня виходу суміші»..... | 118 |
| Висновки до розділу 3..... | 130 |
| Розділ 4 Розробка блочної структури трирівневої математичної моделі каталізу з нейтралізації екологічно шкідливих речовин..... | 132 |
| 4.1 Блочно-рівнева модель подання каталітичного процесу перетворення екологічно небезпечних домішок..... | 132 |
| 4.2 Блок системи «каталітичне середовище – приповерхневий шар – каталітична поверхня»: розв’язання рівнянь тепломасобміну за нормальних умов | 143 |
| 4.3 Блок системи «поверхня каталізатора – каталітичний простір – вихід із системи» реалізації нейтралізації небезпечних домішок..... | 148 |
| Висновки до розділу 4..... | 153 |

| | |
|---|------------|
| Розділ 5 Практика застосування блочно-трирівневої моделі нейтралізації газів для контролю екобезпеки | 155 |
| 5.1 Практичне застосування програмного комплексу контролю екобезпеки на базі трирівневої моделі каталізу..... | 155 |
| 5.2 Застосування аналітично-програмного комплексу як контролю каталізу викидів двигуна внутрішнього згорання..... | 163 |
| 5.3 Результати реалізації моделі трирівневої каталітичної нейтралізації викидів на об'єктах сміттєпереробки відходів..... | 166 |
| Висновки до розділу 5..... | 169 |
| Загальні висновки..... | 170 |
| Список використаних джерел..... | 173 |
| Додатки..... | 188 |

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

Умовні позначення

- c_i – концентрація i -ї речовини на реакційній поверхні, кг/м³;
- c_j – концентрація утвореної j -ї речовини на поверхні носія, кг/м³;
- α_{is} – показник зайнятості активних центрів на s -й стадії реакції i -тою речовиною на поверхні каталітичного носія, од. виміру;
- β_{is} – показник зайнятості активних центрів на s -й стадії реакції на поверхні каталітичного носія j -тою утвореною речовиною, од. виміру;
- w_{is} – швидкість перетворення на s -й стадії каталітичної реакції i -ї речовини поверхні носія, м/с;
- z – концентрація вільних центрів сорбції на поверхні каталітичного перетворювача, од. виміру;
- θ_i – відносна поверхнева концентрація i -ї поверхневої речовини, од. виміру;
- D – коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/с;
- P – тиск у газовій фазі, Па;
- μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, Па·с;
- T – температура, К;
- ρ – густина, кг/м³;
- c_{CO} – поверхнева концентрація монооксиду вуглецю на поверхні носія, кг/м³;

- c_{O_2} – концентрація O_2 на твердій каталітичній поверхні $кг/м^3$;
- $c_{[O]}, c_{[CO]}$ – поверхневі концентрації проміжних сполук O та CO , $кг/м^3$;
- U^∞ – швидкість течії газової суміші у реакційному об'ємі, $м/с$;
- P_{O_2}, P_{CO} – парціальні тиски O та CO у суміші, наближеної до каталітичної поверхні, $Па$.
- v_x, v_y – значення швидкості суміші вздовж і поперек поверхні, $м/с$;
- x – координата уздовж поверхні, $м$;
- y – координата поперек прикордонних шарів, $м$;
- t – час, $с$;
- δ_i – товщина i -го дифузійного прикордонного шару, $м$;
- C_ρ – коефіцієнт теплоємності, $Дж/(кг \cdot K)$;
- λ_{ss} – коефіцієнт теплопровідності твердої фази, $Вт/(м \cdot K)$;
- λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу в порі, $Вт/(м \cdot K)$;
- Ω – проникність фільтруючого середовища $м/с$;
- L – розмір фільтруючого середовища, $м$;
- R – універсальна газова постійна, $R = 8.31$ $Дж/(моль \cdot K)$;
- g – прискорення вільного падіння, $g = 9,8$, $м/с^2$;

| | |
|------------|---|
| S | – площа, м ² ; |
| V | – об’єм, м ³ ; |
| ξ_ϕ | – параметр, що визначає кут напрями руху потоку в порах (поворот), рад; |
| ϕ | – кут повороту потоку, рад.; |
| r_0 | – радіус кривизни повороту, м; |
| d_0 | – розмір потоку (діаметр), м; |

Скорочення

| | |
|-----|--------------------------------------|
| ТПВ | тверді побутові відходи; |
| ССЗ | сміттєспалювальний завод; |
| НС | навколишнє середовище; |
| МПК | мобільний сміттєпереробний комплекс. |

Символи

| | |
|----------|--|
| 0 | – поверхня каталітичного носія; |
| ∞ | – ядро потоку газової суміші; |
| * | – нормальні умови (навколишнє середовище). |

ВСТУП

Актуальність теми. Екологічний стан навколишнього середовища в Україні визначається значним техногенним тиском на атмосферне повітря, що обумовлено розвитком соціально-економічного потенціалу країни, недосконалістю систем газоочищення та високим рівнем зносу очисного обладнання на існуючих промислових виробництвах, недостатньою увагою до питань захисту атмосферного повітря при впровадженні інноваційних науково-технічних розробок і збільшенні транспортних артерій. Надходження шкідливих речовин в атмосферу, відповідно до статистичних даних за 2018–2019 роки, від різних техногенних джерел становило близько 60 млн. тонн, у тому числі 20 млн. тонн за рахунок емісії. Особливо критичною є ситуація в промислових регіонах країни, які визначаються високим рівнем споживання різноманітних видів палива, розвитком технологій виробництва продукції з нафтогазової сировини та підприємств із переробки відходів.

Таким чином, виникає необхідність розробки комплексної системи для контролю якості атмосферного повітря на базі математично-програмної моделі процесів нейтралізації екологічно небезпечних речовин викидів. Для підвищення рівня екологічної безпеки викидів промислових виробництв доцільним є застосування попереджувальних заходів щодо утворення викидів та зменшення рівня їх небезпечності завдяки впровадженню сучасних комп'ютерно-технологічних рішень. Дієвість таких заходів пов'язана з можливістю їх оперативного корегування на підставі даних спостережень за перебігом перетворення газових небезпечних сумішей під час роботи з математичною моделлю опису процесів у каталітичних апаратах різної конструкції, які запроваджені на виробництвах і очисних спорудах.

Застосування комплексного підходу до математичного моделювання процесів каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних сумішей та чисельного розв'язання розроблених моделей очищення викидів на прикладі їх утворення в двигунах із іскровим запалюванням і технологіях переробки відходів є науково-практичною задачею дисертаційної роботи.

Актуальність такої роботи підсилюється можливістю комплексного вирішення завдань контролю якості відхідних газів завдяки прогнозним розрахункам оцінки ступеню перебігу нейтралізації шкідливих газових домішок на основі розробленої блочно-рівневої моделі каталізу для певних конструкцій запропонованого каталітичного перетворювача. У дисертації надані моделі процесів конверсії вихідних газових сумішей, що системно враховують змінності гідродинамічних параметрів, особливості тепловиділення і масопереносу в каталітичних пристроях, які залишаються поза увагою в сучасних моделях такого рівня досліджень і визначають новий підхід до розв'язання задач захисту атмосферного повітря з позицій екологічної безпеки народногосподарських об'єктів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні завдання дисертаційної роботи згідно з постановкою задачі досліджень щодо питань екологічної безпеки, методів і засобів їх розв'язання цілком відповідають положенням Закону України «Про охорону атмосферного повітря», Постанові Верховної Ради України «Про основні напрями державної політики України в сфері охорони навколишнього середовища, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки», Стратегії державної екологічної політики України на період до 2030 року та Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013–2020 рр.

Основні дослідження дисертаційної роботи виконувались відповідно до тематики науково-дослідних робіт Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», зокрема з виконання держбюджетних тем «Теоретичні основи енергозберігаючої інтеграції процесів та технології зменшення шкідливих викидів для промислових підприємств» (номер державної реєстрації 0103U001521); НДР «Создание теоретических основ нормирования потребления энергоресурсов и уменьшения газовых выбросов методом интеграции процессов» (номер державної реєстрації М 4418 № 0109 U002404); НДР «Создание теоретических основ логистики энергоэффективности и ресурсосбережения для обеспечения энергетической и экологической безопасности промышленных комплексов с химико-технологическими системами» (номер державної реєстрації

М 4419 № 0112U000409); договірної роботи № 44526 за темою «Разработка методов синтеза сложных теплоэнергетических систем и создание материалов-носителей катализаторов с заданными физическими свойствами», замовник ТОВ «Науководслідний інститут «Казахстан інжиніринг», м. Астана, Республіка Казахстан; договірної роботи № 44615 за темою «Создание интегрированных технологий производственных комплексов Республики Казахстан для обеспечения их энергоресурсоэффективности и экологической безопасности» для ТОВ «Research & Development центр «Казахстан інжиніринг», м. Астана, Республіка Казахстан; договірної роботи «Создание интегрированных технологий производственных комплексов Республики Казахстан для обеспечения их энергоресурсоэффективности и экологической безопасности» відповідно до міжнародного проекту DISKNET – «Distributed Knowledge-Based Energy Saving» за контрактом № FP7 – PEOPLE 2011-IRSES-294933.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* полягає у підвищенні рівня екологічної безпеки атмосферного повітря шляхом зменшення надходжень шкідливих газових домішок завдяки керуванню каталітичним процесом їх нейтралізації на базі розробленої комплексної блочно-рівневої математичної моделі каталізу. Для досягнення зазначеної мети дослідження поставлені та вирішені такі *завдання*:

1) надати системний аналіз стану розв'язання задач екологічної безпеки атмосферного повітря щодо підвищення ефективності каталітичного очищення шкідливих домішок викидів на базі удосконалення техніко-технологічного контролю якості охорони атмосферного повітря на об'єктах підвищеної небезпеки;

2) визначити основні досягнення математичного моделювання каталітичних процесів з розв'язання задач підвищення їх екологічної ефективності на базі керованого контролю перебігу каталізу з нейтралізації небезпечних викидів відповідно до прогнозних розрахунків за математичною моделлю опису процесів на поверхні каталітичного носія;

3) сформувати комплексну модель конверсії газових сумішей в об'ємі каталітичного перетворювача на основі математичного опису перебігу процесів тепловиділення, масоперенесення, змін складу багатокomпонентного газового потоку за об'ємом внутрішнього середовища робочого зразка каталітичного пристрою;

4) розробити трирівневу математичну модель для опису процесів нейтралізації шкідливих речовин у екологічно безпечні газові суміші відповідно до зонування каталізатора за стадіями перетворення шкідливих домішок в об'ємі твердого носія;

5) теоретично обґрунтувати принципи комплексного подання процесів каталітичної трансформації шкідливих газових викидів в об'ємі перетворювача з урахуванням особливостей гідродинаміки потоків, тепло- та масообміну протягом перебігу процесів очищення;

6) надати оцінку екологічної ефективності застосування розробленої математичної моделі для керування процесами нейтралізації у спроектованому конвекторі для двигунів з іскровим запалюванням та сміттєпереробного устаткування з метою зменшення впливу шкідливих домішок на стан атмосферного повітря;

7) розробити інформаційно-програмне забезпечення для автоматичного контролю екологічної якості перебігу процесів нейтралізації небезпечних домішок у каталітичному перетворювачі.

Об'єкт дослідження – процеси каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних компонентів випускних газових сумішей.

Предмет дослідження – оцінка екологічності очищення випускних газів на основі математичного моделювання процесів каталітичного перетворення газових домішок у перетворювачах небезпечних викидів в атмосферне повітря.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти дисертаційної роботи ґрунтуються на математичному моделюванні процесів хімічної кінетики на основі системи диференційно-алгебраїчних рівнянь і газової динаміки за диференційними рівняннями розподілу теплових потоків у просторово-

часовому вимірі; на використанні розрахункових систем відповідно до конструкційних особливостей каталітичних перетворювачів.

Лабораторні дослідження у роботі проводилися із застосуванням експериментального стенду для вивчення кінетичних та газодинамічних параметрів каталітичних процесів очищення газів за результатами вивчення перебігу реакцій нейтралізації відповідно до положень теорій сорбції, дифузії, моделювання багатофазних перетворень. Обробка експериментальних даних і чисельне моделювання побудованих математичних моделей здійснено за допомогою комп'ютерних технологій на базі програмних комплексів: EXCEL 2018, MATLAB R2018, STATISTICA 6.1, CANTERA, PYTHON 3.7, COREL DRAW X8, VISIO 2018.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у теоретично-прикладному обґрунтуванні комплексної моделі каталітичної нейтралізації газових домішок у каталітичному перетворювачі для визначення техніко-технологічних умов досягнення високого рівня якості захисту атмосферного повітря, що дозволило отримати такі наукові результати:

– уперше розроблена трирівнева математична модель опису каталітичного перетворення багатокомпонентної шкідливої газової суміші в екологічно безпечний вихідний потік на поверхні та в об'ємі каталітичного носія;

– уперше з метою підвищення рівня екологічної безпеки процесу очищення шкідливих речовин викидів запропонована комплексна система дослідження кінетики перебігу каталітичних процесів у розробленому перетворювачі з нейтралізації екологічно небезпечних газових домішок атмосферного повітря за блочним принципом організації внутрішнього його середовища, що дозволило оптимізувати конструкцію перетворювача відповідно до умов роботи та знизити вміст домішок до 70 % у порівнянні з викидами від штатного каталітичного устаткування на підставі прогнозних розрахунків щодо ефективності перебігу каталізу;

– уперше отримані нові експериментальні та розрахункові результати з контролю умов перетворення екологічно небезпечних викидів на основі розробленого математично-програмного забезпечення відповідно до комплексної тривірневої моделі каталізу для підвищення рівня екобезпеки транспорту, промислових підприємств і переробки відходів;

– отримали подальший розвиток математичні моделі фізико-хімічних процесів у перетворювачі небезпечних домішок викидів при контролі системи «вхідна суміш – процеси формування приповерхневого шару над каталізатором – каталіз в об’ємі носія – вихідна екобезпечна газова суміш», що дозволило комплексно узгоджувати перебіг каталізу та створення умов його ініціювання в об’ємі перетворювача й досягнути фактично рівня 99 % нейтралізації екологічно небезпечних речовин;

– з метою зниження техногенного навантаження на атмосферне повітря від викидів шкідливих домішок удосконалено моделі опису базових процесів їх перетворення з урахуванням потреб розв’язку задач оптимального проектування конструкції каталітичних перетворювачів, що дозволило знизити витрати до 30 % від вартості закордонних аналогів.

Практичне значення одержаних результатів. Усі розроблені математичні моделі доведені до рівня інженерних методик. На їх основі спроектовано, виготовлено та поставлено в експлуатацію удосконалений каталітичний перетворювач шкідливих газових викидів, що підтверджено патентами на корисну модель і на винахід (Пат. UA 69861, Пат. KZ 33663).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» під час викладання дисциплін «Системи технології та промислова екологія» для студентів за спеціальністю 101 «Екологія», та «Теорія, розрахунки та конструювання хімічних реакторів хімічної та переробної промисловості» для студентів за спеціальністю 131 «Прикладна механіка» (акт впровадження від 12.03.2019).

Запропоновані пропозиції стосовно зміни технології виготовлення каталітичного носія та способу розміщення його у вигляді складної геометрії у каталітичному перетворювачі, що дозволило знизити значення коефіцієнта втрат повного тиску в очисному пристрої до 0,005 і забезпечити оптимальні умови обтікання потоком газової суміші поверхні носія для підтримки перебігу активаційних процесів реакцій нейтралізації екологічно небезпечних домішок. Це сприяло зменшенню вмісту екологічно небезпечних домішок до 70 % у порівнянні з викидами від штатного каталітичного устаткування відповідно до експериментальних даних і зменшити витрати до 30 % від вартості закордонних аналогів. Відповідно до розроблених математичних моделей створено комп'ютерні програми для чисельного моделювання та візуалізації каталітичних процесів на поверхні каталітичного носія з метою ефективного регулювання нейтралізації екологічно небезпечних домішок при використанні каталітичних пристроїв за різних умов їх експлуатації.

Таким чином, у роботі досягається більш високий рівень практичності розробленого комплексу математичних моделей та комп'ютерних програм для прийняття ефективних організаційних і управлінських рішень щодо застосування дієвих заходів із підвищення ступеню екологічної безпеки в техногенно навантажених урбоекосистемах на підставі прогнозно-розрахункових результатів показників каталітичних процесів у перетворювачах із захисту атмосферного повітря.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень і обробленні одержаних результатів та наданні їх аналізу. Усі наукові та прикладні висновки, які складають основний зміст роботи, отримано автором самостійно.

Вибір теми дисертаційної роботи, постановка завдань дослідження, обговорення одержаних результатів були проведені разом із науковим керівником – доктором технічних наук, професором Т.В. Козулею. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на 15 наукових конференціях різних рівнів: XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (м. Волгоград, 25–30 вересня 2011 року); PRES'11 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Italy, Florence, 8–11 May 2011); Міжнародних науково-технічних конференціях «MicroCAD» (м. Харків, 15–17 травня 2012 року, 29–31 травня 2013 року, 20–22 травня 2015 року, 18–29 травня 2016 року); CAPE Forum 2012 (Hungary, Veszprem, 26–28 March 2012); CAPE Forum 2013 (Austria, Graz, 7–10 April 2013); PRES'13 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Greece, Rhodes, 29 September–02 October 2013); CAPE Forum 2015 (Germany, Paderborn, 27–29 April 2015); PRES'16 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Czech Republic, Prague, 27–31 August 2016); PRES'17 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (China, Tianjin, 21–24 August 2017); 20-th International Conference SAIT 2018 (Kiev, 21–24 May 2018); 5-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 26–29 вересня 2018 року); EASTWEST Chemistry Conference (м. Львів, 10–12 жовтня 2018 року).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 30 наукових праць, з яких 8 статей у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, 5 статей у закордонних наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами даних, 15 тез доповідей у матеріалах конференцій, одержано патент на корисну модель та патент на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 250 сторінок, з яких 150 сторінок основного тексту. Дисертаційна робота містить 30 рисунків і 3 таблиці, 181 найменування у списку використаних джерел на 15 сторінках та 8 додатків на 63 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ТА МОДЕЛЕЙ З ОЦІНКИ ЕКОЛОГІЧНОСТІ ПРОЦЕСІВ

У першому розділі надано комплексний системний аналіз стану вирішення питань екологічної безпеки при застосуванні каталітичного очищення шкідливих інгредієнтів викидів, техніко-технологічного забезпечення контролю ефективності охорони атмосферного повітря. Розглянуто основні світові досягнення у математичному моделюванні каталітичних процесів щодо вирішення питань ефективної охорони повітряного басейну від шкідливих викидів з визначенням напрямів системного дослідження каталітичних процесів очищення відповідно до об'єкта «середовище перетворювача – каталітичний носій».

1.1 Аналіз методів зменшення небезпеки забруднення атмосферного повітря та переваг каталітичного очищення випускних газів

В умовах промислового підйому виробництва в Україні залишаються проблемними питання забруднення атмосферного повітря великих міст і промислових населених пунктів. До основних забруднювачів атмосферного повітря відносяться підприємства добувної і переробної промисловості, постачання електроенергії, газу, пари та кондиційованого повітря, викиди забруднюючих речовин яких складають більше 90 відсотків від загального обсягу викидів в атмосферне повітря в Україні. Основними причинами незадовільного стану якості атмосферного повітря в населених пунктах є недотримання підприємствами режиму експлуатації пилогазоочисного обладнання, недостатні темпи впровадження новітніх технологій зі зменшення вмісту екологічно небезпечних домішок випускних газів, низька ефективність заходів безпеки з охорони атмосферного повітря [1–10].

Проблемні задачі захисту атмосферного повітря тісно пов'язані з положеннями Рамкової конвенції ООН про зміну клімату, Кіотським протоколом до Рамкової Конвенції ООН про зміну клімату, ратифікованим Законом України від 04 лютого 2004 року № 1430-IV, щодо скорочення викидів парникових газів на період до 2020 року.

Екологічна небезпека стану атмосферного повітря визначена потраплянням більше 109 т твердих, рідких і газоподібних забруднюючих речовин у складі різних сполук: чадний газ, сажа, аліфатичні та ароматичні вуглеводні, що являють собою канцерогенні речовини [10–12]. В індустріально розвинених країнах кількість викидів забруднюючих речовин становить від 350 до 1000 кг за рік на людину [12, 13], основними джерелами забруднення зовнішнього повітряного середовища є хімічні, нафтохімічні підприємства та металургійні заводи, теплові електростанції, опалювальні і виробничі котельні, автомобільний транспорт, а також підприємства переробки відходів, сміттєзвалища та сміттєві полігони [1, 2, 14, 15].

Спалювання твердих побутових відходів (ТПВ) як один із складових ефективного екологічного поводження з відходами широко поширений у розвинених країнах Європи і світу. На теперішній час у світі функціонує понад 2500 сміттєспалювальних заводів (ССЗ), які утилізують близько 200 млн. т твердих побутових відходів на рік [15]. За даними Міжнародної Асоціації Твердих Відходів, International Solid Waste Association (ISWA) тільки в Європі діє понад 400 ССЗ [16, 30–32, 34].

За даними інформаційних джерел у країнах з високим рівнем життя, до яких відносяться Данія, Швеція, Швейцарія, питома кількість ССЗ на млн. чол. населення є найбільшою. В Україні функціонує 4 заводи, що становить 0,09 питомої кількості ССЗ на млн. населення.

Викиди підприємств та ССЗ становлять близько 60 % надходжень шкідливих речовин у атмосферне повітря, транспорту 20–25 %, промисловості 15–20 %, більша кількість токсичних речовин утворюється при спалюванні різних видів сміття [17, 18].

Основним завданням технології газоочищення залишається доведення вмісту екологічно-небезпечних токсичних домішок до гранично допустимих концентрацій, встановлених санітарними нормами, що досягається шляхом віддалення від газу забруднюючої речовини або її перетворення у екологічно безпечний стан.

З позицій екологічної ефективності методів газоочищення зі значними зниженнями техногенного тиску на атмосферне повітря перспективним є каталітичні методи нейтралізації небезпечних домішок. Доцільність розвитку цього методу пов'язана з керуванням процесами каталізу з метою підвищення перебігу каталітичних перетворень, розробкою та впровадженням у виробництво каталізаторів нового покоління [19, 20]. Екологічно безпечне знешкодження ТПВ і очищення випускних газових сумішей промислових підприємств з позиції економії ресурсів доцільно узгоджувати технологічно з каталізом безпосередньо виробничого процесу, що суттєво впливає на показники ефективності очищення викидів від екологічно небезпечних домішок.

1.1.1 Основні методи нейтралізації домішок викидів і переваги каталітичного перетворення небезпечних речовин

Задача знешкодження домішок викидів пов'язана з наявністю їх в атмосферному повітрі в різному агрегатному стані – з випускними газами надходять тверді, рідкі, паро- і газоподібні неорганічні і органічні речовини.

Таким чином, нейтралізація забруднення атмосферного повітря від викидів пов'язана з розробкою технологічних заходів, що становить герметизацію технологічного устаткування, застосування пневмотранспорту, застосування очисних споруд пристроїв, у тому числі, каталітичних перетворювачів [21–28] (рис. 1.1).

Для знешкодження газів, що містять газоподібні і пароподібні токсичні речовини, застосовують такі методи, як абсорбція, адсорбція, хемосорбція, каталітичні процеси, термообробка, конденсація і компримування [20, 27, 28].

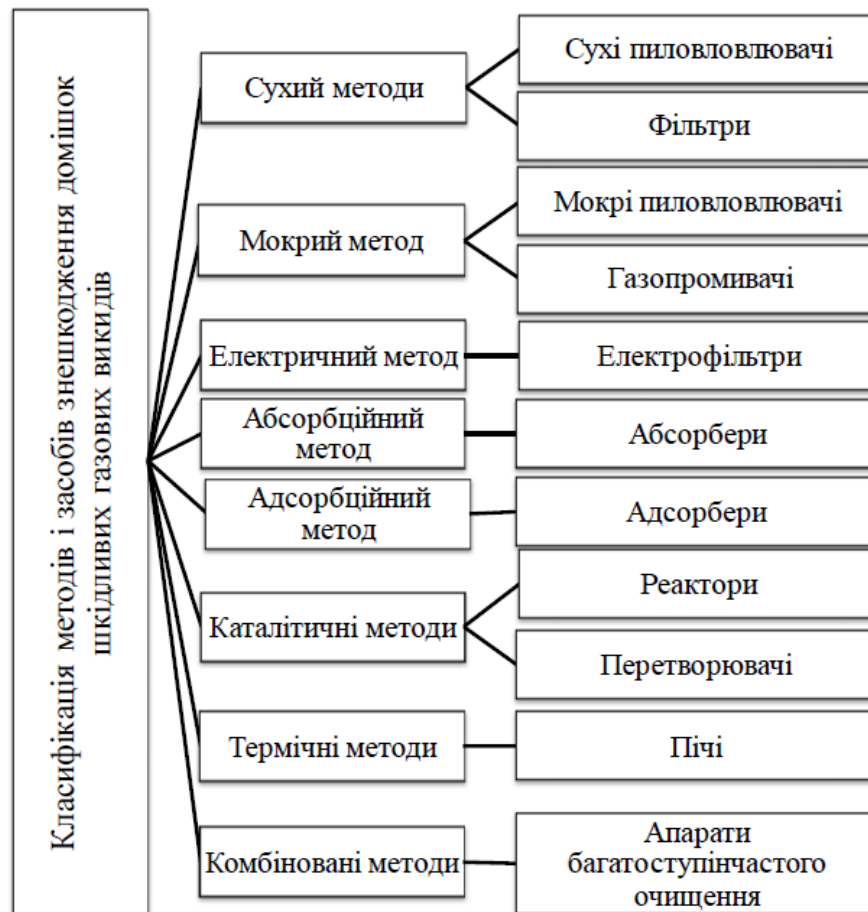


Рисунок 1.1 – Класифікація методів та засобів знешкодження домішок шкідливих газових викидів

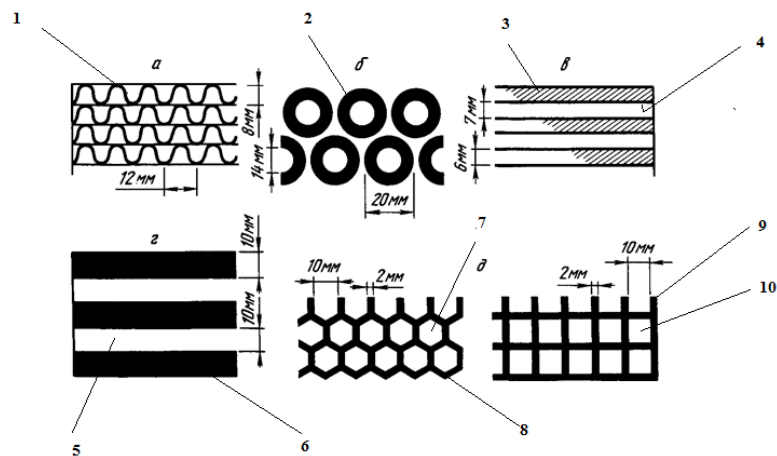
За результатами огляду переваг методів очищення вихідних газів від домішок (див. додаток Б табл. Б.1.1) визначено найбільш перспективним розвиток каталітичних засобів очищення, заснованих на хімічних перетвореннях токсичних компонентів в нетоксичні на поверхні твердих каталізаторів [29–34].

У США і Канаді метод каталітичного відновлення широко використовується для очищення хвостових газів заводів з виробництва азотної кислоти та інших хімічних виробництв з досягненням ступеню очищення від екологічно отруйних речовин [1, 2, 35]. Ефективність методу каталітичного очищення визначається активністю каталізатора, його селективністю і часом дії. На загальний результат очищення впливає конфігурація каталітичного реактора, температура каталітичного середовища, швидкість газового потоку та

вид матеріалу каталітичного покриття. Типова конструкція каталітичного перетворювача дана у додатку Б, розділ Б.1, (рис. Б.1.1) [35].

Для конверсії газових сумішей підприємства використовують каталізатор очищення екологічно небезпечних викидів у вигляді сферичних кульок, кілець або циліндрів, розташованих шаром на сітчастому піддоні [35].

Для котельнь, що використовують як паливо нафту чи вугілля, характерно великий вміст золи в потоці топкового газу. У цьому випадку кращі системи очищення викидів з паралельним газовим потоком в каталітичній зоні. У цих пристроях топковий газ проходить через відкриті канали, стінки яких паралельні поверхні каталізатора. Дрібні частинки залишаються в турбулентному потоці, в той час як оксиди азоту вступають в каталітичну реакцію з поверхнею каталізатора під час турбулентного руху навколо носія і дифузії на його поверхні [1, 2, 35]. Різновидом даного типу пристроїв є апарати, в яких каталізатор утримується на стінках каналів за допомогою спеціальних сіток або екранів (рис. 1.2).



a – металеві стільникові канали; *б* – трубчасті канали; *в* – паралельні канали; *г* – паралельні пластини; *д* – керамічні стільникові канали

Рисунок 1.2 – Типові структури каталітичних носіїв

Каталізатор має вигляд порошкоподібного матеріалу різної дисперсності, який наносять на поверхню металевих або керамічних носіїв. Для зручності виготовляють блоки об'ємом 1 м³, які пошарово з'єднують у реакторі (додаток Б, розділ Б.1, рис. Б. 1.2 – Б.1.3).

Різноманітний склад викидів, коливання концентраційних характеристик окремих забруднюючих речовин у вихідних газових сумішах вимагають застосовувати комбінації методів нейтралізації речовин, що потребує додаткових витрат і складних технологічних рішень. Для підвищення селективності очищення доцільним є застосування каталітичного методу з комбінацією носіїв, що є більш ефективним рішенням ніж комплекс методів (табл. 1.1) [36–49].

Таблиця 1.1 – Порівняння ефективності очищення викидів від основних домішок випускних газів [36–49]

| Інгредієнти домішок шкідливих газів | Методи очищення і ступінь очищення | | | |
|---|------------------------------------|-----------|--------------------|----------|
| | Абсорбція | Адсорбція | Термічне дожигання | Каталіз |
| CO | 60–90% | 60–90% | 50–90% | 95–99,9% |
| NO _x | 90–97% | 60–90% | – | 90–97% |
| SO ₂ | 85–90% | 40–98% | – | 70–90% |
| Леткі органічні сполуки (Cl ₂ , HF, HCl) | 50–86% | 50–86% | – | – |

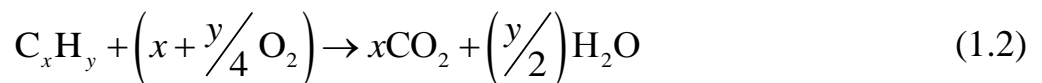
Таким чином, каталітичні пристрої знешкодження екологічно небезпечних інгредієнтів за своєю природою є селективними і більш дієвими при дотриманні умов каталізу, оптимальності конструкцій каталітичного перетворювача. Екологічна ефективність каталітичних апаратів досягається завдяки вирішенню питань оптимальності складу носія і конструкції самого перетворювача відповідно до прорахунків за наявною моделлю каталітичного процесу очищення газових сумішей.

1.1.2 Огляд техніко-технологічного засобів реалізацій каталітичних процесів

Питаннями розвитку забезпечення екологічно допустимого впливу конструкційних рішень і удосконаленням методів каталітичного очищення газових сумішей при роботі автомобільного транспорту та сміттєпереробних комплексів присвячені наукові роботи досліджені Я. О. Адаменка, Л. Д. Пляцука, М. М. Биченка, А. Б. Качинського, С. О. Боголюбова,

С. І. Дарагунцова, Г. І. Рудька, К. Ф. Фролова, Olaf Deutschmann, Lothar Kunz, Frank M. Kuhn, Jan Koop та ін. [1–3, 19, 21–30, 50–64]. Сучасний нейтралізатор являє собою керамічний або металевий блок стільникової структури, в каналах якого нанесено каталітично активне покриття (рис. 1.3) [35]. До складу активного компонента каталізатора входять дорогоцінні метали Pt, Pd, Rh та їх сплави, дисперговані на поверхні різних носіїв.

У бензинових автомобілях, де відсутні частинки сажі, каталізатори нейтралізації виконують три основні функції: окислення монооксиду вуглецю повне окислення вуглеводнів та відновлення оксидів азоту. Такі каталізатори мають назву Three Way Catalyst (TWC) [9, 84, 85].



Перші дві реакції (1.1), (1.2) реалізуються в окислювальних умовах, у присутності кисню. Конверсія оксидів азоту в N_2 ефективна у відновлювальному середовищі в присутності таких речовин як CO , C_xH_y . Співвідношення окиснювачів і відновників у даному випадку прийнято характеризувати параметром λ , який являє собою відношення «повітря : паливо». Високі значення конверсії суміші за трьома реакціями досягаються в межах так званого «стехіометричного вікна», коли значення λ знаходиться поблизу одиниці (рис. 1.3) [9].

За умови функціонування дизельних двигунів у низькому температурному режимі каталітичні перетворювачі мають низьку ефективність щодо зменшення викидів NO_x . Сучасні комплексні системи очищення відпрацьованих газів для дизелів загалом складаються з каталітичних і рідинних нейтралізаторів, фільтрів сажі (рис. 1.4) [9, 85].

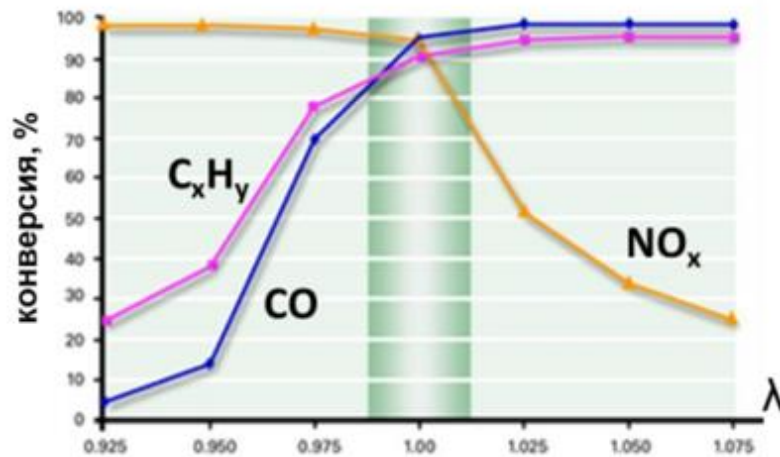
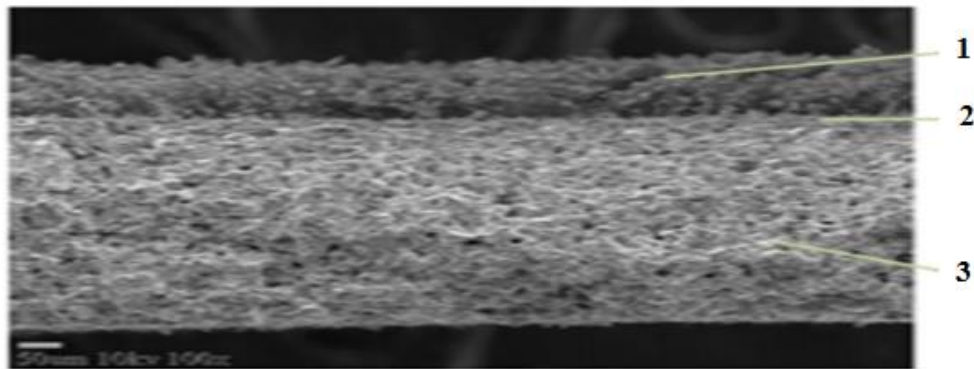


Рисунок 1.3 – Стехіометричне вікно конверсії викидів



1 – шар частинок сажі; 2 – шар каталізатору; 3 – стінка каналу фільтру

Рисунок 1.4 – Фрагмент каталітичного сажевого фільтру у розрізі

Система Diesel Particulate – NO_x Reduction (DPNR), яка розроблена автомобільним концерном Toyota, одночасно знешкоджує канцерогенні частинки сажі, оксиди азоту [66–69]. Головну роль у такому пристрої відведено новому мікропористому керамічному фільтру, вкритому шаром накопичувального азот-матеріалу і каталізатору на основі платини. Під час роботи двигуна на бідній суміші частинки сажі окислюються атомарним киснем, який вивільняється у результаті реакції окислення NO з утвореннями NO_2 . У режимах роботи двигуна на збагаченій суміші частинки сажі окислюються киснем, що надалі у вигляді накопичених окислів використовують в реакціях відновлення з вивільненням нешкідливого азоту. Робота систем DPNR

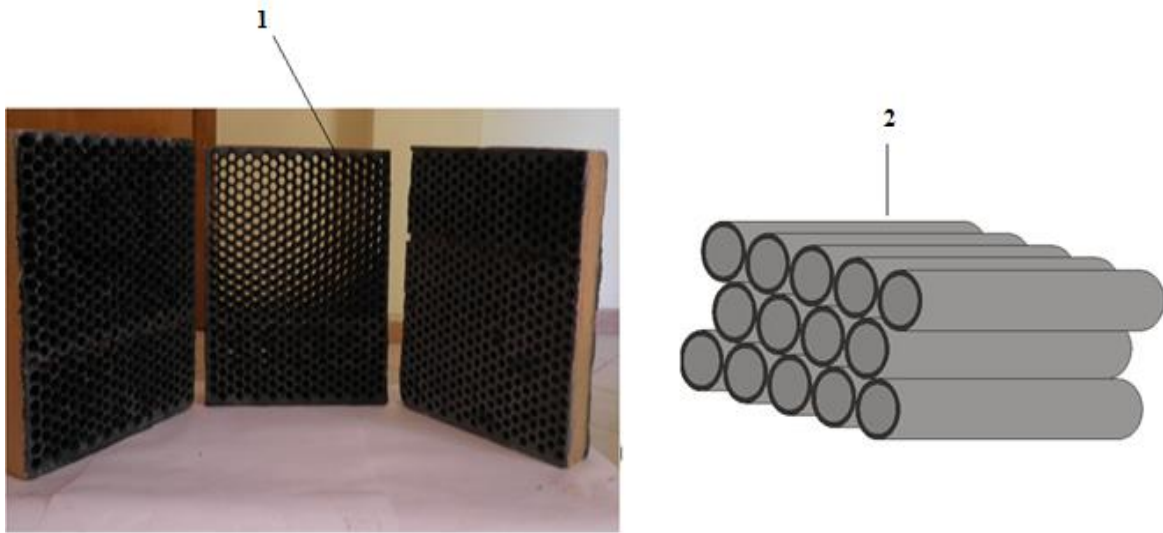
показала зниження вмісту сажі і NO_x на 80 % до значень нижчих за діючі сучасні норми. Ця система застосовується лише для дизелів останнього покоління, що працюють з системою «Common Rail» [69].

Принцип дії системи Selective Catalytic Reduction (SCR), створеної фахівцями автомобільного концерну Daimle Chrysler, полягає в хімічній реакції аміаку з окисом азоту вихлопних газів, у результаті якої утворюються нешкідливий азот і водяна пара. Система SCR працює на розробленому концерном Total безпечному заміннику аміаку на водній основі відповідно до стандарту ISO 22241. Така система очищення використовується автомобільним концерном BMW [69, 70].

Плазмовий нейтралізатор – один з альтернативних методів дезактивації відпрацьованих газів бензинових і дизельних двигунів. Дослідження роботи таких засобів захисту атмосферного повітря в Японії, США і країнах ЄС довели необхідність створення експериментальних зразків очисного обладнання, в якому застосовують плазмові технології [70]. За попередніми розрахунками виготовлення системи плазмового очищення становить в 1,5–2 рази дешевше, ніж розробка багатокomпонентного каталітичного пристрою (див. додаток Б, рис.Б.1.4). Ця технологія уникає використання благородних металів, значно збільшує ресурс системи нейтралізації, скорочує час на технічне обслуговування [69, 70]. Однак, для промислового виготовлення плазмохімічних реакторів, і широкого їх промислового використання необхідно прийняти заходи, щодо скорочення витрат потужності на електроживлення реактора.

Сміттєпереробні комплекси мобільного типу призначені для знешкодження твердих побутових, горючих промислових, харчових і сільськогосподарських відходів, непридатних до використання лікарських засобів, отрутохімікатів та ін., оснащують системами контролю рівня негативного їх впливу на атмосферне повітря. Вони обслуговують певну кількість виробників відходів на значному територіальному просторі, що сприяє усуненню негативного впливу на атмосферне повітря накопичених твердих промислових і споживчих відходів [71, 72].

Для знешкодження утворених на сміттєпереробному комплексі газоподібних викидів використовують каталітичне газоочисне обладнання, що являє собою профільований отворами керамічний носій з нанесеними на його робочу поверхню каталітично активними центрами на основі 3-*d* перехідних сплавів (рис. 1.5) [71, 72].



1 – натурне зображення керамічних пластин, з яких складаються керамічні блоки каталітичного носія; 2 – схематичне зображення керамічних блоків носія

Рисунок 1.5 – Зовнішній вид керамічних блоків у каталітичному носії

Огляд техніко-технологічного забезпечення каталітичних процесів, застосованих для нейтралізації екологічно-небезпечних домішок викидів транспортних засобів та СПЗ, показав, що очищення випускних газів залежить від конструкції каталітичного блоку, наповнення та складу поверхні носія на мікрорівні. Саме ці фактори враховані при розробці комплексної моделі каталітичного перетворювача.

1.2 Особливості математичного моделювання каталітичних процесів для екологічно ефективного керування каталізом

Математичне моделювання каталітичних перетворювачів має досвід майже 30 років з удосконалення системи очищення випускних газів транспортних засобів.

Вчені Куо J. C. W., Lassen H. G. та інші [73, 74], розробили базову модель з зосередженими параметрами для вивчення характеристик каталітичного перетворювача, що запроваджена у робочий процес різних автомобільних та нафтових компаній. У своїх роботах Vortruba J., Sinkole J. та ін. презентували подібну модель [73, 74]. При розробці моделі тепломасообміну дослідниками введені такі припущення: коективний тепломасообмін в отворах каталітичного пристрою; міжфазне тепломасоперенесення між газовою та твердою фазами. За цих умов модель Vortruba J., Sinkole J. має вигляд [73, 74]:

$$Sv \frac{dC_i}{dx} + \sigma k_c (C_i - C_{si}) = 0, \quad k_c (C_i - C_{si}) - R(C_{si}, T_s) = 0,$$

де dC_i/dx – рівняння балансу i -го компонента, од. виміру;

C_i – концентрація i -го компонента, кг/м³;

C_{si} – концентрація i -го компонента на твердій поверхні, кг/м³;

S – площа поперечного перерізу, м²;

v – лінійна швидкість, рад/с;

σ – гідравлічний діаметр, м;

k_c – коефіцієнт масовіддачі, м/с;

R – газова постійна, Дж/(моль·К);

T_s – температура на поверхні носія, К.

Рівняння теплового балансу в моделі визначено таким чином:

$$S \cdot v \cdot \rho \cdot C_\rho \frac{dT}{dx} - \sigma \cdot h(T_s - T) = 0,$$

$$S_s \lambda_s \frac{d^2 T}{dx^2} - \sigma h(T_s - T) + \sigma \sum_i (-\Delta H)_i R_i(C_{si}, T_s) = 0,$$

де dT/dx – зміна температури уздовж поверхні каталітичного носія, од. виміру;

ρ – густина газової суміші, кг/м³;

C_ρ – коефіцієнт питомої теплоємності, Дж/(кг·К);

h – коефіцієнт теплопередачі, Вт/(м²·К);

T_s – температура на поверхні носія, К;

S_s – площа поперечного перерізу твердої поверхні, м²;

λ_s – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К);

$(-\Delta H)_i$ – тепловий ефект хімічної реакції відповідно до i -го компоненту суміші, Дж/моль.

Автори зробили припущення, що тепломасообмін відбувається тільки у середині носія, за таких граничних умов для моделі:

$$x = 0, C_i = C_{i0}, T = T_0, \frac{dT_s}{dx} = 0, x = L: \frac{dT_s}{dx} = 0.$$

У моделі автори брали до уваги середні значення для температурних і концентраційних залежностей ρ , C_p , λ_s , $(-\Delta H)$, k_c , h . Для спрощеної реакції n -го порядку виду $A \rightarrow B$, обчислення параметрів має вигляд (див. Додаток Б, розділ Б.2).

Загальні рівняння моделі Vortruba J., Sinkole J відповідно до граничних умов мають вигляд [73, 74]:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\xi} - J_D(\omega - y) &= 0, \quad \frac{d\theta}{d\xi} - J_H(\vartheta - \theta) = 0, \\ \frac{1}{Pe_s} \frac{d^2\vartheta}{d\xi^2} - J_H(\vartheta - \theta) + BDa(1 - \omega)^n \exp\left(\frac{\vartheta}{1 + \vartheta/\gamma}\right) &= 0, \quad \xi = 1: \frac{d\vartheta}{d\xi} = 0 \\ J_D(\omega - y) - Da(1 - \omega)^n \exp\left(\frac{\vartheta}{1 + \vartheta/\gamma}\right) &= 0, \quad \xi = 0: y = 0, \theta = 0, \frac{d\vartheta}{d\xi} = 0, \end{aligned}$$

де $dy/d\xi$, $d\theta/d\xi$, $d\vartheta/d\xi$ – зміна значення коефіцієнту конверсії, зміна температури газової суміші, зміна температури поверхні каталітичного носія, відповідно до розміру поверхні каталітичного носія, од. виміру;

Дослідницька група вчених Young та Finlayson на базі своїх ранніх досліджень розробили математичну модель для двовимірного каналу каталітичного

пристрою з ортогональним розміщенням носія. У їх роботі детально описаний принцип квазістатичного припущення для газової фази у перехідних випадках [75–78]. Авторами прийнято припущення стосовно ламінарних характеристик швидкості течії газової суміші та їх впливу на тепломасообмін; знехтування дифузійними характеристиками та зміною температури поверхні каталітичного носія, що є постійною та рівною температурі газової суміші в системі: «газ – тверда поверхня носія». Таким чином, математична модель має вигляд (див. додаток Б, розділ Б.3) [75–78].

Nesk R.H., Wei J. та інші розробили спрощену однорозмірну модель, за якою підрахунки активності роботи каталізатора збігалися з результатами експериментального прогнозування [79]. Ця модель має аналітичне рішення для адіабатичного процесу при стаціонарному режимі роботи устаткування з нейтралізації екологічно-небезпечних викидів [79]. Математична модель реакції в об'ємі носія повинна включати одночасно процеси теплообміну, масообміну та хімічної реакції. У моделі припущено, що значення температури, концентрації, швидкості потоку газової суміші є рівномірними за поперечним перерізом каталітичного перетворювача; передбачалося, що реакція відбувається лише на поверхні перетворювача. Модельні рівняння для газової фази визначені таким чином:

$$-\bar{V} \cdot \rho_G \cdot C_p \frac{\partial T_G}{\partial x} - h \cdot S (T_G - T_w) = C_p \cdot \rho_G \frac{\partial T_G}{\partial t}, \quad -\bar{V} \frac{\partial C_G}{\partial x} - k_m \cdot S (C_w - C_G) = \frac{\partial C_G}{\partial t},$$

де \bar{V} – середня швидкість в каналі, м/с;

ρ_G – густина у газовій фазі, кг/м³;

$\partial T_G / \partial x$ – зміна температури в газовій фазі відносно довжини каталітичного перетворювача, К;

S – площа каналу каталізатора, м²;

T_G – температура газової суміші, К;

T_w – температура на поверхні носія, К;

$\partial T_G / \partial t$ – зміна температури газової суміші відносно часу моделювання, К;
 $\partial C_G / \partial x$ – зміна концентрації монооксиду вуглецю відносно довжини каталітичного перетворювача, кг/м³;

k_m – коефіцієнт масообміну, кг/(м²·с);

C_w – концентрація монооксиду вуглецю на поверхні каталітичного носія, кг/м³;

C_G – концентрація монооксиду вуглецю у газовій суміші, кг/м³;

$\partial C_G / \partial t$ – зміна концентрації монооксиду вуглецю відносно часу моделювання, кг/м³.

Рівняння балансу тепло та масообміну твердої фази у моделі мають такий вигляд:

$$-r\Delta H \cdot S - h \cdot S(T_G - T_w) = \rho_w \cdot C_\rho \frac{\partial T_w}{\partial t}, \frac{\rho_G k_m}{M_G} (C_G - C_w) = r,$$

$$r = \frac{k_r \cdot C \cdot C_{O_2}}{[1 + k_a C]^2}, k_r = k_r^0 \exp[-E_r/R(T_w + 273)],$$

$$k_r = k_a^0 \exp[-E_a/R(T_w + 273)], k_r^0 = 4.14 \times 10^8 \text{ кг моль/м}^2 \text{ с}, k_a^0 = 65.5,$$

де r – швидкість перебігу реакції, кг/с;

$\partial T_w / \partial t$ – зміна температури на поверхні носія протягом часом моделювання, К;

ΔH – тепловий ефект реакції Дж/моль;

M_G – молекулярна маса газу, кг/моль;

k_r – константа швидкості реакції, од. виміру;

k_a – коефіцієнт адсорбції, од. виміру;

C_{O_2} – концентрація кисню, кг/м³.

Для стаціонарного стану перебігу процесу окислення модель Неск R.H., Wei J. має вигляд (див. додаток Б, розділ Б.4) [79].

Lee та Aris винайшли дворозмірну модель, яка враховує ефекти теплового випромінювання, має припущення стосовно ламінарного характеру течії газової суміші в об'ємі каталітичного носія та ефекту теплового випромінювання [80]. Otto та LeGray підтвердили достовірність цієї моделі на основі даних експерименту та надали нові прогнози результати щодо ефективності

перетворювачів для різних конструкцій вихлопних систем [81]. Рівняння тепло та масообміну для зазначених моделей мають вигляд [80, 81]:

$$2V \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \frac{\partial C_{if}}{\partial z} = D_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{if}}{\partial r} \right), \quad 2V \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{k_f}{\rho_f \hat{C}_{\rho_f}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_f}{\partial r} \right),$$

де V – середнє значення лінійної швидкості руху газової суміші у каталітичному просторі, м/год;

r – радіальна координата, м;

a – гідравлічний радіус, м;

D_i – коефіцієнт дифузії i -го компоненту газової суміші, м²/год;

$\partial C_{if} / \partial z$, – зміна концентрації i -го компоненту газової суміші протягом руху впродовж поверхні каталітичного носія, кг/м³;

$\partial T_f / \partial z$ – зміна температури газової суміші протягом руху впродовж поверхні каталітичного носія, К;

\hat{C}_{ρ_f} – коефіцієнт теплоємності газової суміші у каталітичному просторі при постійному тиску, Дж/(кг·К);

k_f – коефіцієнт теплопровідності газової суміші, Вт/(м·К).

Граничні умови для моделі визначені наступними виразами (див. Додаток Б, розділ Б.5) [80, 81].

Oh, Cavendish та ін. розробили модель для каталітичного носія гранульованого типу, надали параметричний аналіз моделі та прогнозні розрахунки стану вихлопних викидів під час розігріву двигуна [82, 83, 84]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{e,i} r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] - a(r) \tilde{R}_i(\bar{c}, T) = 0, \quad 0 < r < R,$$

де r – радіальний розмір гранули каталітичного носія, м;

$D_{e,i}$ – коефіцієнт ефективної дифузії i -ї компонентів газової суміші у гранулах каталітичного носія, м²/с;

$\partial c_i / \partial r$ – зміна концентрації реагуючих i -х компонентів газової суміші у гранулі каталітичного носія, моль/м³;

$a(r)$ – місцева площа металевого покриття гранули каталітичного носія, м²;

$\tilde{R}_i(\vec{c}, T)$ – вектор питомих швидкостей реакції для кожного i -го компоненту газової суміші каталітичного носія, моль/м²;

\vec{c} – вектор концентрацій c_i на поверхні гранули каталітичного носія, од. виміру;

R – радіус сферичної гранули каталітичного носія, м.

Граничні умови розглянутої моделі стосуються таких обмежень:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \text{ при } r = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} = \frac{k_{m,i}}{D_{e,i}} [c_{\infty,i} - c_i], \quad r = R$$

де $k_{m,i}$ – коефіцієнт масообміну i -го компоненту газової суміші каталітичного носія, м/с;

$c_{\infty,i}$ – концентрація i -го компоненту газової суміші у середині потоку, моль/м³.

Рівняння енергетичного балансу для однієї гранули каталітичного перетворювача та граничні умови для нього мають вигляд:

$$\rho_\rho C_{\rho s} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{3h}{R} [T_\infty - T] + \sum_{i=1}^n (-\Delta H)_i \langle a \tilde{R}_i \rangle, \quad \langle a \tilde{R}_i \rangle = \frac{3}{R^3} \int_0^R a(r) \tilde{R}_i(\vec{c}, T) r^2 dr, \quad T = T^0,$$

де ρ_ρ – щільність гранули каталітичного носія, кг/м³;

$C_{\rho s}$ – питома теплоємність твердих гранул каталітичного носія, Дж/(кг·К);

$\partial T / \partial t$ – зміна температури за часом на гранулі каталітичного носія, К;

h – коефіцієнт тепловіддачі Дж/(м²·с·К);

T_∞ – температура газової суміші у середині потоку, К;

T – температура на поверхні гранули каталітичного носія, К;

T^0 – початкова температура на поверхні гранули каталітичного носія, К;

$(-\Delta H)_i$ – тепловий ефект протягом реакції i -го компоненту газової суміші, Дж/моль;

$\langle a\tilde{R}_i \rangle$ – усереднене за об'ємом значення швидкості реакції, м/с;

Рівняння матеріально-енергетичного балансу для змішаних елементів каталітичного носія, різного типу гранул надано набором максимум п'яти кластерів різного типу надано в додатку Б, розділ Б.7.

Більша частина з розглянутих моделей сфокусована на адіабатичних умовах поведінки каталітичних перетворювачів в умовах рівномірного розосередження потоку газової суміші вздовж поверхні перетворювача. За цих умов модулі значень температур та концентрацій в усіх каналах перетворювача мають бути однакові. Таким чином, вивчення тільки одного каналу є достатнім для моделювання усієї системи цілком. Однак, необхідно враховувати, що в реальних умовах роботи перетворювача екологічно небезпечних газових викидів режим є неадіабатичним, суміш розподіляється нерівномірно вздовж поверхні перетворювача.

Flytzani-Stephanopoulos та ін. [85] розробили модель з дворозмірним (асиметричним) процесом переносу тепла у інертному середовищі каталітичного носія.

Більш цілісна картина умов перетворення речовин надана в моделі Chen та інші. [86]. Це комплексна трирозмірна модель з аналізу перехідних температурних та концентраційних характеристик газових сумішей у каталітичних конвекторах з врахуванням особливостей перебігу процесів:

$$\rho \frac{\partial (CT)}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2},$$

$$T(x, y, z, 0) = T_0(x, y, z), \quad \lambda_n \frac{\partial T}{\partial n} = h_c (T - T_a) + h_r (T^4 - T_a^4),$$

де ρ – густина твердої поверхні каталітичного перетворювача, кг/м³;

C – питома теплоємність твердої поверхні каталітичного перетворювача, Дж/(кг·К);

T – температура твердої поверхні каталітичного перетворювача К;

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ – теплопровідність твердої поверхні каталітичного перетворювача згідно з різними напрямками течії газової суміші;

h_c, h_r – коефіцієнти теплообміну, Дж/(м²·с·К);

T_a – температура навколишнього середовища, К.

Рівняння балансу масоенергетичного обміну в газовій та твердій фазах при каталізі мають вигляд:

$$\varepsilon \rho_g C_{\rho g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -w C_{\rho g} \frac{\partial T_g}{\partial x} + hS(T_s - T_g) \Big|_{y,z}, \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$M / \rho_g a(x) R_i(\bar{c}_s, T_s) = k_{m,i} S (c_{g,i} - c_{s,i}) \Big|_{y,z},$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial (C_s T_s)}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \left(\lambda_x \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) +$$

$$+ hS(T_g - T_s) + a(x) \sum_{i=1}^3 (-\Delta H)_i R_i(\bar{c}_s, T_s),$$

де ρ_g – густина газової суміші, кг/м³;

$\partial c_{g,i} / \partial t, \partial c_{g,i} / \partial x$ – зміна концентрації i -го компонента речовини у середині потоку газової суміші каталітичного носія за часом перебігу процесу та напрямом течії, відповідно, моль/м³;

w – масовий потік відпрацьованих екологічно-небезпечних газових сумішей, кг/(м²·с);

$k_{m,i}$ – коефіцієнт масопереносу для i -го компонента газової суміші, м/с;

S – коефіцієнт відношення геометричної поверхні на одиницю об'єму каталітичного реактора, м²/м³;

$c_{g,i}, c_{s,i}$ – концентрація i -го компонента речовини у середині потоку газової суміші та на поверхні каталітичного носія, відповідно, моль/м³;

$C_{\rho g}$ – питома теплоємність газової суміші, Дж/(кг·К);

$\partial T_g / \partial t, \partial T_g / \partial x$ – зміна температури у середині потоку газової суміші за часом перебігу процесу та напрямом течії, відповідно, умовні од;

T_g, T_s , – температура газової суміші у середині потоку та на поверхні каталітичного носія, відповідно, К;

M – молекулярна маса реакційної суміші, кг/моль;

$a(x)$ – каталітична площа поверхні на одиницю об'єму каталітичного реактора, м²/м³;

R_i – швидкість реакції для i -го компоненту газової суміші, умовні од;

Для моделі Chen прийняті початкові та граничні умови та коефіцієнти тепло- та масообміну між ядром потоку газової суміші та поверхнею каталітичного носія (див. Додаток Б. розділ Б.6) [86].

Усі зазначені вище моделі загалом базуються на дослідженнях окислення СО та вуглеводних на платиновому носії в запропонованій вченим Voltz, який для опису процесу звертається до моделі Ленгмюра – Хіншельвуда та її модифікації [87].

Однак, моделювання у каталітичному перетворювачі потребує комплексності щодо відображення перебігу процесів очищення газових сумішей. Gottberg та ін. винайшли детальну модель каталітичного каналу, яка бере до уваги вільну адсорбцію, десорбцію, механізм перебігу кінетичної реакції на твердій поверхні каталітичного перетворювача для п'яти видів хімічних домішок: СО, СО₂, О₂, NO, С₃Н₈ [87]. Дослідницька група авторів проводила детальний аналіз отриманих результатів відповідно до реальних даних каталітичного процесу для визначення умов підвищення екологічної ефективності нейтралізації викидів [88]. Ця модель містить такі функціональні залежності:

$$\frac{\partial Y_{jb}}{\partial t} = \frac{\partial Y_{jb}}{\partial \tau} - \frac{RT}{P} \cdot \frac{N_s}{V_g} (K_{aj} P Y_{js} (1 - \theta_T) - K_{dj} \theta_j),$$

$$\frac{\partial \theta_j}{\partial t} = K_{aj} P Y_{js} (1 - \theta_T) - K_{dj} \theta_j + \sum v_{ij} r_i, \quad Y_{js} = \frac{\frac{N_s}{S_g} K_{dj} \theta_j + K_{gj} P Y_{ib}}{K_{gj} P + \frac{N_s}{S_g} P (1 - \theta_T)},$$

$$S_g C_{pg} \frac{\partial T_b}{\partial t} = S_g C_{pg} \frac{\partial T_b}{\partial \tau} - \frac{h_g S_g}{V_g} (T_b - T_s),$$

$$S_g C_{pw} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h_g S_g}{V_w} (T_b - T_s) + \frac{N_s}{V_w} \left(\sum r_j (\Delta H_j) \right) + \lambda_w \frac{\partial^2 T_s}{\partial \chi^2},$$

де $\partial Y_{jb}/\partial t$, $\partial Y_{jb}/\partial \tau$ – зміна мольної концентрації j -го компонента газової суміші в потоці за час перебігу реакції та протягом моделювання, відповідно, умовні од;

R – коефіцієнт гідравлічного опору, умовні од;

T – температура, К;

P – загальний тиск, Па;

N_s – загальна кількість активних центрів на поверхні каталітичного носія, од;

K_{aj} , K_{dj} – швидкість адсорбції та десорбції j -го компонента газової суміші, відповідно, умовні од;

θ_j , θ_T – часткове покриття активних центрів на поверхні каталітичного носія для j -го компонента газової суміші загальне покриття поверхні, умовні од;

$\partial \theta_j/\partial t$ – зміна часткового покриття активних центрів на поверхні каталітичного носія для j -го компонента газової суміші за часом перебігу реакції, умовні од;

r_i – швидкість i -ї поверхневої реакції, м/с;

Y_{jb} , Y_{js} – мольна концентрація j -го компонента газової суміші в потоці та на поверхні каталітичного носія, моль/м³;

S_g – загальна геометрична площа каталітичного носія, м²;

$\partial T_b/\partial t$, $\partial T_b/\partial \tau$ – зміна температури у потоці газової суміші за час перебігу реакції та протягом моделювання, відповідно, умовні од;

h_g – коефіцієнт теплообміну, Дж/(м²·с·К);

V_g , V_w – об'єм газової суміші та поверхні каталітичного носія, м³;

ΔH_j – тепловий ефект протягом i -ї реакції j -го компонента газової суміші, Дж/моль.

Колектив авторів Montreuil розробив комплексну стаціонарну модель каталітичних процесів, яка враховує майже повний спектр змін параметрів для рухомої газової суміші [89].

Однак, незважаючи на багатий досвід досліджень в галузі моделювання складних процесів каталітичного перетворення екологічно небезпечних речовин і визначення моделей для їх вивчення, є проблеми стосовно недостатньої адекватності отриманих результатів з опису перебігу реакцій реальним умовам на поверхні носія, обмеження врахування впливу різноманітних характеристик покриття каталітичних носіїв на достовірність моделювання при наявних експериментальних даних[9, 35].

Саме ці питання порушені при створенні комплексної моделі каталітичного перетворення викидів у екологічно безпечні суміші. Вона має вигляд блочно-рівневої системи подання фізико-хімічних процесів у каталітичному перетворювачі [100–106].

1.3 Обґрунтування мети і методологія досліджень

Аналіз математичних моделей та підходів опису каталітичних процесів на поверхнях металевих каталізаторів при наявних недоліках з невідповідності теоретичних розрахунків реальним даним показав перспективи розвитку таких науково-практичних аспектів з моделювання процесів каталітичних технологій екологічної безпеки з охорони атмосферного повітря.

1 На основі досвіду з розробки каталітичних технологій знешкодження викидів встановити зв'язок між результативністю перебігу процесів на каталітичному носії та структурними особливостями перетворювача, що дозволяють певним чином підготувати умови ініціалізації реакцій.

2 Відповідно до існуючих науково-теоретичних розробок щодо моделювання процесів каталізу надати опис головних складових комплексу каталітичного перетворення газової суміші для дослідженої системи «[газова суміш з небезпечними домішками – каталітичний простір [дифузійні процеси, масо- і теплоперенесення у рухомому потоці] – [дифузійний шар ламінарної

течії потоку суміші до каталітичної поверхні] – [внутрішній поровий простір носія] – [поверхня каталізатора і газова суміш на виході]».

3 На базі основних математичних моделей дифузійних процесів масо- і теплоперенесення і закономірностей каталітичних реакцій скласти окремий їх опис у відповідних блоках дослідженої системи, виходячи з необхідності створення умов підвищення ефективності перетворення небезпечних домішок.

4 Відповідно до задачі ідентифікації каталізу та точності прогнозних розрахунків і високої результативності встановити комплексну систему рівневого опису перетворення газової суміші відповідно до початкових умов процесів каталізу на поверхні носія: перший рівень опису – визначення ефективних параметрів стану газової суміші при підході до поверхні і біля неї; другий рівень опису – розрахунок стану потоку дифундуючих речовин у поровому просторі, обчислення параметрів стану випускної суміші з поверхні носія – третій рівень опису.

5 На основі опису окремих реакцій каталітичного перетворення небезпечного інгредієнту викидів на прикладі техногенного очищення викидів CO розробити цілісну комплексну систему трансформації газової суміші у виміру трирівневої моделі каталізу в каталітичних пристроях.

6 Згідно з наявними потребами реалізації підрахунків на основі трирівневої моделі розробити інформаційно-програмне забезпечення для практичного застосування математичного комплексу для контролю роботи спроектованого конвектора з очищення випускних газів двигунів з іскровим запалюванням та сміттєпереробних комплексів.

Таким чином, за основними результатами дисертаційної роботи очікується отримати практичну комплексну модель очищення викидів від екологічно-небезпечних домішок атмосферного повітря на основі внесених пропозицій щодо опису окремих процесів та розробки підходу з формування логіки комплексного опису каталітичних перетворень для досягнення

ефективного проведення з високим коефіцієнтом корисної дії контролю рівня екологічної безпеки на підприємствах.

Висновки до розділу 1

1. Надано аналітичний огляд літературних джерел інформації щодо стану досліджень в галузі атмосферного повітря в умовах техногенного навантаження, визначені основні підходи з розробки оцінки техніко-технологічних заходів зниження впливу екологічно небезпечних викидів на навколишнє середовище.

2. Розглянуто методи знешкодження техногенних домішок у викидах автотранспортних засобів та промислових об'єктів: технології перетворення шкідливих домішок у екологічно допустимі речовини; визначення умов ефективного зниження екологічної небезпечності викидів.

3. Надано аналіз процесів знешкодження небезпечних домішок викидів у моделях каталітичного перетворення екологічно небезпечних домішок у викидах транспортних засобів і виробничих процесів. Встановлено доцільним удосконалення моделей технологій каталітичного очищення з метою підвищення екологічної ефективності роботи каталітичних перетворювачів на основі комплексно надання процесу на носії і за об'ємом очисного пристрою.

4. Визначено мету та основні задачі дослідження дисертаційної роботи.

Одержані результати в публікаціях автора: [100, 104].

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДОМІШОК НЕБЕЗПЕЧНИХ ВИКИДІВ

2.1 Експериментальні методи визначення умов перебігу процесів каталітичного очищення екологічно небезпечних сумішей

2.1.1 Стендові дослідження кінетичних і газодинамічних закономірностей ефективної реалізації каталітичного перетворення небезпечних домішок викидів

Для встановлення доцільних еколого-економічних умов застосування каталітичних процесів очищення викидів технологічного устаткування та підприємств з метою побудови їх математичного опису у каталітичних реакторах різної конструкції і отримання завдяки їй повної інформації стосовно перебігу каталізу шкідливих домішок газових сумішей використано стенди випробувань очисного устаткування транспортних засобів з іскровим запалюванням [71] та сміттєпереробних промислових комплексів [72], різних теплоенергетичних пристроїв, коксохімічних підприємств та підприємств металургійної промисловості [71, 72, 107, 108]. При проведенні кінетичних досліджень каталітичних процесів застосовано інтегральний, диференціальний та проточно-циркуляційний методи для різних типів реакторів, що мають переваги та недоліки за певними обставинами перебігу процесів нейтралізації екологічно небезпечних газових сумішей [107, 108].

Сучасні перетворювачі екологічно небезпечних газових викидів повинні забезпечувати високий ступень очищення за мінімальним газодинамічним опором газового тракту та шару каталітичного носія при збереженні низьких рівнів витрат.

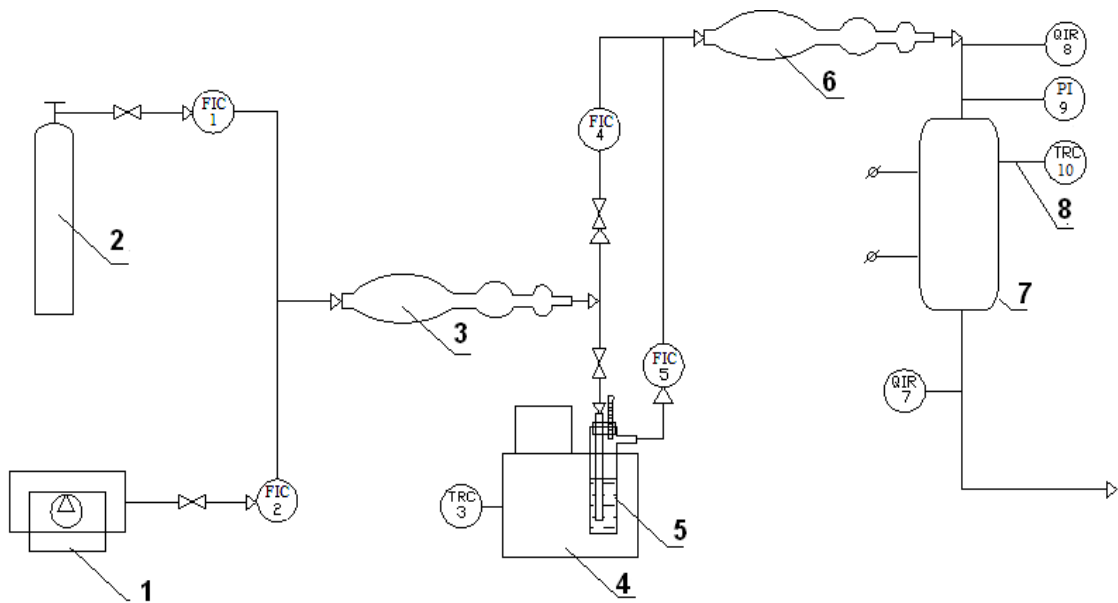
До переліку необхідних параметрів експериментальних досліджень взяті до першочергової уваги визначення оптимальної кількості каталітично активних центрів в об'ємі перетворювача та економічної доцільності застосування каталітичних носіїв і самих каталітичних перетворювачів у конкретних умовах очищення викидів.

Конструкція експериментального обладнання реалізована таким чином, щоб забезпечити вимірювання таких параметрів дослідження перебігу каталітичних перетворень шкідливих домішок: швидкості руху реагуючої екологічно небезпечної суміші, динаміки процесів супроводження реакції окислення, температурних меж функціонування каталітичного носія, кінетичних закономірностей хімічного перетворення шкідливих речовин на поверхні та в об'ємі носія, газодинамічних характеристики потоку суміші у внутрішньому просторі каталітичного носія.

Аналіз умов роботи різних теплоенергетичних установок показує, що загалом дотримуються температурних меж забезпечення каталітичних перетворень від 100 до 1000 °С; умовних швидкостей подачі досліджуваних газів від 5000 – 120000 год⁻¹ [107].

Визначені вище експлуатаційні характеристики випробувального стенду надають можливість проведення аналізів газоподібних домішок вихідних сумішей (метан, пропан, карбон (II) оксид), рідинних (спирти, ефіри, бензен, хлорбензен) і твердих речовин (фенол і нафтален); проведення комплексного аналізу складних вуглеводневих пароповітряних сумішей в ізотермічних і адіабатичних режимах; реєстрацію газодинамічних параметрів перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій; регулювання поздовжніх і радіальних градієнтів температур, реєстрацію параметрів перебігу екзотермічних реакцій; визначення градієнтів температур між тепловидільною поверхнею і основним потоком газу.

Для вивчення кінетичних та газодинамічних параметрів каталітичного процесу очищення екологічно небезпечних викидів досліджуваний газ подається в змішувач 3 з балона 2 (рис. 2.1) [107, 109]. При необхідності до вхідного потоку додається в змішувач 3 нагнітається за допомогою компресора 1 повітря. Кількісний склад утвореної суміші газів задається співвідношенням швидкостей газових потоків. Використання в одній схемі можливості подачі газів, як з балонів, так і від компресора дозволяє отримувати кілька типів сумішей, наприклад, вуглеводень-повітря, азот-повітря, гелій-кисень, гелій-кисень-вуглеводень ті інше. Вентилями регулюється задане співвідношення газів, що подаються в змішувач.



1 – компресор; 2 – балони для подачі газів; 3, 6 – змішувачі, 4 – термостат; 5 – посудина з одним з рідких вуглеводнів; 7 – обігривається теплоізольований реактор; 8 – термопари

Рисунок 2.1 – Експериментальний лабораторний стенд для вивчення кінетичних і газодинамічних параметрів каталітичних процесів конверсії екологічно небезпечних газових сумішей

У разі необхідності дослідження властивостей багатокомпонентного газу, один або кілька компонентів якого знаходяться в іншому агрегатному стані, передбачено поділ газового потоку на дві частини, що з'єднуються після проведення процесу збагачення однієї частини газу парами рідинних або твердих сполук. Надалі певна частина газу спрямовується в змішувач 6, а задана частина в посудину з рідинним вуглеводнем – термостат або випарник. Тверді органічні сполуки використовують або в розплавленому стані (передбачений барботаж через розплав газів вуглеводню, азоту або гелію). У разі якщо тверді з'єднання легко сублимуються, то їх поміщають в обігриваючий патрон. Розділені газові потоки об'єднуються знову в змішувачі 6 і надходять у реактор 7 (див. рис 2.1) [107, 109].

Стенд для лабораторних досліджень перебігу каталітичних процесів перетворень екологічно небезпечних газових викидів оснащений датчиками для знімання термометричної інформації, визначення тиску, витрат газів. У

конструкції стенду передбачені точки контролю температур за допомогою термопар гр. ТХА діаметром 0,1 мм. Вимірювання і регулювання температури здійснюється восьмиканальним приладом РТЭ-4.8. Вимірювання, контроль і регулювання витрат газів здійснюються реометром і ротаметрами. Регулювання витрат газів здійснюється за допомогою регулювальних вентилів. Тиск, що створюється шаром суміші над поверхнею каталізатора, вимірюється за допомогою U-подібного манометра.

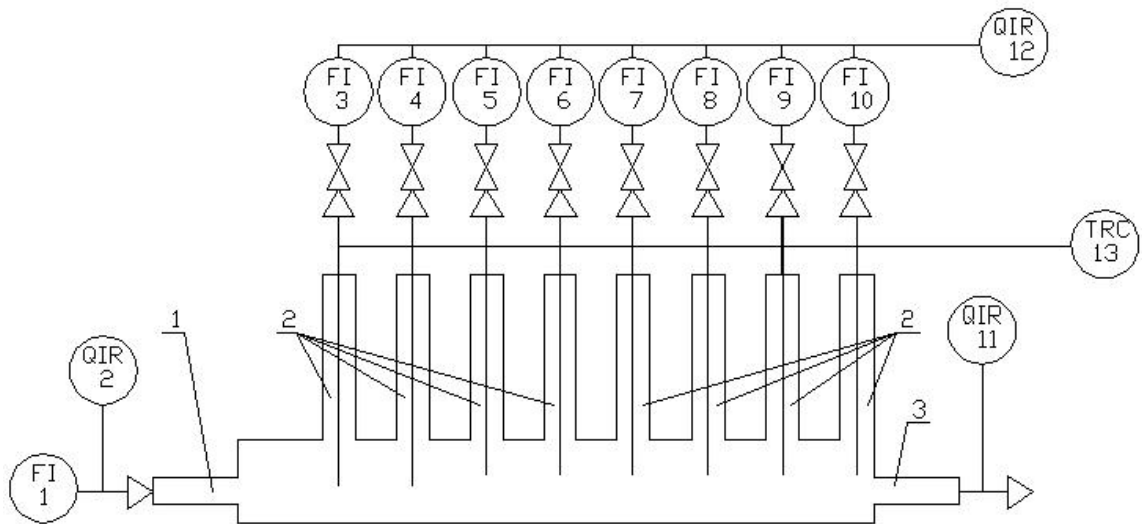
Для підтримки необхідного температурного режиму проведення каталітичних процесів в ізотермічному або адіабатичному режимах в реакторі в апаратурне оформлення стенду включені восьмиканальний прилад РТЭ-4.8, який регулює зв'язок режимів між термоприймачами і системою нагріву реактора.

Якісний і кількісний склад екологічно небезпечних газових сумішей, що входять і виходять з реактора, визначається за допомогою газоаналізаторів Інфракар 5М-2.02 та ОКСИ 5М-5.

Основні параметри функціонування стенду виводяться в реальному масштабі часу на ЕОМ (на схемі установки рис. 2.1 його не вказано).

У вузлі 7, позначеному як обігрівуючий теплоізолюваний реактор, відповідно до мети досліджень розміщували реактори різних конструкцій, наприклад, проточні або безградієнтні.

На рисунку 2.2 наведена схема розробленого проточного реактора диференціального типу, конструкція якого відзначається зручністю його обслуговування, можливістю створення та підтримки заданого теплового режиму і забезпечення теплоізоляції та охолодження. У конструкції реактора передбачені штуцери 1 і 3 для завантаження каталізатора, введення і виведення газу. Вісім пробовідбірників 2 рівномірно розташовані вздовж реактора. Пробовідбірники призначені для розміщення в них термопар і відбору проб газу.



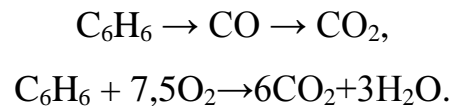
1 – штуцери подачі-виводу газу; 2 – пробовідбірники; 3 – штуцер завантаження-вивантаження каталізатора

Рисунок 2.2 - Проточний реактори диференціального типу

У визначеній вище конструкції реактора легко здійснюється регулювання температур газів за довжиною в разі потреби підтримки ізотермічного режиму; проведення досліджень розподілу температур газу для проведення процесу конверсії в адіабатичному режимі; одночасна фіксація концентрацій вихідних речовин і продуктів реакції каталітичної конверсії в довжині реактора (див. рис. 2.2). Конструкція реактора дозволяє додатково проводити дослідження температурного поля реакційного газу в реальному часі, що дає можливість знизити інерційність вимірювання температури. Розміщення термопар на поверхні, всередині зерна каталізатора і в потоці газу забезпечує передумови для фіксації температурного розігріву каталізатора при перебігу екзотермічних процесів.

За результатами дослідної роботи на створеному стенді та аналізу даних вимірювань з використанням розробленої моделі реактора отримано залежності швидкості газової суміші, концентрації каталітично активних елементів на поверхні носія від умов температурного режиму каталітичного перетворення, рівня перетворення екологічно небезпечних компонентів потоку газової суміші від задіяної площі поверхні носія.

При стендових дослідженнях умов каталітичного очищення екологічно небезпечних викидів використовували газову суміш, до складу якої додається оксид вуглецю II, який є продуктом термічного окислення парів бензолу до монооксиду вуглецю CO. При окисненні бензолу утворюються такі проміжні з'єднання: фенол, бензохінон, малеїновий ангідрид, які окислюють до CO і CO₂, як результат каталітичної конверсії [110, 111]:



За перебігом повного окислення бензолу визначають масу оксиду вуглецю, що виходить при згорянні 1 г бензолу, $m_{\text{CO}_2}=3,384$ г. Згідно з законом Авогадро, визначено, що при термічній деструкції 1 г бензолу утворюється 0,172 об. % CO₂.

Ступінь термічної деструкції бензолу розраховують за формулою

$$x = \frac{C_i^{\text{CO}_2}}{C_0^{\text{CO}_2}},$$

де $C_i^{\text{CO}_2}$ – поточна концентрація CO₂ при термічному окисненні бензолу, г/м³;

$C_0^{\text{CO}_2}$ – початкова концентрація CO₂, г/м³, яка визначається формулою

$$C_0^{\text{CO}_2} = C_0^{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 0,172,$$

де $C_0^{\text{C}_6\text{H}_6}$ – концентрація бензолу до початку процесу окислення, г/м³.

Набір значень $C_i^{\text{CO}_2}$ за умови перебігу процесу в інтервалі температур 250–500 °С визначався за допомогою газоаналізатора «Инфракар» у режимі реального часу.

Концентрація бензолу $C_0^{\text{C}_6\text{H}_6}$ розраховувалась за формулою

$$C_0^{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{m_0^{\text{C}_6\text{H}_6} - m_k^{\text{C}_6\text{H}_6}}{(Q_{\text{C}_6\text{H}_6} + Q_{\text{возд.}}) \cdot t_r},$$

де $m_0^{C_6H_6}$, $m_k^{C_6H_6}$ – маси бензолу до та після реакції окислення, г;
 $Q_{C_6H_6}$, $Q_{возд.}$ – об'ємні швидкості подачі повітря та бензолу в реактор, м³/с;
 t_r – час перебігу реакції, с.

2.1.1.1 Технічна характеристика дослідного моторного стенду

Можливості каталітичного очищення викидів транспорту від небезпечних домішок і встановлення регулюючих заходів щодо підвищення екологічної ефективності роботи перетворювача досліджені на стендовій установці двигуна ВАЗ-21081і. Двигун ВАЗ-21081і у штатному виконанні є чотиритактним, бензиновим, карбюраторним з робочим об'ємом 1100 см³, ступенем стиснення 9.0. Номінальна потужність двигуна 40 кВт при частоті обертання колінчатого валу 5600 хв⁻¹, максимальний обертовий момент 77,9 Н·м при $n = 3400$ хв⁻¹ при використанні бензину А-95 як палива.

Експериментальні дослідження конверсії газових викидів двигуна ВАЗ-21081і проводились на базі дослідного моторного стенду кафедри двигунів внутрішнього згорання Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Моторний стенд оснащений навантажувальним пристроєм, системами подачі палива та випуску відпрацьованих газів через каталітичний перетворювач, системами водяного та повітряного охолодження, системами регулювання та вимірювальною апаратурою (Додаток В, розділ В.1, рис.В.1, Додаток Е).

Значення технічних характеристик моторного стенду та його складової апаратури отримують завдяки роботі таких засобів контрольно-вимірювальної техніки: датчика фаз на шків розподільного валу у головці блоку циліндра; датчика розходу повітря BOSCH; широкосмугового датчика детонації; датчика швидкості; датчика кисню BOSCH LHS-25; контролером «январь-7.2» (2111-1411020-82); багатоканального цифрового пристрою вимірювання температур відпрацьованих газів до і після нейтралізатора, оснащеного термопарами градування ТХА; водного U-подібного манометра для вимірювання гідравлічного опору в системі нейтралізації газів; динамометра для

виміру обертового моменту на вихідному валу; частотоміра для вимірювання частоти обертання колінчатого валу; газоаналізатора Инфракар 5М-2.02.

2.1.1.2 Технічні характеристики промислового та розробленого каталітичних нейтралізаторів.

Розроблений дослідний зразок каталітичного нейтралізатора має довжину 130 мм; діаметр 100 мм; об'єм 1 дм³; площу поверхні 3.87 м² (Додаток В, розділ В.1, рис. В.1.2, рис. В.1.3). Вхідний патрубок каталітичного нейтралізатора оснащено діафрагмовим розсікачем, який рівномірно розподіляє потік газу за радіальним перерізом.

Запропонована конструкція каталітичного перетворювача оснащена шаром теплоізоляції, розташованої між стінками двох коаксіальних циліндрів, виконаних із фольги Н80Х20. Таким чином усуваються втрати тепла із реакційного простору нейтралізатора при теплообміні з навколишнім середовищем через теплопровідність корпусу теплове випромінювання. Це дозволяє досягти вирівнювання теплового поля та рівнозначного використання всієї поверхні каталітичного перетворювача у процесі знешкодження газових викидів.

Для оцінки якості та переваг розробленого нейтралізатора за експлуатаційними показниками проведено відповідне порівняння його з новим промисловим автомобільним каталітичним нейтралізатором Bosal 099-886 (Додаток В, розділ В.1, рис.В.1.4, Додаток Е).

У порівнянні з запропонованим конструкційним рішенням перетворювача каталітичний нейтралізатор Bosal 099-886 має такі суттєві недоліки: квадратний переріз робочого об'єму блоку, неперфорований носій каталізатора, відсутність теплоізоляції та засобів рівномірного розподілу газового потоку за перерізом нейтралізатора, використання як каталізатора платино-родієвого покриття, що збільшує його вартість.

Квадратний переріз робочого об'єму блоку обумовлює те, що відпрацьовані гази, які входять до блоку через патрубок круглого

перерізу, нерівномірно розподіляються об'ємом робочого блоку: незначна кількість газів надходить до кутових зон квадратного перерізу блоку, де найбільша площа теплообміну з навколишнім середовищем. Такий недолік призводить до зниження температури газового потоку, зменшення швидкості конверсії викидних газів та збільшення відкладень сажі на поверхні каталітичного перетворювача та його дезактивації.

У порівнянні з металевим носієм сітчастої структури розробленого перетворювача неперфорований носій шару каталізатора у нейтралізаторі Bosal 099-886 при відсутності пор унеможливує радіальне перемішування газових викидів у поперечному напрямку каталітичної насадки, що погіршує вирівнювання поля температур у блоці нейтралізатора та зменшує ефективність використання поверхні каталізатора.

Відповідно до розробленої програми випробувань дослідні зразки каталітичних нейтралізаторів встановлювалися у випускний тракт газових викидів двигуна внутрішнього згорання та оснащувалися системою вимірювання температур газів, їх якісного та кількісного складу.

Основна програма проведення експериментальних досліджень передбачала встановлення ступеня очищення газових викидів для різних режимів роботи двигуна внутрішнього згорання з іскровим запаленням, визначення показників навантаження для усталених режимів ефективного очищення газових викидів.

Час роботи двигуна на кожному режимі випробувань становив не менше п'яти хвилин після досягнення їх стабільної роботи при врахуванні необхідної тривалості реєстрації робочих параметрів двигуна та нейтралізатора (табл. 2.1) [109].

Таблиця 2.1 - Навантажувальні характеристики двигуна ВАЗ-21081і та відповідні їм параметри очищення газових викидів нейтралізаторами [109]

| Частота обертання колінчатого валу п, хв-1 | Потужність N, кВт | Коефіцієнт надлишку повітря α . | Вміст СО до нейтралізатора, об.% | Вміст СО після нейтралізатора, об.% | Вміст СН до нейтралізатора, ppm | Вміст СН після нейтралізатора, ppm |
|--|-------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Експериментальний нейтралізатор кафедри ІТПА НТУ «ХП» | | | | | | |
| 3620 | 28,03 | 1,035 | 1,02 | 0,18 | 164 | 28 |
| 3592 | 21,30 | 1,049 | 0,89 | 0,07 | 138 | 20 |
| 3598 | 13,93 | 1,019 | 0,75 | 0,02 | 126 | 20 |
| 3607 | 7,25 | 0,970 | 0,70 | 0,04 | 104 | 28 |
| 3853 | 0,57 | 0,916 | 0,62 | 0,04 | 48 | 20 |
| 2505 | 18,04 | 1,008 | 0,66 | 0,00 | 155 | 24 |
| 2490 | 15,01 | 1,009 | 0,56 | 0,00 | 140 | 30 |
| 2500 | 12,50 | 0,994 | 0,60 | 0,00 | 146 | 24 |
| 2495 | 5,01 | 0,954 | 0,56 | 0,00 | 122 | 56 |
| 2600 | 0,38 | 0,883 | 0,62 | 0,00 | 70 | 40 |
| Нейтралізатор порівняння Bosal 099-886 | | | | | | |
| 3596 | 27,77 | 1,030 | 0,75 | 0,19 | 182 | 62 |
| 3596 | 21,15 | 1,038 | 0,70 | 0,18 | 142 | 50 |
| 3603 | 14,27 | 0,994 | 0,70 | 0,11 | 142 | 48 |
| 3603 | 7,56 | 0,970 | 0,65 | 0,05 | 118 | 40 |
| 3783 | 0,56 | 0,885 | 0,58 | 0,04 | 64 | 20 |
| 2520 | 17,53 | 1,006 | 0,64 | 0,07 | 148 | 50 |
| 2527 | 14,99 | 1,018 | 0,54 | 0,05 | 136 | 50 |
| 2523 | 12,61 | 0,998 | 0,70 | 0,07 | 144 | 52 |
| 2486 | 4,65 | 0,943 | 0,70 | 0,01 | 140 | 58 |

Отримані дані з вимірювань екологічних показників роботи перетворювача для досліджених режимів роботи двигуна проаналізовано і надано у вигляді залежностей початкового (до каталітичного нейтралізатора) та залишкового (після нього) вмісту вуглеводнів та карбон (II) оксиду від потужності, що розвиває двигун при різних частотах обертання колінчатого валу (додаток В.1, рис. В1.5–В.16) [108, 109].

2.1.2 Дослідження екологічних показників ефективної роботи мобільного сміттєпереробного комплексу МПК-300

Науково-виробничою фірмою «Технологія» Північно-Східного наукового центру Національної академії наук України створено мобільні та

стаціонарні сміттепереробні комплекси (МПК) [19, 71, 72], що сприяють усуненню негативного впливу на середовище проживання людини накопичень твердих промислових і побутових відходів на порівняно невеликих територіальних об'єктах. Устаткування МПК призначене для знешкодження твердих побутових, горючих промислових, харчових і сільськогосподарських відходів, непридатних до використання лікарських засобів, отрутохімікатів. Такі комплекси запобігання екологічної небезпеки забруднення атмосферного повітря обслуговують певну кількість виробників відходів на відповідному територіальному просторі без вивезення їх на полігони вантажним автотранспортом не обладнаним нейтралізаторами екологічно небезпечних випускних газів (Додаток В, розділ В.2, рис. В.2.1) [19, 71, 72].

Мобільний сміттепереробний комплекс МПК-300 призначений для знешкодження твердих побутових відходів (ТПВ), які накопичуються на полігонах та сміттєзвалищах (Додаток В, розділ В.2, рис. В.2.2). Типовий склад сміття, яке надходить на знешкодження до сміттепереробного комплексу МПК-300, наведено у таблиці 2.2 [71, 72].

Таблиця 2.2 – Середній склад сміття, що утилізується у МПК-300

| Компонент | Вміст, % |
|---|----------|
| Папір, картон | 50–55 |
| Текстиль | 5–8 |
| Пластмаса | 15–20 |
| Харчові відходи | 8–12 |
| Відходи деревини | 3–4 |
| Резина | 2–3 |
| Неорганічні відходи (пісок, каміння, глина) | 6–8 |

Згідно з технологічним регламентом, сміття завантажується у піч. Продукти згоряння сміття, склад яких наведено, із температурою 800–900° С надходять на перший ступінь каталітичного очищення, каталізатором в якому є оксиди кобальту на керамічному носії. На другий ступінь каталітичного очищення надходять гази із

температурою 400–500°C, а каталізатором є сполуки паладію на керамічному носії у (Додаток В, розділ В.2, табл. В.2.1, табл. В.2.2) [19, 71, 72].

Для підвищення ефективності функціонування сміттєпереробного комплексу МПК-300 запропоновано сформувавши каталітично активне покриття на несучій поверхні конструкції робочих елементів нейтралізатора шкідливих газових викидів [71].

Блок каталітичного очищення конструктивно розрахований на пересування газової суміші після камери допалювання на випуск. Носіями каталізатора є використані шамотні трубки, що встановлюються в спеціальних касетах (Додаток В, розділ В.2, рис.В.2.3) [19, 71, 72]. Трубки є вогнетривкими, стійкими до випалювання, виготовлені за спеціально розробленою технологією. Це дозволяє скоротити витрати на додаткові заходи запобігання «вимивання» каталітичного матеріалу. Посадочні місця під блок каталітичного носія розраховані відповідно до умов ефективного пересування газового потоку і становлять 0,6×0,5×0,6 м.

Досвід, отриманий при експлуатації подібних блоків каталітичної нейтралізації, дозволив визначити, що функціонування в якості каталітичного носія трубок з отворами менше 15 мм недоцільно. При малих отворах спостерігається зростання кількості пилових частинок при збільшенні обсягу потоку випускних газів у прохідному перетині трубок. Для робочого варіанту розміщення трубок є вертикальним в три касети, послідовно одна над іншою.

У дослідних роботах застосовані трубки таких розмірів стосовно величин діаметру – D , м, довжини – L , м:

- $D_{\text{зовнішній}} = 0,04$ м, $D_{\text{внутрішній}} = 0,03$ м, $L = 0,02$ м;
- $D_{\text{зовнішній}} = 0,035$ м, $D_{\text{внутрішній}} = 0,025$ м, $L = 0,02$ м;
- $D_{\text{зовнішній}} = 0,03$ м, $D_{\text{внутрішній}} = 0,02$ м, $L = 0,02$ м;
- $D_{\text{зовнішній}} = 0,025$ м, $D_{\text{внутрішній}} = 0,015$ м, $L = 0,02$ м.

За даними параметрами розраховані площі контактних поверхонь, призначених для нанесення каталітично активних елементів на зовнішню,

внутрішню і торцеву поверхню трубок-носіїв (Додаток В, розділ В, табл.В.2.3). Поверхня трубок-носіїв насичена активним каталітичним шаром, який утворюється при зануренні носія у 30 % розчин платинохлористоводної кислоти (H_2PtCl_6). Термообробка трубок проведена таким чином, щоб поверхневий вміст платини становив 5 мг/см^2 .

Зі зменшенням діаметра носіїв закономірно зростає активна поверхня блоку нейтралізації, яка прямо пропорційна вартості каталізатора.

Експериментальні випробування проводилося у таких умовах:

- температура газу на вході у нейтралізатор 450°C ;
- швидкість газового потоку $1300 \text{ м}^3/\text{год}$;
- концентрація каталітично активних елементів, а саме паладію, як на поверхні носія, так і на поверхні несучих конструкцій становить $0,92 \text{ кг/м}^2$;
- концентрація органічних сполук у газовому потоці на вході у блок-нейтралізатор $25 \times 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Створений стенд [109] та надані вище технічні характеристики дослідних об'єктів дозволили провести дослідження кінетичних, газодинамічних та температурних показників щодо розробки і практичної перевірки моделі каталітичного перетворення для запропонованої моделі пристрою очищення вихідних газів. Під час роботи на експериментальному устаткуванні визначені такі основні експлуатаційні показники: енергія активації каталізу, предекспоненціальний множник рівняння Арреніуса, константа швидкості перебігу процесу перетворення, коефіцієнт масовіддачі, аеродинамічний опір (Додаток В, розділ В.1, рис. В.1.5–В.1.15, В.2.1) [109].

На основі отриманих вимірювальних параметрів каталітичного процесу очищення викидів від небезпечних домішок і детального математичного опису процесів перетворення, що супроводжують багатостадійний перебіг нейтралізації, побудована комплексна математична модель каталітичного перетворювача для контролю якості очищення небезпечних газових викидів і оптимального

проектування самого перетворювача в залежності від масштабів забруднення на виході з об'єкта та особливостей природи домішок вихідних сумішей.

2.2 Методи моделювання комплексної моделі каталітичного перетворення для контролю якості очищення викидів

Для визначення умов реалізації каталітичних реакцій враховуються в першу чергу такі процеси, які забезпечують у комплексі реалізацію нейтралізації екологічно небезпечних домішок [1, 2, 35]: поверхнева адсорбція і хемосорбція молекул; поверхнева дифузія молекул; тепло- і масообмін та їх зв'язок з хімічними процесами; фазові переходи в адсорбаті та хемосорбаті; дифузія у поровому просторі.

При визначенні виду модельного опису безпосередньо перетворень на поверхні каталізатора зверталась увага на заселеність каталітичної поверхні. При слабкій заселеності каталізатора молекули поведуться подібно поверхневому газу, що знаходиться під дією зовнішніх сил приповерхневого шару, який вважають подібним до ідеального газу.

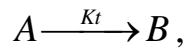
При збільшенні кількості адсорбованих молекул приповерхневого газу на поверхні каталітичного носія зменшується відстань між ними і зростає ймовірність їх міжмолекулярної взаємодії. У такому випадку змінюються властивості адсорбованої речовини, а прийнятний стан газової суміші не вважається ідеальним газом, а визначається як недосконалий. У такому разі для опису каталітичного процесу перетворення на поверхні носія доцільно використати модель Слинко-Чумакова [54–57]:

$$\dot{c}_i = \sum_{s=1}^m \gamma_s w_s (\vec{c}_i, T), \quad \gamma_s = \beta_{is} - \alpha_{is}, \quad (2.1)$$

де $\dot{c}_i = \partial c_i / \partial t$ – зміна концентрації i -ї речовини за час перебігу реакції;

$\vec{c}_i = (c_{i1} \dots c_{in})$ – вектор розподілу концентрацій i -ї речовини;

γ_s – стехіометричний вектор перетворення на s -й стадії реакції речовини з концентрацією c_i з урахуванням перебігу каталітичного перетворення такого виду:



$$\sum_{i=1}^n \alpha_{is} c_i \rightarrow \sum_{i,j=1}^n \beta_{is} c_j, \quad s = 1, \dots, m, \quad (2.2)$$

де α_{is} – показник зайнятості активних центрів на s -й стадії реакції i -тою речовиною на поверхні каталітичного носія, од. виміру;

β_{is} – показник зайнятості активних центрів на s -й стадії реакції на поверхні каталітичного носія j -тою утвореною речовиною, од. виміру.

Величина швидкості перетворення i -ї речовини на s -й стадії каталітичного перетворення (2.2) залежить від стехіометрії реакції [54]:

$$w_{is} = k_s(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_{is}}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad s = 1, 2, \dots, m, \quad (2.3)$$

де w_{is} – швидкість перетворення на s -й стадії каталітичної реакції i -ї речовини поверхні носія, м/с;

$k_s(T)$ – константа швидкості s -ї стадії реакції при температурі, од. виміру;

α_{is} – стехіометричні коефіцієнти s -ї стадії реакції перетворення i -ї речовини на поверхні каталітичного носія, од. виміру;

T – температура перебігу реакції, К.

Загальна швидкість перетворення i -ї речовини відповідно до стадії процесу залежить від її хімічного потенціалу:

$$w_{si}(\vec{c}, T) = w_{is}^0(T) e^{\sum_{i=1}^n \alpha_{is} \mu_i(\vec{c})} \quad (2.4)$$

де w_{is} – швидкість перетворення i -ї речовини на s -й стадії каталітичної реакції i -ї речовини на поверхні носія, м/с;

$\mu_i(\vec{c})$ – хімічний потенціал i -ї речовини вектору розподілу концентрацій відповідно до рівняння (2.1), од. виміру.

Для випадку ідеального газу хімічний потенціал i -ї речовини дорівнює:
 $\mu_i = \mu_i^0 + \ln c_i$ відповідно до умов (2.2).

У разі невідповідності умовам ідеальності хімічний потенціал речовини корегують додатковим параметром неідеальності:

$$\mu_i(\vec{c}) = \mu_i^0 + \ln c_i + f_i(\vec{c}), \quad (2.5)$$

$$f_i(\vec{c}) = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} c_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.6)$$

де $\mu_i(\vec{c})$ – хімічний потенціал i -ї поверхневої речовини в умовах розподілу вектора концентрації, од. виміру;

$f_i(\vec{c})$ – додатковий параметр неідеальності, од. виміру;

α_{ij} – стехіометричні коефіцієнти реакції перетворення в j -й продукт i -ї речовини, од. виміру;

c_j – концентрація утвореної j -ї речовини на поверхні носія, кг/м³.

Визначена залежність перебігу каталітичного перетворення від неоднорідного розподілу концентрацій \vec{c} (2.1) пов'язана з станом активних центрів на поверхні та доступності їх для адсорбованих молекул речовин, що лімітується дифузією.

За умови незначних концентрацій поверхневих речовин ступінь поверхневого покриття є малою, поверхневі атоми не заважають один одному, поверхнева дифузія визначається тільки обміном з атомом каталізатора, що контролює зміни концентрацій молекулярного шару біля каталітичної поверхні [54, 55–58]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{iz} (c_i \Delta z - z \Delta c_i), \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (2.7)$$

де D_{iz} – коефіцієнти дифузії інтермедіата – речовини з відповідною концентрацією c_i , яка переходить з приповерхневого шару в реакційну зону поверхні носія, м²/с²;

Δ – диференціальний оператор дифузії на поверхні, од. виміру;

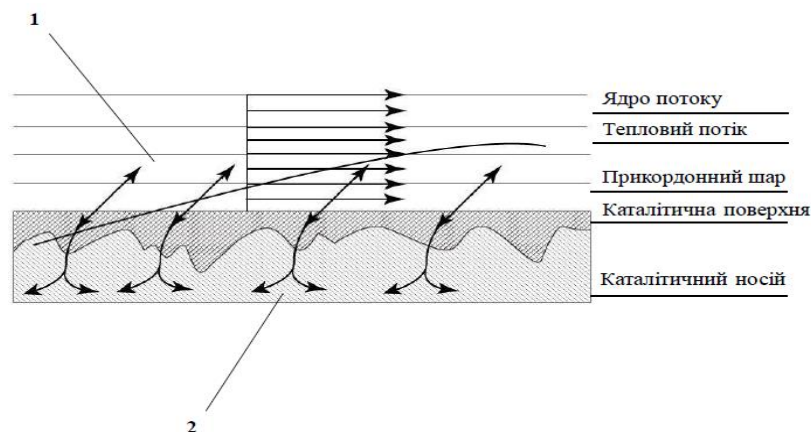
$z = 1 - \sum_{i=1}^n c_i$ – концентрація вільних центрів сорбції на поверхні

каталітичного перетворювача, од. виміру.

При великому заселенні поверхні, коли атоми різних груп заважають один одному, рівняння (2.7) доповнюється складовими, які враховують обмін між відокремленими атомами:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{iz} (c_i \Delta z - z \Delta c_i) + \sum_{ij} D_{iz} (c_i \Delta c_j - c_j \Delta c_i). \quad (2.8)$$

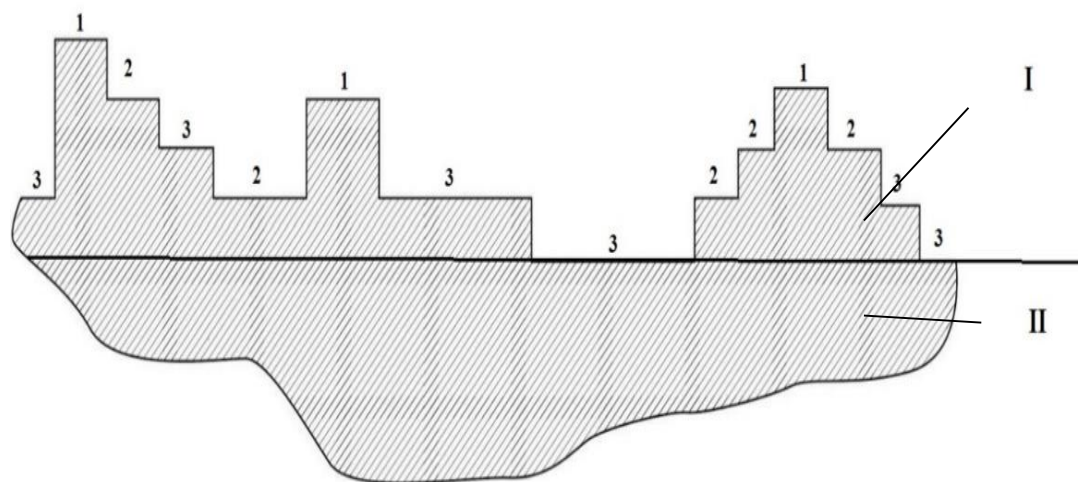
У наданих вище формулах (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) розрахунку параметрів каталітичного перетворення зазначена залежність їх від температури перебігу каталітичних реакцій. Зміни стану поверхні носія і перебігу процесів на ній контролюється температурним градієнтом у просторі каталітичного перетворення. По-перше, температура безпосередньо входить в константи швидкостей реакції відповідно до рівняння Арреніуса. По-друге, це параметр, який безпосередньо зазначає реалізацію нульового теплового ефекту реакції [54, 58]. При здійсненні поверхневої реакції тепло відводиться від поверхні каталізатора в газову фазу і в приповерхневий шар над носієм. Газова фаза є теплоізолятором, макроскопічна течія суміші компенсує малий коефіцієнт теплопровідності. Коефіцієнт теплопровідності шару каталізатора великий, тому відсутня течія приповерхневого шару. Таким чином, стан каталітичної поверхні позначено як теплопровідник і теплоізолятор, теплові потоки у приповерхневу газову фазу і на поверхню твердої фази каталітичного простору є сумарними (рис. 2.3) [54].



1 – дифузія в системі «приповерхневий шар – поверхня носія»; 2 – дифузія в системі «поверхня носія – внутрішній простір каталізатора»
Рисунок 2.3 – Схематичне зображення теплообміну «приповерхневий шар – поверхня каталізатора»

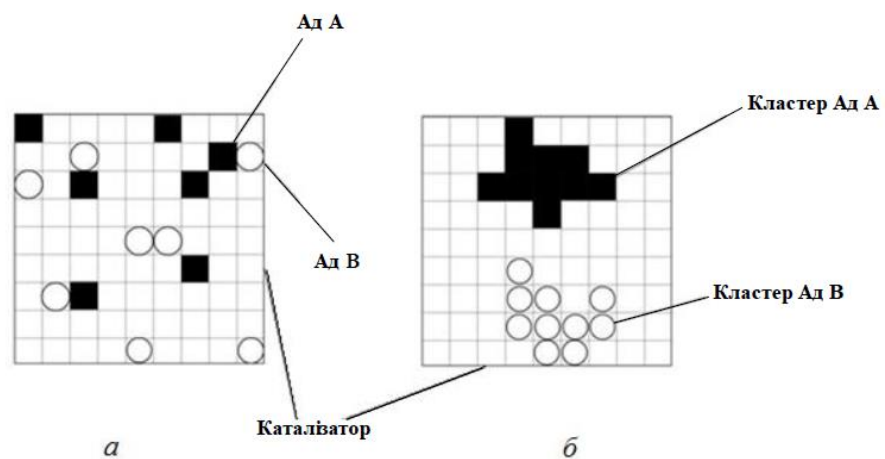
Неоднорідність поверхні носія стосовно каталітичної активності та особливостей змін параметрів перетворення речовин поділяє каталітичний процес на мікро-, мезо- та макро- масштабні характеристики кристалічної структури поверхні. Неоднорідність поверхні з наявністю зернистої структури каталізатора визначає мікроскопічну картину побудови поверхні каталізатора.

У мікромасштабі виявляють активні центри, розташовані на кутах, поверхнях різного ступеня нерівностей, виступах, плоских ділянках поверхні (терасах), інтенсивність яких, розрізняють за проявом різної перебігу окремих стадій каталітичної реакції. Це позначається диференційованими значеннями констант швидкостей стадій залежно від локальної структури активного центру поверхні. Таким чином, запропоновано у моделі каталітичного перетворення ввести вагові коефіцієнти у разі визначення ефективності процесу каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних домішок викидів (див. рівняння (2.1)). Співвідношення між числом різних типів активних центрів залежить від розміру частинок – питома концентрація дефектів поверхні зростає при зменшенні розміру частинок. При оцінці екологічної ефективності процесу очищення газових сумішей враховували наявну мікроскопічну будову поверхні носія (рис. 1.2) [59].



I – перший рівень вивчення каталітичного процесу; II – третій рівень дослідження каталітичного перетворення за розробленою моделлю;
 1 – активні кутові центри неоднорідної поверхні; 2 – активні центри на неоднорідній поверхні; 3 – активні центри на однорідній поверхні
 Рисунок 2.4 – Схема типової мікроскопічної будови структури поверхні каталізатора

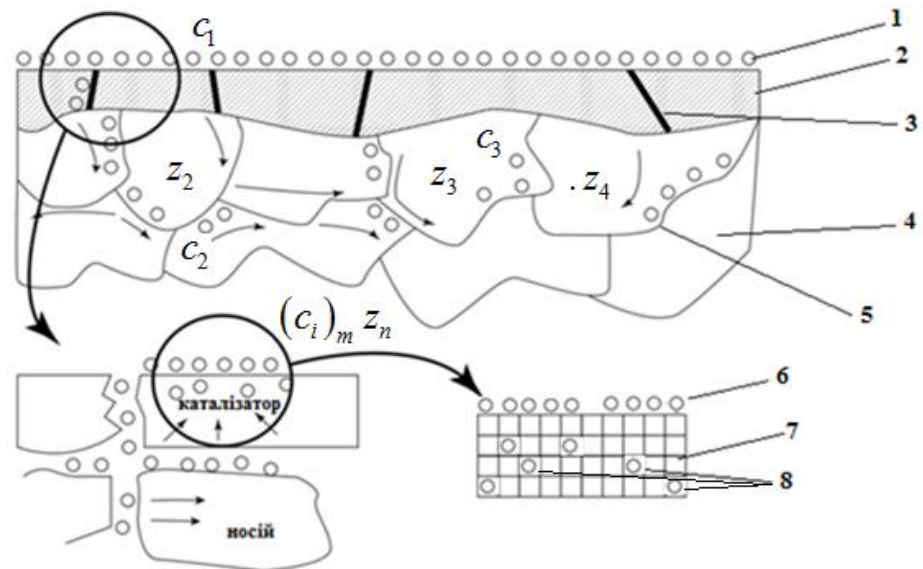
Таким чином, до сумарної величини каталітичної активності поверхні носія зараховували окремо розташовані атоми, наявні вільні місця, що здатні до прояву активності (див. (рис. 2.3), (рис. 2.4)). При зростанні поверхневої концентрації та зменшенні температури поверхні латеральні взаємодії призводять до явища конденсації газової поверхні з утворенням рідкого або твердого поверхневого стану. За цих умов виникають локалізації чистих фаз, що складаються з поверхневих атомів одного виду у вигляді рідких або твердих багатоконпонентних розчинів. Під час перебігу каталітичного перетворення (див. відношення (2.2)) проводилися спостереження за змінами ступеню гетерогенності поверхні носія при поступовій кластеризації адсорбованих молекул різних типів речовин (початкове адсорбованих і отриманих у результаті каталітичних реакцій) (рис. 2.5) [59, 60]. Спостережувані зміни фазового стану поверхневих атомів позначаються на константах швидкості поверхнево-каталітичних реакцій.



a – стан каталітичної поверхні до початку процесу каталізу; *б* – стан диференційованої каталітичної поверхні; АдА – адсорбована речовина типу А; АдВ – адсорбована речовина типу В; АдА – локалізація з щільним ядром, сформована адсорбованими молекулами типу АдА; АдВ – локалізація з щільним ядром, сформована адсорбованими молекулами типу АдВ; каталізатор – каталітична поверхня носія

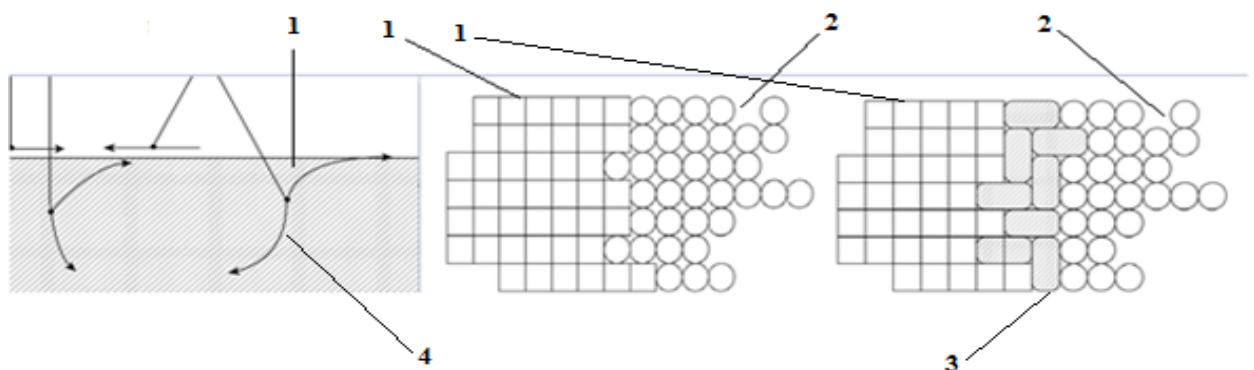
Рисунок 2.5 – Структура диференційованої поверхні носія

Зростання каталітичної активності та підвищення рівня екологічної ефективності очищення досягається у результаті просторового поширення каталітичної реакції за рахунок проникнення поверхневих атомів у приповерхневий об'єм каталізатора. Умови для такого проникнення пов'язують з дефектною структурою поверхні й об'єму каталізатора, високою температурою молекул у газовій фазі над каталітичною поверхнею [54, 59, 60]. Збільшення температури за умови урівноваженого розподілу молекул в газовій фазі за швидкостями сприяє зростанню кількості «гарячих» молекул, що належать до так званого «максвеловського хвосту», які легко пробивають поверхневий шар носія і проникають в приповерхневий рівень внутрішнього об'єму каталізатора. Розмір дифузійного шару навколо поверхні каталітичного носія збільшується з двох до трьох умовних одиниць. Високоенергетичні атоми взаємодіють з атомами каталізатора, змінюючи каталітичну активність поверхні каталізатора. Дифузійна активність відбувається в межах взаємодії обтікаючого потоку та зерен каталізатора, яка в 10^6 перевершує значення дифузійних змін за об'ємом каталізатора. У результаті у дифузійному шарі утворюється значна кількість проміжних фаз у вигляді $(c_i)_m z_n$, де c_i – концентрація відповідної i -ї речовини, z_n – концентрація вільних місць на поверхні каталізатора (рис. 2.6). Фазові переходи на поверхні каталізатора з локалізацією чистих фаз і прошарку дифузійних атомів газової фази спричиняють сильне уповільнення швидкостей каталітичної реакції. Такі локальні утворення характеризуються значеннями коефіцієнтів закріплення на поверхні носія. Поверхнева реакція між двома локалізаціями різного складу спостережувана тільки уздовж їх спільного кордону. У такому випадку хімічна взаємодія реалізується на граничній лінії (див. рис.2.6), у наслідок чого відбувається рівноважне уповільнення реакції на поверхні каталітичного носія [54, 60].



1 – адсорбат; 2 – каталітичний шар; 3 – міжкристалічні границі зерен каталітичного носія; 4 – полікристали носія з активними центрами; 5 – границі полікристалів носія з активними центрами; 6 – поверхневий адсорбат (хемосорбат); 7 – каталізатор; 8 – структурні одиниці адсорбата (хемосорбата)
Рисунок 2.6 – Схема організації дифузійно-каталітичного шару поверхні носія

Уповільнення перебігу перетворень пов'язане з об'ємним характером дифузії, при якому частина насичених центрів поверхневого шару атомів каталізатора частково насичується атомами газової фази, що знижує активність носія (рис. 2.7) [35, 54].



1 – поверхня каталітичного носія; 2 – атоми газової фази; 3 – насичені центри поверхневого шару атомів каталізатора; 4 – внутрішній дифузійний простір
Рисунок 2.7 – Структура дифузійного приповерхневого шару біля поверхні каталізатора

Зазначені фактори впливу на перебіг реакцій гетерогенного каталізу на поверхні враховуються відповідним чином у моделях каталітичного перетворення газових сумішей (Додаток В, розділ В.3, рис.В.3.1) [35, 50–62].

Відповідно до складу стаціонарні моделі (див. Додаток В, розділ В.3, рис. В.3.1) мають менший рівень складності. З поглибленим дослідженням динаміки каталізу, врахуванням невизначеності та стохастичності у каталітичному просторі пов'язані більш складні зосереджені моделі каталізу.

Безпосередньо каталітичні реакції визначають як хімічні реактори, перебіг процесів яких описується термокінетичними і макрокінетичними залежностями. У такі моделі входять гідродинамічні моделі рухів реакційних середовищ у вигляді наближень ідеального перемішування та ідеального витіснення. Першому наближенню відповідають процеси встановлення постійних концентрацій компонентів в реакційному об'ємі, для другого наближення визначається рух компонентів реакційних середовищ з постійною швидкістю.

Формально моделі ідеального перемішування мають вигляд зосереджених нестаціонарних моделей (рівняння (2.6)), а моделі ідеального витіснення мають вигляд стаціонарних розподілених моделей (рівняння (2.7)). Таким чином створюється простір реакційного об'єму [54]:

$$\Omega \frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = F(\dots \vec{c} .. i_c), \quad \nu \frac{\partial \vec{c}}{\partial x} = G(\dots \vec{c} .. i_c), \quad (2.8)$$

де Ω – реакційний об'єм, м³;

ν – установлена швидкість в реакційному об'ємі, м/с;

i_c – джерело речовини, обумовлене поверхневою каталітичною реакцією.

Для опису кінетичної системи у динамічному просторі комбінують фізичне моделювання – опис гідрогазодинаміки, масообміну, теплообміну в межах хімічної кінетики; імітаційне моделювання, реалізоване за методом Монте-Карло і методом клітинних автоматів. Таким чином, досягається комплексна оцінка перебігу

каталітичного перетворення відповідно до стану «каталітичний перетворювач – каталітична поверхня».

У сучасних тенденціях розвитку каталітичних технологій спостерігається концентрація уваги на багаторозмірних моделях каталізу порядку 10^2 . До таких систем відносять каталітичне перетворення газових сумішей, що являють собою сукупність складних процесів газодинаміки, теплоперенесення і масообміну в каталітичному середовищі рухливих потоків газових сумішей [1, 2, 35, 54, 63].

Хіміко-кінетичні та дифузійні моделі в приповерхневому просторі застосовують спільно для опису повільних дифузійноконтрольованих реакцій у твердих тілах. Макрокінетичні моделі описують розподіл усереднених у мікромасштабі характеристик каталітичного перетворення в об'ємі носія каталітичного шару з урахуванням форми і розмірів частинок носія, структури порового простору. Додатково враховують модель теплопровідності матеріалу каталітичного носія як композитного тіла; модель ідеального змішування та модель ідеального витіснення [35, 54, 63].

При моделюванні каталітичних процесів вивчається стан реакційної поверхні каталізатора. Загалом моделі каталітичних процесів концентрують увагу на вивченні параметрів стійкості та стаціонарності перетворень, умов відсутності коливань режимів каталізу [54, 63, 112–115].

Значно більше пристосованими для опису каталітичної динаміки є розподілені моделі стаціонарного характеру, менше увага приділяється дослідженням нестаціонарних розподільних систем та моделей [54, 63, 116–117], багаторозмірних моделей опису динаміки на поверхні [35, 54, 63, 118–124]. Опис розчинення газів в об'ємі твердих тіл, металів та теорії дифузії твердих розчинів засновується на малорозмірних моделях у приповерхневому об'ємі перетворювача [35, 54, 66, 51, 125–127].

При макрокінетичному моделюванні розглядаються модулі теплообміну, газодинаміки ідеального змішування та ідеального витіснення [9, 47, 48, 57]. Недоліком цих моделей є недостатній або майже відсутній опис особливостей процесів на поверхні та в об'ємі каталітичного середовища композитного типу. Саме

питання комплексного дослідження каталітичного простору вирішувалися на базі системної моделі «каталітичне середовище – приповерхневий шар гідрогазодинамічного ламінарного типу – поверхня носія – каталітичний поровий об'єм – вихідна поверхня з очищення газової суміші до екологічно безпечного стану».

2.2.1 Особливості побудови моделей каталітичного очищення випускних газових сумішей

Основною особливістю наданих у літературних джерелах моделей каталітичної конверсії газів є надання опису процесів в об'єкті дослідження, що являє собою двох компонентну систему «середовище (рух газової суміші) – каталітичні реакції», «поверхня каталізатора – поровий реакційний простір носія» [1, 2, 35, 54, 63] тощо.

У роботі розроблено і застосовано комплексний опис каталітичного перетворення шкідливої газової суміші в екологічно безпечну. Об'єкт дослідження у такому разі являє собою складну систему динамічних явищ виду «каталітичне середовище (рух термодинамічної газової суміші) – прикордонний дифузійний шар (ламінарна течія навколо носія) – поверхня каталізатора – поровий простір каталітичних перетворень – поверхня виходу суміші». Для визначення особливостей поведінки і перебігу процесів у зазначених реакційно-динамічних системах використано базові теоретико-практичні підходи з опису каталітичних перетворень: дифузійні явища – об'ємна та поверхнева дифузія; розмірність рівня дослідження – мікро-, мезо-, макромасштабний рівень опису процесів перетворення; однорідність перетворення – гомогенний, гетерогенний каталіз; структура поверхні – однорідні та неоднорідні каталітичні поверхні; складні моделі та комплексні описи – «дифузія – каталіз», «поверхневі процеси – каталіз», «дифузія – поровий об'єм» тощо; системність опису – моделі на базі фізичної кінетики, моделі фазових кінетичних явищ, моделі хімічної кінетики на активній поверхні.

Проникнення компонентів газової фази в приповерхневий шар каталізатора визначається масообміном у рухомому потоці суміші та перерозподілом речовин до рівномірного поля концентрації в об'ємі. Такий механізм формування шару

речовини біля поверхні становить об'ємну дифузію, яка відображається узагальненою моделлю Фіка [35, 54, 63].

Інший підхід до моделювання взаємодії потоку речовин з каталітичним носієм заснований на знаннях про поверхневу дифузію [35, 54, 63]. Ймовірність проникнення у простір каталітичної поверхні зростає з величиною дифузії. Відповідно до цього у кінетичній моделі в рівнянні тимчасової еволюції досліджених процесів додаються градієнти потоків поверхневих речовин в об'ємі. Граничні умови для таких потоків над поверхнею каталізатора визначаються за такою залежністю:

$$\nabla c_i^\omega \Big|_{Z=0} = F(\nabla_{x,y} c_j^\sigma), \quad (2.9)$$

де $\nabla c_i^\omega \Big|_{Z=0}$ – тензор концентрації i -ї домішки у рухомому потоці суміші за Z координатою і зазначеним параметром ω її належності до об'єму суміші, що обтікає поверхню носія;

F – знак функціональної залежності;

$\nabla_{x,y} c_j^\sigma$ – тензор концентрації j -ї речовини (продукт сорбції) на поверхні каталізатора за координатами x, y і параметром σ , що характеризує її належність до цієї поверхні.

Об'єднання процесів об'ємної і поверхневої дифузії здійснена в теорії гетерогенного каталізу на базі розробки феноменологічних моделей [130–136], які пов'язують зміни об'ємних концентрацій компонентів суміші над поверхнею носія з параметрами спостережуваних реакцій на поверхні носія – швидкістю каталітичної реакції на поверхні при відповідній об'ємній концентрації компонентів і температурі суміші [130, 131]:

$$w_i \frac{\partial w_i}{\partial t} + w_i = r_i + \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial t} + \alpha_j \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (2.10)$$

де w_i – об'ємна концентрація i -ї домішки в газової суміші, яка змінюється протягом каталітичного очищення на величину $\partial w_i / \partial t$, кг/м³;

r_i – швидкість каталітичного перетворення i -ї речовини за відповідною реакцією, кг/с;

$\sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \partial c_k / \partial t + \alpha_j \partial T / \partial t$ – узагальнена характеристика процесів, що

впливають на перебіг каталітичної реакції: зміни концентрацій i -ї домішки за час реакції з урахуванням k -го фактору її прискорення/уповільнення, що враховується феноменологічними коефіцієнтом α_{ik} ; зміни температури каталізу протягом реакції, що впливає на її швидкість і визначається параметром α_j – феноменологічний коефіцієнт щодо утворення j -ї речовини.

Відносні поверхневі концентрації θ_i визначаються відповідно до ізотерм адсорбції та констант адсорбції і десорбції k_{ad} , k_{des} таким чином:

$$\theta_i = \frac{k_j c_j^{\frac{1}{\xi_j}}}{1 + \sum_j^n k_j c_j^{\frac{1}{\xi_j}}}, \quad \sum \theta_i = 1 \quad (2.11)$$

де θ_i – відносна поверхнева концентрація i -ї поверхневої речовини, од. виміру;

k_j – коефіцієнт сорбції утвореної j -ї речовини, що враховує її коефіцієнти адсорбції та десорбції: $k_j = k_{ad} + k_{des}$, 1/с;

c_j – концентрація утвореної j -ї речовини на сорбційній поверхні, кг/м³;

ξ_j – коефіцієнт дисоціації j -ї речовини у процесі адсорбції, од.

Рівняння (2.10) і (2.11) становлять основу досліджень каталітичних процесів на рівні макромаштабного і мезамаштабного опису перетворень.

Макромаштабний рівень відображає зміни динамічної системи у просторі та часі. Основна увага приділяється змінам значень температури та концентрацій компонентів в газовій фазі, що є значущими для підтримки конвективного тепломасообміну (Додаток В, розділ В.4 [130–136]):

За такою моделлю (див. Додаток В, розділ В.4, (рів. В.4.1)) відокремлено визначають об'ємні концентрації w_i , які застосовують в якості індикатора

інерційності процесів у каталітичному пристрої. Проблемним залишається встановлення параметрів досягнення рівноваги в системі при певній структурі потоку газової фази, яка взаємодіє з твердою фазою. За моделлю ідеального перемішування з теорії хімічних реакторів і опису міжфазної взаємодії «газ-тверде тіло» визначено зв'язок між кумулятивністю c_p і транзитивністю D_i , λ_1 коефіцієнтів.

2.2.2 Характеристика моделей опису активізації систем каталітичного процесу

Для визначення взаємозв'язку параметрів у системі: «стан каталітичної поверхні – реакційність домішок газової суміші» пропонується запровадити величину пов'язану з числом неактивних або малоактивних місць на поверхні носія та константами швидкостей взаємодії молекул між собою. Типова модель обліку активних центрів має вигляд [124, 125]:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} = k_1 (1 - \xi - c_i - c_j)^2 - k_2 c_i c_j - k_{des,c_i} c_i; \\ \frac{\partial c_j}{\partial t} = k_3 (1 - \xi - c_i - c_j) - k_2 c_i c_j - k_{des,c_j} c_j, \end{cases} \quad (2.12)$$

k_1 , k_2 , k_3 – константи швидкості складових реакцій каталітичних перетворень на поверхні носія, 1/с;

ξ – параметр неоднорідності поверхні, що призводить до зменшення швидкості поверхневого перетворення речовин c_i і c_j , одиниці розмірності;

k_{des,c_i} , k_{des,c_j} – константи швидкостей десорбції речовин c_i і c_j , $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$;

Аналогічні моделі каталітичних перетворень в системі «газ–тверде тіло» описують послідовний процес зміни активності поверхні носія. Спочатку заповнюються активніші місця на поверхні, а далі по мірі їх вичерпання – менш активні. У цій моделі відповідним чином вводяться величини x^* , y^* , що є параметрами покриття, при яких хімічне перетворення зупиняється [125, 126, 127]:

$$2 - \left(\frac{c_i}{c_i^*} \right)^m - \left(\frac{c_j}{c_j^*} \right)^n \quad (2.13)$$

де c_i, c_j, c_i^*, c_j^* – концентрації речовин i -го, j -го виду відповідно на каталітичній поверхні та в об'ємі, кг/м³;

m, n – показники стехіометрії каталітичних процесів, умовних од.

За такими моделями передбачається, що молекула з газової фази на поверхні визначає для себе місце, де ступінь каталітичної активності значна [126]. Константи швидкостей $k_1, k_2, k_3, k_{des,x}, k_{des,y}$ складових процесу каталітичного перетворення визначаються виразами для системи (2.12):

$$k_z \rightarrow \tilde{k}_z, \quad z = 1, 2, 3, desc_i, desc_j, \quad \tilde{k}_z \rightarrow k_z^0 \cdot e^{\frac{E_z \cdot \varphi_z}{RT}}, \quad \varphi_z = \varphi_z(c_i, c_j), \quad (2.14)$$

де $k_z \rightarrow \tilde{k}_z$ – відповідність констант швидкості реакцій на поверхні носія закону Арреніуса про затухання перебігу каталітичних перетворень, 1/с;

k_z^0 – константа реакції z -го виду каталітичного перетворення, 1/с;

E_z – енергія реакції z -го виду каталітичного перетворення, Дж/моль;

R – універсальна газова константа, 8.31 м² кг с⁻² К⁻¹;

T – температура каталітичного процесу, К;

$\varphi_z(c_i, c_j)$ – поліноміальна або дрібнораціональна функція, яка відповідає

за стан активної поверхні носія при відповідних змінах концентрацій речовин у ході каталітичного перетворення:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} = A_{c_i}(c_i, c_j)c_i + B_{c_i}(c_i, c_j)c_j + C_{c_i}(c_i, c_j)c_i c_j + F_{c_i}(c_i, c_j)c_i^2 + H_{c_i}(c_i, c_j)c_j^2; \\ \frac{\partial c_j}{\partial t} = A_{c_j}(c_i, c_j)c_i + B_{c_j}(c_i, c_j)c_j + C_{c_j}(c_i, c_j)c_i c_j + F_{c_j}(c_i, c_j)c_i^2 + H_{c_j}(c_i, c_j)c_j^2, \end{cases} \quad (2.15)$$

де $A_{c_i}, A_{c_j}, B_{c_i}, B_{c_j}, C_{c_i}, C_{c_j}, F_{c_i}, F_{c_j}, H_{c_i}, H_{c_j}$ – коефіцієнти квадратичної поліноміальної функціональної залежності змін концентрацій взаємодіючих речовин каталізу від їх стану на поверхні носія.

Рівняння системи (2.15) формально відповідають такій поверхневій хімічній кінетиці, при якій розглядають газову суміш у приповерхневому шарі як неідеальний газ. У цьому випадку стає питання про визначення хімічних потенціалів речовин в умовах реалізації міжмолекулярної взаємодії, врахування теплових змін за структурою потоку газової фази у процесі переміщення. Для цього запропоновано у наданій вище моделі ввести окремі елементи структурних змін у просторі каталітичного перетворення. Поверхнева дифузія зазначає темп реакції на носії, задає вид величин ω_i відповідно до наявності знань про каталітичний процес певного вкладу «кінетика плюс дифузія» [137]. Така модель визначена системою диференціальних рівнянь за типом Тюрінга [137].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = I(c_i) + \nabla D(c_i) \nabla c_i, \quad (2.16)$$

де $I(c_i)$ – інтенсивність використання i -ї речовини у каталітичному перетворенні, кг/с;

$\nabla D(c_i) \nabla c_i$ – тензор концентрацій дифундуючої i -ї речовини.

Такого роду моделі враховують процеси, що спричиняють зміни у системі «газова суміш – каталізатор», а саме процеси сорбції у ході каталізу [140]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = (k_{ad} \cdot P(1 - c_i) - k_{des} c_i - k_c c_i) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D \cdot (1 - c_i)}{K_B T} + c_i \frac{\partial U}{\partial x} + D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \zeta(x, t), \quad (2.17)$$

де c_i – концентрація i -ї речовини на реакційній поверхні кг/м³;

P – тиск у газовій фазі приповерхневого шару, Па;

k_{ad} , k_{des} , k_c – константа адсорбції, десорбції, швидкості хімічної поверхневої реакції відповідно, 1/с, с⁻¹·Па⁻¹;

k_B – константа Больцмана, 1.38 10⁻²³ Дж/К;

D – коефіцієнт дифузії i -ї речовини, м²/с;

$\partial U / \partial x$ – зміни на каталітичній поверхні потенціалу міжмолекулярної взаємодії вздовж за концентрацією i -ї реагуючої величини;

$\zeta(x, t)$ – параметр неврахованих факторів зміни на каталітичній поверхні вздовж за час t .

У правій частині рівняння (2.18) перший доданок $(k_{ad} \cdot P(1 - c_i) - k_{des} c_i - k_c c_i)$ відповідає хімічному потенціалу дослідженої каталітичної системи $I(c)$ рівняння (2.7), а другий доданок – це рівняння Фоккера – Планка усереднене за імпульсом [138, 139].

Величина $\partial U / \partial x$ – це сила, діюча на адсорбований атом. Вона поділяється на дві частини: перша відповідає за взаємодію з атомами каталізатора, а друга – за латеральну взаємодію адсорбованих атомів між собою. Зазначені взаємодії відображають процеси, які одночасно відбуваються на поверхні з атомами i -ї речовини: адсорбція на поверхні та десорбція з неї. Коефіцієнти k_{ad} і k_{des} залежить від встановленого потенціалу міжмолекулярної взаємодії на поверхні U .

Надана модель (2.18) дозволяє встановити зміни щодо каталітичних перетворень на рівні мікромасштабних досліджень. Детальні характеристики перебігу каталітичної реакції на поверхні необхідно визначати за модельним описом взаємозалежності між станом системи «приповерхневий шар – каталітична поверхня» та особливостями дифузії газової суміші в об'ємі перетворювача. Формально модель (2.18) використана у випадку незначних ступенів заповнення каталітичної поверхні.

Частина моделі у вигляді диференційної складової (рівняння Фоккера-Планка) використовується для визначення поведінки молекул газів у системі «приповерхневий шар – каталітична поверхня». У такому разі дифузійний доданок у рівнянні (2.7) замінено на доданок, що враховує наявність зайнятих на поверхні місць іншими атомами:

$$c_j D_j \nabla c_i + c_i D_i \nabla c_j, \quad (2.18)$$

де $c_j D_j \nabla c_i$, $c_i D_i \nabla c_j$ – тензор концентрацій i -ї речовини в умовах дифузії j -ї речовини та тензор концентрацій j -ї речовини в умовах дифузії i -ї речовини на каталітичній поверхні;

До позитивних аспектів моделі треба віднести явний облік міжмолекулярних взаємодій у наближенні Фоккера-Планка (2.18). Однак, при описі процесів загалом не враховується структура потоку і структура каталітичного середовища. Має місце внутрішнє протиріччя стосовно непослідовності подання у моделі одночасного врахування сорбції-десорбції, коефіцієнти яких k_{ad} , k_{des} , k_c змінюються за кінетичним законом Арреніуса.

Для удосконалення моделі (2.17) і встановлення особливостей формування системи «приповерхневий шар – каталітична поверхня» взято до уваги розподіл речовин між цими підсистемами. Поверхня каталізатора має острівці суцільних фаз, окремі скріплення молекул суміші з активними центрами і фазами поверхневого газу. Стан поверхневих реакцій визначається фрактальною структурою. Відповідно до цього змінюються константи адсорбційної, десорбційної та хімічних стадій.

Об'ємна дифузія має місце у разі проникнення атомів (молекул) газової фази у поровий простір каталітичного носія. Особливістю процесів у даному середовищі є утворення твердих розчинів «метал – газ» на поверхні пор у результаті заміщення чи проникнення (з'єднання). Утворений розчин характеризується структурою і співвідношенням розмірів атомів (молекул) газової та металеві фази. Зазначені процеси призводять до зміни структури металеві шару і каталітичної поверхні. Моделі, що описують відповідні ефекти, враховують зміни констант швидкості реакцій і динаміки каталітично активних центрів на поверхні. Функції опису змін у приповерхневому шарі залежать від поверхневих об'ємних концентрацій речовин $c_i^\sigma, c_j^\sigma, c_i^\omega, c_j^\omega$, відповідно (див. рівняння (2.9)) [141].

У якості типової моделі врахування об'ємної та поверхневої дифузії використовують систему диференціальних рівнянь (Додаток В, розділ В.5, рівняння (В.5.1)). Надана модель має формальний характер і не враховує стрибка концентрацій речовини у поверхневому шарі та руху суміші в об'ємі каталізатора. Таку модель удосконалено за дифузійними складовими координатами тримірного простору шару носія. Усі величини змін кількісного вмісту c_j^ω замінили на

характеристику концентрації j -ї речовини біля поверхні $c_j^{\omega}(z \rightarrow 0)$, тобто у третьому рівнянні моделі (див. Додаток В, розділ В.5, рів. (В.5.1)) додали параметр виду:

$$\nabla(D^w(\nabla c_j^w)) \text{ або } \nabla(z^w(\Delta c_j^w + c_j^w \Delta z^w)), \quad (2.19)$$

де D^w – коефіцієнт об'ємної дифузії у шарі каталізатора, м²/с;

c_j^w – концентрація атомів j -ї речовини у приповерхневому об'ємі каталізатора, моль/м³;

z^w – концентрація атомів каталізатору у його шарі, моль/м³.

Перебіг каталітичного перетворення специфічно залежить від характеристик теплових потоків і їх відповідним розподілом, що в свою чергу відбивається на температурному полі поверхневого шару каталізатора – зміні температури у степеневій залежності T^m , $m > 1$, і впливає на значення коефіцієнтів дифузії D^w речовин у приповерхневому потоці.

Загалом температура приповерхневого шару суміші визначається поведінкою складових речовин при пересуванні до поверхні та теплообміном між каталітичною поверхнею та обтікаючим шаром [60].

Проникнення молекули газової фази в об'єм носія складається з пробивання поверхневого шару і подальшому руху у просторі каталізатора.

Інтенсивність проникнення в об'єм каталізатора залежить від температури кожної з фаз, а рух в об'ємі – від температури приповерхневого шару. Таким чином, інтенсивність проникнення в об'єм повинна залежати від температур газової та металевої фаз. Модель виду (див. Додаток В, розділ В.5, 2.19) у такому разі доповнено описом тепло- масообміну у газовій фазі рухомого потоку та обтікаючому шарі суміші [60].

Моделі опису стану системи «обтікаючий шар – поверхня» визначаються на основі експериментальних досліджень або детального аналізу процесу на всіх рівнях перетворення цільових речовин суміші у результаті каталізу. Так, процес

каталітичного доокислення монооксиду вуглецю складається з перетворень (Додаток В, розділ В.6, рівняння (В.6.1), що надається у вигляді системи таких диференціальних рівнянь (Додаток В, розділ В.6, рівняння (В.6.2)) [60]. Коефіцієнтні функції визначаються в результаті спільного розгляду кінетичного статистичного рівняння Ліувілля і функції розподілу, яка є єдиною для газової фази і поверхні [142–147].

Надана модель (див. Додаток В, розділ В.6, система рівнянь (В.6.2)) відноситься до моделей переходу від аеродинамічних властивостей потоку до прояву гідродинамічних характеристик і особливостей при утворенні приповерхневого шару. Таке уявлення про процес каталізу має статистичну природу, яка враховує міжмолекулярні взаємодії у такій послідовності: «газ – адсорбат», «адсорбат – адсорбат», «адсорбат – каталізатор», але не містить чинників змін газової фази, макроскопічної течії у цілому.

Перевагою наданої вище доповненої моделі є те, що вона подає єдиний кінетичний опис стану газової фази, адсорбата і поверхневого шару атомів каталізатора. Розглянута модель спирається на реальну поверхневу хімічну кінетику і має три додаткові параметри для встановлення її відповідності експериментальним даним [142–147]. До недоліків даної моделі слід віднести неврахування гідродинаміки газової фази, неізотермічних процесів, дифузії поверхневих речовин в приповерхневому об'ємі.

Існує певна сумірність моделей каталітичних процесів, яка ґрунтується на рівняннях фізичної кінетики. За таким підходом використовується багаточасткова функція розподілу, що містить певний ланцюжок рівнянь з відображенням взаємодії частинок у газовій фазі і на поверхні. Ланцюжок таких рівнянь є незамкнутим, для його замикання необхідним є застосування гіпотези факторизації n -часткових функцій через $n-k$ часткові функції.

Загалом обмежуються введенням одночасткової та двочасткової функцій. Прийнятним є рівняння Ліувілля для визначення ймовірності знаходження багаточасткової системи в певному стані. У рівнянні Ліувілля враховується потенціал взаємодії усіх атомів і молекул попарно. Практично для такої взаємодії вводиться радіус обрізання так, що дальнодія між суб'єктами враховується

феноменологічно. Щільність ймовірності багаточасткової системи має больцманівський вид з гамільтоніаном, що враховує міжмолекулярні взаємодії.

Рівняння Ліувілля вирішується тільки за умов наближення до слабкої неідеальності. Результатом розв'язання є щільність ймовірності для обчислення середніх характеристик системи «газ – адсорбат – каталізатор».

Такий підхід з моделюванням процесів у каталітичній системі за умови слабкої взаємодії між частинками враховує з фізичними явищами і кінетику процесів перетворення виду $X + Y \rightarrow Z$. Коефіцієнти кінетичних рівнянь визначають результат впливу параметрів міжмолекулярних взаємодій на хід реакції (Додаток В, розділ В.7, рівняння (В.7.1) [48, 142].

Для таких систем як «газ – газ», «адсорбат – адсорбат», при малих ступенях заповнення поверхні та «адсорбат – каталізатор» модель (див. додаток В, розділ В.7, рівняння (В.7.1)) не дозволяє врахувати перенесення газової фази, придатна для умов слабкої міжмолекулярної взаємодії, що має місце.

Опис каталітичних процесів на мікромасштабному, мезомасштабному і макромасштабному рівнях надається за допомогою моделей руху взаємодіючих багатофазних потоків різнорідних систем (континуумів) [48, 142–147]. Такі моделі організовані в зворотному порядку за шкалою масштабів. Зазвичай моделювання каталітичних перетворень надається кінетичними залежностями стосовно змін на поверхні каталізатора. У моделях взаємодіючих багатофазних континуумів акцент робиться на макромасштабний і мезомасштабний рівні опису системи. Таким чином, модель мікромасштабного рівня вбудовується в якості незалежного блоку, виступаючи граничною умовою для мезоскопічних моделей.

У моделях багатофазних взаємодіючих континуумів основними є рівняння збереження кількості речовини, кількості руху і повної енергії. Формулювання рівнянь моделей взаємодіючих континуумів базується на процедурі розбиття простору на осередки, форма яких обумовлена структурою взаємодіючих фаз. В осередках вирішуються задачі масо- і теплообміну, що становлять граничні умови для подальшого перебігу процесів на поверхні пор внутрішнього середовища носія.

Процедура усереднення за об'ємом каталітичного простору становить нелінійні рівняння для визначення середніх значень параметрів масо- і теплообміну у вигляді:

$$\langle A(A_{n,k}) \rangle_n = \langle A_{n,k} \rangle_{n,k}, \quad (2.21)$$

де $\langle A(A_{n,k}) \rangle_n$ – усереднення за обсягами n осередків відповідно до величин усереднення по поверхні k кордонів для n осередків $\langle A_{n,k} \rangle_{n,k}$.

Макромасштабний опис каталітичних процесів заснований на взаємодії газової або рідинної суміші з твердим пористим скелетом, стан шару каталітично-активної поверхні носія. Поверхня цього шару є джерелом і стоком для компонентів газової або рідиною фаз. Каталітичне середовище визначається як простір взаємодіючих континуумів, обмежений за кількістю речовини і руху, що складають рівняння моделі масообміну в реакційному середовищі (Додаток В, розділ В.8, рівняння (В.8.1)[142–147].

Рівняння в системі (див. додаток В, розділ В.8, рівняння (В.8.1)) визначають модель змін у стані потоку при масообміні в осередках твердої фази, виділяючи в ньому поверхню каталітичного носія і його внутрішній поровий простір. Така модель зазначена в теорії хімічних каталітичних реакторів і побудована на основі положень про взаємодіючі континууми [3]. Для зазначеної моделі (див. додаток В, розділ В.8, рівняння (В.8.1)) на каталітично-активній поверхні виділяють дві особливості станів потоку, пов'язаних з відповідним врахуванням чи неврахуванням міжмолекулярних взаємодій. Для опису стану поверхні при не врахуванні міжмолекулярної взаємодії використано модель ідеального газу [54, 62]:

$$\mu_i = \mu_{0i} + K \cdot T \cdot \ln c_i, \quad (2.22)$$

де μ_i – в'язкість потоку з i -х реагентів при відсутності міжмолекулярних взаємодій під час перебігу каталізу на поверхні, Па·с;

μ_{0i} – початкова в'язкість потоку з i -х реагентів над поверхнею, Па·с;

K – константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T – температура, К;

c_i – концентрація i -х реагентів у потоку за час перебігу процесу на поверхні, кг/м³.

У разі неідеальності опису процесу каталізу у модель (2.22) в праву частину виразу додають складові, що відповідають за міжмолекулярні взаємодії на поверхні. Ці складові порівнюють з аналогічними параметрами моделей теорії розчинів і позначають як параметр неідеальності $\delta_{\mu_{неид},i}$:

$$\delta_{\mu_{неид},i} = \sum_j m_{ij} \cdot c_j + \sum_{k,l} n_{ikl} \cdot c_k \cdot c_l + \dots, \quad (2.23)$$

де $\sum_j m_{ij} \cdot c_j$ – характеристика стану j -ї речовини в системі «обтікаючий шар суміші – поверхня каталізатора» у разі взаємодії у багатокомпонентній системі m_{ij} ;

$\sum_{k,l} n_{ikl} \cdot c_k \cdot c_l$ – характеристика стану i -ї речовини концентрації c_i в умовах подвійної взаємодії n_{ikl} – у потоці та з k -ми речовинами поверхні.

Таким чином, для неідеальної моделі перебігу каталітичних процесів складної системи «приповерхневий шар суміші – поверхня каталізатора» враховують автоматичні, парні, потрійні та інші взаємодії у системі багатокомпонентної суміші. Величини m_{ij} , n_{ikl} знаходять дослідним шляхом, аналітичними методами за результатами вимірювань в експерименті.

Параметр неідеальності враховується при визначенні швидкості каталітичного процесу, яка розраховується за законом діючих мас [54, 63]:

$$w = k_0(T) \prod_i c_i^{\alpha_i}, \quad (2.24)$$

В умовах врахування міжмолекулярних взаємодій (неідеальність) на поверхні носія змінюється швидкість каталітичного процесу:

$$w = k_0(T) \prod_i c_i^{\alpha_i} \cdot \exp \sum \alpha_i \delta_{\mu_{неид},ij}. \quad (2.25)$$

Описані моделі каталітичного перетворення є більш наближеними до реальних умов [142–147]. Згідно з ними враховуються вплив взаємодії: «адсорбат – адсорбат» та «адсорбат – каталізатор» на перебіг процесів при каталітичному перетворенні. Вони дозволили надати мікромасштабний опис каталізу з метою встановлення сприятливих умов його технологічного здійснення за рахунок управління параметрами тепло-масообміну та уточнення стану рухомого потоку відповідно до взаємозалежності – аеродинаміка ↔ гідродинаміка.

Висновки до розділу 2

1. Надано опис стенду та дослідних модельних об'єктів для моделювання каталітичних процесів очищення газів для вивчення кінетичних, масообмінних та газодинамічних особливостей конверсії твердих, рідких та газоподібних відходів та їхніх сумішей.

2. Детально розглянуто послідовність моделей процесів каталітичного очищення для вирішення питань градації каталітичного простору відповідно до формування параметрів перебігу каталітичного перетворення з метою встановлення оптимальних умов ініціалізації каталітичного перетворення з отриманням максимально прийняттого результату відповідно до вимог екологічної безпеки викидів і захисту атмосферного повітря від домішок.

3. Запропоновано на основі аналізу моделей складових процесів каталізу систему каталітичного перетворення домішок розділяти на відповідні складові середовища « [газова суміш з небезпечними домішками – каталітичний простір (дифузійні процеси, масо- і теплоперенесення у рухомому потоці) – [дифузійний шар ламінарної течії потоку суміші до каталітичної поверхні] – [внутрішній поровий простір носія] – [поверхня каталізатора і газова суміш на виході]» з метою створення необхідних умов ефективного перебігу операцій каталітичного очищення і отримання екологічно-безпечного стану суміші на викиді.

4. Надано аналіз моделей каталітичного очищення випускних газових сумішей з встановленням пріоритетних факторів впливу на їх ефективність та особливостей

послідовності аналізу складових операцій технологій очищення, а саме визначення першочергової моделі перебігу каталізу, як «приповерхневий шар – поверхня носія» що контролює умови високого ступеня перетворення екологічно небезпечних складових викидів.

5. Запропоновано на основі існуючих моделей складових каталізу розробити комплексну систему аналізу умов очищення викидів у каталітичному перетворювачі.

Одержані результати в публікаціях автора: [100–102, 104].

РОЗДІЛ 3

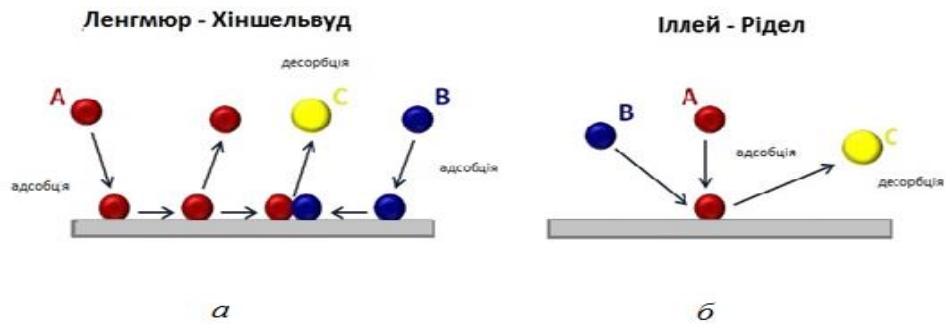
ФОРМУВАННЯ ТРИРІВНЕВОЇ МОДЕЛІ КАТАЛІТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

3.1 Опис основних процесів конверсії газів у вигляді трирівневої моделі

Наукові роботи щодо удосконалення каталітичних процесів очищення актуальні для більшості видів екологічної діяльності на промислових підприємствах, в установах захисту атмосферного повітря від викидів екологічно небезпечними домішками [1, 2, 55, 54, 63].

У ході дослідження процесів каталітичного очищення випускних газів до уваги як базового прикладу взято окислення CO до CO₂. Реакція доокислення монооксиду вуглецю зазвичай проводиться на каталітичних носіях, які складаються з металів платинової групи [55, 54, 63]. Незважаючи на відносну простоту кінетики таких процесів окислення, у більшості випадків стоїть питання ефективності перетворень і більш чітких контролюючих дій з метою дотримання норм екологічної безпеки. Невідповідність отриманих результатів перетворення шкідливих речовин виникає у наслідок таких причин: непостійність стану газової суміші протягом каталізу (неідеальність системи), неізотермічність процесу, нерегульованість дифузійних змін [54].

Так, реакція доокислення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю молекулярним киснем визначається як багатостадійний процес, який реалізується відповідно до механізмів Іллі – Рідела та Ленгмюра – Хіншельвуда, що відносяться до ударного та безударного видів каталізу. Для обраної системи дослідження перетворення CO до CO₂ адсорбція кисню на металах платинової групи носить дисоціативний характер і визначається низькою енергією активації [54, 63], яка зростає при наявності на поверхні кисню (рис.3.1) [137, 147].



a – модель Ленгмюра – Хіншельвуда; *б* – модель Іллея – Ріделла

Рисунок 3.1 – Особливості поведінки речовин біля і на каталітичній поверхні

Адсорбція монооксиду вуглецю визначається як мономолекулярний акт з низьким рівнем енергетичних витрат. Десорбція CO потребує енергії активації і залежить від рівня адсорбованості монооксиду вуглецю на поверхні носія [54, 63], поведінки адсорбованого молекулярного кисню [35]. В області високих тисків маршрути і стадії реакційних перетворень стабільні, відбувається послідовна зміна констант швидкості реакції за стадіями процесу (див. п.п. 2.2) [1, 2, 55, 54, 63].

У роботі, відповідно до експериментальних досліджень та теоретичних висновків стосовно необхідності прийняття до уваги зовнішні умови каталізу (див. п. п. 2.2) запропоновано комплексний підхід до опису реакцій доокислення монооксиду вуглецю з урахуванням переміщення газової суміші, стану внутрішнього простору каталізатора. У такому разі приймається схема двохмаршрутного механізму за умовами низького тиску.

Результати вивчення експериментальних даних каталітичного процесу показали, що мають місце три рівня конверсії складових газової суміші. Розглядаються два основних варіанта такої конверсії. Перший, стосується випадку, коли кисень, монооксиду вуглецю і діоксид вуглецю складають всю газову суміш. Другий, коли домішки знаходяться в середовищі нейтрального газу, так що їх сумарна концентрація значно менша за концентрацію нейтрального газу.

У роботі розглянуто два варіанти з удосконалення системи відображення перебігу каталітичного процесу з позицій цілісності системи «середовище каталітичного пристрою – каталітичний перетворювач» [90–104].

Для об'єкта екологічної небезпеки запропоновано сформуванати відповідну модель каталітичного перетворення, яка включає такі особливі складові [90–104]:

1) простір каталітичного перетворення, розділений на три області за специфікою реалізації фізико-хімічних процесів, що становить блоки змін в каталітичній системі:

- блок зовнішнього середовища з контролем дифузійних процесів і тепломасообміну до утворення приповерхневого шару реакційного потоку;
- блок двокомпонентної системи «приповерхневий шар – поверхня каталізатора» з визначення умов початку каталітичного перетворення;
- блок каталітичного носія з трифазним простором кінетики хімічних реакцій у послідовності пересування по каталітичному носію – «поверхня каталізатора – поровий простір внутрішнього середовища каталізатора – поверхня каталізатора з виходом хімічно-стабільної суміші на випуск»;

2) Перебіг фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів каталізу розділений на три рівні відповідних змін в газовій суміші з метою виділення лімітуючого процесу і, таким чином, уточнення регулюючого фактору підвищення ефективності перетворень (рис. 3.2) [1, 2, 55, 54, 63].

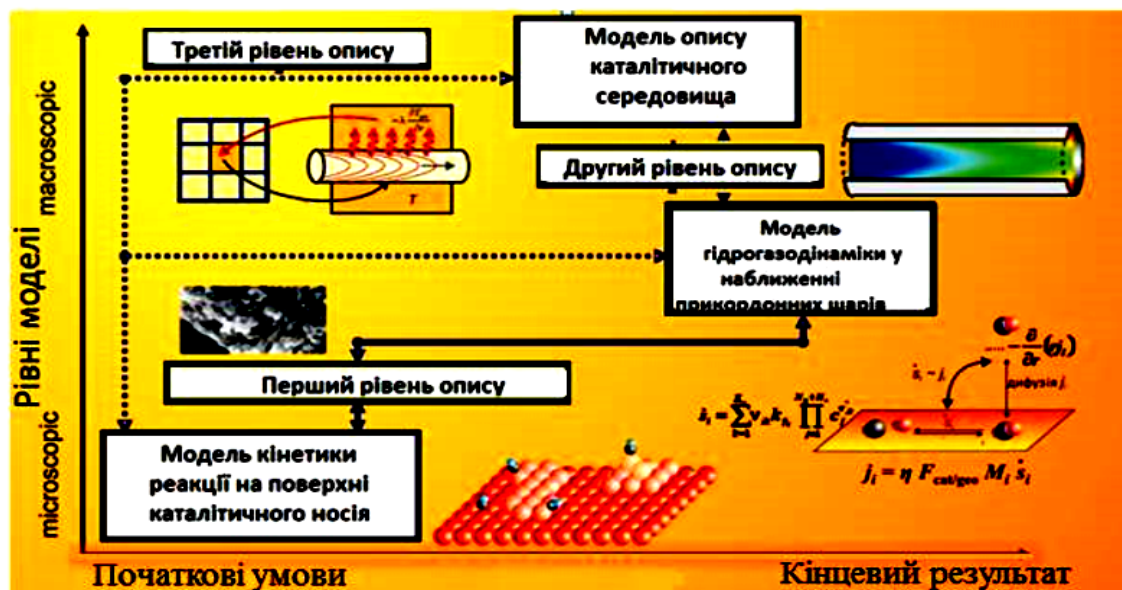


Рисунок 3.2 – Схема тривірневої моделі процесів у каталітичному перетворювачі

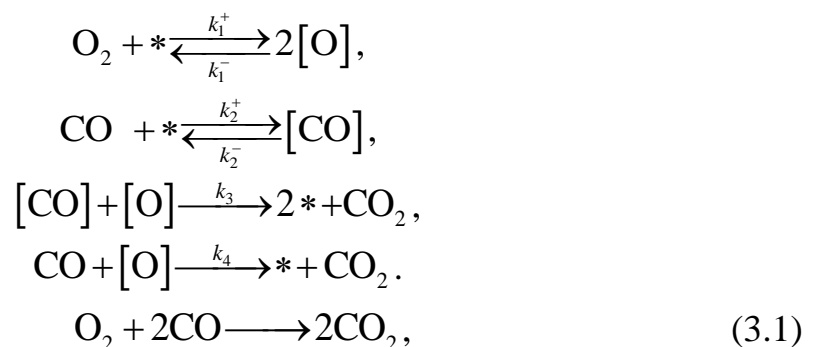
Відповідно до запропонованої тривірневої структури перебігу каталітичних перетворень простору (див. рис.3.2) побудована блочна модель просторово-часового каталізу [93, 98, 99].

На першому рівні моделюється механізм створення простору змін у потоці газової суміші біля поверхні каталізатора як система «приповерхневий шар – поверхня каталізатора». На другому рівні опису каталізу розглядаються процеси структурування ламінарного шару у дифузійному потоці, наближеному до поверхні каталізатора. Третій рівень – це макросистема узгодження процесів тепло-масопереносу у внутрішньому середовищі каталізатора та пересування потоку газореакційної суміші на вихід з поверхні каталітичного носія [90–14].

Таким чином, постає задача комплексного подання математичної моделі каталітичного перетворення екологічно небезпечних домішок викидів на макро-, мезо- та мікро- рівнях їх опису з урахуванням просторової диференціації каталітичного простору перетворювача.

3.2 Комплексна модель нейтралізації екологічно небезпечних сумішей: перший рівень опису кінетики каталізу на поверхні носія.

Для реалістичного подання математичних викладок стосовно перебігу процесів на першому рівні перетворень домішок газових сумішей розглянуто очищення випускних газів двигуна з іскровим запалюванням. Каталітична конверсія його викидів із значним вмістом монооксиду вуглецю становить такі реакційні зміни:



де k_1^+ , k_2^+ – константи швидкості процесів активізації молекул кисню та монооксиду вуглецю, $k_1^+ = 0.2 \cdot 10^6$, $k_2^+ = 0.45 \cdot 10^6$;

k_1^-, k_2^- – константи швидкості зворотних процесів, $k_1^- = 0,16 \cdot 10^3 e^{\frac{-2,1 \cdot 10^5}{8,3T}}$,
 $k_1^- = 10^3 e^{\frac{-1,46 \cdot 10^5}{8,3T}}$ [1, 2, 35];

k_3, k_4 – константи швидкості реакції нейтралізації монооксиду вуглецю,
 $k_3 = 0,40 \cdot 10^4 e^{\frac{-4,6 \cdot 10^4}{8,3T}}$, $k_4 = 0,45 \cdot 10^6 e^{\frac{-4,2 \cdot 10^3}{8,3T}}$ [1, 2, 35];

* – вільні активні центри;

$[O], [CO]$ – сорбовані атоми кисню та монооксиду вуглецю на поверхні каталізатора [1, 2, 55, 54, 63].

Перебіг хімічних перетворень відповідно до рівнянь (3.1) визначається змінами концентрацій реагентів, продуктів реакцій та їх поверхневих комплексів у каталітичному просторі, що надається кінетичними рівняннями:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{[O]}}{\partial t} = 2k_1^+ P_{O_2} z - 2k_1^- (c_{[O]})^2 - k_3 c_{[O]} c_{[CO]} - k_4 P_{CO} c_{[O]}; \\ \frac{\partial c_{[CO]}}{\partial t} = k_2^+ P_{CO} z - k_2^- c_{[CO]} - k_3 c_{[O]} c_{[CO]}; \\ c'_{[O]} + c'_{[CO]} + z' = 1, \end{cases} \quad (3.2)$$

де $c_{[O]}, c_{[CO]}$ – концентрація сорбованих атомів O та CO на поверхні каталітичного носія, кг/м³;

z – концентрація атомів металу каталітичного носія на поверхні, кг/м³;

P_{O_2}, P_{CO} – тиск речовин O та CO у суміші, наближеної до каталітичної поверхні, Па.

$c'_{[O]}, c'_{[CO]}, z'$ – відносні концентрації сорбованих атомів металу на поверхні каталітичного носія, од. виміру;

Для отримання ефективних концентрацій на поверхні каталізатора $c_{[O]}$, $c_{[CO]}$ беруть до уваги такі умови: $\partial c_{[O]}/\partial t \equiv 0$; $\partial c_{[CO]}/\partial t \equiv 0$.

Це дозволяє у системі рівнянь (3.2) виключити з третього рівняння параметр z , як умову селективного вибору каталізатора. Таким чином отримують вирази для визначення у подальшому значень $c_{[O]}$ та $c_{[CO]}$:

$$\begin{cases} 2k_1^+ c_{O_2} (1 - c_{[O]} - c_{[CO]}) - 2k_1^- (c_{[O]})^2 - k_3 c_{[O]} c_{[CO]} - k_4 c_{CO} c_{[O]} = 0; \\ k_2^+ c_{CO} (1 - c_{[O]} - c_{[CO]}) - k_2^- c_{[CO]} - k_3 c_{[O]} c_{[CO]} = 0. \end{cases} \quad (3.3)$$

Величина $c_{[CO]}$, згідно з перетвореннями в системі набуває вигляд:

$$c_{[CO]} = \frac{k_2^+ c_{CO} (1 - c_{[O]})}{k_2^+ c_{CO} + k_2^- + k_3 c_{[O]}}. \quad (3.4)$$

Кінцевим продуктом каталітичної конверсії (3.1) є CO_2 , тому для оцінки ефективності очищення викидів беруть до уваги останню хімічну реакцію, тобто кінетику брутто-реакції (3.1) та співвідношення між швидкостями змін концентрацій c_{CO} , c_{O_2} , c_{CO_2} :

$$-2 \frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = -\frac{\partial c_{CO}}{\partial t} = \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t}.$$

Це дозволило вивести значення концентрацій для реагуючих речовин:

$$c_{O_2} = \frac{(2c_O^0 - c_{CO_2})}{2}, \quad c_{CO} = (c_{CO}^0 - c_{CO_2}),$$

де c_O^0 , c_{CO}^0 – початкові концентрації O та CO.

На початку реакції $c_O = c_O^0$, $c_{CO} = c_{CO}^0$, $c_{CO_2} = 0$, а у кінці реакції $c_O = 0$, $c_{CO} = 0$, $c_{CO_2} = c_{CO_2}^k$ [49, 52]. Таким чином, визначені величини c_{O_2} , c_{CO} використовуються для підрахунку змін утвореного CO_2 протягом каталітичного процесу:

$$\frac{\partial w_{\text{CO}_2}}{\partial t} = k_3 c_{[\text{O}]} c_{[\text{CO}]} + k_4 c_{\text{CO}} c_{[\text{O}]}, \quad (3.5)$$

де $\partial w_{\text{CO}_2} / \partial t$ – швидкість зміни концентрації діоксиду вуглецю, (кг·м⁻³)/с.

Для врахування впливу концентрацій $c_{[\text{O}]}$, $c_{[\text{CO}]}$, стану поверхні каталізатора на швидкість перебігу процесу очищення екологічно небезпечних викидів вираз (3.5) змінюють з урахуванням рівнянь (3.3):

$$\frac{\partial w_{\text{CO}_2}}{\partial t} = \frac{k_3 k_2^+ c_{[\text{O}]} (1 - c_{[\text{O}]}) c_{\text{CO}}}{k_2^+ c_{\text{CO}} + k_2^- + k_3 c_{\text{CO}}} + k_4 c_{\text{CO}} c_{[\text{O}]}. \quad (3.6)$$

Каталітична поверхня характеризується сумою місць зайнятих проміжними речовинами, утвореними у результаті взаємодії кисню і монооксиду з поверхнею каталізатора c_{O_2} , c_{CO_2} та вільними адсорбційними центрами, і становить постійну величину, яка визначається за формулою [35]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{[\text{O}]}}{\partial t} &= 2k_1^+ P_{\text{O}_2} (1 - c_{[\text{O}]} - c_{[\text{CO}]}) - 2k_1^- (c_{[\text{O}]})^2 - k_3 c_{[\text{O}]} c_{[\text{CO}]} - k_4 P_{\text{CO}} c_{[\text{O}]}, \\ \frac{\partial c_{[\text{CO}]}}{\partial t} &= k_2^+ P_{\text{CO}} (1 - c_{[\text{O}]} - c_{[\text{CO}]}) - 2k_2^- c_{[\text{CO}]} - k_3 c_{[\text{O}]} c_{[\text{CO}]}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

де $c_{[\text{O}]}$, $c_{[\text{CO}]}$ – поверхневі концентрації проміжних сполук O та CO, кг/м³;

P_{O_2} , P_{CO} – парціальні тиски O та CO у суміші, наближеної до каталітичної поверхні, Па.

За умови сталості швидкості бруто-реакції (3.1) встановлено відношеннями між парціальними складовими тиску газової суміші P_{O_2} , P_{CO} , P_{CO_2} , [35, 63]:

$$2P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}} = 2P_{\text{O}_2}^0, \quad (3.8)$$

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 2P_{\text{CO}}^0, \quad (3.9)$$

де $P_{O_2}^0, P_{CO}^0$ – парціальні тиски кисню P_{O_2} та монооксиду вуглецю P_{CO} в початкові моменти часу, Па. Таким чином підтримується встановлений ефективний рівень парціального тиску, зафіксований як початковий, протягом всього процесу каталітичного перетворення.

Швидкості зміни концентрацій поверхневих проміжних речовин значно залежить від процесів активізації кисню, наявності на поверхні активних його атомів, змін вмісту кисню в об'ємі суміші у приповерхневому шарі над каталізатором. Запропонований баланс кисню і монооксиду в системі «приповерхневий шар – поверхня каталізатора» (рівняння (3.8), (3.9)) використано для отримання алгебраїчного рівняння розрахунку активного кисню на поверхні каталізатора, що задіяний в окисленні монооксиду вуглецю:

$$c_{O_2} = \frac{2k_1^+ P_{O_2} (k_3 c_i + k_2^-)^2 (1 - c_i)^2}{(k_2^+ P_{CO} + k_2^- + k_3 c_i) \left[k_2^+ k_3 P_{CO} (1 - c_i) + (k_4 P_{CO} + 2k_1^- c_i) (k_2^+ P_{CO} + k_2^- + k_3 c_i) \right]} \quad (3.10)$$

де c_{O_2} – концентрація утвореного кисню [O] на каталітичній поверхні, од. виміру;

Для диференціального рівняння (3.7) і алгебраїчного виразу (3.10) величини $k_i^\pm (i = \overline{1,4})$ залежні від абсолютної температури T , що розраховуються за законом Арреніуса. Величини k_i^\pm чутливі до змін температури. Вони визначаються за експериментальними даними [20, 35, 54].

Для визначення поведінки молекул кисню у просторі каталітичних перетворень враховують зміни концентрації кисню, використовують вираз (3.7). Цей параметр суттєвий для прискорення реакції окислення за умови $0 \leq c_{O_2} \leq 1, k_i^- \gg k_3 c_{O_2}, 500K \leq T \leq 2000K$:

$$c_{O_2} = \frac{2k_1^+ (k_2^-)^2 \cdot (1 - c_{O_2})^2 P_{O_2}}{(k_2^+ P_{CO} + k_2^-) \left[k_2^+ k_3 P_{CO} (1 - c_{O_2}) + (k_4 P_{CO} + 2k_1^- c_{O_2}) (k_2^+ P_{CO} + k_2^-) \right]}. \quad (3.11)$$

Звужуючи інтервал температур до $500K \leq T \leq 2000K$, залишають складові $k_2^+ (k_3 + k_4 P_{CO}) P_{CO}$ та $k_2^+ (2k_1^- - k_3) P_{CO} c_{O_2}$ у виразі (3.11) за умови, що величина концентрації на поверхні узята з надлишком, тобто, не дорівнює нулю при $P_{CO} \rightarrow 0$. Для багатьох значень величин P_{O_2} та P_{CO} у цьому інтервалі температур виконується нерівність $k_2^+ (k_3 + k_4 P_{CO}) P_{CO} \gg k_2^+ (2k_1^- - k_3) c_{O_2}$ завжди, крім випадку: $P_{O_2} \neq 0, P_{CO} \rightarrow 0$. Крайове значення концентрації кисню в каталітичному просторі за умови $P_{CO} \neq 0, P_{O_2} \rightarrow 0$, CO присутня у надлишковій кількості:

$$c_{O_2} = \frac{2k_1^+ (k_2^-)^2 (1 - c_i)^2 P_{O_2}}{(k_2^+)^2 k_4 P_{CO}}. \quad (3.12)$$

Розв'язання алгебраїчного рівняння (3.12) дозволяє знайти значення c_{O_2} на поверхні каталітичної активності:

$$c_{O_2} = s + 1 - \sqrt{(s + 1)^2 - 1}, \quad \text{де} \quad s = \frac{4k_1^+ (k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4 P_{CO}}. \quad (3.13)$$

При збільшенні каталітичної площі ($s \rightarrow \infty$) концентрація кисню змінюється таким чином:

$$c_{O_2} = \frac{2k_1^+ (k_2^-)^2 P_{O_2}}{(k_2^+)^2 k_4 P_{CO}}. \quad (3.14)$$

Для випадку, коли $P_{O_2} \neq 0, P_{CO} \rightarrow 0$, тобто величина парціального тиску на поверхні носія має максимально прийнятне значення, поверхнева концентрація кисню становить

$$c_{O_2} = \frac{k_1^+}{k_1^-} P_{O_2} (1 - c_{O_2})^2. \quad (3.15)$$

Таким чином, поверхнева концентрація кисню при каталітичному очищенні викидів залежить від парціального тиску в приповерхневому шарі над каталітичним носієм і значень констант швидкості активізації молекул кисню та констант зворотного процесу:

$$c_{O_2} = \sqrt{\frac{k_1^+}{k_1^-}} \sqrt{P_{O_2}} / \left(1 + \sqrt{\frac{k_1^+}{k_1^-}} \sqrt{P_{O_2}} \right). \quad (3.16)$$

На початку реакції окислення за умови $P_{O_2} \approx P_{O_2}^0$, $P_{CO} \approx P_{CO}^0$ значення c_{O_2} дорівнює

$$c_{O_2} = \left[\frac{2k_1^+ (k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4} \right] \sqrt{\frac{P_{O_2}^0}{(P_{CO}^0)^3}} / \left(1 + \left[\frac{2k_1^+ (k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4} \right] \sqrt{\frac{P_{O_2}^0}{(P_{CO}^0)^3}} \right). \quad (3.17)$$

Рівняння (3.17) за умови варіацій парціальних тисків P_{O_2} і P_{CO} протягом усього каталітичного перетворення, крім випадку $P_{CO} \rightarrow 0$, використовується у такому вигляді

$$c_{O_2} = \left[\frac{2k_1^+ (k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4} \right] \sqrt{\frac{P_{O_2}^0}{(P_{CO}^0)^3}} / \left(1 + \left[\frac{2k_1^+ (k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4} \right] \sqrt{\frac{P_{O_2}^0}{(P_{CO}^0)^3}} \right). \quad (3.18)$$

У такій же аналітичній послідовності отримано вираз для розрахунку поверхневої концентрації CO, що становить залежність від парціального тиску кисню та монооксиду вуглецю в приповерхневому шарі над носієм, констант швидкості для реакції активізації CO через сорбцію та перетворення його у діоксид вуглецю:

$$c_{CO} = \frac{k_2^+ P_{CO} (1 - c_{O_2})}{k_2^+ P_{CO} + k_2^- + k_3 c_{O_2}}. \quad (3.19)$$

Для врахування впливу температури на перебіг реакцій окислення (3.1) у виразі (3.18) та (3.19) заставано кінетичне рівняння Арреніуса для хімічних процесів,

що дозволяє встановити крайові значення концентрацій кисню для процесу окислення на каталізаторі:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_i = \frac{Ae^{\frac{B}{T}} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + Ae^{\frac{B}{T}} \sqrt{P_{O_2}}}, \\ c_i = \frac{Ee^{\frac{B}{T}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^3}}}{1 + Ee^{\frac{B}{T}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^3}}}, \end{array} \right. \quad (3.20)$$

де A, B, E, F , – узагальнюючі параметри з констант швидкості відповідних реакцій.

Рівняння зазначеної системи (3.20) поєднують в одне рівняння, для визначення концентрацій кисню при безперервному сорбційному окисленні згідно з правилом адитивності за теорією кусочного безперервних функцій [54–56]:

$$c_{O_2} = \frac{Ae^{\frac{B}{T}} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + Ae^{\frac{B}{T}} \sqrt{P_{O_2}}} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{CO}^4} \right) + \frac{Ee^{\frac{F}{T}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^3}}}{1 + Ee^{\frac{F}{T}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^3}}} \left(\frac{P_{CO}^n}{P_{O_2} + P_{CO}^n} \right)^m, \quad (3.21)$$

де m та n – параметри, які, визначають активність учасників каталітичного процесу їх знаходять експериментально (див. Додаток В, рівняння (В.)).

З метою встановлення умов інтенсифікації процесу на поверхні носія використовують кінетичні залежності для перетворень (3.2) із визначенням парціального тиску продукту каталітичного процесу:

$$c_{CO_2} = \frac{k_2^+ k_3 \cdot P_{CO} \cdot P_{CO_2} \cdot c_{O_2} (1 - c_{O_2})}{k_2^+ P_{CO} \cdot P_{CO_2} + k_2^- + k_3 c_{O_2}} + k_4 \cdot P_{CO} \cdot P_{CO_2} \cdot c_{O_2}, \quad P_{CO} \cdot P_{CO_2} = P_{CO}^n - P_{CO_2}. \quad (3.22)$$

Таким чином, отримують значення парціального тиску у приповерхневому шарі, що відповідає активній концентрації кисню.

Сукупність рівнянь та кінетичних характеристик за формулами (3.21) та (3.22) визначають умови конверсії газової суміші з відповідними значеннями температури і поверхневої концентрації O_2 та CO . Для встановлення часових параметрів щодо перебігу процесів окислення використано залежність змін швидкості течії газової суміші у реакційному об'ємі – U^∞ [148]:

$$dl = U^\infty dt, \quad (3.23)$$

де dl – зміна довжини задіяного носія у напрямку руху газової суміші, м;

t – час реакції, с;

U^∞ – швидкість течії газової суміші у реакційному об'ємі, м/с.

Таким чином, на першому рівню комплексного подання параметрів ефективного перебігу окислення інгредієнтів газової суміші встановлюються характеристики кінетики процесу як системи «приповерхневий шар потоку газової суміші – поверхня носія», що визначають передумови ініціації каталітичної активності очищення від екобезпечних домішок викидів.

3.3 Модель другого рівня опису каталітичної конверсії: процеси в системі «каталітичне середовище – приповерхневий шар»

Рухома газова суміш займає об'єм у каталітичному просторі за межами носія, який розділяють на ядро течії та прикордонний шар. У залежності від лімітуючих процесів фізико-хімічної природи виділяють три області локалізації у течії газової суміші, що попередньо формують умови структуризації «ефективного» прикордонно-дифузійного шару біля поверхні носія – аеродинамічну з переходом у квазігідродинамічну, теплову та дифузійну. Оскільки характеристики дифузійного прикордонного шару є похідною структуризації рухомого потоку, то вся увага другого рівня моделювання зосереджується на газодинамічній та тепловій задачах.

Рухомий потік у каталітичному просторі складається з хімічно активних компонент, стан яких контролюється взаємодією температурного дрейфу і

температури, дрейфом характеристик суміші та параметрів її стану – в'язкості, теплопровідності та теплоємності.

Перший рівень поверхневої каталітичної реакції визначає граничні умови для температури і концентрацій компонентів газової суміші на внутрішніх кордонах дифузійного шару, що повинно становити зниження параметрів дифузійного потоку для перебігу каталітичного процесу.

При описі формування прикордонного шару необхідної структури застосовано метод Швеця – Тарга [160]. Суть цього підходу полягає в тому, що розглядаються два специфічних параметра: координата вздовж течії суміші відповідно до змінних, визначених у рухомій суміші; координата у поперечному розрізі течії як результат усереднення їх стану. Операція з довільними процесами самоорганізації усереднення за методом Швеця – Тарга передбачає для газової суміші $O_2 + CO + CO_2$ так зване занурення у середовище «нейтральний газ – носій», де концентрація інших компонент суміші значно більша за її величину для контактуючих домішок концентрації. На поверхні носія для такого потоку існують граничні умови швидкості руху газової суміші і температури, що контролюються відповідно до таких вимог [161, 162]:

$$\begin{aligned} \rho(T)(\vec{v}\nabla) &= \nabla\mu(T)\nabla\hat{v} - \nabla P, \\ \rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T &= \nabla\lambda(T)\nabla T, \\ \nabla(\rho(T)\vec{v}) &= 0, \end{aligned} \tag{3.24}$$

де $\rho(T)$ – густина суміші при даній температурі T , кг/м³;

$\vec{v}\nabla$ – тензор швидкості руху суміші;

$\nabla\mu(T)$ – тензор в'язкості суміші при даній температурі T ;

$\nabla\hat{v}$ – тензор швидкості деформації в суміші, умовних од.;

∇P – тензор тиску в суміші, Па;

$c_p(T)$ – теплоємність суміші при даній температурі T , Дж/К;

$\nabla\lambda(T)$ – тензор коефіцієнту теплопровідності суміші при даній температурі T ;

∇T – тензор температури, К;

$\nabla(\rho(T)\vec{v})$ – тензор густини суміші при даній температурі за умов її руху.

Для прикордонного шару при формуванні моделей із опису стану компонентів системи дослідження «каталітичний простір – приповерхневий дифузійний шар – каталітична поверхня» значення градієнту при тиску $\nabla P \ll 1$ за умови обмежень швидкості U^∞ та температура T^∞ відповідають таким змінним [161, 162]:

$$\begin{aligned} v_x(y=0, x) = 0, \quad T(y=0, x) = T_0, \quad v_y(y=0, x) = 0, \quad T(y=\delta_T, x) = T^\infty, \\ v_x(y=\delta_w, x) = U^\infty, \quad \frac{\partial T}{\partial y}(y=\delta_T, x) = 0, \quad \frac{\partial v_x}{\partial v_y}(y=\delta_w, x) = 0, \end{aligned} \quad (3.25)$$

де v_x, v_y – значення швидкості суміші вздовж і поперек поверхні відповідно, м/с;

x – координата уздовж поверхні, ;

y – координата поперек прикордонних шарів;

$\partial T / \partial y$ – зміна температури відповідно до умов формування прикордонних шарів, К;

δ_w, δ_T – параметри стану ламінарного шару у поперечному розрізі, од. виміру.

Нульове значення для поперечних похідних поздовжньої швидкості і температури на зовнішніх кордонах приповерхневого шару відповідають локальному ламінарному руху квазігідродинамічного шару, що обумовлено відповідними змінами у газовій суміші.

Величини δ_w, δ_T для поздовжньої координати x мають залежність неповних поліноміальних функцій від параметрів ρ, μ, λ, c_p для яких температурний вплив задовольняє умовам каталізу. Таким чином, конвективні умови приповерхневого шару визначаються на основі положень гідродинаміки, що для відображення стану суміші має вигляд [161–164]:

$$\rho(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v} = \alpha_w + \beta_w \eta_w + \gamma_w \eta_w^2, \quad \eta_w = \frac{y}{\delta_w}, \quad \delta_w = \delta_w(x), \quad (3.26)$$

де α_w , β_w , γ_w – коефіцієнти моделі стану приповерхневого шару при об'ємній концентрації компонентів, що підлягають визначенню за методом Швеца-Тарга через поліном другого ступеня [161–164], умовних од.;

η – параметр стану прикордонного шару за швидкістю газової суміші вздовж течії, од. виміру;

η_w – параметр стану сформованого ламінарного потоку вздовж прикордонного шару газової суміші над поверхнею носія, од. виміру.

Значення коефіцієнтів α_w , β_w , γ_w пропонується встановлювати за методом Швеца – Тарга [164]:

$$\begin{aligned}\rho(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v}\Big|_{\eta_w=0} &= \alpha_w, \\ \rho(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v}\Big|_{\eta_w=1} &= \alpha_w + \beta_w\eta_w + \gamma_w\eta_w^2, \\ \frac{\partial}{\partial y}\{\rho(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v}\} &= \frac{1}{\delta_w}(\beta_w + \gamma_w).\end{aligned}\quad (3.27)$$

Для умов змін складових \vec{v} (v_x, v_y) (умови (3.25)) зазначають, що $\alpha_w = 0$. При подальшому аналізі щодо дотриманих граничних умов швидкості в приповерхневому шарі розглядається залежність виду:

$$v_x = U^\infty (2\eta_w - \eta_w^2) \quad (3.28)$$

Для обчислення значення конвективних доданків у точці $\eta_w = 1$ при граничних умовах швидкості v_x конвективного розподілу значень характеристик потоку на зовнішньому кордоні повздовж поверхні носія використовують такі рівняння:

$$\rho(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v}\Big|_{\eta_w=1} = \rho_w U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x}, \quad \rho_w = \rho(T_w) \quad (3.29)$$

де ρ_w , T_w – величини густини та температури прикордонного шару при його об'ємній концентрації, встановлені у точці $\eta_w = 1$ ($y = \delta_w$).

Таким чином, для поперечного розрізу характеристику конвективного потоку визначають із такого співвідношення:

$$\frac{\partial}{\partial y} \{ \rho(T) (\vec{v} \nabla) \vec{v} \} = \frac{\partial \rho}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) + \rho \frac{\partial}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (3.30)$$

Зміни стану потоку за виразом (3.30) розглядають у точці $\eta_w = 1$. Так, коливання щільності суміші ρ у вздовж течії дифундуючого потоку залежить тільки від температури за умови змін швидкості $v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} (y = \delta_w) = U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x}$:

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \right|_{\eta_w=1} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_w U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x}. \quad (3.31)$$

Зміни температурозалежної густини у поперечному розрізі з урахуванням параметрів прикордонних шарів δ_w , δ'_w для різної швидкості мають вигляд:

$$\left. \frac{\partial}{\partial y} \{ \rho(T) (\vec{v} \nabla) \vec{v} \} \right|_{\eta_w=1} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_w \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_w U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + \frac{2 \rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w^2}. \quad (3.32)$$

Таким чином, за другим рівнянням системи (3.27) з урахуванням визначень $\rho(T) (\vec{v} \nabla) \vec{v}$ відповідно до виразів (3.30) і (3.32) встановлюють величини коефіцієнтів β та γ :

$$\beta_w = - \left. \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right|_w \cdot \left. \frac{\partial T_w}{\partial \eta_w} \right|_w \cdot U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} - \frac{2 \rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w},$$

$$\gamma = - \rho_w U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + \left. \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right|_w \cdot \left. \frac{\partial T_w}{\partial \eta_w} \right|_w \cdot U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + \frac{2 \rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w}, \quad (3.33)$$

Аналогічним чином отримано сукупність закономірностей для параметрів процесів теплообміну, що стосується змін теплоємності рухомого

потoku $c_p(T)$ при відповідних перетвореннях газової суміші в приповерхневому квазігидравлічному шарі:

$$\rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)\vec{v} = \alpha_T + \beta_T\eta_T + \gamma_T\eta_T^2, \quad \eta_T = \frac{y}{\delta_T}, \delta_T = \delta_T(x), \quad (3.34)$$

де η_T – параметр стану за температурою прикордонного шару газової суміші поперечно течії.

Для встановлення розрахункових значень коефіцієнтів α_T , β_T , γ_T проведені математичні перетворювання відповідно до конвективних умов у прикордонному дифузійному шарі вздовж поверхні носія за методом Швеца – Тарга [161–164]:

$$\begin{aligned} \rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T \Big|_{\eta_T=0} &= \alpha_T, \\ \rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T \Big|_{\eta_T=1} &= \alpha_T + \beta_T + \gamma_T, \\ \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T \right\} \Big|_{\eta_T=1} &= \frac{1}{\delta_T}(\beta_T + 2\gamma_T). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Відповідно до граничних умов руху газової суміші до поверхні носія (3.25) прийнятним є $\alpha_T = 0$. Інші параметри моделі змін температури у рухомому потоці (а саме β_T , γ_T), визначено за таких відношень:

$$T(x, y) = T^\infty - R(1 - \eta_T)^2, \quad T(\eta_T = 1) = T^\infty, \quad T(\eta_T = 0) = T^\infty - R, \quad (3.36)$$

де R – параметр, що визначається тепловим ефектом реакції, Дж;

T^∞ – температура у ядрі потоку газової суміші, К.

Зміни температури у поперечному розрізі дифундуючого потоку мають вигляд:

$$-\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=\delta_T=R}. \quad (3.37)$$

Умови (3.37) свідчать про наявність надходження тепла в об'єм прикордонного шару навколо каталітичного носія. Величина R становить параметр функціональної залежності прояву теплового ефекту у процесі формування приповерхневого шару. Значення параметру теплового ефекту реакції, що відповідає умовам каталітичної конверсії на поверхні, обумовлюється обмеженнями стосовно температурного режиму ініціації каталітичних перетворень, а саме

$$R = \frac{r \cdot U_w^\infty \cdot \frac{\partial P_{CO_2}}{\partial x}}{2\lambda \cdot T_0} \Big|_{y=0}, \quad (3.38)$$

де r – питома тепловиділення (теплопоглинання) у результаті реалізації реакції каталітичної реакції, Дж;

T_0 – значення температури на поверхні за умови $y = 0$, К.

Для встановлення основних характеристик розподілу температур у дифундуючому потоці газової суміші над приповерхневим шаром з урахуванням теплоємності його складових, таким чином, теплоперенесення у потоці, використано залежність щодо конвективного руху потоку (3.29) та граничних умов перебігу конверсії на поверхні (3.25) і отримано рівняння виду

$$\rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T \Big|_{\eta_T=1} = \rho_T^\infty \cdot c_{p_T}^\infty \cdot v_x(y = \delta_T) \frac{\partial T^\infty}{\partial x}, \quad (3.39)$$

де ρ_T^∞ – густина суміші прикордонного шару за умови $\eta_T = 1 (y = \delta_T)$, кг/м³;

$c_{p_T}^\infty$ – теплоємність суміші прикордонного за умови $\eta_T = 1 (y = \delta_T)$, Дж/(кг·К).

Для обчислення параметрів теплообміну вздовж течії газової суміші знаходять похідну конвективних доданків:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\rho(T)c_p(T)(\vec{v}\nabla)T \right] \Big|_{\eta_T=1} = \frac{\partial}{\partial y} (\rho \cdot c_p) \left[v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \rho \cdot c_p \left[v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right] \Big|_{\eta_T=1}. \quad (3.40)$$

Перший доданок у правій частині (3.40) дорівнює нулю, оскільки за асимптотичних умов температурного поля відсутня залежність ρ , c_p від координат. Для другого доданка розподілу температурного поля у потоці з урахуванням параметрів стану поперечного розрізу суміші (3.40) обчислюється за формулою:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left[v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right]_{\eta_T=1} = - \frac{2\rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot U^\infty \cdot R \cdot \delta_T'}{\delta_T} - \rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot \frac{\partial U^\infty}{\partial x} \cdot T_T^\infty, \quad \delta_T' = \frac{\partial \delta_T}{\partial x}. \quad (3.41)$$

Таким чином, для конвективних умов тепломасообміну у рухомому потоці газової суміші з дотриманням ініціалізації каталітичної реакції на носії з урахуванням загального опису його за рівняннями (3.35) встановлено такі обчислення коефіцієнтів β_T та γ_T за такими двома лінійними рівняннями:

$$\begin{aligned} \beta_T &= 2\rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot U_T^\infty \cdot \frac{\partial T_T^\infty}{\partial x} + 2\rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot U_w^\infty \cdot R \cdot \delta_T', \\ \gamma_T &= -2\rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot U_T^\infty \cdot \frac{\partial T_T^\infty}{\partial x} - \rho_T^\infty \cdot c_{\rho_T}^\infty \cdot U_w^\infty \cdot R \cdot \delta_T'. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Система рівнянь (3.24) становить загальну модель масо- і теплообміну, для якої розрахунок значень коефіцієнтів α_T , β_T , γ_T , α_w , β_w , γ_w проводять за такими співвідношеннями:

$$\beta_w \cdot \eta_w + \gamma_w \cdot \eta_w^2 = \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu(T) \frac{\partial v_x}{\partial y} \right), \quad \beta_T \cdot \eta_T + \gamma_T \cdot \eta_T^2 = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(\lambda) \frac{\partial T}{\partial y} \right), \quad (3.43)$$

де α_w , β_w , γ_w – відповідні характеристики стану газової суміші вздовж поверхні носія при об'ємній концентрації у потоці;

α_T , β_T , γ_T – характеристики стану газової суміші вздовж поверхні носія за розподілом у межах каталітичного носія.

Для визначення температури T^∞ у дифузійному потоці з дотриманням умов температури першого рівня перебігу каталізу на поверхні носія T_0 відповідно до тепло- масообміну у потоці змінюють граничні величини

характеристик у поперечному розрізі δ_w , δ_T . У результаті отримують систему диференціальних рівнянь першого порядку, з якої визначають залежність для температури на поверхні носія T_0 від температури у потоці T^∞ [90, 91]:

$$\frac{\beta_w}{2} + \frac{\gamma_w}{3} = \frac{2\mu \cdot (T_w^\infty) \cdot U_w^\infty}{\delta_w^2}, \quad \frac{\beta_T}{2} + \frac{\gamma_T}{3} = \frac{\lambda(T_T^\infty) \cdot r \cdot U_w^\infty \cdot \left. \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial x} \right|_{y=0}}{\lambda(T_0) \cdot \delta_T^2},$$

$$T_0 = T_T^\infty - \frac{\left(r \cdot U_w^\infty \cdot \left. \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial x} \right|_{y=0} \right)}{2\lambda(T_0)}. \quad (3.44)$$

З метою формування концентраційного поля за вимогами першого рівня каталітичного перетворення досліджують особливості дифузії у рухомому потоці.

Опис стану прикордонних шарів запропоновано доповнити рівнянням конвективної дифузії. Загальні характеристики руху газової суміші з утворенням приповерхневого квазігідродінамічного шару вздовж каталітичної поверхні у вигляді системи рівнянь (3.24) залишаються за умови, що густина, в'язкість, теплоємність і теплопровідність стають функціями не тільки температури, а й концентрацій компонентів.

Модель дифузійних прикордонних шарів компонентів становить функціональні залежності перерахованих величин концентрацій, що відповідно до першого рівня опису каталітичної конверсії створюють умови ефективної нейтралізації екологічно небезпечних домішок.

У реальних умовах конверсія газової суміші відбувається при значеннях концентраціях шкідливих домішок відповідно до початкових значень ініціалізації каталітичної реакції. За цих умов використано модель розподілу концентрацій компонентів у прикордонних шарах виду [90, 91, 165]:

$$v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial y} \right), \quad \sum_{i=1}^3 c_i = 1, i = 1 \dots 3, \quad (3.45)$$

де v_x, v_y – значення швидкості суміші вздовж і поперек поверхні відповідно, м/с;

$\partial c_i / \partial x$, $\partial c_i / \partial y$ – зміна концентрації i -го компонента в газовій суміші вздовж x і y поперечному розрізі прикордонного шару;

$\partial c_k / \partial y$ – зміна концентрацій k -го компонента в газовій суміші у поперечному розрізі прикордонного шару, що є результатом сорбційно-десорбційних процесів на поверхні носія;

D_{ik} – ефективні коефіцієнти дифузії i -ї компоненти в суміші при наявності k -го компонента продуктів сорбційно-десорбційних процесів, м²/с.

Обмеження ефективних концентрацій прикордонному шарі контролюються такими граничними умовами [100]:

$$c_i(y=0) = c_{i0}, \quad \frac{\partial c_i}{\partial y}(y = \delta_i) = 0, \quad c_i(y = \delta_i) = c_i^\infty, \quad (3.46)$$

де δ_i – товщина i -го дифузійного прикордонного шару, м;

c_i – концентрації i -ї компоненти у дифузійному приповерхневому шарі, кг/м³.

Умови змін концентраційних параметрів складових моделі приповерхневого шару встановлюють за таким рівнянням:

$$c_i = c_i^\infty(x) + (c_{i0}(x) - c_i^\infty(x))(1 - \eta_i^2), \quad \eta_i = \frac{y}{\delta_i}, \quad (3.47)$$

де c_i^∞ – концентрація i -ї компоненти в шарах прикордонного потоку у ядрі суміші, кг/м³;

c_{i0} – початкова концентрація i -ї компоненти у потоці прикордонного шару, кг/м³.

За результатами допоміжних обчислень змін складових потоку загальний вид концентраційного поля біля поверхні каталізатора має вигляд [147]:

$$\begin{aligned} (\bar{v}\nabla)c_i|_{y=0} &= 0, \quad (\bar{v}\nabla)c_i|_{y=\delta_i} = \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left(\frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right), \quad \delta_i' = \frac{\partial \delta_i}{\partial x}, \\ (\bar{v}\nabla)c_i|_{y=0} &= 2 \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left(\frac{1}{\delta_w} - \frac{\delta_i}{\delta_w^2} \right) + \frac{2(c_{i0} - c_i^\infty)}{\delta_i^2} \delta_i' \left(\frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right). \end{aligned} \quad (3.48)$$

Для визначення характеристики стану газової суміші в рівнях прикордонного шару в умовах конвективного перенесення в об'ємі каталітичного простору проводять обчислення її відповідних параметрів:

$$v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} = 0 + \beta_i \eta_i + \gamma_i \eta_i^2,$$

$$\beta_i = 2 \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left(\frac{\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) + U_w^\infty \left(\frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) \left[\frac{2(c_{i0} - c_i^\infty)}{\delta_i} \delta_i' - \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} \right], \quad (3.49)$$

$$\gamma_i = -2 \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left(\frac{\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) - \frac{2(c_{i0} - c_i^\infty)}{\delta_i} \delta_i' U_w^\infty \left(\frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right),$$

де β_i, γ_i – відповідні значення параметрів стану газової суміші i -го шару прикордонного потоку при $\alpha_i = 0$.

Зв'язок між коефіцієнтами моделі теплообміну у динамічній системі приповерхневого шару і його розміром δ_i відносно розподілу речовини за концентрацією c_i визначається рівнянням виду:

$$\frac{\beta_i}{2} + \frac{\gamma_i}{3} = \frac{1}{\delta_i} \left\{ D_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial y} \right\} \Big|_0^{\delta_i}. \quad (3.50)$$

Для встановлення остаточних умов стану системи «дифузійний приповерхневий шар – реакційна поверхня каталізатора» на прикладі окислення СО система кінетичних рівнянь для (див. систему (3.1)) враховується, що концентрації речовин каталізу наданих у відносних одиницях, сума концентрацій речовин каталізу дорівнює 1; стехіометричні співвідношення між складовими відповідають виду реакції окислення (див. систему (3.2)). Таким чином, швидкість пересування і зміни концентрацій O_2 та CO відповідають таким умовам [167]:

$$\frac{2(P_{O_2} - c_1^\infty)}{\delta_1} [D_{11}(0) - D_{13}(0)] + \frac{2(P_{CO} - c_2^\infty)}{\delta_2} [D_{12}(0) - D_{13}(0)] = -U_w^\infty \frac{\partial P_{O_2}}{\partial x} \Big|_{y=0},$$

$$\frac{2(P_{O_2} - c_1^\infty)}{\delta_1} [D_{21}(0) - D_{23}(0)] + \frac{2(P_{CO} - c_2^\infty)}{\delta_2} [D_{22}(0) - D_{23}(0)] = -U_w^\infty \frac{\partial P_{CO}}{\partial x} \Big|_{y=0}, \quad (3.51)$$

де D_{1k}, D_{2k} – коефіцієнти дифузії O_2 та CO відповідно до умов появи k -х продуктів каталітичних перетворень ($k = 1 \dots 3$).

Умови дифузії у прикордонному шарі з урахуванням перебігу каталітичних перетворень (3.1) при варіації концентрацій i -ї компоненти шару у поперечному розрізі прикордонного шару δ_i мають вигляд

$$\begin{aligned}
 D_{1k} \frac{\partial c_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_1} &= -[D_{12}(\delta_1) - D_{13}(\delta_1)] \frac{2(P_{CO} - c_2^\infty)}{\delta_2} \left(1 - \frac{\delta_1}{\delta_2}\right) + \\
 &+ [D_{11}(0) - D_{13}(0)] \frac{2(P_{O_2} - c_1^\infty)}{\delta_1} - [D_{12}(0) - D_{13}(0)] \frac{2(P_{CO} - c_2^\infty)}{\delta_2}, \\
 D_{2k} \frac{\partial c_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_2} &= -[D_{21}(\delta_2) - D_{23}(\delta_2)] \frac{2(P_{O_2} - c_1^\infty)}{\delta_2} \left(1 - \frac{\delta_2}{\delta_1}\right) + \\
 &+ [D_{21}(0) - D_{23}(0)] \frac{2(P_{O_2} - c_1^\infty)}{\delta_1} - [D_{22}(0) - D_{23}(0)] \frac{2(P_{CO} - c_2^\infty)}{\delta_2}.
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

На підставі попереднього аналізу стану дифузії у прикордонному шарі визначають характеристики стану газової суміші прикордонного потоку для компонент каталітичного перетворення β_i, γ_i з урахуванням величини δ_i ($i = \overline{1,3}$) для системи (3.1):

$$\frac{\beta_1}{2} + \frac{\gamma_1}{2} = D_{1k} \frac{\partial c_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_1}, \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\gamma_2}{2} = \frac{1}{\delta_2} D_{2k} \frac{\partial c_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_2}, \quad \sum_{k=1}^3 c_k = 1, \tag{3.53}$$

У рівняннях (3.52), (3.53) величини δ_1, δ_2 є невідомими функціями, залежними від змін координат вздовж каталітичної поверхні. Величини c_1^∞, c_2^∞ визначають концентрації в ядрі прикордонного потоку і виконують роль зовнішніх (екзогенних) змінних для першого рівня запропонованого опису моделі каталітичного очищення від екологічно небезпечних речовин.

Комплекс змін у приповерхневому шарі, таким чином, є системою перебігу процесів гідродинамічного та дифузійного характеру. Для зв'язування

цих змін у єдину функціональну залежність використано модель ефективних коефіцієнтів дифузії D_{ik} за рівнянням Стефана – Максвелла. Це дозволяє поєднати характеристику очищення з параметрами дифузійного потоку, концентраційних змін парної взаємної дифузії, що мають місце у системі «прикордонний шар – поверхня каталізатора», у вигляді рівняння Стефана – Максвелла [166]:

$$\xi \nabla c_i = \sum_{k=1}^N \frac{c_i c_k}{D_{ik}} \left(\frac{j_k}{c_k} - \frac{j_i}{c_i} \right), \quad i, k = 1 \dots N, \quad \xi = \frac{P}{RT}, \quad (3.54)$$

де D_{ik} – коефіцієнти взаємної дифузії i -ї та k -ї компонентів прикордонного шару газової суміші, м²/с;

P – загальний тиск в суміші обтікаючого потоку, Па;

R – універсальна газова постійна, $R = 8.31$ Дж/(моль·К);

j_i, j_k – густина потоку згідно законом Фіка $j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ [].

Відповідно до умов очищення викидів від домішки СО (система (3.1)) стан суміші у прикордонному шарі згідно з рівнянням Стефана-Максвелла (3.54) приймає такий вигляд:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{c_2}{D_{12}} + \frac{c_3}{D_{13}} \right) j_1 + \frac{c_1}{D_{12}} j_2 + \frac{c_1}{D_{13}} j_3 = \xi \nabla c_1, \quad \frac{c_2}{D_{21}} j_1 - \left(\frac{c_1}{D_{21}} + \frac{c_2}{D_{23}} \right) j_2 + \frac{c_2}{D_{23}} j_3 = \xi \nabla c_2, \\ \frac{c_3}{D_{31}} j_1 + \frac{c_3}{D_{32}} j_2 - \left(\frac{c_2}{D_{32}} + \frac{c_1}{D_{31}} \right) j_3 = \xi \nabla c_3, \quad c_1 + c_2 + c_3 = 1, \quad j_1 + j_2 + j_3 = 0. \end{aligned} \quad (3.55)$$

При розгляді процесу окислення СО на мікрорівні деталізації опис каталітичної конверсії відповідає одноактному розгляду системи (3.1), тобто $c_3 = 1 - \varepsilon$, $c_1 + c_2 = \varepsilon$, якщо ε положити $c_1 \sim \theta_1$, $c_2 \sim \theta_2$, $\theta_1 + \theta_2 = 1$, то для потоків j_i з урахуванням сорбційних та десорбційних явищ у системі «прикордонний шар – поверхня носія» мають місце такі залежності:

$$j_1 = j_1^{(0)} + \varepsilon j_1^{(1)} + \varepsilon^2 j_1^{(2)} + \dots, \quad j_2 = j_2^{(0)} + \varepsilon j_2^{(1)} + \varepsilon^2 j_2^{(2)} + \dots, \quad (3.56)$$

де $j_i^{(0)}, j_i^{(1)}, j_i^{(2)}$ – потоки i -ї речовини у нульовому, першому та другому рівнях наближень до поверхні.

ε – проміжна концентрація відповідних компонентів у потоках.

Що в нульовому наближенні $j_1^{(0)} = j_2^{(0)} = 0$ дозволяє визначити такі характеристики:

$$j_1^{(1)} = D_{13} \xi \nabla \theta_1, \quad j_2^{(1)} = D_{23} \xi \nabla \theta_2. \quad (3.57)$$

Для другого наближення після ряду перетворень мають місце такі вирази:

$$\begin{aligned} j_1^{(2)} &= -D_{13}^2 \left(\frac{\theta_2}{D_{12}} + \frac{1}{D_{13}} + \frac{\theta_1}{D_{13}} \right) \xi \nabla \theta_1 - D_{13} D_{23} \theta_1 \left(\frac{1}{D_{13}} - \frac{1}{D_{12}} \right) \xi \nabla \theta_2, \\ j_2^{(2)} &= -\theta_2 D_{13} D_{23} \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) \xi \nabla \theta_1 - D_{23}^2 \left(\frac{\theta_1}{D_{21}} + \frac{1}{D_{23}} - \frac{\theta_2}{D_{23}} \right) \xi \nabla \theta_2. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Враховуючи співвідношення концентрації і потоків (3.49) визначені такі умови дифузійних змін:

$$\begin{aligned} j_1 \approx -D_{12} \xi \nabla c_1, \quad j_2 \approx -D_{23} \xi \nabla c_2, \quad j_3 \approx D_{13} \xi \nabla c_1 + D_{23} \xi \nabla c_2, \quad c_3 \approx 1, \quad c_1 + c_2 \approx 0, \\ \text{тому вірно} \quad j_1 + j_2 + j_3 = 0 \end{aligned} \quad (3.59)$$

Таким чином, врахування у комплексі процесів, що відбуваються у потоках газової суміші до формування приповерхневого шару, взаємодії газової суміші з каталітичною поверхнею, дозволяє отримати вирази для потоків, взаємодіючих безпосередньо з поверхнею носія і контролюючих перебіг реакцій трансформації небезпечних інгредієнтів:

$$\begin{aligned} j_1 &= -\left[D_{12} (1-c_3)(1-c_1)c_2 + D_{13} (1-c_2)(1-c_1)c_3 \right] \xi \nabla c_1 + D_{21} c_1 \xi \nabla c_2 + D_{31} c_1 \xi \nabla c_3, \\ j_2 &= -\left[D_{21} (1-c_3)(1-c_2)c_1 + D_{23} (1-c_1)(1-c_2)c_3 \right] \xi \nabla c_2 + D_{12} c_2 \xi \nabla c_1 + D_{32} c_2 \xi \nabla c_3, \\ j_3 &= -\left[D_{31} (1-c_2)(1-c_3)c_1 + D_{32} (1-c_1)(1-c_3)c_2 \right] \xi \nabla c_3 + D_{13} c_3 \xi \nabla c_1 + D_{23} c_3 \xi \nabla c_2. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Перебіг процесів у системі «прикордонний шар – поверхня носія» з погляду опису першого і другого рівня каталітичного очищення сумішей від домішок пов'язаний зі змінами характеристик газової суміші за параметрами густини ρ та теплоємності c_ρ при встановлених значеннях тиску:

$$\rho = \sum_{i=1}^3 \rho_i \xi c_i, c_\rho = \sum_{i=1}^3 c_{\rho_i} \xi c_i, \frac{\rho_i}{\rho_i^*} = \frac{P}{P^*} \cdot \frac{T^*}{T}, c_\rho = c_\rho^* + \xi_i (T - T^*), \quad (3.61)$$

де ρ_i – густина i -ї компоненти, кг/м³;

c_{ρ_i} – теплоємність i -ї компоненти, Дж/(м³·К);

$P^* = 10^5$ Па; $T^* = 273^\circ$ К.

Зміни концентрацій інгредієнтів приповерхневого шару спричиняють необхідність перегляду величин в'язкості μ та теплопровідності λ :

$$\mu = \sum_{i=1}^3 \frac{c_i \mu_i}{c_i + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} c_j}, \lambda = \sum_{i=1}^3 \frac{c_i \lambda_i}{c_i + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} c_j},$$

$$\mu_i = \mu_i^* \frac{T^* + C_{\mu_i}}{T + C_{\mu_i}} \left(\frac{T}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \lambda_i = \lambda_i^* \frac{T^* + C_{\lambda_i}}{T + C_{\lambda_i}} \left(\frac{T}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.62)$$

де $\lambda_i, \lambda_i^*, \mu_i, \mu_i^*$ – теплопровідність та в'язкість i -го компоненту газової суміші у потоці та за нормальних умов, відповідно.

Для отриманих модельних рівнянь (3.62) параметри $T = T^*$, C_{μ_i} , C_{λ_i} – є постійними Сазерленда. Для інтервалу температур характерного для перебігу реакцій каталітичного окислення, від 273° К до 1000° К, зв'язок величин μ_i та λ_i від температури має такий вигляд:

$$\mu_i(T) = \mu_i(T^*) \left(\frac{T}{T^*} \right)^{0,78}, \lambda_i(T) = \lambda_i(T^*) \left(\frac{T}{T^*} \right)^{0,78}. \quad (3.63)$$

Використання рівнянь з виразу (3.63) позначає, що в'язкість μ та теплопровідність λ для газової суміші $O_2 + CO + CO_2$ факторизовані, тобто має залежність цих величин від температури та концентрацій c_i .

Експериментальні дані для очищення газової суміші від екологічно небезпечних домішок показують, що розрахункові значення температури та концентрації відповідно до запропонованої рівневої системи опису каталітичного процесу в обраному інтервалі температур відповідають перебігу каталізу на поверхні носія з похибкою 13%. Це пов'язано з необхідністю додаткового врахування залежності коефіцієнта дифузії від зміни температурно-концентраційної ситуації в системі «приповерхневий шар – поверхня каталітичного носія»:

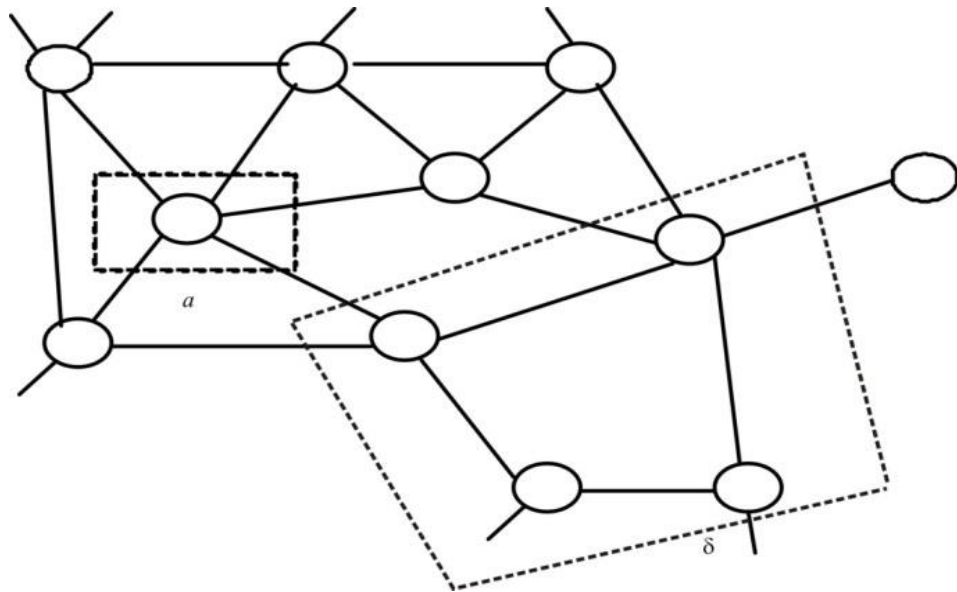
$$D_{ik}(T) = D_{ik}(T^*) \left(\frac{T}{T^*} \right)^{1,8}. \quad (3.64)$$

Таким чином, другий рівень моделі «каталітичне середовище – дифузійний потік – приповерхневий шар – каталітична поверхня носія» визначає умови утворення ефективного прикордонного дифузійного шару, реакційно підготовленого для реалізації активного каталізу відповідно до першого рівня моделювання. Це дозволяє контролювати інтенсивність каталітичної активності при підтримці належного стану прикордонного шару за відповідними характеристиками динаміки, дифузійних процесів і теплообміну. За таких умов каталітична реакція починається на активному центрі поверхні і пересувається у глибину каталізатора (третій рівень моделі).

3.4 Модель третього рівня опису каталітичної конверсії: процеси в системі «внутрішнє середовище каталізатора – поверхня виходу суміші»

До основних характеристик внутрішнього середовища будь-якого каталізатора відносять розмір частинок покриття носія d , сукупність яких формує середовище з пористістю носія m_1 , пористістю сукупності каналів m_2 , що зв'язують між собою пори, числом контактуючих частинок N , числом каналів, що входять та

виходять з окремою пори та позначають N^+ та N^- , відповідно. Надалі при моделюванні процесів у внутрішньому просторі носія вважати таке позначення індексів 1 і 2 до відповідних параметрів: 1 – для ізольованої системи; 2 – для неізольованої системи. Зазначені вище характеристики каталітичного середовища визначають його структуру з позиції ефективного перебігу реакцій нейтралізації екологічно небезпечних домішок (рис. 3.3) [93, 96, 97].

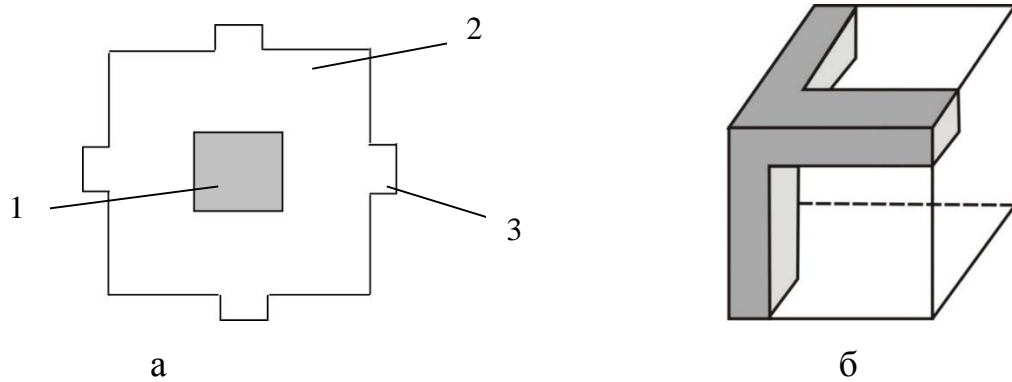


a – поодинокі (окремі) пори; b – організоване середовище пор
Рисунок 3.3 – Схема структурної організації внутрішнього середовища каталізатора

Внутрішнє середовище носія розглядається як гетерогенна система, що відповідає умовам очищення газової суміші при створенні гідродинамічного шару ламінарного обтікання поверхні порових конструкцій. В організаційній структурі реалізації каталітичних реакцій у внутрішньому просторі носія доцільно виділити два ймовірних варіанта перебігу каталітичних реакцій, що пов'язано з перетворенням речовин в ізольованій та неізольованій фазах.

Каталітичне перетворення *в ізольованій фазі* визначається як процес в умовах нескінченності та зв'язаності молекул реагуючої речовини, характеризується величинами теплопровідності фільтруючого середовища. Особливістю перебігу у такому середовищі є наявність для фільтруючого

елемента одного контакту, що реалізується за умови прийняття реакційного об'єму в формі кубу (рис. 3.4) [93, 97].



1 – елемент реакційного об'єму; 2 – реакційний об'єм у формі куба;
3 – контактні виступи; а – реакційне середовище ізольованого типу;
б – схематичне зображення елемента;
Рисунок 3.4 – Схема організації реакційного середовища та елемента
неізольованої системи

Для обчислення коефіцієнта теплопровідності використовується спосіб, описаний Релеєм: ізотермічне і (або) адіабатичне розбиття реакційного дослідженого елемента. Відповідно до правила складання теплових опорів при їх послідовному та паралельному розташуванні визначено рівняння для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності [92, 97, 167]:

$$\lambda_{s1} = \lambda_{ss} \frac{1 + (\omega_{ss} - 1)m_1^{2/3}}{1 + (\omega_{ss} - 1)m_1^{2/3}(1 - m_1^{2/3})}, \quad \omega_{ss} = \frac{\lambda_g}{\lambda_{ss}} \quad (3.65)$$

де λ_{ss} – коефіцієнт теплопровідності твердої фази, Вт/(м·К);

λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу в порі, Вт/(м·К);

m_1 – пористість порового каталітичного простору середовища носія, як ізольованої системи, умовні од.

Вираз (3.65) не враховує наявності контактних виступів в елементі. З урахуванням цих виступів коефіцієнт теплопровідності має такий вигляд:

$$\lambda_{s2} = \lambda_{ss} \frac{\lambda_{s2}}{1 + f(N) \frac{\lambda_{s1}}{\lambda_{ss}} \left(\frac{1 - m_1}{m_2} \right)^{1/3}}, \quad (3.66)$$

де λ_{s2} – коефіцієнт теплопровідності з урахуванням контактних виступів, Вт/(м·К).

$f(N)$ – множник, який показує, яка кількість майданчиків контакту передає тепло в напрямку руху потоку;

m_2 – пористість сукупності каналів порового середовища носія, умовні од.

Оскільки проникність фільтруючого середовища ненульова, то обидві фази є зв'язковими та взаємопроникаючими. Така гетерогенна система моделюється елементом, що зображений на (рис. 3.4), на якому тверда фаза не заштрихована.

Коефіцієнт теплопровідності елементарної одиниці носія потоку газової суміші (див. рівняння (3.66)) враховує присутність в середині пори. Вплив геометрії поверхні пор, що пов'язано з особливістю розрахунку теплопровідності (див. (3.65), (3.66)) при врахуванні пористості каналів m_2 визначається тільки при наявності виступів на поверхні пор. Уточнення в моделі елементарних змін з урахуванням структури простору стосовно геометрії міжпорових каналів значно ускладнює модель внутрішнього простору носія. Таким чином, відповідно до таких розрахунків коефіцієнта теплопровідності λ_m , використовуються рівняння виду

$$\lambda_m = \lambda_{s2} \left[\theta^2 + \omega_{ss} - (1 - \theta)^2 + \frac{2\omega_{ss}(1 - \theta)}{1 + \omega_{ss}(1 - \theta)} \right], \quad \theta = \left(\frac{1 - m_2}{1 - 2m_2} \right)^{1/2},$$

$$\omega_{ss} = \frac{\lambda_g}{\lambda_{ss}} \cdot \lambda_m = \lambda_{s2} [\theta^2]. \quad (3.67)$$

Вираз (3.67) враховує наявність пор з газом та каналів, які їх з'єднують. Визначення параметрів потоку у такому разі враховують коефіцієнт теплопровідності газу λ_g , а сам газ у порі вважається нерухомим.

У загальному випадку необхідно відзначити наявність теплової конвекції у порах з коефіцієнтом теплопровідності газу, тобто в формулах (3.65) – (3.67) необхідно замінити λ_g на λ_{g1} за такими правилами Реллея:

$$\lambda_{g1} = \lambda_g \left(1 + R_a^\xi\right), R_a = \frac{\Omega \cdot L \cdot g \cdot \beta_T \cdot \Delta t}{v_g \chi_g}, v_g = \frac{\mu_g}{\rho_g}, \chi_g = \frac{\lambda_g}{\rho_g \cdot c_{pg}}, \quad (3.68)$$

де R_a – число Релея, умовні од.;

g – прискорення вільного падіння, $g = 9,8$, м/с²;

Ω – проникність фільтруючого середовища м/с;

L – характерний розмір фільтруючого середовища, м;

β_T – коефіцієнт теплового розширення газу, К⁻¹;

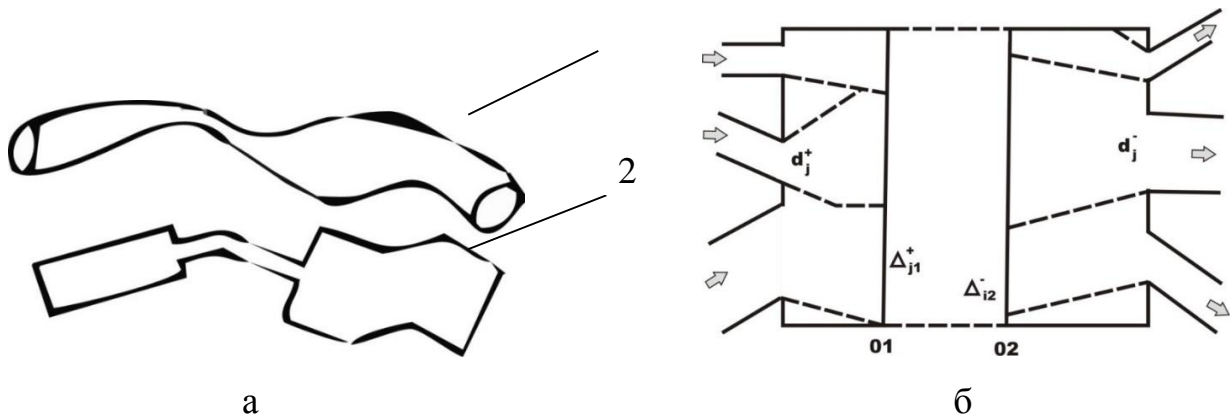
ΔT – зміна температури в фільтруючому середовищі (різниця температур між стінками порового середовища та газом), К;

μ_g, ρ_g, c_{pg} – в'язкість, густина, теплоємність газу, відповідно [168].

Вираз (3.68) має невизначеність стосовно впливу структури фільтруючого середовища на перебіг каталітичних реакцій. Реальна ситуація свідчить про те, що тепла конвекція істотна за умови обмеження сполучень пор між собою та при врахуванні масштабу окремої пори. Отже, результати отримані за рівнянням (3.68), приймаються з «надлишком».

Для опису поведінки частинок квазігідродинамічної системи необхідно встановити зв'язок між перепадом 1 жків і середнім значенням об'ємної швидкості газу. На підставі положення про наявність двох масштабів пористості запропоновано використовувати таку модель порового каналу, в якій поперечний розмір, приймає значення порядку $m_2^{1/3} d$, якщо d характерний розмір частинки. Реальний поровий канал має звуження та розширення, які моделюються ступеневою зміною розрізу порового проходу та напрямку течії частинок суміші в порах (рис.3.5, а).

Вплив структури порового простору на перебіг каталізу визначається наявністю перепадів тисків на кордонах «каталітичного середовище – носій». Геометрична будова пори позначена в запропонованій моделі третього рівня каталітичного процесу у такому вигляді: місця входу і виходу каналів на поверхні пори розташовані під різними кутами; розміри каналів пор відрізняються за величиною. Таким чином, потік, потрапляючи з каналу в пору, відчуває розширення, залишаючи пору – стиснення. Орієнтація вхідних і вихідних каналів не збігаються, тому окремі потоки всередині пори відчувають повороти на певні кути. Всередині пори відбувається перебудова вхідних потоків у вихідні (див. рис. 3.5, б).



1 – фізичне відображення стану пори у просторі носія;

2 – модельне відображення стану пори; d_j^+ – позначення збільшення

діаметру пор, як розширення порового простору; d_j^- –

позначення зменшення діаметру пор, як звуження порового

простору; Δ_{j1}^+ , Δ_{j2}^- – величини змін порового простору, а саме

збільшення, зменшення, відповідно

Рисунок 3.5 – Схематичне відображення структурної організації реального порового каналу та структури каналів пор

Потрапляючи в пору, потік спочатку розширюється від величини d_j^+ на величину Δ_{j1}^+ , потім розмір порового простору за течією суміші змінюється на величину Δ_{j2}^- , на виході величина пори приймається зменшеною до значення

d_i^- . Для моделювання зазначених змін у поровому просторі застосовують систему рівнянь Бернуллі, прийнятих в якості крайніх точок значень прийнятих параметрів каталітичного процесу в поровому просторі, а саме $d_j^+ = 1$, $\Delta_{j1}^+ = 01$, $d_i^- = 02$, $\Delta_{j2}^- = 2$ [168]:

$$\begin{aligned} P^+ + \frac{\rho(\omega_i^+)^2}{2} &= P_{01} + \frac{\rho\omega_{01}^2}{2} + \xi_i^+ \frac{\rho(\omega_i^+)^2}{2}, \quad i=1,2,\dots,N^+, \\ P_{01} + \frac{\rho(\omega_{01}^+)^2}{2} &= P^- + \frac{\rho(\omega_j^-)^2}{2} + \xi_j^- \frac{\rho(\omega_j^-)^2}{2}, \quad i=1,2,\dots,N^-, \end{aligned} \quad (3.69)$$

де P^+ , P^- – значення тисків на вході та виході (див. рис 3.7), Па;

ξ_i^+ , ξ_j^- – коефіцієнти опорів в місцях входу та виходу з пори j -го вхідного і j -го вихідного каналів відповідно, м;

ρ – густина потоку в поровому просторі Вт/м².

Результат розв'язання цієї системи рівнянь записують у вигляді виразів для визначення величин перемішування сумарного потоку:

$$\begin{aligned} \omega_j^+ &= \frac{\omega_{01} S_{01} / \sqrt{1 + \xi_j^+}}{\sum_{j=1}^{N^+} S_j^+ / \sqrt{1 + \xi_j^+}}, \quad \omega_i^- = \frac{\omega_{02} S_{02} / \sqrt{1 + \xi_i^-}}{\sum_{j=1}^{N^-} S_j^- / \sqrt{1 + \xi_i^-}}, \\ \omega_{01} &= \frac{\sqrt{2\Delta P^+ / \rho}}{\sqrt{1 - \frac{S_{01}^2}{\left(\sum_{j=1}^{N^+} S_j^+ / \sqrt{1 + \xi_j^+}\right)^2}}}, \quad \omega_{02} = \frac{\sqrt{2\Delta P^- / \rho}}{\sqrt{1 - \frac{S_{02}^2}{\left(\sum_{j=1}^{N^-} S_j^- / \sqrt{1 + \xi_i^-}\right)^2}}}, \end{aligned} \quad (3.70)$$

$$\Delta P^+ = P^+ - P_{01}, \quad \Delta P^- = P_{02} - P^-.$$

де ω_{01} , ω_{02} – об'ємні швидкості перемішаного сумарного потоку на вході та виході, відповідно м/с;

S_j^+ , S_i^- – площі поперечних перерізів вхідних і вихідних потоків, м²;

S_{01} , S_{02} – загальні площі порового простору на вході та виході для потоку, м².

У наданій моделі процесу формування прикордонного дифузійного шару величини S_j^+ , S_i^- становлять $m_2^{2/3} d^2 / N^+$ та $m_2^{2/3} d^2 / N^-$, а величини S_{01} , S_{02} дорівнюють $m_1^{2/3} d^2$.

Перебудова окремих потоків стосується зміни усередненого потоку з швидкістю ω_{01} на потоку з швидкістю ω_{02} [168]. У зв'язку з цим пропонується розглянути схему з повним змішуванням вхідних і вихідних потоків з розбиттям елементів конструкцій порового простору на N^+ та N^- за такою формулою:

$$N = \sum_{N_j} \frac{N^+!}{\prod_{j=1}^{N^-} N_j!}, \quad \sum_j N_j = N^+, \quad 1 < j < N^-, \quad (3.71)$$

де N^+ , N^- – елементи конструкції порового простору, що відносяться до вхідного та вихідного потоків відповідно.

Зміна площі поперечного перерізу при перебудові вхідного потоку у вихідний визначається величиною відповідного місцевого опору, має порядок N^+ / N^- . Для оцінки величини місцевого опору, пов'язаного з поворотом потоку всередині пори, беруть до уваги проекцію градієнта тиску на напрями вхідних і вихідних потоків поза пор, яка є позитивною. Тоді для сукупності пор з невеликою анізотропією форми типові кути для розташування місць впадання вхідних каналів в пору дорівнюють $\pi \cdot i / \sqrt{N^+ + 1}$, а кути для вихідних каналів – $\pi \cdot j / \sqrt{N^+ + 1}$. Таким чином, кути повороту потоків становлять сумарні значення $\pi \left(i / \sqrt{N^+ + 1} + j / \sqrt{N^- + 1} \right)$ $1 \leq i \leq N^+$, $1 \leq j \leq N^-$. Відповідні місцеві опори усереднюють за множиною комбінацій відповідно до формули (3.71).

Така модель, у разі відмінності величин N^+ та N^- передбачає два способи обчислення опору пори. Перший спосіб враховує звуження і розширення потоків при вході в пору і виході з неї, облік перебудови потоків всередині пори за умови повного

перемішування. Повороти потоків у цій схемі не враховуються, що зазначено у наданому вище писі організації порового простору.

За другим способом обчислення опору пор кожен потік всередині пори зберігає свою індивідуальність; враховуються розширення і звуження потоків, повороти на різні кути, допускається відсутність взагалі будь-якого перемішування. У такому разі необхідно визначають статистичну суму за всіма можливими конфігураціями вхідних і вихідних каналів для знаходження середніх значень. Другий спосіб врахування пор за моделлю каталізу, в якій прийнято, що всі канали мають однаковий поперечний переріз при перетині поверхні пори та перемішування усередині пори немає, дозволяє встановити значення місцевих опорів на вході, виході і повороті потоків відповідно за такими розрахунковими рівняннями:

$$\xi^+ = \left(0,6 + 9/\sqrt{\text{Re}}\right) \left(1 - S^+ / \left(\frac{S_0}{N}\right)\right)^2, \quad \xi^- = \left(0,5 + 13/\sqrt{\text{Re}}\right) \left(1 - S^- / \left(\frac{S_0}{N}\right)\right)^{\frac{3}{4}},$$

$$\xi_\phi = \frac{\lambda \cdot \varphi \cdot r_0}{d_0}, \quad \lambda = \frac{20}{\text{Re}^{0,45}} \left(\frac{d_0}{2r_0}\right)^{0,175}, \quad 50 < \text{Re} \sqrt{\frac{d_0}{2r_0}} < 600, \quad (3.72)$$

де ξ^+ , ξ^- – параметри, що визначають розширення, звуження, простору в порах відповідно до геометрії порового простору носія, од. виміру;

ξ_ϕ – параметр, що визначає кут напряму руху потоку в порах (поворот), рад;

φ – кут повороту потоку, рад.;

r_0 – радіус кривизни повороту, м;

N – число вхідних (вихідних каналів), од. виміру;

d_0 – розмір потоку (діаметр), м;

Re – число Рейнольдса суміші в каналі, од. виміру;

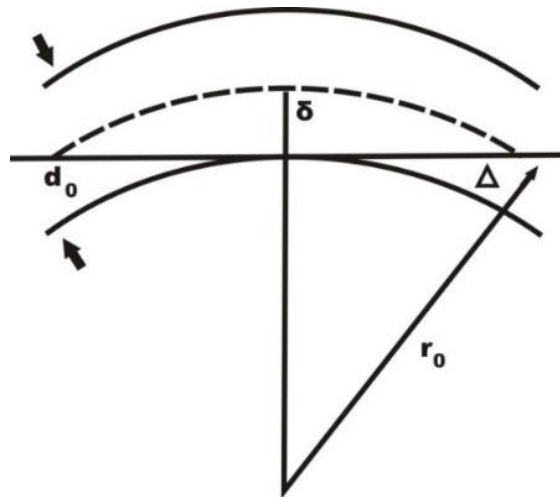
S_0 – загальна площа порового простору носія, м².

Сумарний опір потоку при перетині пор при адитивному врахуванні місцевих опорів і зв'язку величин площ входів і виходів $S^+ = S^-$ з пористістю неізольованої системи m_2 , величини $S_0 - cm_1$ становить величину виду:

$$\xi = (0,6 + 9/\sqrt{\text{Re}}) \left[1 - \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}} \right]^2 + (0,5 + 13/\sqrt{\text{Re}}) \times$$

$$\times \left[1 - \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}} \right]^{\frac{3}{4}} + \lambda(\text{Re}) \cdot \varphi \cdot \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.73)$$

Місцевий опір окремого каналу надають у вигляді суми окремих опорів звужень, розширень і поворотів. Масштаб звужень, розширень і величина вигину приймаються однаковими. Опір звужень і розширень розраховується за формулами (3.72), опір вигину оцінюється за допомогою згладжування (рис.3.7) [94, 97].



d_0 – розмір потоку під час руху; r_0 – радіус кривизни повороту;

Δ, δ – параметри для визначення реальної геометрії каналу

Рисунок 3.8 – Схематичне уявлення згладжування вигину каналу

Таким чином, оцінка для місцевого опору ξ_k окремого каналу визначається як

$$\xi_k = \frac{d}{2\Delta} \left\{ \left(0,6 + 9/\sqrt{\text{Re}} \right) \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\delta}{dm_2^{1/3}} \right) \right)^2 \right]^2 + \left(0,5 + 13/\sqrt{\text{Re}} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\delta}{dm_2^{1/3}} \right) \right)^2 \right]^{3/4} + \lambda(\text{Re}) \frac{dm_2^{1/3}}{\Delta} \cdot \frac{dm_2^{1/3} \delta}{\delta^2 + \Delta^2} \arcsin \left(\frac{2\delta \cdot \Delta}{\delta^2 + \Delta^2} \right) \right\}, \quad (3.74)$$

де ξ_k – параметр з оцінки місцевого опору каналу, умовних од.;

δ, Δ – параметри для визначення реальної геометрії каналу, м;

Для елементарного об'єму фільтруючого середовища опір окремого каналу встановлюється за формулами (3.73) і (3.74), в яких величини $m_1, m_2, N, \delta, \Delta$ слід вважати заданими.

Середні за перетином витрати газу \dot{V} пов'язані зі швидкістю руху газу ω у каналі:

$$\dot{V} = \omega (1 - m_1)^{\frac{2}{3}} \frac{N}{2} m_2^{\frac{2}{3}}, \quad (3.75)$$

де ω – швидкість руху газу при перемішуванні в каналі, м/с.

Перепад тиску враховується таким чином:

$$\nabla P = m_2^{\frac{2}{3}} (1 - m_1)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N^{\frac{2}{3}}}{2} \right) \sqrt{\frac{2\Delta P}{L} \cdot \frac{d}{\xi + \xi_k}}. \quad (3.76)$$

Ефективний перебіг процесів у каналах порового простору носія забезпечується дотриманням умов ініціалізації каталітичного процесу в прикордонному шарі суміші навколо поверхні носія. Для визначення товщини дифузійних прикордонних шарів δ_i , що забезпечує такий процес, враховують розрахунки параметрів потоку за формулами (3.47), (3.48), (3.52), граничні концентрації c_{i0} , зазначені в рівняннях (3.51), умови дифузії між компонентами прикордонного шару відповідно до системи рівнянь (3.60):

$$\begin{aligned} \left. \frac{U_w^\infty \cdot dc_{10}}{dx} \right|_{y=0} &= -\frac{2(c_{10} - c_1^\infty)}{\delta_1} \left\{ [D_{12}(c_{10} + c_{20})(1 - c_{10})c_{20} + D_{12}(1 - c_{20})(1 - c_{10})(1 - c_{10} - c_{20})] \xi - \right. \\ &- D_{31}c_{10}\xi \left. \right\} - \frac{2(c_{20} - c_2^\infty)}{\delta_2} (D_{21} - D_{31})c_{10}\xi, \\ \left. \frac{U_w^\infty dc_{20}}{dx} \right|_{y=0} &= -\frac{2(c_{10} - c_1^\infty)}{\delta_1} (D_{12} - D_{32})c_{20}\xi - \frac{2(c_{20} - c_2^\infty)}{\delta_2} \times \\ &\times \left\{ -[D_{21}(c_{10} + c_{20})(1 - c_{20})c_{10} + D_{23}(1 - c_{10})(1 - c_{20})(1 - c_{10} - c_{20})\xi] - D_{32}c_{20}\xi \right\}, \end{aligned} \quad (3.77)$$

де c_{i0} – початкова концентрація i -ї компоненти у потоці прикордонного шару, кг/м³.

Таким чином, для опису третього рівня реалізації каталітичного перетворення слід враховувати математичні моделі процесів у внутрішньому просторі носія суміжно з умовами забезпечення початку каталітичних реакцій у прикордонному шарі над поверхнею носія, тобто підведення до активних центрів на поверхні носія реагуючих компонентів суміші завдяки особливостям прояву механізмів теплової дифузії в обтікаючому шарі суміші:

$$\begin{aligned} -\nabla P + \frac{\rho |\vec{v}|^\infty}{2d} (\xi + \xi_k) \vec{v}^\infty &= 0, \quad \xi = \xi(\text{Re}), \quad \xi_k = \xi_k(\text{Re}), \quad \rho = \rho(c_j^\infty, T^\infty), \quad \mu = \mu(c_j^\infty, T^\infty), \\ \rho \cdot c_\rho (v^\infty \nabla) T^\infty &= J_T(v^\infty, T^\infty, c_j^\infty), \quad (v^\infty \nabla) c_i^\infty = J_i(v^\infty, T^\infty, c_j^\infty), \quad c_\rho = c_\rho(c_j^\infty, T^\infty), \end{aligned} \quad (3.78)$$

де J_T, J_i – потоки в прикордонному шарі реагуючих каталітично речовин.

Величини $U^\infty, T^\infty, c_j^\infty$ відносяться до області, розташованої в ядрі потоку надходження речовин суміші у прикордонний шар з дотриманням вимог, зазначених у рівняннях (3.78).

Таким чином, третій рівень опису включає в себе основні рівняння стану газової суміші у потоці надходження речовин до активних центрів каталітичного перетворення, враховуючи граничні умови для створення робочої ситуації на поверхні носія завдяки перебігу дифузійних процесів масо- і теплообміну відповідно до опису другого та першого рівня подання каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних домішок.

Надана модель реалізована на прикладі окислення CO до CO₂ таким чином, що рівняння першого рівня опису входять окремим блоком, рівняння другого і третього рівнів опису включають окремі складові, породжувані першим рівнем опису. Збільшення числа компонентів газової суміші для реакцій нейтралізації екологічно небезпечних домішок змінює кількість дифузійних потоків і рівнянь на другому і третьому рівні опису. Структура формул математичних моделей опису каталітичного перетворення за рівнями дозволяє індексувати вирази для потоків з будь-якою кількістю компонентів.

Повний опис каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних домішок у пристрої каталітичного окислення повинен містити математичні моделі рівнів перебігу перетворень на носії, особливості створення умов активізації складових газоповітряної суміші у просторі пристрою, тобто включати системний опис за блоками реалізації механізмів створення умов каталізу та його реалізації.

Висновки до розділу 3

1. Для каталітичної системи надано опис багаторівневої математичної моделі каталітичного процесу з всебічним урахуванням складових фізико-хімічних перетворень за час перебігу реакцій на певному рівні.

2. Запропонована математична модель перетворень екологічно-небезпечних домішок викидів каталітичним засобом на макро-, мезо- та мікро-рівнях з урахуванням просторової диференціації каталітичного типу.

3. Запропоновано опис підмоделі каталітичного перетворення домішок розділений на відповідні складові середовища «[газова суміш з небезпечними домішками – каталітичний простір (дифузійні процеси, масо- і теплоперенесення у рухомому потоці] – [дифузійний шар ламінарної течії потоку суміші для каталітичної поверхні] – [внутрішній поровий простір носія] – [поверхня каталізатора і газова суміш на виході]» для більш ефективного

перебігу операцій каталітичного очищення і отримання екологічно-безпечного стану суміші на викиді.

4. Надана модель простору каталітичного перетворення розбита на три рівні реалізації каталітичних реакцій та блоки за об'ємом внутрішнє середовище перетворювача за специфікою подання фізико-хімічних процесів. Запропоновано розглядати процеси в об'ємі перетворювача за такими блоками: блок зовнішнього середовища, який контролюється дифузійними процесами та тепло-масообміном до утворення приповерхневого шару реакційного потоку; блок двокомпонентної системи «приповерхневий шар – поверхня каталізатора» визначає формування умов початку каталітичного перетворення; блок каталітичного носія визначається трифазним простором кінетики хімічних реакцій у послідовності пересування у каталітичному носії – «поверхня каталізатора – поровий простір внутрішнього середовища каталізатора – поверхня каталізатора з виходу хімічно стабільної суміші на випуск».

Розрахунки стану каталітичного перетворення екологічно небезпечних сумішей за окремими блоками є самостійними системами опису процесів нейтралізації шкідливих домішок, що дозволяє їх об'єднати в комплексну модель каталізу у перетворювачі або використовувати самостійно.

Одержані результати надано в публікаціях автора [90– 92, 94,96–100].

РОЗДІЛ 4

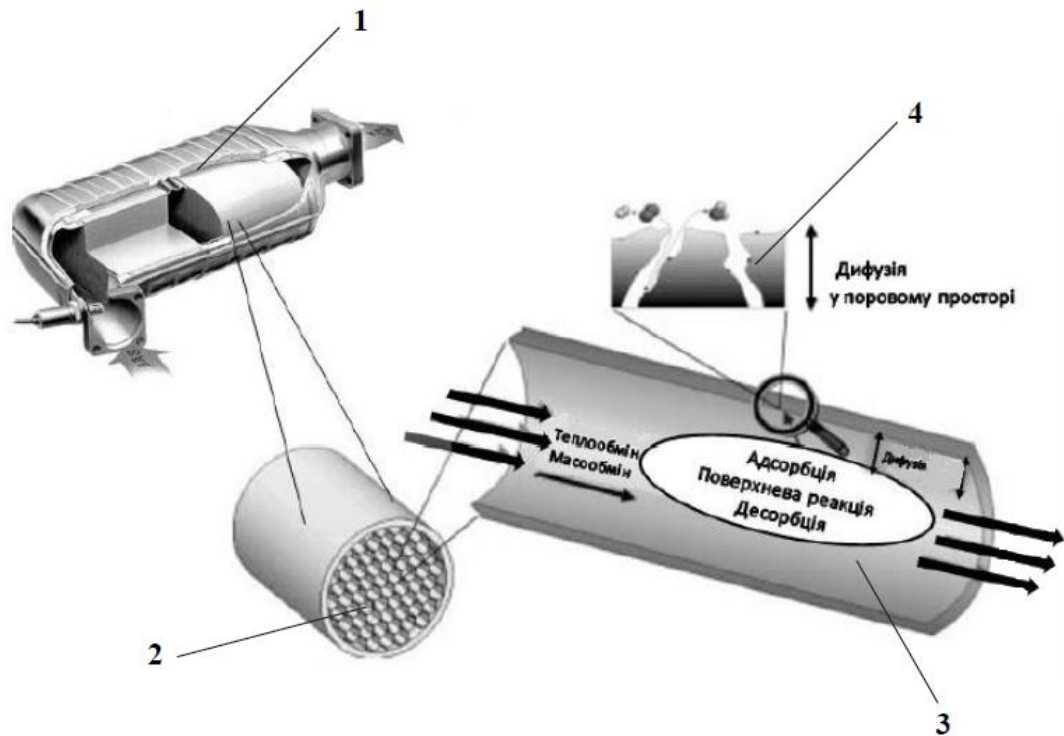
РОЗРОБКА БЛОЧНОЇ СТРУКТУРИ ТРИРІВНЕВОЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ КАТАЛІЗУ З НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЕКОЛОГІЧНО ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН

4.1 Блочно-рівнева модель подання каталітичного процесу перетворення екологічно небезпечних домішок

При побудові математичної моделі комплексного опису каталітичних перетворень у конвекторі певної конструкції використано блочний принцип. Модель будується з окремих підмоделей – закінчених логічних блоків, які відповідають за опис конкретного перебігу процесу. Блочна структура математичної моделі дозволяє розбити загальну задачу цілісного відображення каталітичного перетворення на підзадачі, підсистеми, що відповідні за певні функції технологічного процесу очищення – центральний процес хімічного перетворення, підготовка газової суміші з ефективними параметрами, відповідно до умов ініціалізації реакційності інгредієнтів суміші, вихід суміші з поверхні носія з допустимими показниками екологічної безпеки (рис. 4.1).

При використанні блочного принципу побудови математичної моделі бралась до уваги необхідність врахування впливу геометричних розмірів на формування умов перебігу процесів, а саме створення таких дифузійних ефектів при пересуванні газової суміші до поверхні каталітичного носія, що визначає необхідні властивості сорбції та десорбції для ініціалізації перебігу каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних речовин викидів.

Вихідні змінні усіх блоків знаходяться у взаємному співвідношенні, що дозволяє отримати замкнуту систему рівнянь математичної моделі процесу у цілому (див. рис. 4.1). Кожний блок повинен містити рівняння, параметрами яких створюють цілісну картину фізико-хімічних процесів. Однак, отримати фундаментальний опис при недостатній вивченості окремих явищ у багатьох випадках є неможливим.



1 – конструкція каталітичного пристрою; 2 – каталітичний наповнювач; 3 – внутрішній простір каталітичного носія; 4 – поровий простір каталітичного носія

Рисунок 4.1 – Блочно-рівнева організація каталітичного процесу у перетворювачі

При сприятливих обставинах інформованості про процес очікується ускладнення математичної моделі в цілому, а це становить додаткові обчислювальні труднощі. Для їх уникнення у випадку блочної структури математичної моделі пропонується на деяких рівнях деталізації опису перетворень конкретних сумішей приймати емпіричні відношення. Так, наприклад, процес конверсії газової суміші молекулярного кисню, монооксиду та діоксиду вуглецю в середовищі нейтрального газу в інтервалі температур 400 – 800 К визначається системою диференціально-алгебраїчних рівнянь, яка розбита на блоки відповідно до встановлених рівней опису каталітичної нейтралізації.

Перший рівень перебігу каталітичних перетворень відноситься до процесів поверхні носія і реалізується у двох часових масштабах каталітичної

реакції – швидкого і повільного. За швидким часовим масштабом в реакційній системі встановлюється рівновага між проміжними речовинами, які з'являються за певних умов на носії з активними центрами каталітичної поверхні, можливий стан системи – стаціонарний. Концентрації компонентів газової суміші, яка піддається конверсії, визначаються як зовнішні мінливі параметри, що є складовими адіабатичних умов поверхневого каталітичного процесу. Так, наприклад, перший рівень опису конверсії монооксиду вуглецю на каталітичній поверхні носія (див. рівняння 3.1) стосується визначення таких параметрів [93, 99]:

$$c_{CO} = \frac{Ae^{\frac{B}{T_0}} \sqrt{2P_{O_2}^0 - c_{CO_2}}}{1 + Ae^{\frac{B}{T_0}} \sqrt{2P_{O_2}^0 - c_{CO_2}}} \cdot \frac{2P_{O_2}^0 - c_{O_2}}{(2P_{O_2}^0 - c_{O_2}) + (P_{CO}^0 - c_{O_2})} + \frac{Ee^{\frac{F}{T_0}} \sqrt{\frac{(2P_{O_2}^0 - c_{O_2})}{(P_{CO}^0 - c_{O_2})^3}}}{1 + Ee^{\frac{F}{T_0}} \sqrt{\frac{(2P_{O_2}^0 - c_{O_2})}{(P_{CO}^0 - c_{O_2})^3}}} \times$$

$$\times \frac{P_{CO}^0 - C_0}{(2P_{O_2}^0 - c_{O_2}) + (P_{CO}^0 - c_{O_2})}, \quad (4.1)$$

$$w_{CO_2} = \frac{k_2^+ k_3 (P_{CO}^0 - c_{O_2}) c_{CO} (1 - c_{CO})}{k_2^+ (P_{CO}^0 - c_{O_2}) + k_2^- + k_3 c_{CO}} + k_4 (P_{CO}^0 - c_{O_2}) c_{CO}, \quad (4.2)$$

де C_{CO} – поверхнева концентрація монооксиду вуглецю на поверхні носія, кг/м³;

A, B, E, F , – узагальнюючі параметри констант швидкості відповідних реакцій, які реалізуються на поверхні носія, од. виміру;

m, n – експериментальні параметри, які визначають активність учасників каталітичного процесу, од. виміру;

$P_{O_2}^0, P_{CO}^0$ – значення величин тиску кисню P_{O_2} та тиску монооксиду вуглецю P_{CO} на початку контролю реакції, Па.

c_{O_2} – концентрація O_2 на твердій каталітичній поверхні кг/м³;

w_{CO_2} – параметр швидкості утворення CO_2 , м/с.

Таким чином, для ефективного перебігу каталітичного процесу на поверхні носія необхідно створити відповідні умови в системі «прикордонний шар – поверхня носія», що контролюється станом сорбційно-десорбційних процесів. У моделі пропонується виділити такі особливі властивості стану рухомого потоку, що при наближенні до поверхні носія міжмолекулярні взаємодії досягають рівня гідродинамічної течії. Отже, для другого рівня опису перетворень суттєвим є розв'язання гідродинамічної та теплової задач.

Для другого рівня опису використовують дані умов поверхневої каталітичної реакції (перший рівень опису), що становить граничні умови для температури і концентрацій компонентів газової суміші на внутрішніх кордонах прикордонних шарів. Оскільки в газовій суміші викидів присутні хімічно реагуючі компоненти, то опис її стану запропоновано деталізувати до розгляду взаємодії п'яти прикордонних шарів – гідродинамічного, теплового і трьох дифузійних. У результаті поверхневої каталітичної реакції отримують тепловий і концентраційний дрейф, що призводить до змін характеристик приповерхневого шару суміші – в'язкості, теплопровідності і теплоємності. У тому випадку, коли сума концентрацій усіх домішок мала, слід враховувати тільки теплодифузійні характеристики.

При побудові виразу для потоків концентрацій у завданні багатокомпонентного масообміну використовуються класичні рівняння Стефана-Максвелла. Коефіцієнти парної дифузії, які входять у ці рівняння, залежать від температури за законом Сазерленда [169–180]. Для побудови залежностей в'язкості і теплопровідності суміші від температури і концентрацій використовувалася модель Міснара [169–180]. Саме ця модель визначає каталітичні процеси на поверхні при відсутності впливу на об'єм реакційної суміші у межах довжини вільного пробігу молекул.

При описі будови прикордонних шарів використана процедура за методом Швеця-Тарга [161–164]. Її зміст полягає в тому, що в прикордонних шарах параметри відповідно до координат відносно шару елімінуються в

автомодельні змінні, для поперечних змінних пропонується операція усереднення, замість звичайної ітераційної процедури, передбаченої в методі Швеця-Тарга. Це обумовлено тим, що ітераційна процедура громіздка вже на початкових кроках, а результати обчислення товщини прикордонного шару мало чутливі до вибору початкового наближення.

До блоку рівнянь на другому рівні опису стану системного об'єкта входять рівняння газодинаміки, рівняння передачі тепла в тепловому прикордонному шарі, рівняння змін концентрації в дифузійному прикордонному шарі, рівняння зв'язку між температурами поверхні прикордонного шару та ядром потоку, рівняння зв'язку концентрацій на поверхні та границі прикордонного шару ядра потоку, рівняння для визначення коефіцієнту теплопровідності, в'язкості та дифузії на поверхні та у ядрі потоку [35]:

$$\frac{1}{3} \frac{\rho^* T^*}{T^\infty + (T_0 - T^\infty) \left(1 - \frac{\delta_w}{\delta_T}\right)} \left\{ \frac{U^\infty}{\delta_w} \cdot \frac{\partial U^\infty}{\partial x} \left[1 - \frac{(T_0 - T^\infty) \left(1 - \frac{\delta_w}{\delta_T}\right) \frac{\delta_w}{\delta_T}}{T^\infty + (T_0 - T^\infty) \left(1 - \frac{\delta_w}{\delta_T}\right)^2} \right] \right\} =$$

$$= \frac{2\mu(T_0)}{\delta_w^2} + \rho^* \frac{\partial U^\infty}{\partial x} \cdot \frac{T^*}{T^\infty + (T_0 - T^\infty) \left(1 - \frac{\delta_w}{\delta_T}\right)^2}, \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{3} \frac{\rho^* T^*}{T^\infty} c_\rho \left\{ 2U^\infty \frac{\partial T^\infty}{\partial x} - \frac{T_0 - T^\infty}{\delta_T} \left(\delta_T \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + U^\infty \frac{\partial \delta_T}{\partial x} \right) \right\} = \frac{-2r \cdot w_{CO_2}}{\delta_T}, \quad (4.4)$$

$$\frac{2}{3} U^\infty \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} - \frac{1}{3} (c_{CO_2} - c_i^\infty) \frac{\partial U^\infty}{\partial x} - \frac{1}{3} U^\infty \frac{\partial \delta_c}{\partial x} \cdot \frac{c_{CO_2} - c_i^\infty}{\delta_c} = -2 \frac{w_{CO_2}}{\delta_c}, \quad (4.5)$$

$$T_0 = T^\infty + \frac{r \cdot w_{CO_2}}{2\lambda(T_0)} \delta_T, \quad (4.6)$$

$$c_{CO_2} = c_i^\infty + \frac{w_{CO_2}}{2D(T_0)} \delta_c, \quad (4.7)$$

$$\lambda(T_0) = \lambda^* \cdot \frac{T^* + C_\lambda}{T_0 + C_\lambda} \left(\frac{T_0}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.8)$$

$$\lambda(T^\infty) = \lambda^* \cdot \frac{T^* + C_\lambda}{T^\infty + C_\lambda} \left(\frac{T^\infty}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.9)$$

$$\mu(T_0) = \mu^* \cdot \frac{T^* + C_\mu}{T_0 + C_\lambda} \left(\frac{T_0}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.10)$$

$$\mu(T^\infty) = \mu^* \cdot \frac{T^* + C_\mu}{T^\infty + C_\lambda} \left(\frac{T^\infty}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.11)$$

$$D(T_0) = D(T^*) \left(\frac{T_0}{T^*} \right)^{1,85}, \quad (4.12)$$

$$D(T^\infty) = D(T^*) \left(\frac{T^\infty}{T^*} \right)^{1,85}, \quad (4.13)$$

де $\delta_w, \delta_T, \delta_c$ – товщини гідродинамічного, температурного, дифузійного прикордонного шару, м;

T_0, T^∞ – температура на поверхні каталітичного носія та у ядрі потоку, К;

c_i^∞ – концентрація i -ї речовини у ядрі потоку, кг/м³;

$\mu(T_0), \mu(T^\infty), \mu^*$ – коефіцієнт в'язкості газової суміші на поверхні каталітичного носія, у ядрі потоку та за нормальних умов, Па·с;

$\lambda(T_0), \lambda(T^\infty), \lambda^*$ – коефіцієнт теплопровідності газової суміші на поверхні каталітичного носія, у ядрі потоку, та за нормальних умов, Вт/(м·К);

$D(T_0), D(T^\infty)$ – коефіцієнт дифузії газової суміші на поверхні каталітичного носія та у ядрі потоку, м²/с;

Саме комплекс наведених вище модельних рівнянь опису стану системи «вхідний дифузійний потік – процеси тепло- і термодинаміки у ядрі дифундуючої суміші – приповерхневий шар» і є другим складовим блоком комплексної моделі каталітичної нейтралізації у перетворювачі. На третьому рівні опису розглянута модель руху газової суміші зі змінними величинами, що стосується в'язкості, теплоємності та теплопровідності у внутрішньому просторі каталізатора. Суміш вважається суцільним середовищем з просторово

розподіленими джерелами і стоками теплової і масообмінної природи. Значення температури і концентрацій компонентів суміші на зовнішніх кордонах відповідних прикордонних шарів відповідають стану рівноваги в системі «каталітичний об'єм носія – вихід екобезпечної суміші». На цьому рівні опису розглядається течія суміші в середовищі носія при наявності опору, величина якого визначається його будовою:

$$U^\infty \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} = \frac{D(T^\infty)}{\delta_c^2} (c_{i0} - c_i^\infty), \quad (4.14)$$

$$\frac{\rho^* T^*}{T^\infty} c_\rho U^\infty \frac{\partial T^\infty}{\partial x} = \frac{\lambda(T^\infty)}{\delta_T^2} (T_0 - T^\infty), \quad (4.15)$$

де U^∞ – швидкість суміші у ядрі потоку, м/с;

$\partial c_i^\infty / \partial x$ – зміна концентрації i -ї речовини в потоку суміші відповідно до координати вздовж поверхні носія;

ρ^* – коефіцієнт щільності газової суміші за нормальних умов, кг/м³;

C_ρ – коефіцієнт теплоємності газової суміші за нормальних умов, Дж/(кг·К);

T^* – початкове значення температури газової суміші за нормальних умов, К, $T^* = 273$ К.

Таким чином, отримана блочна математична модель включає рівняння стаціонарності для процесів, що відбуваються у таких системах: «приповерхневий шар – каталітична поверхня», «каталітичне середовище – приповерхневий поровий простір – поверхня каталізатора».

Способи опису стану потоків діляться на детерміновані і стохастичні, регулярні і нерегулярні [35]. Детермінованими вважаються пористі та капілярні простори каталітичного носія [1, 2, 35].

Стохастичні моделі застосовують у разі наявності елементів випадковості змін характеру внутрішньої поверхні. Наслідком такої стохастичності є псевдотурбулентний рух потоку, навіть якщо локальне число Рейнольдса

такого руху є ламінарним. Стохастичні моделі є більш формалізовані, ніж детерміновані.

Детермінований опис має ясний фізичний зміст і зводиться до моделей течії та обтікання в гранично обмежених умовах. Детерміновані моделі середовища застосовують для простору з малою пористістю, збільшення пористості – це зростання випадковості явищ, які надаються стохастичним описом. На практиці для визначення стану каталітичного носія розглядають два засоби його формалізованого подання, які повинні давати однакові результати.

У даній роботі застосовано модель каталітичного простору детермінованого характеру. Внутрішній простір, в якому рухається газова суміш, утворена окремими частинками, що уявляє собою неконсолідоване тіло. Прийнято, що внутрішній простір носія складається з елементів двох масштабів, які з'єднуються між собою. Опір такого простору визначається одноманітно з урахуванням інерційних ефектів руху газової суміші, пов'язаних зі звуженнями і розширеннями елементів у просторі [165].

У системі рівнянь (4.3) – (4.13) невідомими є величини: δ_w , δ_T , δ_c , T_0 , C_0 , T^∞ , C^∞ , параметри є μ^* , λ^* , C_ρ , ρ^* є постійними. Перший рівень опису дозволяє встановити граничні умови стосовно інтенсифікації початку процесу і його перебігу на поверхні у вигляді поверхневої концентрації, що повинні забезпечуватися завдяки динаміці перебігу процесів другого рівня модельного опису. Другий рівень моделі визначає граничні умови для третього рівня опису щодо температурного режиму на поверхні та властивостей структури каталітичного середовища. Рівняння (4.3), (4.4), (4.5) являють собою взаємозв'язану систему залежностей для визначення стану процесних змін в системі «приповерхневий шар – поверхня каталізатора» за товщинами виділених згідно з фізичними властивостями шарів: товщини гідродинамічного поверхневого шару – δ_w ; температурного обтікаючого шару – δ_T ; дифузійного прикордонного шару – δ_c . Величини δ_w , δ_T , δ_c залежать від температур T_0 , T^∞ і концентрацій C_0 , C^∞ на поверхні і поза відповідних прикордонних шарів.

Рівняння (4.14) та (4.15) описують зміни температури T^∞ і концентрації C^∞ в ядрі потоку газової суміші за умови перенесення процесу перетворення у внутрішній простір пористого каталітичного середовища відповідно до системи «поверхня каталізатора – порове реакційне середовище». Ці зміни визначаються режимом температур і концентрацій на каталітичній поверхні та в потоці газової суміші, що становлять зміст рівнянь (4.6) – (4.7).

Рівняння (4.8) – (4.9) встановляють залежність транспортних коефіцієнтів газової суміші від значень температур T_0 , T^∞ при подальшому перебігу процесів і руху зміненої за складом суміші до поверхні каталітичного носія.

Відповідно до наданого прикладу каталітичного очищення суміші від екологічно небезпечного монооксиду вуглецю (див. система (3.1)) у прикордонному шарі формуються умови розподілу концентрацій реагуючих речовин згідно з рівняннями (4.1) – (4.2). Концентрація поверхневого кисню залежить від величин m , n , A , B . Ці величини отримані при дослідженні реакції за встановленими константами швидкості окислення монооксиду вуглецю k_1^\pm , k_2^\pm , k_3 , k_4 та енергій активації поверхневих реакцій.

Загалом система рівнянь базується на основах математичного опису поведінки ідеального газу у відповідності до газової суміші. Вона враховує композітарний характер каталітичного середовища. Швидкість U^∞ є керуючою функцією, її визначають незалежно від умов перебігу каталізу, приймають відповідно до розв'язання задач гідродинаміки за ситуацією у каталітичному просторі.

Система рівнянь (4.1) – (4.15) формально розв'язується відносно невідомих T_0 , C_0 , T^∞ , C^∞ , δ_w , δ_T , δ_c за умови довільно заданого джерела змін c_i . У випадку дослідження реакції перетворення $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ таким джерелом є швидкість виробництва діоксиду вуглецю на каталітичній поверхні.

Таким чином, блочно-рівневе уявлення про динаміку у просторі каталітичного перетворювача дозволяє реалізувати нерозривне послідовне комплексне вивчення особливостей конверсії газових сумішей (рис.4.2).

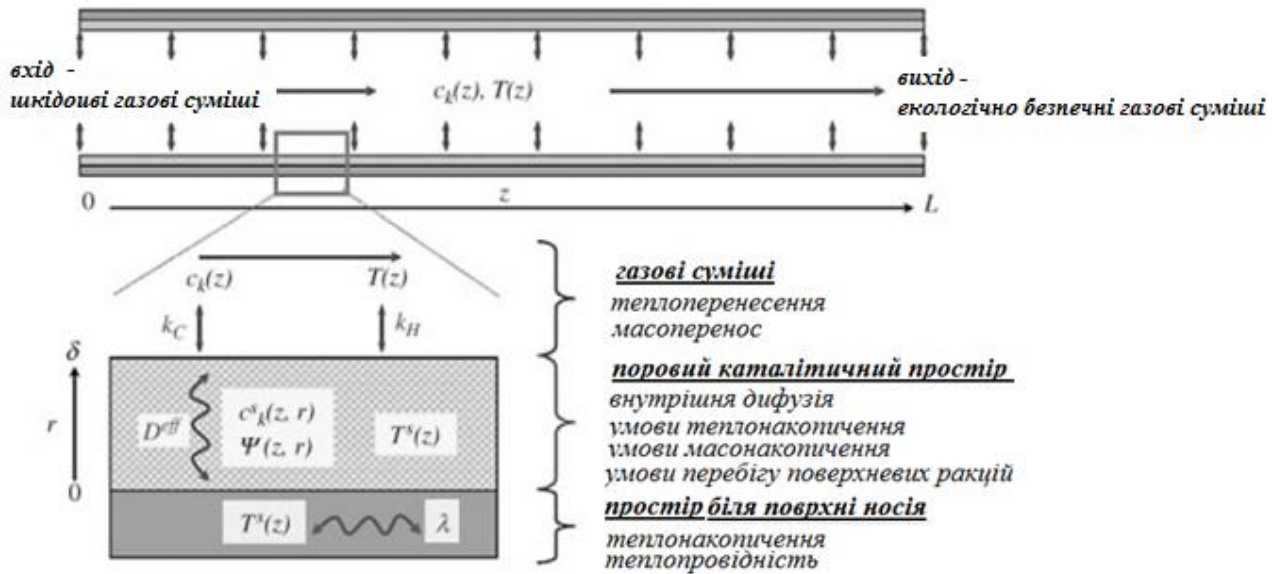


Рисунок 4.2 – Основні процеси в каталітичному носії відповідно до тривірневої моделі опису

Система наведених рівнянь відображає фізичний стан реальної ситуації у тому випадку, коли формується приповерхневий шар каталітичного носія при досягненні значень числами Re , Pe_T , Pe_c більше одиниці.

Особливості ситуації з реакцією доокислення монооксиду вуглецю стосується прийняття постійних параметрів хімічних реакцій за результатами вакуумних експериментів і в умовах відсутності течії газової суміші. Формальне перенесення цих результатів на випадок нормальних тисків неможливий у зв'язку з тим, що величина вмісту інгредієнтів суміші значно збільшується. У цьому випадку перетворення повинно відбуватися практично миттєво, що не спостерігається на практиці. Для досягнення узгодженості прогнозних розрахунків з реальною ситуацією перебігу каталітичного перетворення вводиться контроль стану інгредієнтів суміші за тепло- і масообміном.

Вимірювання значень кінетичних постійних являє собою самостійну проблему, яка вирішується завдяки застосуванню контролю тепловиділення за умови перебігу реакцій у вакуумі. Для цього використовується модельні рівняння (4.1) – (4.15). Система рівнянь орієнтовано пристосовується до

ситуації відсутності умов формування приповерхневого шару з вхідної суміші. При зменшенні тиску в'язкість і теплопровідність потоку залишаються приблизно постійними, відповідно коефіцієнт дифузії стабілізується обернено пропорційно загальному тиску.

Значення параметрів динамічного потоку Re , Pe_T , Pe_c пов'язані з величинами кінематичної стабілізації в'язкості, теплопровідності і дифузії. Стабілізація динамічної в'язкості і теплопровідності в вакуумі відповідає нульовим значенням величин Re , Pe_T , Pe_c . Формально за таких умов мають місце «товсті» прикордонні шари.

Для вивчення тепломасообміну в вакуумі використовують системи опису процесу каталізу з кінетичними коефіцієнтами:

$$\begin{cases} U^\infty \frac{\partial c_i^\infty}{\partial x} = \frac{q \cdot S}{V}; \\ \frac{\rho^* \cdot T \cdot c_\rho}{T^\infty} \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x} = \frac{r \cdot q \cdot S}{V} - \frac{K \cdot P}{S_1} (T^\infty - T^e) \cdot \theta, \end{cases} \quad (4.16)$$

де U^∞ – швидкість течії газової суміші у реакційному об'ємі, м/с;

V – об'єм каталітичної поверхні, м³;

S – площа каталітичної поверхні, м²;

P – периметр зрізу об'єму, м;

K – коефіцієнт об'ємної теплопередачі у межах каталітичного блоку носія і НС, од. виміру;

T^e – температура зовнішнього середовища, К;

θ – функція відведення теплоотводу енергії у зовнішнє середовище, од. виміру;

l – коефіцієнт тепловіддачі, Дж/м·с;

q – джерело теплової енергії, Дж.

При розгляді каталітичної поверхні враховується тепловідведення в зовнішнє середовище, а для об'єма носія визначають теплові потоки з одиниці площі поверхні реального каталізатора (система рівнянь (4.1) – (4.15)).

У роботі розглянуті й прийняті до уваги припущення стосовно визначення детальних реакцій аналогічно вакуумним умовам з відмінністю, що деякі константи швидкості зменшуються на багато порядків. Таким чином, при нормальних тисках стану системи модельні рівняння (4.1) – (4.15) стають замкнутими.

Розв'язання системи рівнянь є наближено аналітичним в «зворотному напрямку», не від каталітичної поверхні до ядер потоків, а від ядер потоків до каталітичної поверхні.

4.2 Блок системи «каталітичне середовище – приповерхневий шар – каталітична поверхня»: розв'язання рівнянь тепломасобміну за нормальних умов

Із комплексної моделі каталітичного перетворення виділяють рівняння (4.3) – (4.7). Усі параметри каталітичного перетворення на поверхні носія визначають через величини, взяті в ядрі газового потоку, за допомогою формули Тейлора. У результаті модель процесу приймає вигляд:

$$\begin{aligned} q(T_0) &= q(T_0^\infty) + \left. \frac{\partial q}{\partial T} \right|_{T^\infty} (T_0 - T^\infty) = i(T_0^\infty) + \left. \frac{\partial q}{\partial T} \right|_{T^\infty} \cdot \Delta T, \quad \Delta T = T_0 - T^\infty, \\ \lambda(T_0) &= \lambda(T^\infty) + \left. \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right|_{T^\infty} \cdot \Delta T \quad D(T_0) = D(T^\infty) + \left. \frac{\partial D}{\partial T} \right|_{T^\infty} \cdot \Delta T, \end{aligned} \quad (4.17)$$

де $q(T_0)$ – джерело теплової енергії (тепловий потік), Дж;

$\lambda(T_0)$ – коефіцієнт теплопровідності твердої фази, Вт/(м·К);

$\lambda(T^\infty)$ – коефіцієнт теплопровідності в ядрі потоку, Вт/(м·К);

Після підстановки виразу (4.17) в рівняння (4.7) і (4.8) отримують такі значення градієнтів температури і концентрацій:

$$\Delta T = \frac{r}{2} \cdot \delta_T \cdot \frac{q^\infty + \left(\frac{\partial q^\infty}{\partial T^\infty} \right) \cdot \Delta T}{\lambda^\infty + \left(\frac{\partial \lambda^\infty}{\partial T^\infty} \right) \cdot \Delta T}, \quad q^\infty \equiv q(T^\infty), \quad \lambda^\infty \equiv \lambda(T^\infty), \quad (4.18)$$

$$\Delta c = \frac{\delta_c}{2} \cdot \frac{q^\infty + \left(\frac{\partial q^\infty}{\partial T^\infty}\right) \cdot \Delta T}{D^\infty + \left(\frac{\partial D^\infty}{\partial T^\infty}\right) \cdot \Delta T}, \quad \Delta c \equiv c_0 - c^\infty. \quad (4.19)$$

Зміни температури ΔT при перебігу процесу за умови наявності інформації про величини δ_T та δ_c знаходять з рівняння (4.18), а зміни концентрацій Δc відповідно до рівняння (4.19). Таким чином, з урахуванням рівнянь (4.4) та (4.5) визначають δ_T , δ_c :

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\lambda^\infty \cdot T^\infty \cdot \Delta T}{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^* \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x}}}, \quad (4.20)$$

$$\delta_c = \sqrt{\frac{D^\infty \cdot \Delta c}{U^\infty \cdot \frac{\partial c^\infty}{\partial x}}}. \quad (4.21)$$

Сукупність рівнянь (4.18) – (4.21) являє собою систему рівнянь для визначення розрахункових значень ΔT , Δc , δ_T , δ_c . Використання попередніх аналітичних дій при дослідженні виразів (4.4) і (4.18) дозволяє отримати рівняння для розрахунку величини ΔT такого виду:

$$\Delta T^{\frac{3}{2}} - \frac{r}{2} \cdot \frac{\partial q}{\partial T} \cdot \sqrt{\frac{\lambda^\infty \cdot T^\infty}{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^* \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x}}} \cdot \Delta T + \frac{\lambda^\infty}{\partial \lambda^\infty / \partial T^\infty} \cdot \Delta T^{\frac{1}{2}} - \frac{r \cdot q^\infty}{2} \sqrt{\frac{\lambda^\infty \cdot T^\infty}{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^* \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x}}} = 0. \quad (4.22)$$

Це рівняння розв'язується на підставі даних про величини q^∞ та T^∞ . Таким чином отримують умови для розрахунку параметрів ініціалізації каталітичного процесу за станом приповерхневого шару Δc , δ_T , δ_c , T_0 , C_0 з урахуванням додатково рівнянь (4.6), (4.7).

Величини T^∞ та c^∞ , що забезпечують формування активної ситуації в приповерхневому шарі, розраховують відповідно до умов початку каталітичного процесу на поверхні T_0 , C_0 , на основі рівнянь (4.17) з відомим джерелом q^∞ . Для цього звертаються до ситуації в умовах вакууму.

У разі дослідження поверхневої концентрації учасників реакції перетворення на поверхні каталізатора (див. система (3.1)) звертаються до виразу (4.2), що має вигляд

$$c_i = \frac{2k_1^+k_2^- \cdot a \cdot (1-c_i)^2}{(k_2^+b + k_2^+k_3b \cdot (1-c_i) + (k_4b + 2k_1^-c_i)(k_2^+b + k_2^-))}. \quad (4.23)$$

Перетворення знаменника з урахуванням значення парціального тиску b дозволяє отримати вираз для визначення C_i :

$$c_i = \frac{2k_1^+k_2^- \cdot a \cdot (1-c_i)^2}{(k_2^+)^2 k_4b^3 + k_2^+ (k_2^+k_3(1-c_i) + 2k_1^-k_2^+c_i + 2k_2^-k_4)b^2 + k_2^- (k_2^+k_3(1-c_i) + 4k_1^-k_2^+c_i + k_2^-k_4)b + 2k_1^- (k_1^-)^2 c_i}. \quad (4.24)$$

Аналіз рівнянь (4.24) при різних малих тисках в чітко встановленому діапазоні температур дозволив визначити розрахункові моделі для величини C_i (Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.1–Д.1.7)). При встановлених значеннях концентрації кисню c_{O_2} концентрацію монооксиду C_{CO} визначають з урахуванням співвідношень (див. Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.1) – (Д.1.7)) таким чином:

$$c_{\text{CO}} = \frac{k_3 k_2^+ \cdot b \cdot c_{\text{O}_2} (1 - c_{\text{O}_2})}{k_2^+ \cdot b + k_2^- + k_3 c_{\text{O}_2}} + k_4 \cdot b \cdot c_{\text{O}_2}. \quad (4.25)$$

Відповідно до умов каталітичного окислення екологічно небезпечного СО (див. система (3.1)) і отриманого виразу (4.25) згідно з умовами перебігу каталітичних реакцій мають місце такі розрахункові формули для теплових потоків відповідно до температурних інтервалів наведених в (див. Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.1) – (Д.1.7), :

Параметри тепло- і масообміну каталітичного перетворення визначають на основі рівнянь (4.16) з урахування виразів (див. Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.8) – (Д.1.12)) та величини коефіцієнту теплопередачі $K = 0$. Таким чином, отримують інформацію щодо змін концентрацій інгредієнтів потоку відповідно до температурних коливань за таким диференціальним рівнянням:

$$\frac{\partial c^\infty}{\partial T^\infty} = \frac{\rho^* \cdot T^* \cdot c_\rho}{r \cdot T^\infty}, \quad (4.26)$$

розв'язок якого має вигляд

$$c^\infty - c_0^\infty = \frac{\rho^* \cdot T^* \cdot c_\rho}{r} \cdot \ln \left(\frac{T^\infty}{T_0^\infty} \right), \quad (4.27)$$

де T_0^∞ – температура прикордонного шару за початкових умов, К;

c_0^∞ – початкова концентрація компоненти в шарах прикордонного потоку у ядрі суміші, кг/м³.

Для визначення парціального тиску для кисню з метою підтримки каталітичного процесу у стабільному стані на підставі рівнянь (4.26) з урахуванням виразів (4.1), (4.2) отримують розрахункову формулу виду:

$$P_{O_2} = 2P_{CO}^0 - P_{CO_2}^0 - \frac{\rho^* \cdot T^* \cdot c_\rho}{2 \cdot r} \left(\frac{T^\infty}{T_0^\infty} - 1 \right). \quad (4.28)$$

Загальний вираз розв'язку рівнянь (див. Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.1) – (Д.1.7)) відповідно до виразу (4.23) стосовно характеристики каталітичного перетворення для певних температурних інтервалів має вигляд:

$$\frac{r \cdot k_4 \cdot S}{U^\infty \cdot \rho^* \cdot c_\rho \cdot T^* \cdot V} (x - x_0) = \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \cdot \frac{e^{500/T^\infty}}{T^\infty \cdot f(a,b)}, \quad (4.29)$$

де $f(a,b)$ – функція, отримана на основі рівнянь (див. Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.8) – (Д.1.12)) та дослідної інформації.

Відповідно до виразу (4.28) і аналізу досліджень емпіричних залежностей між параметрами каталітичного окислення монооксиду вуглецю отримана така сукупність рівнянь:

$$p' = 2P_{O_2}^0 - P_{CO_2}^0 - \frac{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*}{2 \cdot r}, q' = \frac{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*}{2 \cdot r \cdot T_0^\infty}, r' = 2P_{CO}^0 - P_{O_2}^0 - \frac{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*}{2 \cdot r},$$

$$s' = 2P_{CO}^0 - P_{O_2}^0 - \frac{\rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*}{2 \cdot r \cdot T_0^\infty}, m' = 0,82 \cdot 10^{-3}, n' = 0,22 \cdot 10^{-3}, \frac{e^{\frac{500}{T^\infty}}}{T^\infty} = m' - n' \cdot T^\infty,$$

$$P_{O_2} = p' + q' \cdot T^\infty, P_{CO} = r' + s' \cdot T^\infty, \quad (4.30)$$

що дозволяє інтегрувати каталітичний простір за температурним показником:

$$\int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{e^{\frac{500}{T^\infty}}}{T^\infty \cdot f(a,b)} = \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \cdot (m + n \cdot T^\infty). \quad (4.31)$$

Отримані модельні рівняння (4.30), (4.31) використані для обчислювальних досліджень стану каталітичної системи в умовах вакууму та за нормальних умов (Додаток Д, розділ Д.3, (Д.1)).

Таким чином, розв'язок інтегральних рівнянь трирівневої моделі для дослідження умов ініціалізації та ефективного перебігу процесів в системі «приповерхневий шар – каталітична поверхня» дозволяє встановити такі величини: коливання параметрів процесу в межах температурного і концентраційного поля (4.18) – (4.19); поверхневі концентрації речовин при різних температурних інтервалах Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.1) – (Д.1.7); характеристики джерела викиду Додаток Д, розділ Д.1, рівняння (Д.1.8) – (Д.1.12). Для дослідженої реакції окислення монооксиду вуглецю до діоксиду на основі модельних рівнянь надані вирази для встановлення параметрів цього процесу (4.28) – (4.31), Додаток Д, розділ Д.3, рівняння (Д.3.1).

4.3 Блок системи «поверхня каталізатора – каталітичний простір – вихід із системи» реалізації нейтралізації небезпечних домішок

Кінетика реакції залишається незмінною у разі роботи джерела викиду у прийнятному робочому режимі. За таких умов величина b зростає на кілька порядків $c_{O_2} \leq 1$ константа k_4 зменшується на стільки ж порядків відповідно до кінетичних рівнянь системи (3.1).

Величина швидкості бруто-реакції відповідає результатам експериментальних даних. Показник експоненти у виразі (4.41), що відображає бар'єрний характер реакції змінюється, оскільки зв'язаний з умовами процесу міжмолекулярної взаємодії. Для утримання стабільності процесу корегують величину k_{40} . Для цього використано нормуючий коефіцієнт \bar{k} , величина якого визначається шляхом експерименту.

Контрольні заходи для інтенсивного перебігу каталітичного процесу в реальних умовах при нормальних тисках в прикордонному шарі запропоновано співвідносити з розрахунками зовнішнього тепловідведення. Це в свою чергу пов'язано з забезпеченням відповідних змін концентрацій і температур на поверхні каталізатора:

$$\begin{cases} \frac{\partial c^\infty}{\partial x} = \frac{S}{V} \cdot \frac{\bar{k} \cdot k_{40}}{U^\infty} (P_{\text{CO}}^0 - c^\infty) \cdot e^{-\frac{500}{T^\infty}}; \\ \frac{\rho^* \cdot T^* \cdot c_\rho}{T^\infty} \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x} = \frac{S}{\sigma} \frac{\bar{k} \cdot k_{40}}{U^\infty} (P_{\text{CO}}^0 - c^\infty) e^{-\frac{500}{T^\infty}} - \frac{K \cdot P}{S_1} (T^\infty - T^e). \end{cases} \quad (4.32)$$

Температурний розподіл у приповерхневому шарі з урахуванням концентрацій речовини у ядрі потоку його руху c^∞ визначається, такими відповідними змінами температур T^∞ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^\infty}{\partial x} &= \frac{S}{V} \cdot \frac{\bar{k} \cdot k_{40} \cdot r \cdot P_{\text{CO}}^0}{U^\infty \cdot \rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*} \left(e^{-\frac{500}{T^\infty}} \cdot e^{\frac{S \bar{k} \cdot k_{40}}{V U^\infty} \cdot \int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \partial x} \right) \cdot T^\infty - \\ &- \frac{k \cdot P \cdot T^\infty (T^\infty - T^e)}{U^\infty \cdot S_1 \cdot \rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*} (P_{\text{CO}}^0 - c^\infty) \cdot e^{-\frac{500}{T^\infty}} - \frac{K \cdot P}{S_1} (T^\infty - T^e). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Для спрощення виду рівняння (4.33) вводяться характеристики процесу, що становлять певні складові реалізації окислення відповідно до значень вимірювальних параметрів:

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\bar{k} \cdot k_{40} \cdot r \cdot P_{\text{CO}}^0}{U^\infty \cdot \rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*} = u, \quad \frac{S}{V} \cdot \frac{\bar{k} \cdot k_{40}}{U^\infty} = v, \quad \frac{k \cdot P}{U^\infty \cdot S_1 \cdot \rho^* \cdot c_\rho \cdot T^*} = \omega. \quad (4.34)$$

За змістом u , v , ω , як характеристики стану системи «каталітична поверхня – каталітичне середовище» становлять таке: u – параметр теплообміну при

каталітичному перебігу відповідних реакцій; v – характеристика переміщення реакційної суміші від поверхні в об’ємі каталітичного блоку; w – характеристика стану суміші на виходу з пристрою (нормовані умови співвідношення з НС). Величина e^{-500/T^∞} з великою точністю визначається квадратичною функцією температури або лінійною функцією в інтервалі температур від 270 К до 2100 К. Введення лінійної функції дозволяє використати рівняння Рікатті для інтегрування виразу (4.33):

$$e^{-\frac{500}{T^\infty}} = \alpha \cdot T^\infty + \beta, \quad \alpha = 0,44 \cdot 10^{-3}, \quad \beta = 0,1. \quad (4.35)$$

З урахуванням (4.48) рівняння (4.47) приймає такий вигляд:

$$\frac{\partial T^\infty}{\partial x} = u(\alpha \cdot T^\infty + \beta) T^\infty \cdot \left(e^{-v \int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \partial x} \right) - \omega \cdot T^\infty (T^\infty - T^e). \quad (4.36)$$

За умови визначення множника $e^{-v \int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \partial x}$ як функції координати x виду $\varphi(x)$ використовують рівняння Рікатті, вираз (4.36) має вигляд функції:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^\infty}{\partial x} &= f_2(x) \cdot T^{\infty 2} + f_1(x) \cdot T^{\infty 1} \quad \text{при} \quad f_1(x) = \beta \cdot u \cdot \varphi(x) - w \cdot T^e, \\ f_2(x) &= \alpha \cdot u \cdot \varphi(x) - w. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Методом заміни $f_1(x)$ та $f_2(x)$ вираз (4.37) набуває лінійного виду:

$$z = e^{-\int f_2(x) T^{\infty} \partial x}, \quad \text{при} \quad f_2(x) \cdot z'' - (f_2 + f_1 f_2) \cdot z' = 0, \quad (4.38)$$

рішенням якого є функція $z(x)$:

$$z(x) = c_2 + c_1 \int_{x_0}^x e^{\int_{x_0}^x \left(\frac{f_2'}{f_2} + f_1 \right) \partial w} \partial x. \quad (4.39)$$

З урахуванням попередніх аналітичних перетворень отримують розрахункову формулу для температурного поля каталітичної конверсії у ядрі потоку T^∞ :

$$T^\infty = \frac{b_1 e^{\int_{x_0}^x \left(\frac{f_2'}{f_2} + f_1 \right) \partial x}}{\left(b_2 + b_1 \int_{x_0}^x e^{\int_{x_0}^x \left(\frac{f_2'}{f_2} + f_1 \right) \partial \omega} \partial x \right)} \cdot \frac{1}{f_2(x)}, \quad (4.40)$$

де b_1 та b_2 – довільні постійні, які визначаються з граничних умов для температури $T^\infty(x = x_0) = T_0^\infty$. Фактично величина T^∞ (4.40) залежить не від параметрів b_1 , b_2 , а від їх відношення b_1/b_2 .

Для конкретизації виду функції розглянуто два інтервали перебігу процесу: (x_0, x_k) і (x_0, ∞) . У першому інтервалі задається значення температури $T^\infty(x_k)$, яке попередньо є невизначеним. Після підстановки виразу для $\varphi(x)$ в (4.37) отримують нелінійне рівняння виду

$$T^\infty(x_k, T_0^e, T_k^\infty) = T_k^\infty. \quad (4.41)$$

У другому інтервалі використовують граничне значення температури при $x \rightarrow \infty$, а для рівняння (4.41) застосовують такі властивості: при $T^\infty(x \rightarrow \infty) \rightarrow T^e$, функція експоненти для виразів (4.36) (4.37) дорівнює нулю; показник експоненти зростає пропорційно різниці $x - x_0$, а $\partial T^\infty / \partial x \rightarrow 0$ і для рівняння (4.41) приймаються такі умови:

$$e^{-\frac{500}{T^\infty}} = \frac{mx+n}{x+1}, \quad m = e^{-\frac{500}{T^e}}, \quad n = e^{-\frac{500}{T_0^\infty(x_0+1) - x_0 e^{-\frac{500}{T^e}}}}, \quad (4.42)$$

Отримані параметри замін у потоці відповідно до (4.42) співставляють з умовами (4.37) і визначають функціонали $\varphi(x)$, $f_1(x)$, $f_2(x)$:

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= e^{-vm(x-x_0)} \cdot \left(\frac{1+x}{1+x_0} \right)^{-v(n-m)}, \quad f_1(x) = \beta \cdot u \cdot e^{-vm(x-x_0)} \cdot \left(\frac{1+x}{1+x_0} \right)^{-v(n-m)} + \omega \cdot T^e, \\ f_2(x) &= \alpha \cdot u \cdot e^{-vm(x-x_0)} \cdot \left(\frac{1+x}{1+x_0} \right)^{-v(n-m)} - \omega. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Інтегрування експоненціальних змін температури при каталітичному перебігу реакцій на поверхні носія відбувається таким чином:

$$\int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \partial x = \int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \frac{\partial x}{\partial T^\infty} \partial T^\infty = \int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \frac{\partial T^\infty}{\partial T^\infty / \partial x}. \quad (4.44)$$

При реалізації змін $\partial T^\infty / \partial x$ відповідно до умов (4.49) і усереднення значень температури на інтервалі $(0, \infty)$ за x -ом виду – *aver*, інтеграл (4.44) приймає вид:

$$\int_{x_0}^x e^{-\frac{500}{T^\infty}} \partial x = \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{\alpha \cdot T^\infty + \beta}{(\alpha \cdot u \cdot \text{aver} - w) \cdot T^{\infty 2} + (\beta \cdot u \cdot \text{aver} + w \cdot T^e) \cdot T^\infty}. \quad (4.45)$$

Права частина (4.58) являє собою табличний інтеграл, який зводиться до виразу:

$$\begin{aligned} e^{-v \int_{x_0}^x \frac{500}{T^\infty} \partial x} &= (T^\infty)^{\frac{\beta \cdot v}{\beta \cdot u \cdot \text{aver} + \omega}} \cdot \left[(\alpha \cdot u \cdot \text{aver} - \omega) \cdot T^\infty + \right. \\ &\left. + (\beta \cdot u \cdot \text{aver} + c \cdot T^e) \right] \left(\frac{\alpha \cdot v}{\alpha \cdot u \cdot \text{aver} - \omega} \frac{\beta \cdot v}{\beta \cdot u \cdot \text{aver} + c \cdot T^e} \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

Апроксимація (4.37) і апроксимація (4.43) для величини T^∞ дозволяє отримати аналітичне розв'язання системи рівнянь тепло- і масопереносу:

$$e^{-\frac{500}{T^\infty}} = \alpha \cdot \left(\frac{T^e(x - x_0) + T_0^\infty(x_0 + 1)}{x + 1} \right) + \beta, \quad (4.47)$$

$$e^{-v \int_{x_0}^x \frac{500}{T^\infty} dx} = e^{-(\beta \cdot v + \alpha \cdot T^e \cdot u)(x - x_0)} \cdot \left(\frac{1 + x_0}{1 + x} \right)^{\alpha(1 + x_0)(T_0^\infty - T^e)v} \quad (4.48)$$

Таким чином, завдяки загальним модельним рівнянням комплексної моделі каталітичного перетворення надано опис прийнятних змін у рухомому потоці суміші та умов утворення відповідної властивості приповерхневого шару (4.34) – (4.36) з необхідним температурним і концентраційним полем для підтримки каталітичних реакцій на поверхні носія (4.47) – (4.48).

Висновки до розділу 4

1. Запропонована блочна математична модель включає рівняння стаціонарності для процесів, що відбуваються у таких системах: «приповерхневий шар – каталітична поверхня», «каталітичне середовище – приповерхневий поровий простір – поверхня каталізатора».

2. Надано системний опис процесів на каталітичній поверхні та перебіг процесів на ній за використанням стандартного положення про наявність двох часових масштабів каталітичної реакції – швидкого і повільного. Такі модельні рішення віднесені до першого рівня комплексної моделі каталізу з урахуванням параметрів стану зовнішнього середовища перетворювача – це другий блок розподілу простору перетворювача. Концентрації екологічно небезпечних компонентів газової суміші, яка піддається конверсії, визначаються через зовнішні мінливі параметри: що є складовими адіабатичних умов поверхневого каталітичного процесу, який забезпечує дезактивацію екологічно небезпечних складових сумішей.

3. Використані експериментальні дані та знання про умови перебігу поверхневої каталітичної реакції (перший рівень опису) для визначення граничних обчислень щодо температури і концентрацій компонентів суміші на внутрішніх кордонах прикордонних шарів, що забезпечують особливі умови руху дифундуючої газової суміші в об'ємі каталітичного перетворювача. Таким чином, означено другий рівень каталітичного перетворення і перший блок простору перетворювача «вхід газової суміші – приповерхневий шар».

4. Запропоновано модель руху газової суміші зі змінними величинами в'язкості, теплоємності та теплопровідності у внутрішньому просторі каталізатора. Екологічно небезпечна суміш вважається суцільним середовищем з просторово розподіленими джерелами і стоками теплової і масообмінної природи. Такі властивості математично формалізовані у системі опису третього рівня перебігу каталізу із урахуванням умов виходу суміші з поверхні носія означені третім блоком просторового поділу перетворювача.

Одержані результати надано в публікаціях автора [93, 94, 95, 99].

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИКА ЗАСТОСУВАННЯ БЛОЧНО-ТРИРІВНЕВОЇ МОДЕЛІ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ГАЗІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЕКОБЕЗПЕКИ

У розділі надані результати практичного застосування комплексної моделі конверсії газових сумішей в каталітичних пристроях для контролю перебігу процесів нейтралізації екологічно небезпечних домішок на різних за масштабом об'єктах екологічної небезпеки: викиди двигунів з іскровим запалюванням, очищення випускних газів від спалювання сміття на переробних комплексах. Визначена еколого-економічна доцільність впровадження розробленого математично-програмного комплексу з прогнозного розрахунку параметрів очищення викидів для промислового обладнання забезпечення оптимального проектування каталітичних перетворювачів.

5.1 Практичне застосування програмного комплексу контролю екобезпеки на базі трирівневої моделі каталізу

При проектуванні каталітичного перетворювача з очищення викидів від монооксиду вуглецю при роботі двигуна з іскровим запалюванням запропоновано використати попередні розрахунки умов ефективного окислення CO на базі трирівневої моделі нейтралізації з урахуванням положень теорії і практики каталізу (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Схема використання теоретичних знань для розробки механізму перебігу процесів нейтралізації небезпечних речовин

Вектор рішень визначений як ϕ , пошук розв'язку, що забезпечує відсутність помилок

$$F(\phi) = 0. \quad (5.1)$$

Таким чином, вектор рішень являє собою вираз

$$\phi = \left\{ Y_1 \dots Y_{N_g}, \Theta_{1(1)} \dots \Theta_{N_g(1)}, \Theta_{1(Mt)} \dots \Theta_{N_s(Mt)} \right\}, \quad (5.2)$$

де ϕ – вектор рішень, од. виміру;

Y_i – масова доля i -ї газообразної речовини в газовій суміші, од. виміру;

Θ_{ij} – доля реакційних центрів, зайнятих i -тою адсорбованою речовиною на j -тому поверхневому каталітичному матеріалі в системі, од. виміру;

N_s – загальне число каталітичних центрів на поверхні носія, од.;

Масова доля i -ї речовини складі суміші розраховується за формулою

$$Y_t = \frac{[G_t]M_t}{\sum_{j=1}^{N_s} [G_j]M_j}. \quad (5.3)$$

Явна форма значень вектору рішень за методом Ньютона має вигляд [181]

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi^{(n)}}^{-1} \cdot F(\phi^{(n)}). \quad (5.4)$$

Використання метода Ньютона для рішення багаторозмірних систем ускладнюється необхідністю обчислення матриці Якобі та рішення багаточисельних лінійних задач на кожній ітерації – обернення матриць (5.5).

Для зменшення часових витрат використано модифікований метод Ньютона, в якому для розрахунку поточної ітерації обчислюється матриця Якобі

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \lambda^{(n)} (J^{(n)})^{-1} F(\phi^{(n)}), \quad J^{(n)} = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi^{(n)}}^{-1}, \quad 0 < m \leq n, \quad 0 < \lambda^{(n)} \leq 1, \quad (5.5)$$

де $J^{(n)}$ – матриця Якобі, од. виміру;

λ – параметр затухання, од. виміру;

При невиконанні зазначених умов нерівності отримують вираз:

$$\left| (J^{(n)})^{-1} F(\phi^{(n+1)}) \right| < \left| (J^{(n)})^{-1} F(\phi^{(n)}) \right|. \quad (5.6)$$

У якості граничних умов зазначені масові долі газоподібної речовини в системі та долі реакційних центрів зайнятих речовиною, що знаходяться в діапазоні від 0 до 1.

Ітерації виконуються до досягнення заданої точності рішення:

$$|\Delta\phi| \leq \max(A, R \times |\phi|), \quad (5.7)$$

де A – значення абсолютної похибки, од. виміру;

R – значення відносної похибки, од. виміру.

Окремі диференціали у матриці Якобі обчислюються методом рознесення різниць:

$$J_{i,j} \approx \frac{F_i(\phi_j + \delta) - F_i(\phi_j)}{\delta}, \quad (5.8)$$

де δ – крок дискретизації при даній точності комп'ютерних обчислень функції F , од. виміру.

Таким чином, для контролю якості реалізації механізму нейтралізації випускних газів запропоновано оперативне обчислення параметрів перебігу процесів у перетворювачі завдяки використанню кросплатформеного пакету CANTERA з відкритим кодом MATLAB (рис. 5.2).

```

16 16 # If extensions (or modules to document with autodoc) are in another directory,
17 17 # add these directories to sys.path here. If the directory is relative to the
18 18 # documentation root, use os.path.abspath to make it absolute, like shown here.
19 19 - if sys.version_info[0] == 3:
20 20     sys.path.insert(0, os.path.abspath('../../build/python3'))
21 21 - else:
22 22     sys.path.insert(0, os.path.abspath('../../build/python2'))
23 23 + sys.path.insert(0, os.path.abspath('../../build/python'))
24 24 sys.path.append(os.path.abspath('.'))
25 25 sys.path.append(os.path.abspath('./exts'))

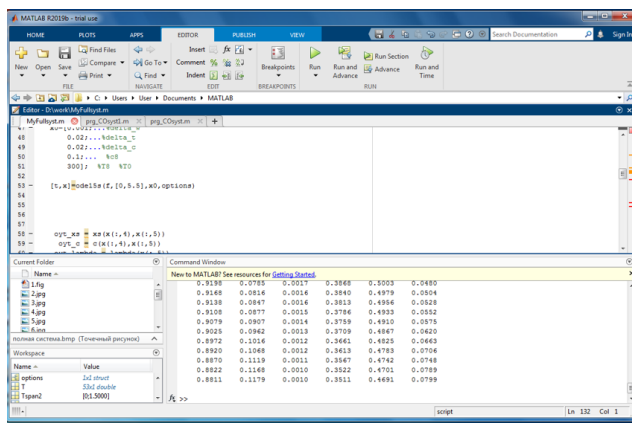
199 199 # List of patterns, relative to source directory, that match files and
200 200 # directories to ignore when looking for source files.
201 201 exclude_patterns = []
202 202 - if sys.version_info[0] == 3:
203 203     exclude_patterns.append('python/**')
204 204 -

205 205 # The reST default role (used for this markup: `text`) to use for all documents.
206 206 default_role = 'py:obj'

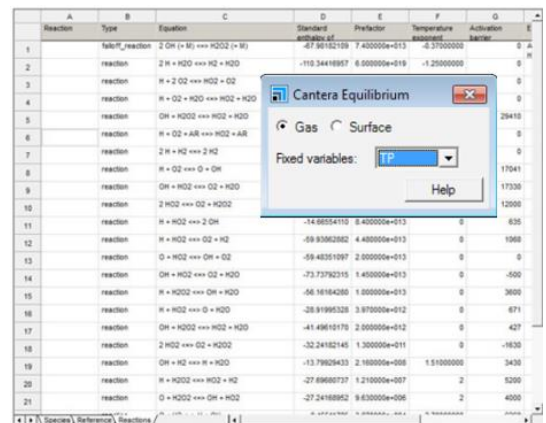
```

Рисунок 5.2. – Приклад розрахунку поточних параметрів перетворень, що супроводжують процес окислення

Механізм нейтралізації екологічно небезпечного викиду в запропонованих конструкціях перетворювачів надано на прикладі каталізу CO. У пакеті MATLAB здійснені розрахунки за послідовним моделюванням перебігу каталітичного перетворення CO за блочно-рівневою моделлю каталізу в перетворювачі (рис. 5.3), Додаток Е, розділ Е.1.



а



б

а – MATLAB; б – Cantera;

Рисунок 5.3 – Фрагменти управляючих програм для ініціалізації роботи тривірневої моделі каталізу

Константи та характеристики процесів каталітичного перетворення, що є елементами моделі окислення, визначалися за допомогою відкритої бази даних NASA Thermo Build в пакеті Cantera (див. (рис. 5.3).

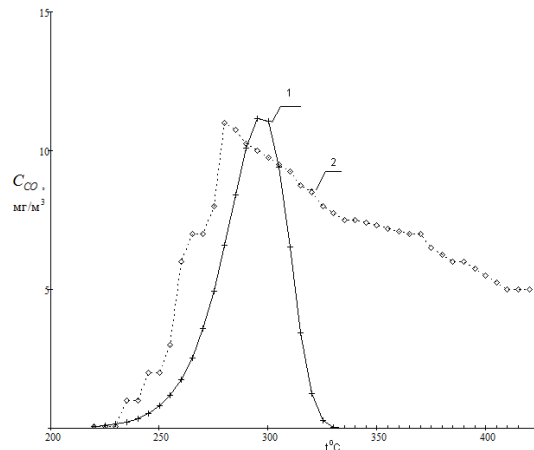
Таким чином, для контролю якості роботи перетворювачів відповідно до об'єктів застосування блочно-трирівнева модель може бути використана на практиці як аналітично-програмний комплекс завдяки розробленому програмному продукту.

5.2 Застосування аналітично-програмного комплексу як контролю каталізу викидів двигуна внутрішнього згоряння

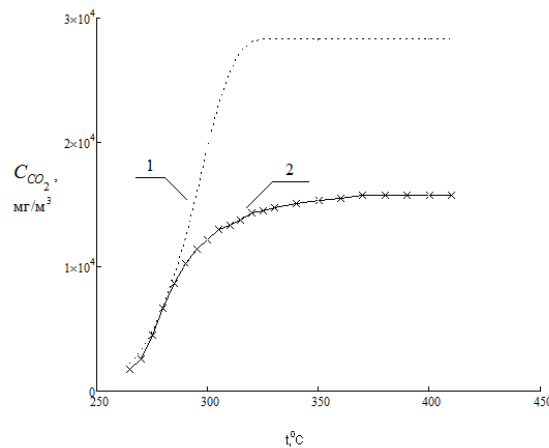
Згідно з теоретичною розробкою трирівневої моделі на першому рівні необхідно мати чіткий механізм реакцій на основі кінетичної схеми нейтралізації, що у випадку очищення екологічно небезпечних домішок викидів двигунів з іскровим запалюванням дає змогу розрахувати фізико-хімічні умови ефективного перебігу окислення CO на поверхні каталізатора. Визначені елементарні стадії процесу дезактивації CO до CO₂ дозволяють завдяки математичній моделі контролювати швидкості лімітуючих стадій, що є основою для досягнення виходу суміші з нормативними показниками. За отриманими результатами визначають заходи корегування зовнішніх умов, що впливають на перебіг реакцій за прийнятою кінетичною схемою. Експериментальна установка для дослідження процесів каталізу CO викидів і моделювання процесів нейтралізації шкідливих речовин надана у розділі 2 та у додатках (див. Додаток В, Додаток Е).

Швидкості реакцій для передбачуваного механізму розраховують за термодинамічними даними, для всіх учасників каталітичного перетворення [35].

Для встановлення температурних залежностей поведінки CO в системі «приповерхневий шар – поверхня носія» використані експериментальні результати вимірювання змін концентрацій протягом каталітичного окислення речовини та розрахункові дані (рис. 5.4–5.5).



1 – температурна залежність за обчисленими параметрами; 2 – залежність концентрацій від температурного режиму за експериментальними даними
Рисунок 5.4 – Дослідження концентраційних змін CO на активних центрах носія протягом каталізу



1 – обчислена залежність утвореного CO₂ від температурного режиму; 2 – експериментальні дані утворення CO₂ протягом процесу окислення
Рисунок 5.5 – Дослідження змін вмісту CO₂ в межах температурного режиму каталітичного перетворення

При визначенні умов перебігу поверхневої реакції звертають увагу на необхідність досягнення енергетичного бар'єру для ініціалізації реакції. Досліджені фактори, встановлені завдяки попереднім обчисленням за моделлю. Показана роль адсорбції на активних центрах, звернено увагу на вплив дифузійних процесів у приповерхневому шарі на активізацію реакційних центрів (див. рівняння (4.1) – (4.15)). Для молекулярних реакцій при визначенні

їх швидкості експериментально оцінюють на підставі рухливості речовин по поверхні носія, що становить у моделі предекспоненціальний фактор [125, 126].

Експериментальне визначення енергії активації як функції від температури практично неможливо для поверхневих реакцій, тому її визначають завдяки теоретичним моделям обчислення потенційної енергії для двоатомних молекул. Для контролю повноти окислення у перетворювачі використані значення теплоти атомної адсорбції і міцності зв'язків CO і газових домішок викидів, що становлять приповерхневий газовий шар, і визначають умови сорбції та десорбції CO на активні центри поверхні носія.

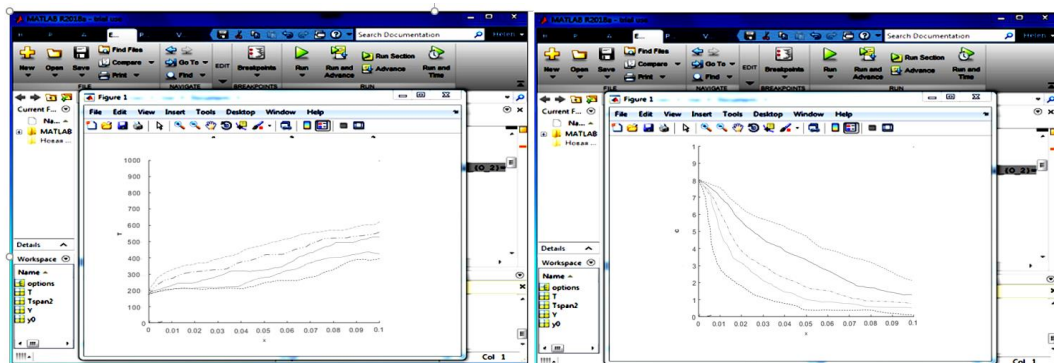
Відпрацювання якісної реалізації механізму окислення CO у викидах двигунів з іскровим запалюванням здійснено на моделі реактора, що враховує газову кінетику і транспорт газоподібних речовин. Запропонований аналітично-програмний комплекс на базі блочно-рівневої моделі містить зазначені методи розрахунку параметрів окислення і додатково враховує зовнішні впливи на зміну умов процесів нейтралізації, що має місце за результатами експериментальних досліджень роботи перетворювачів. Така розробка дозволяє підвищити екологічну ефективність роботи перетворювача завдяки додатковим реакціям нейтралізації небезпечних домішок, наприклад, для викидів газових двигунів з іскровим запалюванням азотвміщуючих речовин до молекулярного азоту (Додаток Е, розділ Е.2, (Е.2.1)). Результати роботи цієї контрольно-аналітичної системи підтверджені даними стендових експериментальних досліджень особливостей нейтралізації газових домішок у викидах запропонованої конструкції перетворювача. В експериментальній установці (див. Додаток В, Додаток Е) носій каталітичного перетворювача містить платину (див. рис. 4.1).

При перевірці працездатності розробленого модельного носія встановлено, що при температурах 700–900 °С уникають блокування активних центрів каталізатора ймовірно присутніми свинцем і фосфором [47]. При підвищенні цих елементів і присутності оксидів азоту в утвореній газовій суміші після роботи

двигуна запропоновано внутрішнє покриття поверхні каталізатора 3-*d* перехідними сплавами. Модельна контрольна система визначила, що використання платинового покриття на носії та нанесення 3-*d* перехідних сплавів у поровому просторі дозволяє проводити глибоке доокислення CO у перетворювачі (Додаток Е, розділ Е.2, табл. Е.2.1) [35, 54, 63, 126–128].

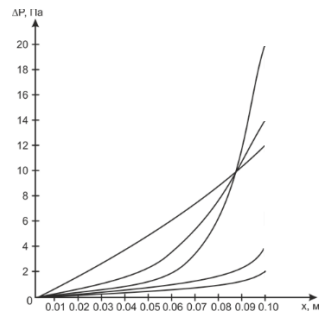
Таким чином, детальний аналіз процесів, що супроводжують каталітичне окислення на носії у розробленому пристрої, і наявність інформаційно-програмного забезпечення контролю очищення викидів дозволяє отримати узгодженість модельних розрахунків умов нейтралізації екологічно-небезпечних складових викидів та практичних результатів щодо підвищення ефективності процесів нейтралізації шкідливих домішок і можливостей своєчасного керування процесом каталізу.

Результати експериментального дослідження динаміки потоку та каталітичних процесів на поверхні каталітичного носія отримані на основі даних роботи стендового устаткування для вивчення конверсії CO у викидах двигуна з іскровим запалюванням. Початкова температура конверсії CO у CO₂ відповідала 200°C, яка співпадає з температурою запалювання каталітичного носія з платиновим шаром покриття. Оцінка параметрів газової суміші, яка рухається у каналі діаметром 10⁻³ м, зроблена для адіабатичного режиму при пересуванні її з такими швидкостями: 1 – 0,1 м/с; 2 – 0,075 м/с; 3 – 0,05 м/с; 4 – 0,025 м/с; 5 – 0,013 м/с (рис. 5.5).

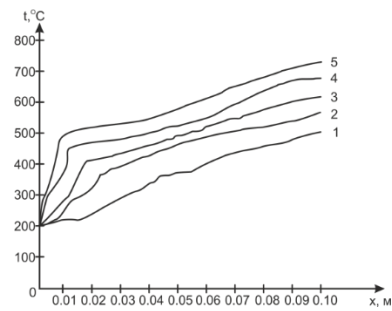


а

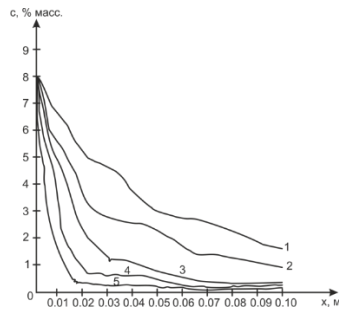
б



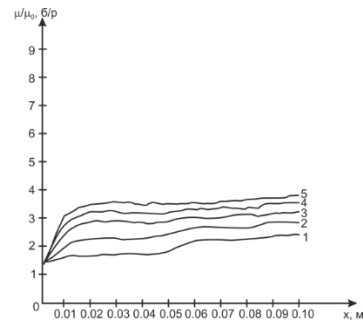
В



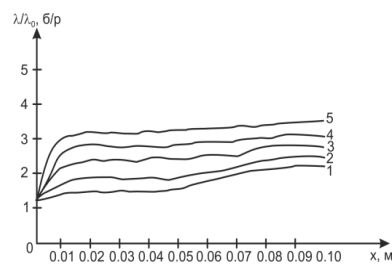
Г



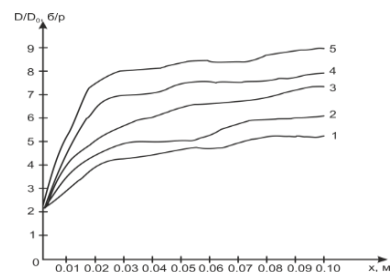
Д



е



Ж



з

а – зміни температурного стану суміші при проходженні каналу каталізатора залежно від швидкості пересування; б – зміни концентрації СО у газовій суміші відповідно до швидкості проходження каналу каталітичного носія; в – втрати тиску газової суміші в каналі каталізатора на певній відстані; г – динаміки температур газової суміші при різних швидкостях проходження каналу носія; д – зміни концентрації СО в газовій суміші в залежності від швидкості проходження каналу каталізатора; е – зміни концентрації СО в газовій суміші в залежності від швидкості проходження каналу каталізатора; ж – зміни кінематичної в'язкості за умови проходження каналу каталітичного носія; з – динаміка відносної в'язкості відповідно до швидкості проходження каналу каталітичного носія

Рисунок 5.5 – Результати комплексного дослідження параметрів каталітичної нейтралізації небезпечних домішок викидів

Температура потоку газу поступово зростає зі зменшенням швидкості та відповідно до відстані проходження каналу каталітичного носія. Це обумовлено екзотермічним характером взаємодії компонентів газової суміші з каталітично активними центрами поверхні твердого носія (див. рис. 5.5 а). Температурні зміни є фактором інтенсифікації процесів перетворення та індикатором зменшення концентрації CO суміші (див. рис. 5.5 б, д). Опір руху газу через канал характеризується значним збільшенням втрати тиску від швидкості руху. Таким чином, доцільно використати канали обмеженої протяжності у каталітичних носіях. Досліджені тенденції зміни втрати тиску від швидкості руху газової суміші та відповідні наслідки щодо динаміки теплопровідності, в'язкості та температури у дифундуючому потоку газової суміші (див. рис. 5.5 в, г). Детальні розрахунки зміни параметрів газової суміші виконані для різних швидкостей руху через канал каталітичного носія діаметром $2 \cdot 10^{-3}$ м. Проходження каналу каталізатора розглядалось відповідно до адіабатичного режиму в умовах зростання температури газового потоку при зменшенні його швидкості. Зафіксовані ділянки нестабільності зміни температури, що впливає на концентраційні коливання, зміни в'язкості у дифундуючому потоці (див. рис. 5.5 ж, з).

За отриманими результатами спостережень щодо особливості поведінки потоку протягом перебігу окремих процесів перетворення зазначено, що необхідного ступеню окислення CO можна досягти вже в середині каналу носія за умови малих швидкостей руху суміші, сприятливому температурному режимі (рис. 5.7) та оптимального часу перебування потоку у каналі (див. рис. 5.5 д, е), (рис. 5.6).

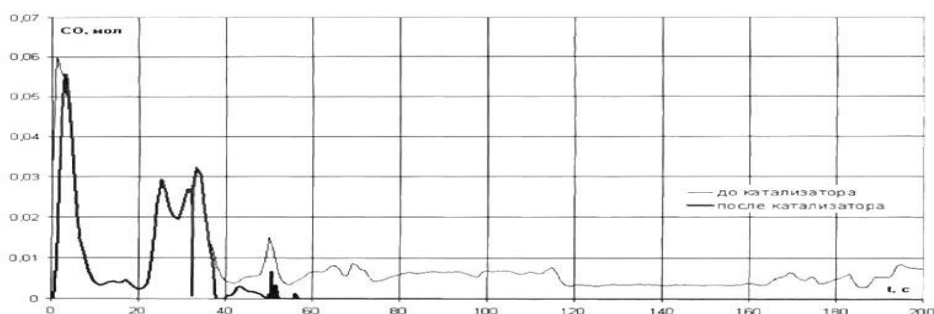
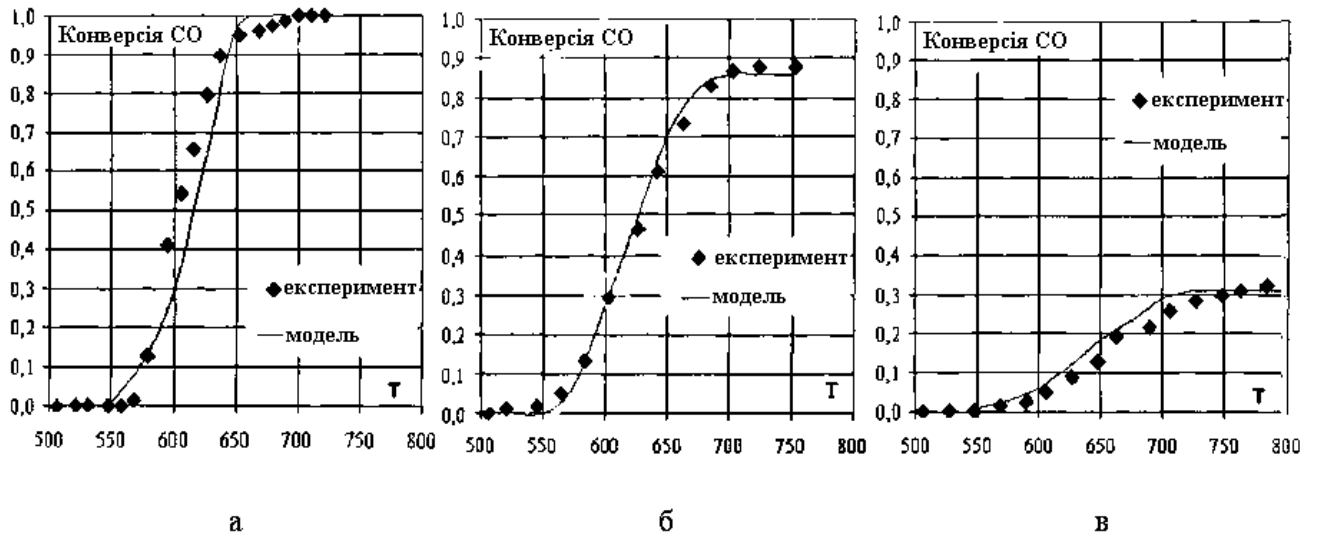


Рисунок 5.6 – Зміни концентрації CO відповідно до часу перебігу процесів каталітичного окислення



а – нейтралізація випускної «бідної» суміші в каталітичному носії; *б* – нейтралізація випускної суміші стехеометрично урівноваженої; *в* – нейтралізація багатогоскладної суміші в каталітичному носії

Рисунок 5.7 – Експериментальні дані дослідження конверсії різнорідних за складом сумішей відповідно до динаміки температур

Отримані такі висновки за результатами аналізу експериментальних даних зі спостережень процесів окислення СО у каталітичному перетворювачі з урахуванням результатів обчислень процесу поступої нейтралізації на носії за трирівневою моделлю каталітичної конверсії газової суміші від двигуна внутрішнього згоряння з іскровим запалюванням (див. Додаток Д):

- 1) температурний режим на поверхні носія протягом процесу нейтралізації повинен утримуватися в межах 700 – 800 °С; ;
- 2) рух газової суміші обмежаний швидкістю 0,075 – 0,1 м/с;
- 3) тиск у поровому просторі для рухомої суміші утримується в 0 – 20 Па.

Таким чином, для забезпечення умов ефективного перебігу процесів нейтралізації СО визначено доцільним використовувати трирівневу модель каталізу у вигляді аналітично-програмного додатку для контролю екологічності роботи каталітичного перетворювача, здійснення регулювання режиму каталітичного перетворення на базі прогнозних розрахунків для різних вхідних потоків в газовій суміші.

5.3 Результати реалізації моделі тривірневої каталітичної нейтралізації викидів на об'єктах сміттєпереробки відходів

Розроблений каталітичний перетворювач як обладнання нейтралізації випускних газів від переробки відходів опробовано в умовах роботи сміттєпереробного комплексу (МПК) морського порту м. Миколаїва. Використання сучасних термокаталітичних методів утилізації відходів шляхом застосування екологічно безпечної технології переробки дозволяє вирішувати питання заощадження матеріально-енергетичних ресурсів за рахунок сортування частини комерційних відходів з подальшою їх утилізацією [71, 72, 139]. Для вирішення таких задач розроблені і впроваджені мобільні рухомі сміттєпереробні установки.

Технологія знешкодження екологічно небезпечних домішок ТПВ у МПК-300 відбуваються в такій послідовності. Попередньо випускні димові гази спрямовують на вуглетканинний фільтр. При різкому охолодженні вихідних високонагрітих газів з температурою $100\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається конденсація парів ртуті, кадмію, кобальту та інших важких металів на вуглетканинній касеті фільтра. Розведення газів, що відходять повітрям здійснюється через впускний клапан. Такий перебіг каталітичного перетворення щодо зниження вмісту токсичних речовин у викидах за результатами екологічних вимірювань на функціонуючих МПК-300 показали значну ступінь очищення газових сумішей за винятком остаточного вмісту азоту, вуглецю та вуглеводнів (див. Додаток Е, розділ Е.3, табл. Е.3.1) [71, 72].

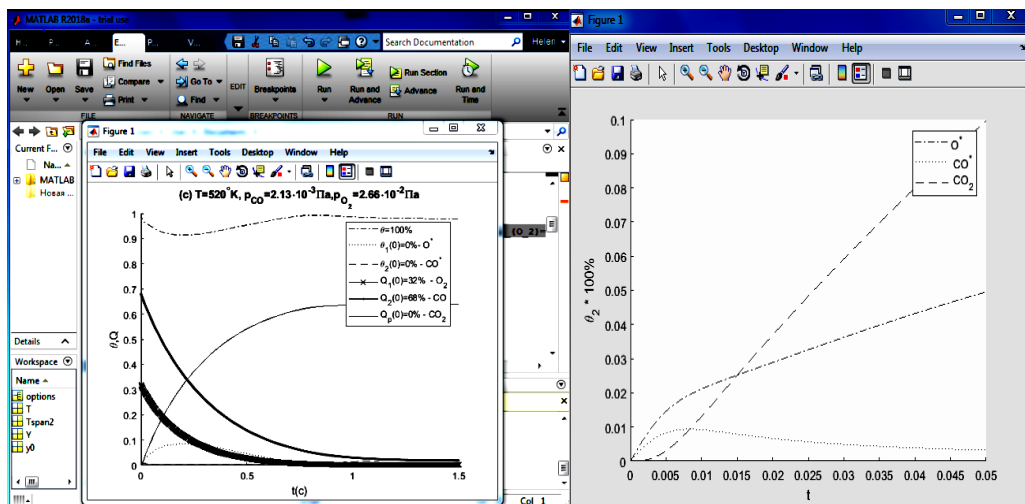
Застосування розробленого каталітичного перетворювача шкідливих домішок газових викидів дозволяє вирішити питання щодо зниження надходження у навколишнє середовище екологічно небезпечних оксидів азоту і вуглецю. За звітами підприємств у разі використання МПК-300 досягнуто необхідних нормативних обмежень щодо концентрації екологічно небезпечних домішок у випускних газах, вміст різноманітних вуглеводнів у викидах знижений за рік на таку кількість: ненасичених ароматичних вуглеводнів $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ на 11,944 т/рік, хлорвмісних вуглеводнів на 0,81 т/рік, поліциклічних ароматичних вуглеводнів на 3,176 т/рік. Усього протягом року

каталітичні перетворювачі запобігають потраплянню в атмосферу близько 188 т токсичних речовин. Дані стосовно порівняння вмісту шкідливих речовин у відхідних газах з нормативно допустимими значеннями речовин (екологічно-безпечний вміст) подані у Додатку Е, розділ Е.3, таблиці Е.3.2.

Таким чином, каталітичний пристрій запропонованої конструкції на сміттєпереробних комплексах дозволяє скоротити надходження токсичних речовин у атмосферне повітря в рази – від 2 до декількох десятків. (див. додатки. В, Е).

Результати дослідження каталітичних процесів на поверхні носія щодо визначення якості очищення вихідних газів після роботи сміттєпереробного устаткування проаналізовано за допомогою програмного комплексу, який побудовано на мові PYTHON у пакеті MATLAB [98, 99].

Оцінка змін у процесі окислення небезпечних домішок під час каталітичного перетворювання відповідно до розрахункових даних моделі каталізу за допомогою скомпільованої функції. Моделювання проводилося за умови початку каталітичного процесу при $T=200^{\circ}\text{C}$, парціальному тиску чадного газу та кисню $P_{\text{CO}}=2,13 \cdot 10^{-3}$ Па, $P_{\text{O}_2}=2,66 \cdot 10^{-2}$ Па (рис 5.8) [98, 99]..



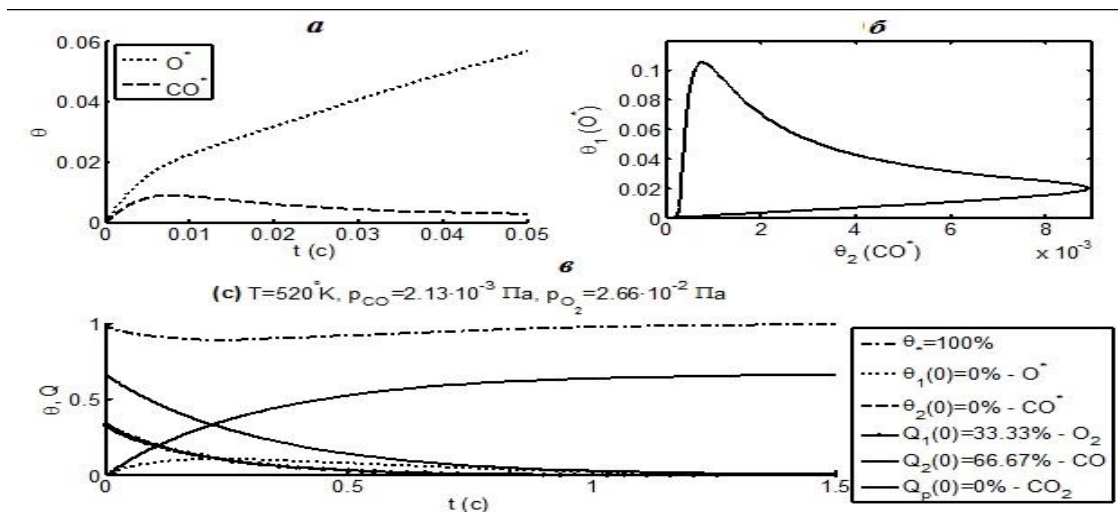
а

б

а – динаміка сорбції складових суміші на носії та вмісту їх у приповерхневому шарі; б – оцінка часу досягнення максимальної концентрації речовин на поверхні носія для ініціалізації процесу

Рисунок 5.8 – Результати аналізу роботи каталітичного перетворювача на МПК-300

Показником якості перебігу реакції перетворення запропоновано використовувати співвідношення покриття поверхні носія частинками кисню (θ_1) та чадного газу (θ_2) (рис. 5.9, а б) [98, 99.]. На графіку тенденцій змін різних умовах експерименту спостерігається поява петлі при початкових значеннях концентрації речовин $Q_1(0) \approx 24\%$, $Q_2(0) \approx 76\%$ та при наближенні цих значень до теоретично оптимальних ($Q_1(0) \approx 33\%$, $Q_2(0) \approx 67\%$, що відповідає вигляду замкненої в «нульову точку» кривої. При відхиленні початкових умов від оптимальних спостерігається збільшення частки кисню на каталітичній поверхні, що супроводжується швидким «розкриттям» петлі.



a – початкова стадія реакції, *б* – взаємна залежність між частками покриття поверхні частинками чадного газу та кисню, *в* – загальна картина процесу

Рисунок. 5.9 – Залежності перебігу каталітичного синтезу CO_2

Отже, запропонована конструкція каталітичного перетворювача ефективно пристосована для оперативного вирішення задач поводження з екологічно небезпечними відходами підприємств і забезпечення умов охорони атмосферного повітря при роботі термоустаткування.

На відміну від перетворювача для випускних газів двигуна дана система каталітичної нейтралізації перетворення складових викидів є більш складною, але

побудованою за тими ж запропонованими принципами технологічної реалізації процесів окислення екологічно небезпечних домішок.

Таким чином, за результатами дослідних робіт показана ефективна пристосованість прогнозних розрахунків за комплексною тривірневою моделлю процесів нейтралізації шкідливих домішок газових сумішей для визначення конструкцій каталітичного перетворювача та умов перебігу самих процесів каталізу щодо знешкодження речовин. Комплексне рішення «конструкція каталітичного перетворювача – блочно-рівнева модель процесів» дозволяє створити надійну систему контролю при роботі малих і масштабних джерел викидів, що підтверджується отриманими результатами спостережень і практики експлуатації каталітичних перетворювачів для двигунів з іскровим запалюванням і на виробництві морського порту «Октябрськ» м. Миколаїв.

Висновки до розділу 5

1. Надано аналіз співвідношення результатів роботи каталітичних перетворювачів і аналітичних даних розрахункових прогнозів перебігу реакцій нейтралізації шкідливих домішок, що показали їх ідентичність з оцінки екологічності каталітичного перетворення екологічно небезпечних речовин.

2. Розроблено програмний додаток для реалізації тривірневої моделі нейтралізації екологічно небезпечних випускних газів для отримання необхідної модифікації каталітичних перетворювачів і визначення параметрів носія на базі пакту MATLAB за допомогою мов CANTERA та Python.

3. Подані результати стендових досліджень з оцінки екологічності роботи каталітичних перетворювачів на прикладі очищення викидів двигунів з іскровим запалюванням від CO та експлуатації устаткування з каталітичної нейтралізації екологічно небезпечних домішок в умовах виробництва. Визначено доцільним використовувати прогнозні розрахунки умов перебігу процесів каталізу для ефективного регулювання реалізації технологічних операцій.

Одержані результати надано в публікаціях автора [98, 99, 105, 106].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана актуальна науково-практична задача з оцінки екологічності процесів конверсії шкідливих газових домішок у каталітичному перетворювачі на основі розроблення математичної моделі з визначення параметрів техніко-технологічних умов досягнення екологічної безпеки на функціонуючих об'єктах, які становлять загрозу зниження якості атмосферного повітря. За результатами дисертаційних досліджень одержано такі наукові та практичні висновки.

1. Наведено основні сучасні підходи з вивчення умов підвищення екологічної ефективності процесів каталітичного очищення шкідливих викидів, можливостей систематизованого вибору параметрів знешкодження забруднювальних домішок випускних газів. Це дозволило встановити вимоги до структури каталітичного перетворювача та визначити теоретичні підстави щодо моделювання різних типів каталітичних носіїв для підвищення рівня екологічної безпеки і зменшення витрат до 30 % від вартості закордонних аналогів.

2. Уперше запропоновано три рівня математичного опису комплексу процесів на поверхні каталітичного носія: перший рівень визначає стан динамічних явищ на каталітичній поверхні, особливостей поведінки адсорбованих і хемосорбованих молекул на носії; другий – описує процеси, що відбуваються в прикордонних шарах – гідродинамічному, тепловому і дифузійному; на третьому рівні опису надана модель перебігу процесів у внутрішньому середовищі каталітичного носія. Таким чином, визначені основи комплексного дослідження системи «вхідний потік газової суміші – приповерхневий шар носія – каталітична поверхня та об'єм каталізатора – випускна газова суміш» на базі тривірневої моделі каталізу для контролю перебігу процесів у перетворювачах, що дозволило підвищити їх

екоефективність за рахунок зменшення вмісту домішок до 70 % у порівнянні з викидами від штатного каталітичного устаткування відповідно до експериментальних даних.

3. Уперше отримані нові експериментальні та розрахункові результати стосовно досліджень складних процесів на поверхні каталізатора конверсії газових сумішей з урахуванням тепловиділення, масопереносу, зміни складу потоку у каталітичному перетворювачі за допомогою розроблених технічних, математичних і програмних засобів. Це дозволило досягти узгодження модельних розрахунків параметрів дифузійної газової суміші та умов перебігу фізико-хімічних процесів за об'ємом перетворювача – по факту досягнуто рівень нейтралізації 99 %.

4. Надані пропозиції щодо удосконалення моделей різнорідних процесів каталітичної конверсії у перетворювачі з отриманням екологічно безпечної газової суміші на підставі досягнення результативності проектування конструкцій каталітичних пристроїв нейтралізації шкідливих домішок за рахунок зниження коефіцієнта втрат повного тиску в очисному пристрої до 0,005 і забезпечення оптимальних умов обтікання потоком газової суміші поверхні носія для підтримки перебігу активаційних процесів реакцій нейтралізації екологічно небезпечних домішок.

5. Отримали подальший розвиток математичні моделі перебігу фізико-хімічних процесів на основі дослідження особливостей поведінки системи «вхідна газова суміш – дифундуючий потік за об'ємом перетворювача – приповерхневий шар суміші – поверхня носія – внутрішній простір каталізатора – вихід газової суміші» у ході перебігу очищення. Це дозволило комплексно контролювати дотримання умов екологічності роботи каталітичного перетворювача будь-якої конструкції.

6. Запропоноване комплексне подання опису процесів каталітичної конверсії складових викидів у вигляді блочно-рівневої моделі з контролю

стану нейтралізації екологічно небезпечних домішок для створення техніко-технологічних засобів захисту атмосферного повітря на прикладі двигунів з іскровим запалюванням і сміттєпереробних устаткувань.

7. Розроблені та практично впроваджені в систему контролю якості атмосферного повітря програмні комплекси для робочих розрахунків в EXCEL, STATISTICA, MATLAB, PYTHON, CANTERA для вирішення виробничих завдань різного рівня складності з оцінки рівня екологічності технологічних рішень при моделюванні каталітичних пристроїв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Deutschmann O, Chatterjee D. Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment. *Emiss. Control Sci. Technol.* 2017. Vol.3. 247 p.
2. Dixon A., Deutschmann O. Spatially Resolved Operando Measurements in Heterogeneous Catalytic Reactors (Advances in Chemical Engineering). *Academic Press.* 2017. 302 p.
3. Guo H.Characterization of on-road CO, HC and NO emissions for petrol vehicle fleet in China city. *Journal of Zhejiang University Science B.* 2006. Vol.7(7). P. 532–541.
4. Granger P., Pârvulescu V. Studies in Surface Science and Catalysis V. 171. Past and Present in Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering. *Elsevier.* 2007. 418 p.
5. Mergler Y. J. et al. Comparison of Pt/MnOx/SiO₂ and Pt/CoOx/SiO₂ catalysts for the CO oxidation with O₂ and the NO reduction with CO. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1995. Vol. 96. P. 163–177.
6. Mantri D., Aghalayam P. Micro-kinetic study of reduction of NO on Pt group catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* 2007. №5.
7. Чаплинский Р. Ю., Кузьмичёв А.И., Вольпян О.Д, Лецишин А.В. Применение плазменной электроники и фотоники для улучшения экологии дизельных двигателей. *Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии».* 2010. № 3. С. 96–100.
8. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработанных газов дизелей. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2002. 376 с.
9. Koltsakis G., Stamatelos T. Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1997. Vol. 23, P. 1–39.
10. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Харківській області у 2017 році [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://kharkivoda.gov.ua/content/documents/951/95064/Attaches/dopovid_pro_stan_nps_v_harkivskiy_oblasti_u_2018_rotsi.pdf.

11. The Environmental Vulnerability Index [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.vulnerabilityindex.net/>
12. Environmental Performance Index 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://epi.yale.edu>.
13. EUROSTAT: Environmental Pressure indicators for the EU [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://eea.europa.eu/data-andmaps/indicators>.
14. System of Environmental-Economic Accounting (SEEA) [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://unstats.un.org/unsd/envaccounting/seea.asp>.
15. Enabling Environment Index [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://civicus.org/eei>.
16. ISWA: The International Solid Waste Association [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://iswa.org/>
17. Навколишнє природне середовище. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/ns.htm.
18. Report No: ACS16696. Ukraine. Ukraine Country Environmental Analysis. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://worldbank.org/curated/en/327881470142199866/AUS16696-WP-OUO-9-Ukraine-CEA-has-been-approved-P151337.docx>.
19. Остапчук В. Н., Ведь В. Е., Зубков Л. Ф., Ровенский А. И. Интегральный подход к проблеме очистки газов ДВС и других топливосжигающих агрегатов. *Проблемы машиностроения*. 2003. Т. 6. № 4. С. 87–94.
20. Robert Serth, Thomas Lestina. Process Heat Transfer 2nd Edition. Academic Press. 2014. 632 p.
21. Brusseau M., Pepper Ia., Gerba Ch. Environmental and Pollution Science. *Academic Press*. 2019. 662 p.
22. Пляцук Л.Д., Гурець Л. Л. Підвищення якості атмосферного повітря на основі управління екологічною безпекою промислового підприємства. *Sciences of Europe*. Vol 1. 2016. No 3 (3). p. 62-66.
23. Биченок М.М, Трофімчук О.М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні. К.: УІНСiP. 2002. 179 с.

24. Качинський А.Б., Хміль Т.А. Екологічна безпека України: аналіз, оцінка та державна політика. *К.: НИСД*. 1997. 127 с.
25. Фролов К. Ф. Экологическая безопасность, устойчивое развитие и природоохранные проблемы. *М.: МГФ «Знание»*. 1999. 704с.
26. Дорогунцов С. И. Управление техногенно-экологической безопасностью в контексте парадигмы устойчивого развития: концепция системно-динамического решения. *К.: Наукова думка*. 2002. 200 с. 14.
27. James G Speight. Environmental Technology Handbook: 2nd Edition. *CRC Press*. 2000. 352 p.
28. N. N. Basak. Environmental Engineering. *Tata McGraw-Hill Education*. 2003. 291 p.
29. Семенов Т. А., Лейтеса И. Л. Очистка технологических газов. *М.: Химия*. 1977. 482 с.
30. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. *М.: Мир*. 1993. 176 с.
31. Лич Б. Катализ в промышленности. Том 1. *М.: Мир*. 1986. 324 с.
32. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. *М.: Стройиздат*. 1990. 352 с.
33. Daniel A. Vallero. Fundamentals of Air Pollution. *Academic Press*. 2014. 996 p.
34. Vannice M. Albert. Kinetics of Catalytic Reactions. *Springer Science & Business Media*. 2006. 240 p.
35. Spivey J. J., Gupta M., Han Yi-Fan et all. Catalysis: Volume 24 (Specialist Periodical Reports). Royal Society of Chemistry. 2012. 357 p.
36. Ермеков Т.Е., Уразбаев Ж.З., Каниев Б.К., Долгов М.В. Зарубежный опыт применения и выбор инновационных решений утилизации отходов потребления и производства. *Астана*: 2012. 65 с.
- 37 Дорнак К. Опыт Германии в области переработки отходов. *Твердые бытовые отходы*. 2012. № 4. С.25–27.
38. Горбачева Л.А. Зарубежный опыт мусоросжигани. *Энергия: экономика, технология*. 2009. № 7. С.49–54.

39. Белокудря Т. С., Мельник Е. В. Проблема мусора и бытовых отходов в Украине. *Управління розвитком*. 2013. № 14. С. 161–162.
40. Pichtel J. Waste Management Practices. *CRC Press*. 2014. 637 p.
41. Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., Van Woerden F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. *International Bank for Reconstruction and Development. The World Bank*. 2018. 292 p.
42. Xu Z., Elomri A., Pokharel Sh., Zhanga Q., Ming X.G., Liu W. Global reverse supply chain design for solid waste recycling under uncertainties and carbon emission constraint. *Waste Management*. 2017. Vol. 64. P. 358–370.
43. Zeng Xi., Yang C. Chiang J. F. Li J. Innovating e-waste management: From macroscopic to microscopic scales. *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 575. P. 1–5.
44. Nwachukwu M., Ronald M., Feng H. Global capacity, potentials and trends of solid waste research and management. *Waste Management & Research*. 2017. Vol. 35. № 9. P. 923–934.
45. Floyd R., Richard A. Matthew. Environmental Security: Approaches and Issues. *Routledge*. 2013. 302 p.
46. Мухленов И. П. технология катализаторов. *Ленинград «Химия»* 1989. 268 с.
47. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. *Техносфера*. 2007. 655 с.
48. Кемпбел Д.М. Очистка и переработка природных газов. *М.: Недра*. 1977. 349 с.
49. David H.F. Liu, Bela G. Liptak. Air Pollution. Air pollution environmental sciene. *CRC Press*. 1999. 256 p.
50. Tisserant, A., Pauliuk, S., Merciai, S., Schmidt, J., Fry, J., Wood, R., Tukker, A.. Solid Waste and the Circular Economy: A Global Analysis of Waste Treatment and Waste Footprints. *Journal of Industrial Ecology*. 2017. Vol. 21. №3. P. 628–640.
51. Lichtfouse Er., Schwarzbauer Ja., Robert D. Pollutant Diseases, Remediation and Recycling. *Springer International Publishing*. 2013. 545 p.

52. McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 86. № 3. P. 343–368.

53. Nadala M, Marib M, Schuhmacherb M., Domingoa J. L. Monitoring dioxins and furans in plasma of individuals living near a hazardous waste incinerator: Temporal trend after 20 years. *Environmental Research*. 2019. Vol. 173. P. 207–211.

54. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. *КРАСАНД*. 2011. 400 с.

55. Быков В. И., Иванова А. Н. Химическая неидеальность как причина критических явлений. *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. № 1. С. 73–80.

56. Чумаков Г. А., Слинько М. Г., Беляев В. Д. Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций. *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 253, № 3. С. 653–658.

57. Чумаков Г. А., Слинько М. Г. Кинетическая турбулентность (хаос) скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на металлических катализаторах. *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 266, № 5. С. 1194–1198.

58. Быков В. И., Цыбенова С. Б., Слинько М. Г. моделирование реакции на поверхности катализатора. *ДАН*. 2003. Т. 388. № 6. С. 769–773.

59. Libuda, J., Schauer mann S., Laurin M., Schalow T., Freund H.-J. Model Studies in Heterogeneous Catalysis. From Structure to Kinetics. *Monatshefte Fur Chemie*. 2005. Vol. 136. № 1. P. 59–75.

60. Елохин В.И., Ковалев Е.В. Моделирование физико-химических процессов на каталитических наночастицах. *Хим. Пром-сть сегодня*. 2009. № 9, С. 23–26.

61. Elokhin V. I., Latkin E. I., Matveev A. V., Gorodetskii V. V. Application of statistical lattice models to the analysis of oscillatory and autowave processes in the reaction of carbon monoxide oxidation over platinum and palladium surfaces. *Kinetics and Catalysis*. 2003. Vol. 44. №. 5. P. 692–700.

62. Latkin E. I., Elokhin V. I., Gorodetskii V. V. Monte Carlo model of oscillatory CO oxidation having regard to the change of catalytic properties due to the adsorbate-induced Pt(100) structural transformation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. Vol. 166. P. 23–30.

63. Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. *КРАСАИД*. 2014. 328 с.
64. Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л. Очистка отходящих газов от соединений фтора. *Вісник СумДУ. Суми: Вид-во СумДУ*. 2003. Вип. 49. №3. С. 121 – 126.
65. Rappé K. G., DiMaggio C., Pihl J. A., et al. Aftertreatment Protocols for Catalyst Characterization and Performance Evaluation: Low-Temperature Oxidation, Storage, Three-Way, and NH₃-SCR Catalyst Test Protocols. *Emission Control Science and Technology*. 2019. Vol. 5. № 2. P.183–214.
66. Dudukovic M. P., Mills P. L. Challenges in Reaction Engineering Practice of Heterogeneous Catalytic Systems in Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes. *Advances in Chemical Engineering*. 2014. Vol. 45. С. 2–40.
67. Chatterjee D., Deutschmann O., Warnatza Jü. Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst. *Faraday Discussions*. 2002. Vol. 119. P. 371–384
68. Fino D. Diesel: Catalytic filters for particulate removal. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007. Vol. 8. P. 93–100.
69. Lietti L., Castoldi L. NO_x Trap Catalysts and Technologies: Fundamentals and Industrial Applications. *Royal Society of Chemistry*. 2018. 490 p.
70. Ross Ju. R. H. Contemporary Catalysis: Fundamentals and Current Applications. *Elsevier*. 2018. 402 p.
71. Tovazhnyanskii L. L., Ved' V. E., Koshchii V.A., Rovenskii A. I., Meshalkin V. P., Krasnokutsky Y. V. Effectiveness of Operation of Sewerage System of Mobile Complex of Thermocatalytic Waste Treatment. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 45. № 6. P. 838–841.
72. Tovazhnyansky L. L., Ved V. E., Koshchii V. A., Rovenskii A. I., Krasnokutskii E. V. Mobile Thermocatalytic Waste Processing Complex. *Chemical Engineering Transaction*. 2013. Vol. 35. P. 907–912.
73. Votruba J., Sinkule J., Hlavacek V., Skrivanek J. Heat and mass transfer in honeycomb catalysts I, *Chem. Eng. Sci.* 1975. Vol. 30. P. 117–123.
74. Votruba J., Mikus O., Nguen K., Hlavacek V., Skrivanek J. Heat and mass transfer in honeycomb catalysts II. *Chem. Eng. Sci.* 1975. Vol.30 P. 201–206

75. Kuo J. C. W, Morgan C. R., Lassen H. G. Mathematical Modeling of CO and HC Catalytic Converter Systems. *SAE Transactions*. 1971. Vol. 80. № 2. P. 1098-1125.

76. Young, L. C., Finlayson B. A. Mathematical models of the monolith catalytic converter. Part I. Development of model and application of orthogonal collocation. *AIChE Journal*. 1976. Vol. 22. № 2. P. 331–343.

77. Young, L. C., Finlayson B. A. Mathematical models of the monolith catalytic converter. Part II. Application to Automobile Exhaust. *AIChE Journal*. 1976. Vol. 22. № 2. P. 343–353.

78. Young, L. C., Finlayson B. A. Mathematical models of the monolith catalytic converter. Part III. Hysteresis in carbon monoxide reactor. *AIChE Journal*. 1979. Vol. 25. № 1. P. 192–196.

79. Heck. R. H., Wei J., Katzer J. R. Mathematical modelling of catalytic monoliths. *AIChE Journal*. 1976. Vol. 22. № 3. P. 477–484.

80. Lee S. T., Aris R. On the effects of radiative heat transfer in monoliths. *Chem. Engng Sci*. 1977. Vol. 32, P. 827–837.

81. Otto N. O., LeGray W. J., Mathematical Models for Catalytic Converter Performance. *SAE paper Technical Paper Serie*. 1980. 800841.

82. Oh S. H., Cavendish J. C. and Hegedus L. L. Mathematical modeling of catalytic converter light off: single-pellet studies. *AIChE Journal*. 1980. Vol. 26. 935–943.

83. Oh S. H., Cavendish J. C. Mathematical modeling of catalytic converter lightoff. Part II: Model verification by engine-dynamometer experiments. *AIChE Journal*. 1985. Vol. 31. № 6, P. 935–942.

84. Oh S. H., Cavendish J. C. Mathematical modeling of catalytic converter lightoff. Part III: Prediction of vehicle exhaust emissions and parametric analysis. *AIChE Journal*. 1985. Vol. 31. № 6, P. 943–949.

85. Flytzani-Stephanopoulos M., Voecks G. E. and Charng T. Modeling of heat transfer in nonadiabatic monolithic reactors and experimental comparisons of metal monoliths with packed beds. *Chem. Engng Sci*. 1986. Vol. 41. P. 1203-1212.

86. Chen D. K. S., Bissett E. J., Oh S. H. and Van Ostrom D. L. A Three Dimensional Model for The Analysis of Transient Thermal and Conversion Characteristics of Monolithic Catalytic Converters. *SAE paper report*. 1988. 880282.
87. Voltz S. E., Morgan C. R., Liederman D., Jacob S. M. Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1973. Vol. 12. № 4. P. 294–301
88. Gottherg I., Rydquist J. E., Backlund O., Waltman S., Maus W., Brueck R., Swars H., New Potential Exhaust Gas Aftertreatment Technologies for 'Clean Car' Legislation. *SAE paper*. 1991. 910840.
89. Montreuil C., Williams S., Adamszyk A. Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization—Steady State Kinetics. *SAE paper*. 1992. 920096.
90. Вєдь Е.В., Толчинский Ю. А. Математическая модель пограничного слоя контакта газовая смесь – катализатор. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2010. Т. 3. № 8 (45). С. 4–7
91. Вєдь Е. В., Толчинский Ю. А. Модель массообмена процесса конверсии трехкомпонентной газовой смеси. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2012. № 4. С. 46–54
92. Вєдь Е. В., Толчинский Ю. А. Модель теплового и гидравлического сопряжения. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2012. № 3. С. 72–78.
93. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Chemical Engineering Transactions*. 2012. Vol. 25. PP. 1025–1030.
94. Вєдь Е. В. Моделирование кинетики реакции доокисления СО на твердой поверхности катализатора. *Проблеми машиностроєння*. 2012. Т. 15. № 5–6. С. 85–91.
95. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V., Meshalkin V.P. Three-level Model of a Surface Catalytic Reaction Over a Platinum Catalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 45. № 5. PP. 498–503.
96. Вєдь Е. В., Толчинский Ю. А. Модель химической кинетики поверхностной каталитической реакции. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. № 67. С. 38–45

97. Ведь Е. В., Любчик Л.М. Математическая модель гидравлического сопротивления и теплопроводности каталитических сред. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. Т.3. № 977. С. 141–152.

98. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V. Theoretical Substantiation Model of Catalytic CO Conversion Process and its Experimental Confirmation. *CAPE Forum 2013 Computer Aided Process Engineering: Full Papers. Austria. Graz: Graz University of Technology*. 2013. P. 7–14

99. Seferlis P., Kapustenko P. O., Ved O. V. A Multi-Level Mathematical Model of the CO Catalytic Conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2013. Vol. 35. PP. 691–696

100. Ведь Е. В. Теоретическое обоснование математической модели процесса каталитического превращения СО. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2015. Т. 14 № 1123. С. 125–131.

101. Ved' V. E., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Chemical Engineering Transactions*. 2016. Vol. 52. PP. 91–96.

102. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Chemical Engineering Transactions*. 2017. Vol. 61. PP.397–402.

103. Tolchinsky Yu. A., Tovazhnyanskyu L.L., Ved V.E., Kapustenko P.O., Krasnokutskiy E.V., Ved H.V., Satayev M.I., Saipov A.A. The Longitudinal Flow of Oil and Petroleum Products in the Channels and Pipes. Part II. *Chemical Engineering Transactions*. 2017. Vol. 61. PP. 403–408

104. Ведь Е.В., Козуля Т.В. Обзор моделей гетерогенного катализа. «*Проблеми інформаційних технологій*». Херсон. 2018. № 01 (23). С. 140–147

105. Пат. 69861 Україна, МПК В01D 53/86, В01D 53/92, В01D 53/94, В01J 23/40. Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Халєєв А.Б., Коцїй В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В.; заявники та патентовласники Халєєв А.Б., Коцїй В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В., Краснокутський Є.В. – u201114352 ; заявл. 05.12.2011; опубл. 10.05.1012, Бюл. № 9. – 4 с.

106. Пат. 33663 Республіка Казахстан, МПК В01D 53/92 (2006.01), В01J 23/40 (2006.01). Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Саипов А.А., Сатаев М.И., Ведь В.Е., Толчинський Ю.А., Краснокутский Е.В., Абибулла Ү.А., Ведь О.В.; заявники та патентовласники Південно-Казахстанський державний університет імені М. Ауезова Міністерства освіти та науки Республіки Казахстан. – 2017/0953.1 ; заявл. 20.10.2017; опубл. 07.06.2019, Бюл. №23 . – 4 с.

107. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ВЕДЬ В.Е., КОЩИЙ В.А., РОВЕНСКИЙ А.И., МЕШАЛКИН В.П., КРАСНОКУТСКИЙ Е.В. Эффективность функционирования очистной системы мобильного комплекса термokatалитического обезвреживания отходов. *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т. 45. №6. С. 648–652.

108. Краснокутский Е.В., Ведь В.Е., Пономаренко А.В., Кощий В.А. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2013. №2. С. 126–131.

109. Konstantas G. Computer-Aided Design Optimization of Catalytic Exhaust Treatment Systems for Gasoline-Powered. *ERCOFTAC Design Optimization: Methods & Applications*. 2004. № 5. P. 25–32.

110. Krasnokutskii E.V., Ved V. E. Substantiating Reaction Mechanism of Thermocatalytic Benzene Conversion. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 47. № 1. p. 60–65.

111. Spalding D.B. Combustion and mass transfer: a textbook with multiple-choice exercises for engineering students. *New York.: Pergamon Press*. 1979. 409 p.

112. King D. A., Woodruff D. P. The Chemical Physics of Solid Surfaces, Volume 7: Phase Transitions and Adsorbate Restructuring at Metal Surfaces. Elsevier Science. 2012. 660 p.

113. Lee C. K, Morbidelli M., Varma A. Steady state multiplicity behavior of an isothermal axial dispersion fixed-bed reactor with nonuniformly active catalyst. *Chemical Engineering Science*. 1987. Vol. 42. № 7. P. 1595–1608.

114. Makeev A. G., Slinko M. M., Luss D. Mathematical modeling of oscillating CO oxidation on Pt-group metals at near atmospheric pressure: activity of metallic and oxidized surfaces. *Applied Catalysis A: General*. 2019. Vol 571. P. 127–136.

115. Makeev A. G., Peskov N. V., Semendyaeva N. L., Slinko M. M., Bychkov V. Yu, Korchak V. N. Mathematical modeling of oscillations during CO oxidation on Ni under reducing conditions. *Chemical Engineering Science*. 2019. Vol. 207, P. 644–652.
116. Aries R. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction on Permeable Catalysis. *Oxford University Press: Clarendon*. 1975. Vol. 1. 442 p.; Vol. 2. 217 p.
117. Барелко В. В. Явления бегущих волн в реакциях глубокого окисления на платине. *Проблемы кинетики и катализа*. 1981. Т. 1. С. 61–80.
118. Granger P., Pârvulescu V. Studies in Surface Science and Catalysis. Past and Present in DeNO_x Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering. *Elsevier*. 2007. Vol. 171. 418 p.
119. Dudfield C. D., Chen R., Adcock P. L. Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications. *Journal of power sources*. 2000. Vol. 85. №. 2. С. 237–244.
120. Maciel C. G., Belgacem M. N., Assaf J. M. Performance of CuO–CeO₂ catalysts with low copper content in CO preferential oxidation reaction. *Catalysis letters*. 2011. Vol. 141. №. 2. P. 316–321.
121. Maciel C. G. et al. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction. *Fuel*. 2012. Vol. 97. P. 245–252.
122. Luo M. F. et al. High-surface area CuO–CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 246. №. 1. P. 52–59.
123. Karakaya C., Maier L., Deutschmann O. Surface reaction kinetics of the oxidation and reforming of CH₄ over Rh/Al₂O₃ catalysts. *Int. J. Chem. Kinetics*. 2016. Vol. 48. P. 144–160.
124. Delgado K. H., H. Stotz, Maier L., et all. Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as well as Oxidation of Methane over Nickel-based Catalysts. *Catalysts*. 2015. Vol. 5. P. 871–904.
125. Deutschmann O. Modeling of the interactions between catalytic surfaces and gas-phase. *Catal. Lett*. 2015. Vol. 145. P. 272–289.

126. Deutschmann O. Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system. *John Wiley & Sons*. 2011. 370 p.
127. Sutton J. E. et al. Combined DFT, microkinetic, and experimental study of ethanol steam reforming on Pt. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 117. №. 9. С. 4691–4706.
128. Сметанин В. И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. М.: *Колос*. 2000. 232 с.
129. Горелов Е. М., Гундорина М. А., Мосиц Э. А. Актуальные вопросы в области обращения с отходами. *Экология производства*. 2010. №5. С. 21–24.
130. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. *Наука*. 1986. 303 с
131. Матрос Ю. С. Нестационарные процессы в катализе. *Институт катализа СО АН СССР*, 1979, ч.1. с. 9–20
132. Матрос Ю. Ш. каталитические процессы в нестационарных условиях. *Наука. Сиб. отделение*. 1987. 226 с.
133. Матрос Ю. Ш., Кириллов В. А., Слинько М. Г. Моделирование химических процессов и реакторов. 1972. Т. 3.
134. Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. *Наука СО*. 1968. 256 с.
135. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. *Химия*. 1967. 328 с.
136. Кафаров В.В. методы кибернетики в химии и химической технологии. *Химия*. 1968. 379 с.
137. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. *Наука. Сибирское отделение*. 1986. 320 с.
138. Chávez F., Vicente L., Perera A., & Moreau M. Effect of inert sites on the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100). *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 109. № 19, P. 8617–8625.
139. Chávez F., Vicente L., Perera A., & Moreau M. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) with adsorbed impurities. *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113. № 22. P. 10353–10360.
140. Bar M., Zulicke Ch., Eiswirth M., Ertl G. Theoretical modeling of spatiotemporal

self-organization in a surface catalyzed reaction exhibiting bistable kinetic. *The Journal of Chemical Physics*. 1992. Vol. 96. № 11. P. 8595–8604.

141. Zhdanov V.P. First-order kinetic phase transitions in simple reactions on solid surfaces: nucleation and growth of stable phase. *Phys.Rev.E*. 1994. Vol. 50. № 2. P. 760–763.

142. Graham M. D., Bar M., Kevekidis I. G. et al. Catalysis on microstructured surfaces: Pattern formation during CO oxidation in complex Pt domains. *Phys.Rev.E*. 1995. V. 52, № 1. P. 76-93.

143. Eriksson M., Ekedahl L. G. The catalytic oxidation of CO on polycrystalline Pd: experiments and kinetic modeling. *Surf.Sci*. 1998. Vol. 412/413. P. 430-440.

144. Кучаев В. Л. Шапатина Е.Н. Аветисов А.К. О выводе кинетического уравнения синтеза аммиака вдали от равновесия. *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 36. № 5. С. 726–730.

145. Nekhamkina O., Digilov R., Sheintuch M. Modeling of temporally complex breathing patterns Pd-catalyzed CO oxidation. *J.Chem.Phys*. 2003. Vol. 119, № 4. P. 2322–2332.

146. Алексеев В. И., Костробій П. П. Огляд кінетичних моделей каталітичного окислення чадного газу. / В. І. Алексеев. Моделювання та інформаційні технології. *Київ: ІПМЕ НАНУ*. 2007. № 41. С. 146–151.

147. Иванов. В. П., Елохин В. И., Яблонский Г. С. Кинетическая модель реакции окисления СО на металлах платиновой группы. *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 4. С. 1040–1049.

148. Хорстхемке В., Леферв Р. Индуцированные шумом переходы. *Мир*. 1987. 400 с.

149. Чердниченко Л.Е. Электротехнологии и оборудование для переработки бытовых и промышленных отходов. *Сб. науч. тр. НГТУ*. 1999. № 4. С. 153–155.

150. Двоскин Г.И., Старостин А.Д., Молчанова И.В., Ануфриева С.И. Устройство для утилизации твердых отходов. *Экологические системы и приборы*. 2000. № 12. С. 49–50.

151. Джексон К., Уоткинс Е. «Мусорная» политика ЕС: инструменты контроля. *Твердые бытовые отходы*. 2013. №1. С. 14–19.

152. Денисов Ю. Н. Основные процессы и аппараты химической технологии. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. *БТИ АлтГТУ*. 2008. 163 с.
153. Баранов Д. А., Кутепов А. М. Процессы и аппараты. *Академия*. 2004. 304 с.
154. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. Монография. Химия. 1984. 592 с.
155. Пат. EP 1757930 A1 Spain, МПК B01J19/00, G01N31/10, B31B, B65D. Automatic reactor for catalytic microactivity studies / Prieto Barranco Jose, Goberna Selma Consuelo; заявник і патентовласник Consejo Superior De Investigaciones Cientificas. — № EP20050774335; заявл. 02.06.05; опубл. 28.02.07.
156. Пат. UA 56303 Україна, МПК B01J 23/40, B01D 53/86 , B01D 53/92, B01J 21/02, B01D 53/94. Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Остапчук В.М., Ведь В.Є., Краснокутський Є.В., Ровенський Р.О., Халєєв А.Б., Кошій В.А.; заявники та патентовласники Остапчук В. М, Ведь В.Є, Краснокутський Є.В, Ровенський Р.О, Халєєв А.Б, Кошій В.А . – u201007406; заявл. 14.06.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1, 2011 р.
157. Мамалис А.Г., Ведь В.Є., Краснокутський Є.В. Создание упорядоченных наноструктурированных поверхностей для организации селективной последовательности многостадийных многомаршрутных химических реакций. *Вісник Національного технічного університету “Харківських політехнічних інститут”*. 2010. №47. С.17-23.
158. Крылов О.В., Третьяков О.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта. *По материалам VII международного конгресса по катализу и очистке автомобильных газов / // Катализ в промышленности*. 2007. №4. С. 44-54.
159. Быков В. И., Зархин Ю. Г. Яблонский Г. С. Область множественности стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1980. Т. 16, № 4 С. 487–491.
160. Лойцянский Л. Г.. Ламинарный пограничный слой. *М. Наука ГРФМЛ*. 1962. 479 с.

161. Фабер Т. Е. Гидроаэродинамика. М. *Постмаркет*. 2001. 559 с.
162. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика Т. VI. Гидроаэродинамика. М. *Наука ГРФМЛ*. 1986. 736 с.
163. Гончарук В. В. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа: кластерные подходы. Киев. *Наукова Думка*. 2002. 541с.
164. Тарг. С. М. Основные задачи теории ламинарных течений. *Гостехиздат*. 1951.420с.
165. Кириллов В. А. Реакторы с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора. *Издательство СО РАН*. 1997. 482 с.
166. Groot S., Mazur P. Non-Equilibrium thermodynamics. *North Holland publishing company*. 1962. 456 p.
167. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. *Энергоатомиздат*. 1991. 336 с.
168. Gebhart B., Jaluria Y., Mahajan R., Sammakia B. Buoyancy-Induced Flows and Transport. *Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG*. 1988. 1016 p.
169. Рудобашта С. П., Карташев Э. М. Диффузия в химико-технологических системах. М.: *Химия*. 1993. 208 с.
170. Missenard A. Conductive thermique des solides, liquedies,gas et de leurs mélanges. *Paris: Eyrolles*. 1965. 460 p.
180. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: *Наука*. 1966. 708 с.
181. Meerschaert M. M. Mathematical Modeling. *Elsevier Science*. 2007. 349 p.

ДОДАТКИ ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Вєдь Е. В., Толчинський Ю. А. Модель массообмена процесса конверсии трехкомпонентной газовой смеси. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2010. №4. С. 46–54.

Здобувач надав математичний опис та чисельне розв'язання моделі масообміну.

2. Толчинський Ю. А., Вєдь Е. В. Математическая модель пограничного слоя контакта газовая смесь – катализатор. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2010. Т. 3. №8 (45). С. 4–7.

Здобувач надав результати літературного огляду існуючих моделей прикордонних шарів, їх математичний опис і чисельне розв'язання.

3. Толчинский Ю. А., Вєдь Е. В. Модель химической кинетики поверхностной каталитической реакции. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2010. № 67. С. 38–45.

Здобувач розробив основи математичної моделі поверхневої каталітичної реакції.

4. Толчинський Ю. А., Вєдь Е. В. Модель теплового и гидравлического сопротивления. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2012. №3. С. 72–78.

Здобувач розробив математичну модель фільтруючого середовища та її складових.

5. Вєдь Е. В. Моделирование кинетики реакции доокисления СО на твердой поверхности катализатора. *Проблемы машиностроения*. 2012. Т. 15. №5–6. С. 85–91.

6. Любчик Л. М., Вєдь Е. В. Математическая модель гидравлического сопротивления и теплопроводности каталитических сред. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. №3(977). С. 141–152.

Здобувач запропонував модель гідравлічного опору та вигляд коефіцієнта теплопровідності для внутрішніх просторів різних каталітичних середовищ.

7. Ведь Е. В. Теоретическое обоснование математической модели процесса каталитического превращения СО. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2015. №14(1123). С. 125–131

8. Ведь Е. В., Козуля Т. В. Обзор моделей гетерогенного катализа. *«Проблеми інформаційних технологій»*. Херсон. 2018. № 01 (23). С. 140–147.

Здобувач надав літературний огляд моделей гетерогенного каталізу.

9. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V., Meshalkin V. P. Three-level Model of a Surface Catalytic Reaction Over a Platinum Catalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 45. № 5. P. 498–503. **(Scopus)**.

Здобувач надав опис тривірвєвної математичної моделі каталітичних процесів.

10. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *Chemical Engineering Transactions*. 2012. Vol. 25. P. 1025–1030. **(Scopus)**.

Здобувач надав літературне обґрунтування вибраного підходу для опису процесів каталізу на пористих носіях.

11. Seferlis P., Kapustenko P. O., Ved O. V. A Multi-Level Mathematical Model of the CO Catalytic Conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2013. Vol. 35. P. 691–696. **(Scopus)**.

Здобувач отримав чисельний алгоритм розв'язання та результати моделювання системи диференціально-алгебраїчних рівнянь.

12. Ved' V. E., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *Chemical Engineering Transactions*. 2016. Vol. 52. P. 91–96. **(Scopus)**.

Здобувач надав алгоритм та чисельне розв'язання операційних параметрів системи.

13. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *Chemical Engineering Transactions*. 2017. Vol. 61. P. 397–402. **(Scopus)**.

Здобувач надав літературний огляд каталітичних носіїв з поверхнею 3-d, 4-d перехідних матеріалів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Вєдь Е. В., Толчинский Ю. А., Мешалкин В. П. Модели внутренних пространств каталитических сред. *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов*. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С. 429.

15. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Mathematical Model of the Carbon Monoxide Conversion in Porous Catalyst. *PRES'11 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Italy. Florence, 2011. P. 70.

16. Ved O. V., Tolchinky Ju. A., Kapustenko P. A. Model of CO Pre-Oxidation Concentrated on Surface of Catalyst and Dimensional Dispersion on Macro Level of Catalyst Capacity. *CAPE Forum 2012 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Hungary. Veszprem: University of Pannonia, 2012. P. 37.

17. Вєдь Е. В. Хімічні підприємства як спеціальний клас об'єктів промислової логістики. *Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2012)*. Харків: НТУ «ХП», 2012. С. 288.

18. Tovazhnyanskii L. L., Tolchinsky Y. A., Ved E. V. Theoretical Substantiation Model of Catalytic CO Conversion Process and its Experimental Confirmation. *CAPE Forum 2013 Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts*. Austria. Graz: Graz University of Technology, 2013. P. 6.

19. Вєдь Е. В. Теоретическое обоснование модели каталитического процесса конверсии СО и ее экспериментальное подтверждение. *Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2013)*. Харків: НТУ «ХП», 2013. С. 252.

20. Ved O. V., Seferlis P., Kapustenko P. A multi-level mathematical model of the CO catalytic conversion process. *PRES'13 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts*. Rhodes. Greece, 2013. P. 61

21. Ved O. V., Tolchinsky Yu. A. Numerical Simulation of the Three Level Modeling Approach of Exhaust Gas Catalytic Combustion Reaction Mechanism. *CAPE Forum 2015*

Computer Aided Process Engineering: Book of Abstracts. Germany. Paderborn: University of Paderborn, 2015. P. 133.

22. Вєдь Е. В. Обзор кинетических моделей каталитического окисления угарного газа. *Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2015)*. Харків: НТУ «ХП», 2015. С. 320.

23. Вєдь Е. В. Модели гидравлических сопротивлений некоторых классов пористых сред. *Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції (MicroCAD-2016)*. Харків: НТУ «ХП», 2016. С. 338.

24. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Satayev M. I., Saipov A. A., Ved O. V. Calculation of the Operation Parameters of the Catalytic Converters of the Harmful Gas Impurities. *PRES'16 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts. Czech Republic. Prague, 2016. P. 89.*

25. Ved' V. E., Krasnokutskiy E. V., Tovazhnyanskii L. L., Ved O. V. Catalyst Coatings Carriers Based on Aluminium-Silicon Glass Crystalline Compositions. *PRES'17 Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction: Book of Abstracts. China. Tianjin. 2017. P. 54*

26. Ved O. V. Basic Concepts of Catalytic Exhaust Gas Aftertreatment. *Матеріали 20-ї Міжнародної науково-технічної конференції SAIT-2018*. К.: ННК «ІПСА» НТУУ «КП», 2018. С. 35

27. Kozulya T. V., Ved O. V. Solving issues of environmental safety using the proposed three-level model of catalytic gas neutralization. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 5-го міжнародного конгресу*. Львів, 2018. С. 73.

28. Ved O. V., Kozulya T. V. Modeling of Chemical Processes in a Catalytic System of the Tree-level View of Pollutants transformation. *“EASTWEST” Chemistry Conference: Abstract book*. Львів. 2018. P. 73

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

29. Пат. 69861 Україна, МПК В01D 53/86, В01D 53/92, В01D 53/94, В01J 23/40. Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Халєєв А.Б., Коцїй В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В.; заявники та патентовласники Халєєв А.Б., Коцїй В.А., Ровенський Р.О., Ведь О.В., Краснокутський Є.В. – u201114352 ; заявл. 05.12.2011; опубл. 10.05.1012, Бюл. № 9. – 4 с.

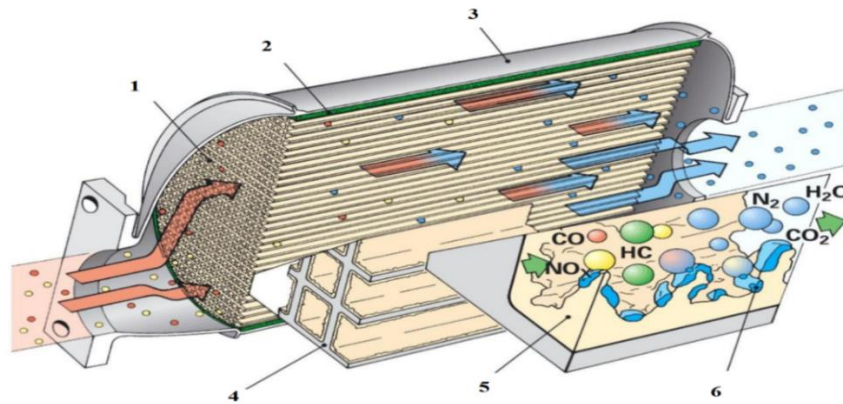
Здобувач надав опис математичної моделі каталітичного перетворювача.

30. Пат. 33663 Республіка Казахстан, МПК В01D 53/92 (2006.01), В01J 23/40 (2006.01). Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача / Саипов А.А., Сатаєв М.И., Ведь В.Е., Толчинський Ю.А., Краснокутський Е.В., Абибулла Ү.А., Ведь О.В.; заявники та патентовласники Південно-Казахстанський державний університет імені М. Ауезова Міністерства освіти та науки Республіки Казахстан. – 2017/0953.1 ; заявл. 20.10.2017; опубл. 07.06.2019, Бюл. №23 . – 4 с.

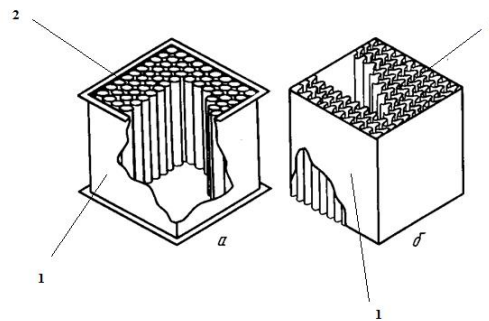
Здобувач підготував чисельно-аналітичний апарат для опису математичної моделі перетворювача.

ДОДАТОК Б

Б.1 Очищення газових сумішей (прилади та методи)

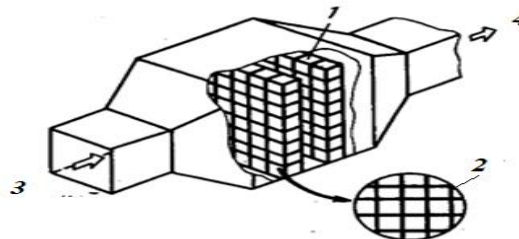


1 – керамічні стільники; 2 – термостійка прокладка; 3 – сталевий корпус;
4 – кераміка; 5 – прошарок; 6 – поверхня активного каталізатору
Рисунок Б.1.1 – Типова конструкція каталітичного перетворювача



a – трубчаста конфігурація; *б* – стільникова конфігурація, з використанням гофрованих металевих пластин; 1 – поверхня змінного блоку; 2 – наповнювач з трубчастою структурою; 3 – наповнювач з стільниковою структурою

Рисунок Б.1.2 – Конструкція змінних блоків реактора каталітичного пристрою



1 – змінні блоки; 2 – конструкція каталітичного моноліту; 3 – вхідний простір каталітичного носія; 4 – вихідний простір каталітичного носія
Рисунок Б.1.3 – Конструкція реактора з шаровим розміщенням змінних блоків

Продовження додатку Б

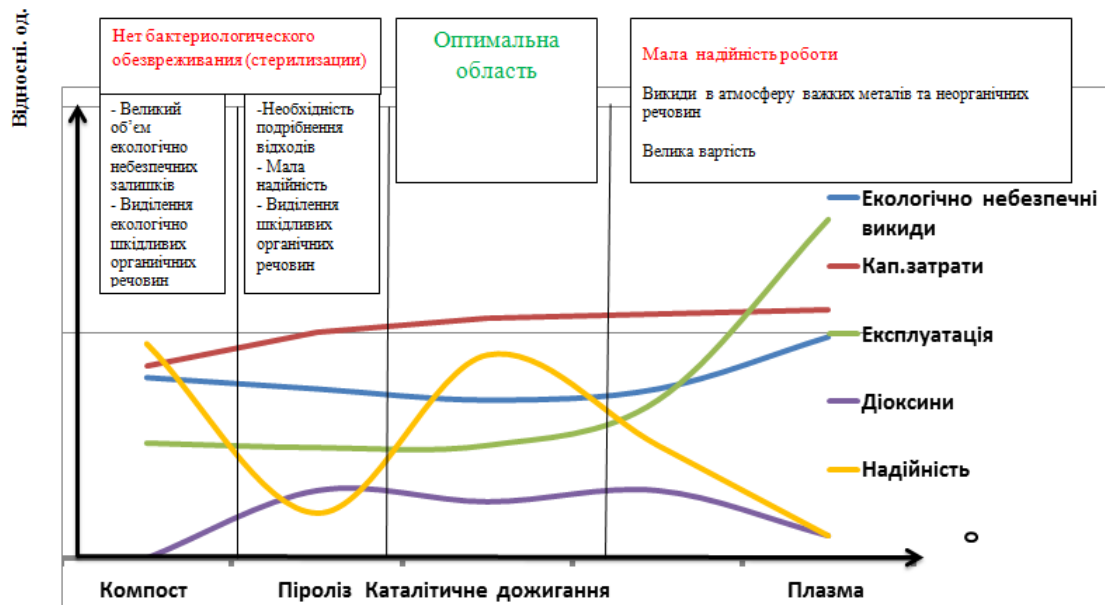


Рисунок Б.1.4 – Порівняльний аналіз методів утилізації ТПВ

Таблиця Б.1.1 – Порівняння характеристик знешкодження екологічно небезпечних газових сумішей.

| Методи | Переваги | Недоліки |
|-----------|--|--|
| Абсорбція | <ul style="list-style-type: none"> – видалення органічних газоподібних забруднень, забезпечується гарна розчинність і змішуваність [110]; – зниження вмісту таких водорозчинних газоподібних забруднень забруднень: HCl, SO₂, NO₂, HF, SiF₄, NH₃ і H₂S, що відходять з різних процесів [114]; – підвищення виділення діоксиду вуглецю; – висока ступінь очищення до 90% | <ul style="list-style-type: none"> – виділення деякої кількості парів абсорбуючої рідини в навколишнє атмосферне середовище необхідність контролю стабільності в системі «газ – розчинник»; – стійкість до окислення, врахування вогне- та вибухонебезпечності органічних сполук [46]. |
| Адсорбція | <ul style="list-style-type: none"> – видалення летких вуглеводнів і при використанні органічних розчинників; | <ul style="list-style-type: none"> – неможливість очищення запилених газів [116] |

| | | |
|--------------------------------------|--|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> – зменшення потрапляння у викиди парів отруйних речовин і передбачуваних канцерогенів, коли вміст домішок необхідність зниження домішок до декількох мільйонних часток або нижче; – висока ступінь очищення до 90%; | |
| Конденсації | <ul style="list-style-type: none"> – простота апаратурного оформлення та експлуатації рекупераційної установки [107] | <ul style="list-style-type: none"> – високі витрати холодильного агенту та електроенергії; – низький відсоток конденсації пари розчинників [107] – обмежанання за вмістом парів розчинника [108] |
| Компримування | <ul style="list-style-type: none"> – складний в апаратурном оформленні; – складний в схемі уловлювання парів розчинників необхідний додатковий агрегат; | <ul style="list-style-type: none"> – не забезпечує уловлювання парів летких розчинників при їх низькому вмісту у випускних газах [107]. |
| Термічні (методи прямого спалювання) | <ul style="list-style-type: none"> – простота апаратури; – універсальність використання; | <ul style="list-style-type: none"> – додаткова витрата палива при спалюванні низькоконцентрованого газу; – додаткова сорбційне очищення вихідних газів після спалювання [107–117]. |
| Каталітичні методи | <ul style="list-style-type: none"> – очищення екологічно небезпечних газів від оксидів азоту, сірки, вуглецю та різних органічних домішок; – висока ступінь очищення до 98% [118 –123] | <ul style="list-style-type: none"> – додаткові витрати на створення спеціального покриття на твердий носій. |

Продовження додатку Б

Б.2 Обчислення параметрів для спрощеної реакції n -го порядку виду $A \rightarrow B$ моделі Votruba J., Sinkole J

$$y = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}, \quad \theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0), \quad \gamma = \frac{E}{RT_0}, \quad J_D = \frac{\sigma k_c L}{Sv}, \quad J_H = \frac{\sigma \cdot h \cdot L}{S \cdot v \cdot \rho \cdot C_\rho},$$

$$B = \frac{(-\Delta H) C_{i0}}{\rho \cdot C_\rho} \cdot \frac{E}{RT_0}, \quad Da = \frac{L \cdot A \cdot C_{i0}^{n-1} e^{-\gamma}}{v} \cdot \frac{\sigma}{S}, \quad Pe_s = \frac{L \cdot v \cdot \rho \cdot C_\rho}{\lambda_s} \cdot \frac{S}{S_s},$$

$$\omega = \frac{C_{i0} - C_{si}}{C_{i0}}, \quad \mathcal{G} = \frac{E}{RT_0^2}(T_s - T_0), \quad \xi = \frac{x}{L},$$

де y – коефіцієнт конверсії, од. виміру; C_{i0} – початкове значення концентрації i -ї речовини, кг/м³; T_0 – початкове значення температури, К; γ – енергія активації, Дж/моль; J_D – коефіцієнт масообміну, кг/(м²·с); J_H – коефіцієнт теплообміну, Вт/м²·с; L – довжина реактора, м; B – адиабатична температура, К; Da – число Дамкьолера, од.; A – предекспонціальний фактор, од. виміру; Pe_s – число Пекле, од.; ω – значення конверсії на каталітичній поверхні, од. виміру; \mathcal{G} – значення температури каталітичного носія, К; ξ – розмір поверхні каталітичного носія, м;

Б.3 Математична модель для двовимірного каналу каталітичного пристрою з ортогональним розміщенням носія, розроблена вченими Young та Finlayson

$$2r_h Pe_h (1 - r^2) \frac{\partial T^f}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T^f}{\partial r} \right), \quad 2r_h Pe_m (1 - r^2) \frac{\partial Y^f}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y^f}{\partial r} \right),$$

$$r_h \frac{A^s}{A^f} \frac{\rho^s C_\rho^s}{C_\rho^f} \frac{\partial T^s}{\partial t} = \frac{\Delta H}{C_\rho^f} r_{co} - \frac{2G}{Pe_h} \frac{\partial T^f}{\partial r} \Big|_{r=1}, \quad r_{co} = - \frac{2G}{Pe_m} \frac{\partial Y^f}{\partial r} \Big|_{r=1},$$

$$T^s = T^f \text{ у } r=1, \quad T^s = T_0^s(z) \text{ у } t=0, \quad T^f = T_0^f(t) \text{ та } Y^f = Y_0^f(t) \text{ у } z=0,$$

де r_h – гідравлічний радіус, м; Pe_h , Pe_m – числа Пекле для теплообміну та масообміну, од.; r – радіальна координата, рад; $\frac{\partial T^f}{\partial z}$ – зміна температури газової

суміші протягом руху в каталітичному носії, К; $\frac{\partial Y^f}{\partial z}$ – зміни мольної долі речовини

Продовження додатку Б

газової суміші за довжиною поверхні каталітичного носія, од. виміру; $\frac{A^s}{A^f}$ – відношення фронтальної площі твердої поверхні каталітичного носія до фронтальної площі газової суміші, од. виміру; $\frac{\partial T^s}{\partial t}$ – зміна температури твердої поверхні носія протягом процесу, К; ρ^s – коефіцієнт густини твердої поверхні носія, кг/м³; C_ρ^s – коефіцієнт теплоємності твердої поверхні носія, Дж/(кг·К); C_ρ^f – коефіцієнт молярної теплоємності газової суміші, Дж/(моль·К); ΔH – тепловий ефект протягом перебігу реакційного процесу, Дж/моль; r_{co} – швидкість утворення монооксиду вуглецю протягом реакційного процесу, м/с; G – молярна швидкість, моль/с.

Б.4 Модель Некк R.H., Wei J. для стаціонарного стану перебігу процесу окислення

$$\frac{\partial C_G}{\partial X^*} = \frac{Sh}{Le} (C_w - C_G), X^* = \frac{4x/D}{Re \cdot Pr}, \frac{\partial T_G}{\partial X^*} = Nu (T_w - T_G),$$

$$-r\Delta H = h(T_w - T_G), r = \frac{\rho_G k_m}{M_G} (C_G - C_w), T_G = T_G^0 + \frac{\Delta H C_G^0}{M_G C_{\rho_G}} \left(1 - \frac{C_G}{C_G^0}\right),$$

$$T_w = T_G^0 + \left(1 - \frac{C_G}{C_G^0}\right) \Delta T_{AD} + \frac{Le \cdot Sh}{Nu} \left(\frac{C_G - C_w}{C_G^0}\right) T_{AD}, \Delta T_{AD} = \frac{\Delta H C_G^0}{M_G C_{\rho_G}},$$

де X^* – число Гретца, критерій, що відповідає відношенню теплоємності до теплопровідності; x – осьова довжина, м; D – гідравлічний діаметр, м; T_G^0 – початкова температура газової суміші, К; C_G^0 – початкова концентрація газової суміші, К; Re – число Рейнольдса, од.; Pr – число Прандтля, од.; Nu – число Нюссельта, од.; Le – число Льюїса, од.; Sh – число Шервуда, од.

Б.5 Граничні умови для дворовірної моделі Lee та Aris

$$\frac{\partial C_{if}}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0, D_i \frac{\partial C_{if}}{\partial r} = \sum \alpha_{ji} \hat{r}_j (C_{is}, T_s),$$

Продовження додатку Б

$$\alpha k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial r} \right|_{r=a} + \frac{r}{a} \hat{C}_{\rho_s} A_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = A_s k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \alpha \sum_j (-\Delta H)_j \hat{r}_j (C_{is}, T_s) - \alpha q_R,$$

$$q_R = q_e - q_a = q_0 - q_1, \quad q_0 = \varepsilon \sigma T_s^4 + (1 - \varepsilon) q_1 = q_e + (1 - \varepsilon) q_1,$$

$$q_a = \varepsilon q_1, \quad q_1 = \sigma T_1^4 F(\xi) + \sigma T_2^4 F((L/2a) - \xi),$$

$$F(\xi) = \left[\left(\xi^2 + \frac{1}{2} \right) / (\xi^2 + 1)^{1/2} \right] - \xi, \quad K(\xi) = 1 - \left[\xi \left(\xi^2 + \frac{3}{2} \right) / (\xi^2 + 1)^{3/2} \right],$$

$$q_1 = \frac{1}{1 - \varepsilon} [q_0 - \varepsilon \sigma T_s^4], \quad q_R = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} [q_0 - \sigma T_s^4],$$

$$q_0 = \sigma T_s^4 + \frac{1 - \varepsilon}{\alpha \varepsilon} \left[\rho_s \hat{C}_{\rho_s} A_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + \alpha k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial r} \right|_{r=a} - A_s k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \alpha \sum_j (-\Delta H)_j \hat{r}_j \right],$$

де α – окружність проходу газової суміші, см; α_{ji} – стехіометричний коефіцієнт j -ї реакції i -го компонента газової суміші; A_s – площа поперечного перерізу каталітичного носія, см²; \hat{r}_j – швидкість j -ї поверхневої реакції, моль/см²·с; $\frac{\partial T_s}{\partial t}$ – зміна температури поверхні каталітичного носія протягом каталітичної реакції, К; k_s – коефіцієнт теплопровідності твердої поверхні носія, Вт/(м·К); $(-\Delta H)_j$ – тепловий ефект протягом j -ї реакції, Дж/моль; q_R – витрати у наслідок теплового випромінювання, Дж/см²·с; q_e , q_a – випромінене та поглинене тепло протягом перебігу реакції, кал/см²·с; q_0 , q_1 – вхідні та вихідні теплові потоки, Дж/см²·с; ε – енергетичне випромінювання абсолютно чорного тіла, Дж; σ – постійна Стефана – Больцмана, $5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); L – довжина каталітичного носія, см.

Б.6 Початкові, граничні умови та коефіцієнти тепло- масообміну між ядром потоку газової суміші та поверхнею каталітичного носія для моделі Chen

$$T(x, y, z, 0) = T_{s0}(x, y, z), \quad c_{g,i}(x_{in}, y, z, t) = c_{g,i}^{in}(y, z, t), \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$T_g(x_{in}, y, z, t) = T_g^{in}(y, z, t), \quad \frac{\partial T_s}{\partial x}(x_{in}, y, z, t) = 0,$$

Продовження додатку Б

$$w(x_{in}, y, z, t) = w^{in}(y, z, t), \quad \frac{\partial T_s}{\partial x}(x_{out}, y, z, t) = 0,$$

де T_g^{in} , T_{s0} – початкова температура суміші у середині потоку та на поверхні каталітичного носія, відповідно, К; x_{in} , x_{out} – вхідні та вихідні координати потоку суміші, відповідно, м; $c_{g,i}^{in}$ – початкова концентрація i -го компонента речовини у середині потоку газової суміші каталітичного носія, моль/м³; w^{in} – вхідний масовий потік відпрацьованих екологічно-небезпечних газових сумішей, кг/(м²·с).

Коефіцієнти тепло- та масообміну між ядром потоку газової суміші та поверхнею каталітичного носія в цій моделі розраховують таким чином:

$$h = \frac{Nu_{\infty} \lambda_g}{2R_h}, \quad k_{m,i} = \frac{Sh_{\infty} D_i}{2R_h},$$

де h – коефіцієнт теплообміну, Дж/(м²·с·К); Nu_{∞} – постійна Нюссельта, од. виміру; λ_g – теплопровідність газової суміші, Дж/(м²·с·К); R_h – гідравлічний радіус каналу каталітичного носія, м; $k_{m,i}$ – коефіцієнт масопереносу для i -го компонента газової суміші, м/с; Sh_{∞} – постійна Шервуда, од.; D_i – коефіцієнт дифузії для i -го компонента газової суміші, м²/с;

$$Q^{in} \left(c_{\infty,i}^{in} - \frac{T_{\infty}}{T_{\infty}^{in}} c_{\infty,i} \right) + 3k_{m,i} V_{cell} \frac{(1-\varepsilon)}{R} [c_i(R) - c_{\infty,i}] = 0,$$

$$W_g C_{\rho g} (T_{\infty}^{in} - T_{\infty}) + 3h V_{cell} \frac{(1-\varepsilon)}{R} [T - T_{\infty}] = 0,$$

де Q^{in} – об'ємна витрата газу в потоці суміші, що надходить, м³/с; $c_{\infty,i}^{in}$ – концентрація i -го компонента газової суміші у потоці, що надходить до змішувального елемента, моль/м³; T_{∞}^{in} – температура газового потоку, що надходить до змішувального елемента, К; V_{cell} – об'єм змішувального елемента, м³; W_g – масова витрата відпрацьованих екологічно-небезпечних газів, кг/м; $C_{\rho g}$ – питома теплоємність газової суміші, Дж/(кг·К).

ДОДАТОК В

В.1 Технічні характеристики моторного стенду



Рисунок В.1.1 - Загальний вигляд моторного дослідного стенду



Рисунок В.1.2 - Зовнішній вигляд розробленого блоку каталітичного нейтралізатора

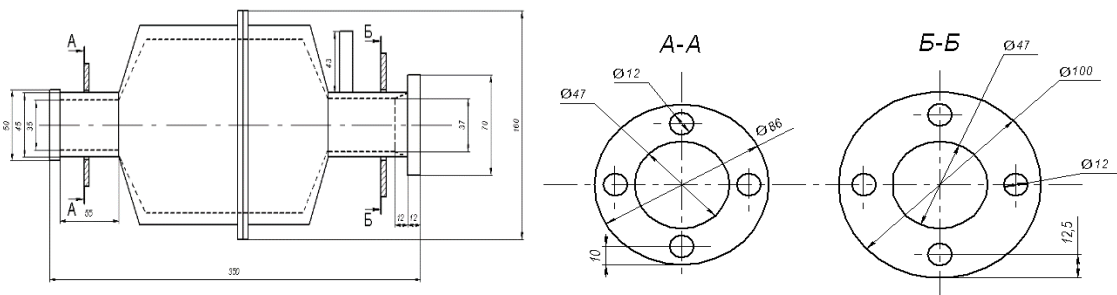


Рисунок В.1.3 - Ескіз блоку каталітичного нейтралізатора та його фланцевих з'єднань



Рисунок В.1.4 - Зовнішній вигляд каталітичного нейтралізатора Bosal 099-886

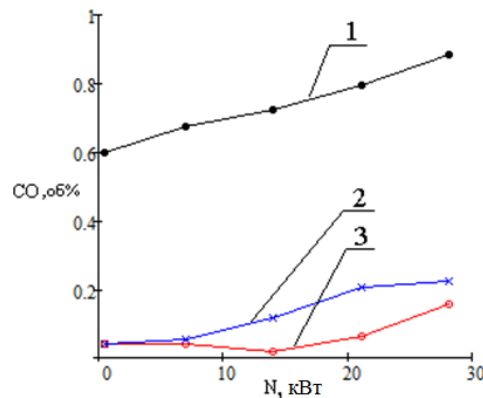


Рисунок В.1.5 - Вміст CO, об.%, у відпрацьованих газах двигуна ВАЗ-21081і до очищення (1), після конверсії: у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) та у розробленому нейтралізаторі (3) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$

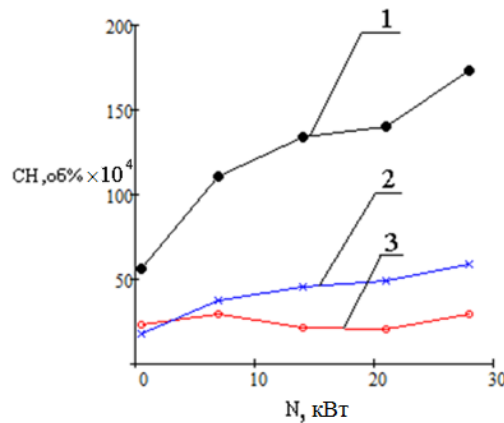


Рисунок В.1.6 - Вміст CH, об.%, у відпрацьованих газах двигуна ВАЗ-21081і до очищення (1), після конверсії: у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) та у розробленому нейтралізаторі (3) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$

Продовження додатку В

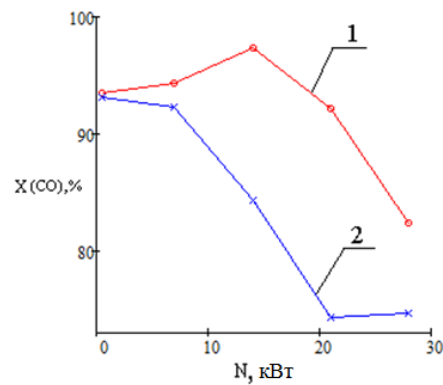


Рисунок В.1.7 - Ступінь конверсії CO, %, після конверсії: у розробленому нейтралізаторі (1) та у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$

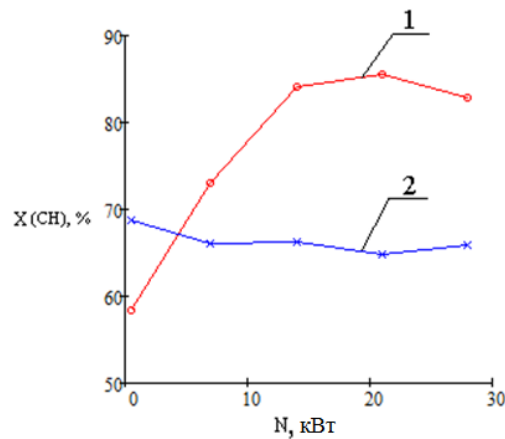


Рисунок В.1.8 - Ступінь конверсії CH, %, після конверсії: у розробленому нейтралізаторі (1) та у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$

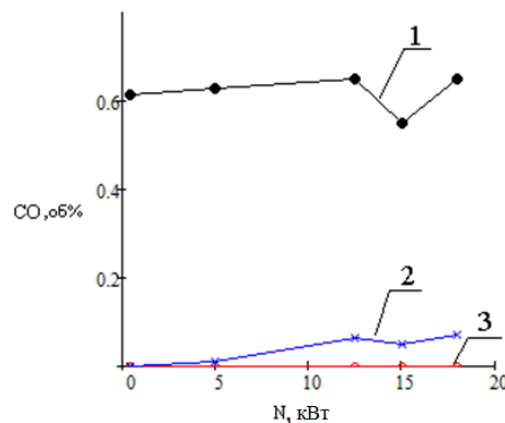


Рисунок В.1.9 - Вміст CO, об.%, у відпрацьованих газах двигуна ВА3-21081і до очищення (1), після конверсії: у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) та у розробленому нейтралізаторі (3) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$

Продовження додатку В

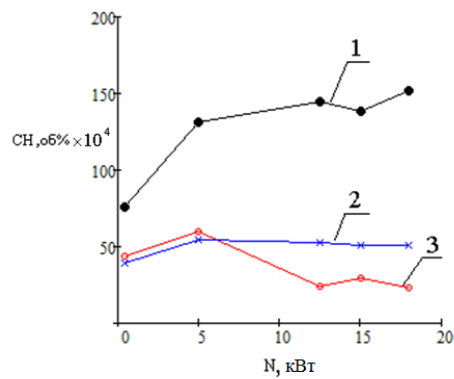


Рисунок В.1.10 - Вміст СН, об.%, у відпрацьованих газах двигуна ВАЗ-21081і до очищення (1), після конверсії: у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) та у розробленому нейтралізаторі (3) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$

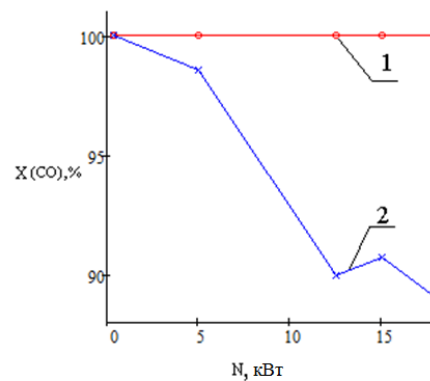


Рисунок В.1.11 - Ступінь конверсії CO, %, після конверсії: у розробленому нейтралізаторі (1) та у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$

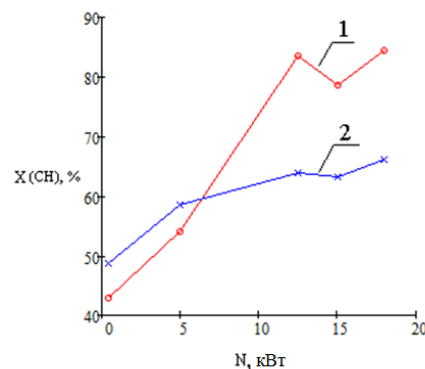


Рисунок В.1.12 - Ступінь конверсії СН, %, після конверсії: у розробленому нейтралізаторі (1) та у нейтралізаторі Bosal 099-886 (2) в залежності від потужності двигуна при частоті обертів колінчатого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$

Продовження додатку В

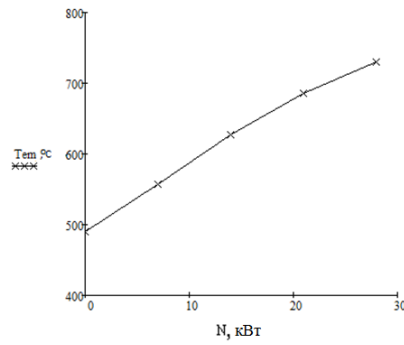


Рисунок В.1.13 - Температура відпрацьованих газів двигуна ВАЗ-21081і при частоті обертання колінчастого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$

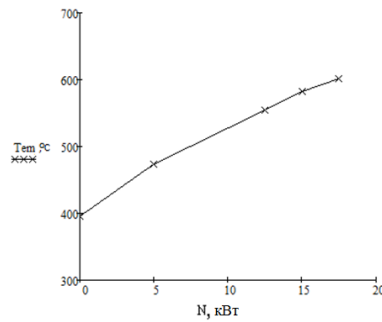


Рисунок В.1.14 - Температура відпрацьованих газів двигуна ВАЗ-21081і при частоті обертання колінчастого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$

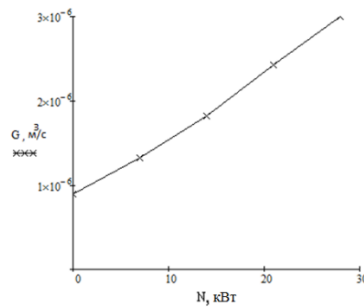


Рисунок В.1.15 - Витрати палива на годину при частоті обертання колінчастого валу $n=3600 \text{ хв}^{-1}$ двигуна ВАЗ-21081і

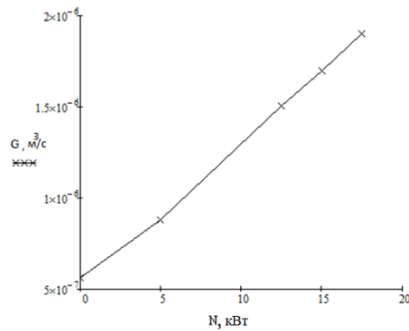
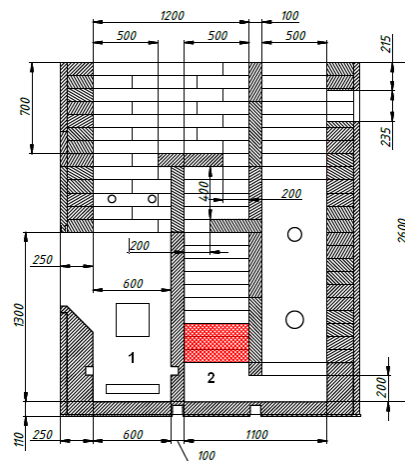


Рисунок В.1.16 - Витрати палива на годину при частоті обертання колінчастого валу $n=2500 \text{ хв}^{-1}$ двигуна ВАЗ-21081і

В.2 Технічні характеристики сміттєпереробного комплексу

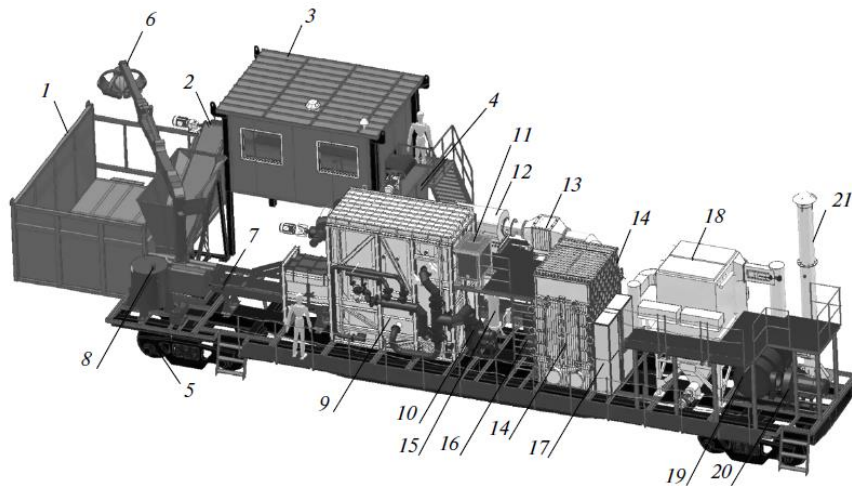
Таблиця В.2.1 – Середній склад викиді, що утворюються внаслідок згоряння сміття

| Компоненти продуктів згоряння сміття | Кількість викидів, кг/год |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Оксиди азоту | 0,41 |
| Карбон (II) оксид | 15,2 |
| Поліароматичні вуглеводні | 0,402 |
| Хлоровмісні вуглеводні | 0,101 |
| Вуглеводні складу C3–C20 | 1,514 |
| Бенз(а)пірен | $0,135 \times 10^{-5}$ |
| Діоксини | $0,081 \times 10^{-5}$ |
| Фурани | $0,054 \times 10^{-5}$ |
| Пил | 5,4 |
| Сажа | 1,0 |



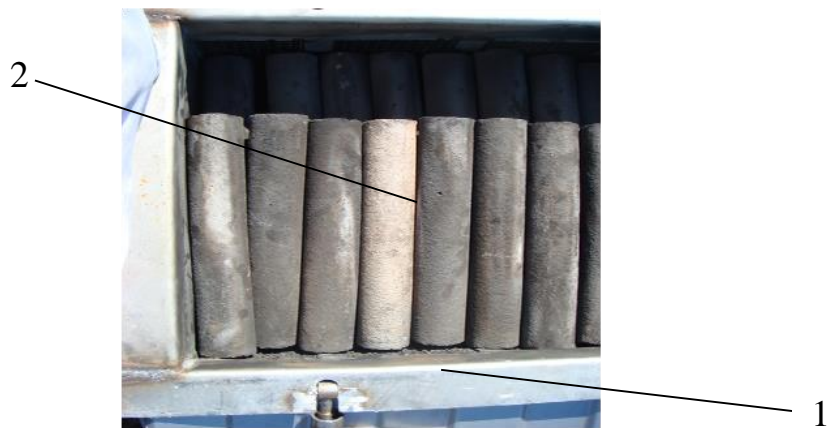
1 – камера спалювання екологічно небезпечних відходів; 2 – блок каталітичних перетворювачей

Рисунок В.2.1 – Схема основних вузлів МПК-300



1 – контейнер для прийому ТПВ; 2 – завантажувальний транспортер із приймальним бункером; 3 – сортувальна кабіна; 4 – вивантажувальний транспортер із приймальним бункером; 5 – залізнична платформа; 6 – маніпулятор із масляною насосною станцією; 7 – завантажувальний пристрій печі; 8 – паливний бак із системою подачі палива; 9 – піч термокаталітичного знешкодження відходів; 10 – вентилятор дуття з повітропроводами; 11 – бак з системою подачі лужного розчину; 12 – відцентрово-вихровий пиловловлювач; 13 – каталітичний реактор другого ступеня; 14 – димоохолоджувач другого ступеня; 15 – повітросушувач; 16 – компресор; 17 – панель управління; 18 – рукавний фільтр; 19 – адсорбційний вуглетканевий фільтр; 20 – димотяг; 21 – димова труба.

Рисунок В.2.2 - Загальний вигляд сміттєпереробного комплексу МПК-300



1 – зовнішній контур каталізатора; 2 – каталізаторна касета з нанесеним покриттям

Рисунок В.2.3 – Зовнішній вигляд каталізатора МПК-300

Таблиця В.2.2 – Параметри каталітичних нейтралізаторів з шамотними трубками-носіями

| Зовнішній діаметр трубки, D , м | Поверхня однієї трубки, m^2 | Кількість трубок у блоці, шт. | Активна поверхня блоку нейтралізації, m^2 | Вартість каталізатора на основі платини, C , грн. |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---|
| 0,4 | 0,0441 | 540 | 23,82 | 851 993,76 |
| 0,35 | 0,0378 | 714 | 27,02 | 966 451,36 |
| 0,3 | 0,0316 | 960 | 30,29 | 1 083 412,72 |
| 0,25 | 0,0251 | 1440 | 36,34 | 1 299 809,12 |

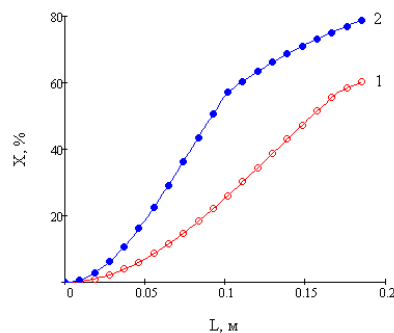


Рисунок В.2.1 - Зміна ступеня очищення токсичних газових по довжині блоку нейтралізатора. 1 – без каталізатора на поверхні несучої конструкції робочих елементів нейтралізатора; 2 – із урахуванням каталізатора, сформованого на поверхні несучої конструкції робочих елементів нейтралізатора шкідливих газових викидів

В.3 Методи моделювання комплексної моделі каталітичного перетворення

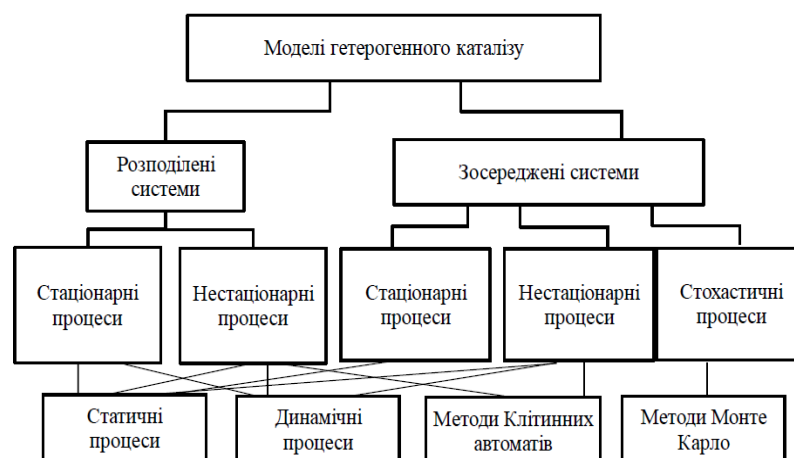


Рисунок В.3.1 – Схематичне відображення структурного рішення моделей гетерогенного каталізу

В.4 Модель макромаштабного рівня опису

$$\begin{cases} m \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = w_i + D_i \Delta c_i; \\ (c_{p_i} + m c_p) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \Delta T + \sum_j w_j q_{ic}, \end{cases} \quad (\text{В.4.1})$$

де $m \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t}$ – характеристика масообміну i -ї речовини газової суміші при зміні її концентрації протягом контакту $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ з каталітичною поверхнею пористістю m , од. виміру; w_i – об’ємна концентрація i -ї домішки в газової суміші біля поверхні каталізатора, кг/м³; Δc_i – зміна концентрації газової суміші у зв’язку зі зміною концентрації на поверхні, моль/м³; $(c_{p_i} + m c_p) \frac{\partial T}{\partial t}$ – характеристика теплообміну між обтікаючим газовим потоком з домішками i -х речовин з теплоємністю c_{p_i} і каталітичною поверхнею з пористістю m та теплоємністю носія c_p при зміні температури $\frac{\partial T}{\partial t}$, од. виміру; λ_1 – теплопровідність поверхні носія при наявному температурному інгредієнті в системі каталітичного перетворення Вт/м·К; w_j – концентрація утвореної j -ї речовини в об’ємі каталізатора, моль/м³; D_i – коефіцієнт дифузії i -ї домішки з газової суміші на поверхню каталізатора, м²/с; c_{p_i} , c_p – теплоємність твердої і газової фаз каталітичного середовища, Дж/(кг·К); q_{ic} – тепловий ефект перетворення i -ї домішки у певному концентраційному полі, Дж.

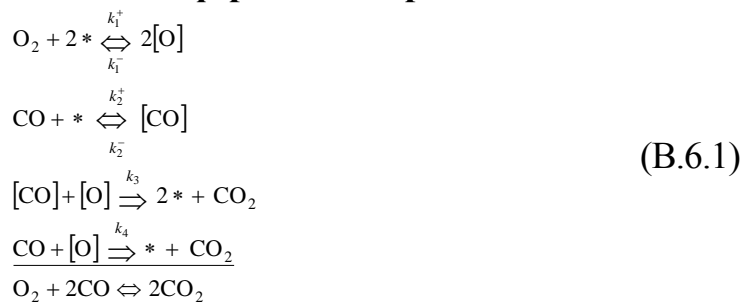
В.5 Модель врахування об’ємної та поверхневої дифузії

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i^\sigma}{\partial t} = k_{ad} \cdot P_{c_i} (1 - c_i^\sigma - c_j^\sigma) - k_{ad} c_i^\sigma - k_3 c_i^\sigma c_j^\sigma - k_5 c_i^\sigma c_j^\sigma; \\ \frac{\partial c_j^\sigma}{\partial t} = k_2 \cdot P_{c_j} \cdot e^{-\xi c_j^\sigma} \cdot (1 - c_i^\sigma - c_j^\sigma)^2 - k_3 c_i^\sigma c_j^\sigma - k_4 c_i^\sigma (1 - c_j^\sigma); \\ \frac{\partial c_j^\sigma}{\partial t} = k_4 \cdot c_j^\sigma (1 - c_j^\sigma)^2 - k_5 c_i^\sigma c_j^\sigma, \end{cases} \quad (2.19)$$

Продовження додатку В

де k_{ad} – константа швидкості сорбції реагуючих речовин з газової суміші приповерхневого шару на каталітичній поверхні, $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$; k_2, k_3, k_4, k_5 – константи швидкості складових реакцій каталітичних перетворень на поверхні носія, $1/\text{с}$; ξ – параметр неоднорідності поверхні, що призводить до зменшення швидкості поверхневого перетворення речовин c_i і c_j , одиниці розмірності; k_{des,c_j} – константи швидкостей десорбції речовин c_i і c_j , $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$; P_{c_i}, P_{c_j} – парціальні тиски компонентів у газовій фазі, Па.

В.6 Модель процесу каталітичного доокислення монооксиду вуглецю у вигляді перетворень та у вигляді диференційних рівнянь



$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{\partial z}{\partial t} &= -2k_1 \cdot P_1 \cdot z^2 \cdot \xi_1 - k_2 \cdot P_2 \cdot z \cdot \xi_2 + k_3 \cdot c_j + 2 \cdot k_4 \cdot c_i \cdot c_j; \\
 \frac{\partial c_i}{\partial t} &= 2 \cdot k_1 \cdot P_1 \cdot z^2 \cdot \xi_1 - k_4 \cdot c_i \cdot c_j; \\
 \frac{\partial c_j}{\partial t} &= k_2 \cdot P_2 \cdot z \cdot \xi_2 - k_3 \cdot c_j - k_4 \cdot c_i \cdot c_j; \\
 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} &= -k_1 \cdot P_1 \cdot z^2 \cdot \xi_1; \\
 \frac{\partial \xi_2}{\partial t} &= -k_2 \cdot P_2 \cdot z \cdot \xi_2 + k_3 \cdot c_j; \\
 \frac{\partial \xi_2}{\partial t} &= k_4 \cdot c_i \cdot c_j,
 \end{aligned} \right.
 \tag{В.6.2}$$

де $\frac{\partial z}{\partial t}$ – зміни концентрацій активних місць z протягом каталітичного процесу

на поверхні носія; $\frac{\partial c_i}{\partial t}, \frac{\partial c_j}{\partial t}$ – зміни концентрацій речовини i -го, j -го виду відповідно,

протягом каталітичного процесу; c_i, c_j – концентрації i -ї та j -ї речовин, відповідно, на

реакційній поверхні, кг/м³; P_1, P_2 – парціальні тиски речовин CO та O₂ у приповерхневому шарі, Па; ξ_1, ξ_2, ξ_3 – коефіцієнтні функції, які відображають відмінності парціальних тисків у приповерхневому шарі газової фази від їх об'ємних значень, од. виміру.

В.7 Модель слабкої міжмолекулярної взаємодії між частинками

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \alpha_{c_i} c_i + \beta_{c_i} c_j + \delta_{c_i} c_i c_j; \\ \frac{\partial c_j}{\partial t} = \alpha_{c_j} c_i + \beta_{c_j} c_j + \gamma_{c_j} z + \delta_{c_j} c_i c_j; \\ \frac{\partial c_z}{\partial t} = \alpha_z c_i c_j + \gamma_z z, \end{cases} \quad (\text{В.7.1})$$

де $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k, \delta_k$, $k = c_i, c_j, z$ – функції від c_i, c_j, z та параметрів взаємодії між частинками досліджуваного каталітичного простору.

В.8 Модель масообміну в реакційному середовищі

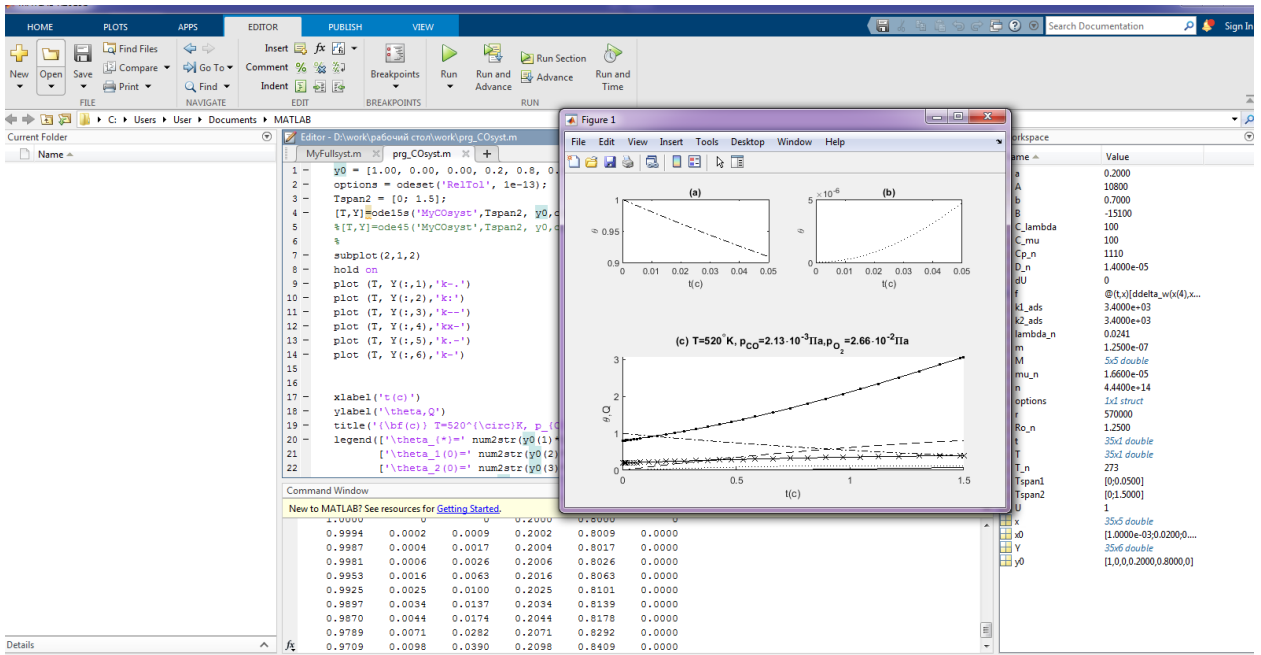
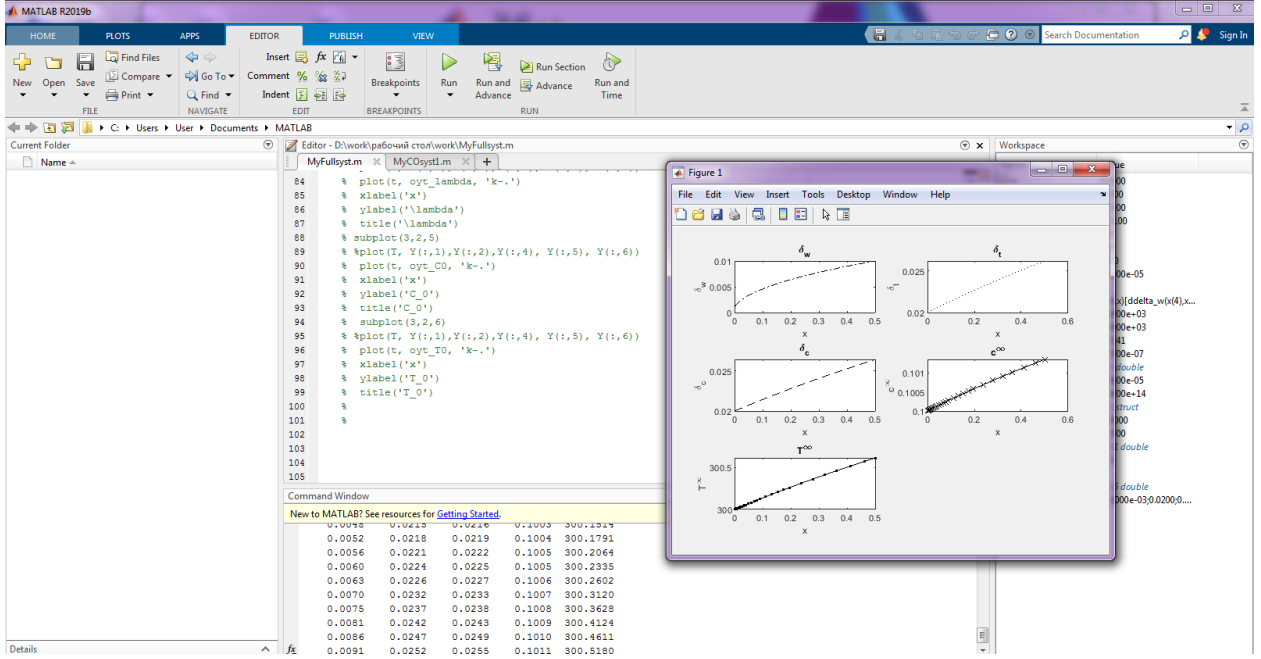
$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_1 \rho_1}{\partial t} + \nabla \alpha_1 \rho_1 \vec{v}_1 &= J_{12}^+ - J_{12}^-; \quad \frac{\partial \alpha_2 \rho_2}{\partial t} + \nabla \alpha_2 \rho_2 \vec{v}_2 = J_{21}^+ - J_{21}^-; \\ \alpha_1 \rho_1 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} &= -\nabla(\alpha_1 \rho_1) + \nabla^k \alpha_1 \langle \tau_1^k \rangle_1 + \vec{R}_{12} + \nabla^k \Pi_1^k + J_{12}^+ (\vec{v}_{12}^+ - \vec{v}_1) - J_{12}^- (\vec{v}_{12}^- - \vec{v}_1) + \alpha_1 \rho_1 \vec{g}; \\ \alpha_2 \rho_2 \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial t} &= -\nabla(\alpha_2 \rho_2) + \nabla^k \alpha_2 \langle \tau_2^k \rangle_2 + \vec{R}_{21} + J_{21}^+ (\vec{v}_{21}^+ - \vec{v}_2) - J_{21}^- (\vec{v}_{21}^- - \vec{v}_2) + \alpha_2 \rho_2 \vec{g}; \\ \vec{R}_{12} &= P_1 \nabla \alpha_1 + c_1 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \left(\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} - \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial t} \right) + \alpha_1 (J_{12}^+ - J_{12}^-) (v_{12}^- - v_{12}^+) + \frac{c_2 (\text{Re}_{12})}{d^2} \mu_1 \alpha_1 \alpha_2 (v_1^- - v_2^-); \\ \text{Re}_{12} &= \frac{\rho_1 (\vec{v}_1^- - \vec{v}_2^-) d}{\mu}, \end{aligned} \quad (\text{В.8.1})$$

Продовження додатку В

де $\frac{\partial \alpha_1 \rho_1}{\partial t}, \frac{\partial \alpha_2 \rho_2}{\partial t}$ – зміни густини потоку суміші відповідно до його об'ємної частки α_1, α_2 в неконденсованому просторі щільності ρ_1 для системи «обтікаючий шар – поверхня каталізатора» і конденсованому просторі щільності ρ_2 у системі «поверхня – поровий простір» за час перебігу каталітичного процесу, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $\nabla \alpha_1 \rho_1 \vec{v}_1, \nabla \alpha_2 \rho_2 \vec{v}_2$ – напрям розподілу речовин з об'ємними частками α_1, α_2 при швидкості потоку \vec{v}_1, \vec{v}_2 речовин в неконденсованому та конденсованому просторі з щільністю ρ_1, ρ_2 , відповідно (тензор); J_{12}^+, J_{21}^+ – джерело надходження мас при взаємодії неконденсований – конденсований простір та конденсований – неконденсований простір, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; J_{12}^-, J_{21}^- – стоки мас з системи при взаємодії неконденсований – конденсованого простір та конденсований – неконденсований простір, відповідно, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\alpha_1 \rho_1 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}, \alpha_2 \rho_2 \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial t}$ – характеристика потоку речовин з об'ємними частками α_1, α_2 в неконденсованому та конденсованому просторі з щільністю ρ_1, ρ_2 в умовах зміни швидкості потоку речовин \vec{v}_1, \vec{v}_2 , за час перебігу каталізу; $-\nabla(\alpha_1 \rho_1), -\nabla(\alpha_2 \rho_2)$ – стан потоку обумовлений від'ємним результатом розподілу потоку у відповідних просторах за рахунок використання його мас у каталітичних перетвореннях; $\vec{R}_{12}, \vec{R}_{21}$ – повна міжфазна сила взаємодії складових контактуючих систем каталітичного простору – взаємодії за рахунок контакту неконденсованого середовища обтікаючого потоку з конденсованим середовищем поверхні каталізатора та взаємодії конденсованого середовища поверхні каталізатора з неконденсованим середовищем обтікаючого потоку, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^2)$; \vec{v}_1, \vec{v}_2 – швидкості рідинної (газової) та твердої фаз, $\text{м}/\text{с}$; P_1 – тиск у потоці суміші над поверхнею каталізатора, Па ; \vec{g} – прискорення сили тяжіння, $\text{м}/\text{с}^2$; μ_1 – в'язкість рідкої (газової) фази, $\text{Па} \cdot \text{с}$; d – характерний розмір елемента твердої фази або елемента порового простору, м .

ДОДАТОК Г

Фрагменти управляючої програми



ДОДАТОК Д

Д.1 Розрахункові моделі для величини концентрації

$$\left\{ \begin{array}{l} 273^\circ K \leq T^\infty \leq 410^\circ K; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-24,6} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-15,4} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-14,4} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 410^\circ K \leq T^\infty \leq 690^\circ K; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-7,2} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-7,2} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-7,2} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 690^\circ K \leq T^\infty \leq 950^\circ K; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-11} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-11} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 3 \cdot 10^{-11} \left(\frac{a}{b}\right) \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.3})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 950^\circ K \leq T^\infty \leq 1230^\circ K; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-2,9} a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-2,9} a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-2,9} a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1230^\circ K \leq T^\infty \leq 1510^\circ K; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^1 a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{0,9} a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{0,9} a \cdot (1-c_i)^2, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.5})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1510^\circ K \leq T^\infty \leq 1880^\circ K; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{0,4} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-6} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{0,4} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-4} \text{Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{0,9} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-2} \text{Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.6})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1880^\circ K \leq T^\infty \leq 2100^\circ K; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-3} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-6} \text{ Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-3} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-4} \text{ Па}; \\ c_i \approx 1,2 \cdot 10^{-3} a \cdot \frac{(1-c_i)^2}{c_i}, \quad P \sim 10^{-2} \text{ Па}; \end{array} \right. \quad (\text{Д.1.7})$$

– для третього інтервалу температур (Д.1.3):

$$q = \frac{k_4 \cdot 0,24 \cdot a}{1 + 0,24 \cdot a}; \quad (\text{Д.1.8})$$

– для четвертого інтервалу температур (Д.1.4):

$$\begin{aligned} q &= k_4 \cdot b, \quad a \gg 10^{-3}, \\ q &= k_4 \cdot 4 \cdot 10^6 \cdot a^2 b, \quad a \ll 10^{-3}; \end{aligned} \quad (\text{Д.1.9})$$

– для п'ятого інтервалу температур (Д.1.5):

$$\begin{aligned} q &= 1,44 \cdot 10^2 \cdot k_4 \cdot a^2 b, \quad P \sim 10^{-6} \text{ Па}, \\ q &= 0,62 \cdot 10^2 \cdot k_4 \cdot a^2 b, \quad P \sim 10^{-4} \text{ Па}; \end{aligned} \quad (\text{Д.1.10})$$

– для шостого інтервалу температур (Д.1.6):

$$q = 0,25 \cdot k_4 \cdot a^2 b; \quad (\text{Д.1.11})$$

– для сьомого інтервалу температур (Д.1.7):

$$q = k_4 \cdot \frac{0,06 \cdot a \cdot b}{1 + 0,06 \cdot a}. \quad (\text{Д.1.12})$$

Д.3 Обчислювальні дослідження стану каталітичної системи в умовах вакууму та за нормальних умов

$$\int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{(m' + n' \cdot T^\infty)}{(p' + q' \cdot T^\infty)} = \frac{n'}{q'} (T^\infty - T_0^\infty) + \frac{m'q' - n'p'}{q'} \ln \left(\frac{p' + q' \cdot T^\infty}{p' + q' \cdot T_0^\infty} \right),$$

$$\begin{aligned}
& \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{(m' + n' \cdot T^\infty)}{(p' + q' \cdot T^\infty)} = \frac{n'}{s'} (T^\infty - T_0^\infty) + \frac{m's' - n'r'}{s'} \ln \left(\frac{r' + s' \cdot T^\infty}{r' + s' \cdot T_0^\infty} \right), \\
& \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{(m' + n' \cdot T^\infty)}{(p' + q' \cdot T^\infty)^2 (r' + s' \cdot T^\infty)} = \frac{n'p' - m'q'}{r'q' - p's'} \cdot \left(\frac{1}{p' + q' \cdot T^\infty} - \frac{1}{p' + q' \cdot T_0^\infty} \right) + \\
& + \frac{s'q'^2 (s' - r')}{(q'r' - p's')^2} \cdot \ln \left(\frac{r' + s' \cdot T^\infty}{r' + s' \cdot T_0^\infty} \cdot \frac{p' + q' \cdot T_0^\infty}{p' + q' \cdot T^\infty} \right), \\
& \int_{T_0^\infty}^{T^\infty} \partial T^\infty \frac{(m' + n' \cdot T^\infty)}{(p' + q' \cdot T^\infty)^2} = \left(\frac{m'}{q'} + \frac{m'p'}{q'^2} \right) q' \times \\
& \times \frac{T^\infty - T_0^\infty}{(p' + q' \cdot T^\infty)(p' + q' \cdot T_0^\infty)} + \frac{m'}{q'^2} \cdot \ln \left(\frac{p' + q' \cdot T^\infty}{p' + q' \cdot T_0^\infty} \right)
\end{aligned} \tag{Д.3.1}$$

ДОДАТОК Е

Е.1.Результати експериментальних досліджень з нейтралізації токсинів відпрацьованих газів ДВЗ

Випробування каталітичного нейтралізатора були проведені на сучасному двигуні внутрішнього згорання з іскровим запалюванням на кафедрі двигунів і теплотехніки Національного транспортного університету [Звіт про науково-дослідну роботу «Наукові основи, методи і засади внутрішньо циліндрової та зовнішньої нейтралізації токсинів відпрацьованих газів транспортних двигунів», № держреєстрації 0113U000428, НТУ «ХП», 2015 р. – 280 с.].

За досконалістю конструкцій систем живлення, запалювання і нейтралізації випускних газів переважає такі інші бензиновий двигун фірми Volkswagen моделі VW BBY, рис. 1 Головною особливістю даного двигуна є відповідність його до норм токсичності Євро-4 та поширеність модифікацій VW BBY в експлуатації на дорогах України.

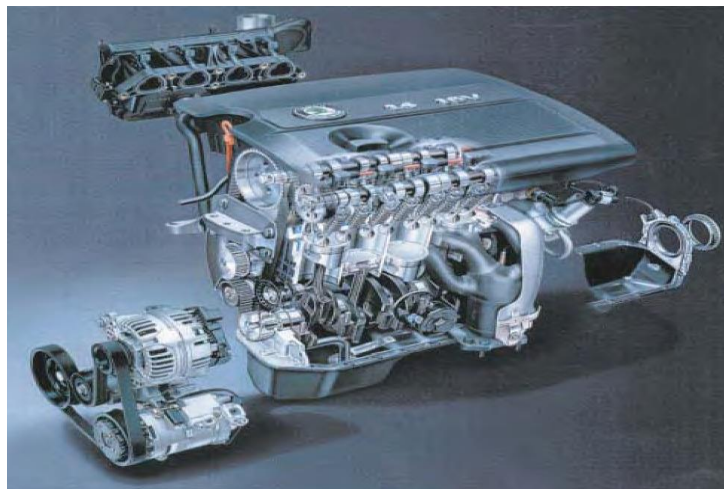


Рисунок Е.2 –Двигун VW BBY

Двигун VW BBY та його модифікації застосовуються практично на всіх основних моделях малолітражних легкових автомобілів концерну VAG. Двигун VW BBY відноситься до найбільш поширеної групи двигунів VW робочого об'єму 1,39 л з чотирма клапанами на циліндр і $S / D = 0,988$. Це підтверджує доцільність вибору його в якості об'єкта досліджень.

Продовження додатку Е

Технічна характеристика об'єкта експериментальних досліджень наведена в таблиці Е.1.1.

Таблиця Е.1.1 – Технічна характеристика двигуна VW BBY

| Найменування параметрів | Значення параметрів |
|---|--|
| Модель двигуна | VW BBY |
| Заводський номер | 070901 |
| Кількість циліндрів | 4 |
| Порядок роботи циліндрів | 1-3-4-2 |
| Розташування циліндрів | Рядне |
| Робочий об'єм, л | 1,39 |
| Діаметр циліндра і хід поршня, мм | 76,5 / 75,6 |
| Ступінь стискання | 10,5 |
| Кількість впускних / випускних клапанів на циліндр | 2 / 2 |
| Мінімальна частота обертання холостого ходу, хв ⁻¹ | 800 |
| Номінальна потужність, кВт | 55 при 5000 хв ⁻¹ |
| Максимальний крутний момент, Нм | 126 при 3800 хв ⁻¹ |
| Вид палива | бензин А-95 |
| Система впорскування палива | розподілена зі зворотнім зв'язком (електронний блок Magneti Marelli 4MV) |
| Підсистема зворотного зв'язку | два кисневих датчики: - основний широкосмуговий λ -зонд для управління складом суміші; - додатковий 2-точковий λ -зонд для непрямого контролю роботи системи нейтралізації і додаткового управління складом суміші |
| Система запалювання | електронна з індивідуальними котушками запалювання та регулюванням за межею детонації |
| Система нейтралізації шкідливих викидів | 2-ступенева з прискореним прогрівом та рециркуляцією відпрацьованих газів – 2 блоки трикомпонентних каталітичних нейтралізаторів |
| Підсистема рециркуляції ВГ | зовнішня рециркуляція відпрацьованих газів з електромагнітним клапаном управління кількістю відпрацьованих газів та датчиком ступеня відкриття клапана рециркуляції |
| Відповідність нормам токсичності ВГ | Євро-4 |

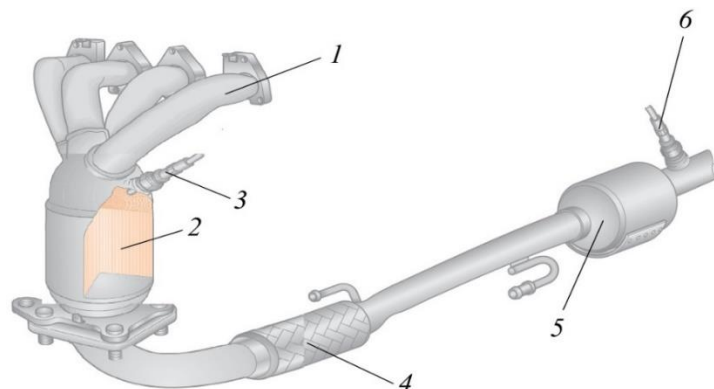
Продовження додатку Е

Двигун VW BBY обладнано електронною системою, що здійснює управління основними системами двигуна: живлення, запалювання, рециркуляції та нейтралізації відпрацьованих газів.

Система випуску та нейтралізації відпрацьованих газів

Система випуску та нейтралізації відпрацьованих газів служить для відведення продуктів згоряння та їх очищення від токсичних речовин. До складу цієї системи входять випускна система, системи нейтралізації і рециркуляції відпрацьованих газів. Система нейтралізації забезпечує прискорений прогрів і має два блоки каталітичних нейтралізаторів: попередній і основний (рис. Е.2.2).

Прискорений прогрів і швидке включення в дію після пуску двигуна та на режимах малих навантажень системи нейтралізації забезпечене наявністю в ній попереднього нейтралізатора, розташованого одразу за випускним колектором в безпосередній близькості до випускних клапанів, що дає можливість цьому блоку нейтралізатора працювати при порівняно невисоких температурах відпрацьованих газів.



1 – випускний колектор; 2 – попередній блок нейтралізатора; 3 – ширококутний лямбда-зонд перед нейтралізатором; 4 – еластична муфта; 5 – основний блок нейтралізатора; 6 – лямбда-зонд за нейтралізатором

Рисунок Е.2.2 – Система випуску та нейтралізації відпрацьованих газів

Для забезпечення високої ефективності в системі нейтралізації відпрацьованих газів передбачена підсистема зворотного зв'язку, що призначена для підтримання

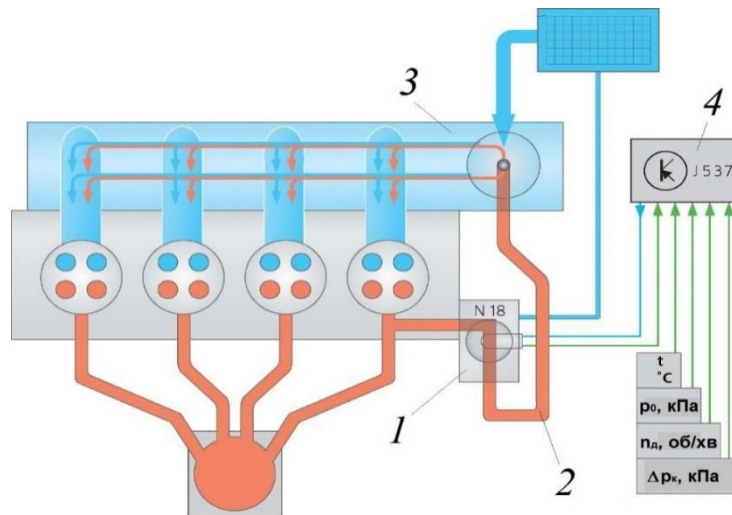
складу паливо-повітряної суміші близької до стехіометричної. Підсистема включає два лямбда-зонди: перший – перед попереднім блоком нейтралізатора, другий – за основним нейтралізатором. Перший основний лямбда-зонд вимірює концентрацію кисню у відпрацьованих газів перед нейтралізатором. За цим сигналом електронний блок керування корегує у відповідності до виміряної концентрації кисню у відпрацьованих газів склад паливо-повітряної суміші. Другий додатковий лямбда-зонд контролює вміст кисню у відпрацьованих газів після нейтралізатора і здійснює непрямий контроль ефективності роботи системи нейтралізації. Обидва зонда мають чутливі елементи пленарного типу (складаються з плоских смужок), але відрізняються характеристиками і вихідними сигналами до електронного блоку керування. Обігрівач виготовлений з благородного металу і розташований так, щоб забезпечити швидке нагрівання лямбда-зонда при низькому споживанні електроенергії.

Система рециркуляції відпрацьованих газів

Виконання двигуном VW BBU екологічних норм Євро-4 досягається також завдяки роботі системи рециркуляції відпрацьованих газів. Це відбувається за рахунок зниження інтенсивності утворення оксидів азоту та поліпшення паливної економічності. Схема підсистеми рециркуляції відпрацьованих газів показана на рис. 4. Підсистема містить клапан рециркуляції 1 з електромагнітним управлінням від електронного блоку керування, за допомогою якого частина відпрацьованих газів з четвертого циліндра по каналу 2 з нержавіючої сталі подається під дросельну заслінку у впускний колектор 3. Відпрацьовані гази надходять безпосередньо в середину потоку свіжого повітря під дросельну заслінку через два отвори, розташовані під прямим кутом до потоку повітря. Така конструкція забезпечує найбільш рівномірне перемішування відведеної частини відпрацьованих газів з повітрям.

Схему і розташування на двигуні електромагнітного клапана рециркуляції відпрацьованих газів показано на рис. 5. Потенціометр 1 електромагнітного клапана рециркуляції служить для визначення положення клапана. Якір 2 з'єднаний зі стержнем клапана. Площа перерізу сідла 4 клапана визначає кількість

відпрацьованих газів, які рециркулюють. Канал 5 служить для з'єднання з атмосферою, що зрівноважує тиск в середині клапана. З'єднувальний фланець клапана закріплено на головці блоку циліндрів біля випускного каналу четвертого циліндра. Клапан з'єднаний із впускним колектором трубою з нержавіючої сталі. Завдяки такому розміщенню, корпус клапана частково охолоджується, що сприятливо впливає на роботу електричних компонентів.



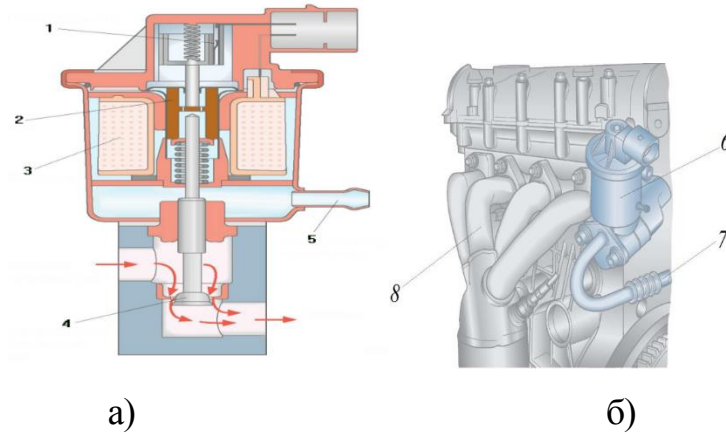
1 – електромагнітний клапан рециркуляції відпрацьованих газів; 2 – канал подачі відпрацьованих газів у впускний колектор; 3 – впускний колектор; 4 – електронний блок керування двигуном

Рисунок Е.2.3 – Схема підсистеми рециркуляції відпрацьованих газів

Управління клапаном рециркуляції здійснює електронний блок керування у відповідності до табличних значень ступеня відкриття клапана, записаних в енергонезалежну пам'ять мікроконтролера. Для вибору значень ступеня відкриття клапана використовується інформація про частоту обертання колінчатий вал і навантаження на двигун, атмосферний тиск та температуру охолоджуючої рідини. При відключенні електричного живлення клапан рециркуляції перекриває потік відпрацьованих газів у впускний колектор. Клапан включається при певній температурі охолоджуючої рідини.

Система рециркуляція відпрацьованих газів не працює в режимах активного і примусового холостого ходу, повного навантаження і прогріву двигуна і в поєднанні зі спеціально оптимізованою конструкцією впускних каналів і камера згоряння

забезпечує оптимальну ефективну витрату палива при частковому навантаженні двигуна.



а) – схема клапана; б) – розташування клапана на двигуні;

1 – потенціометр; 2 – якор; 3 – обмотка електромагнітна; 4 – сідло клапана; 5 – канал для атмосферного повітря; 6 – електромагнітний клапан рециркуляції відпрацьованих газів; 7 – канал подачі відпрацьованих газів у впускний колектор; 8 – випускний колектор

Рисунок Е.2.4 – Електромагнітний клапан рециркуляції відпрацьованих газів

Методика та обладнання експериментальних досліджень каталітичних нейтралізаторів. Експериментальні дослідження проводили в лабораторії випробування двигунів Національного транспортного університету. Вид двигуна VW BBU, випускної системи з блоками каталітичних нейтралізаторів, гальмівного стенда показано на рис. Е.2.5.



а)

б)

а) – блок попереднього нейтралізатора; б) – блок основного нейтралізатора

Рисунок Е.2.5 – Моторна установка на гальмівному стенді

У якості гальмівного стенда застосовано SAK-670. Частота обертання колінчастого вала двигуна і ефективний крутний момент вимірювались безпосередньо гальмівним стендом SAK-670, у якому вмонтовано штатний частотомір і реверсно-важільний механізм. При підготовці гальмівного стенду модернізовано канал вимірювання ефективного крутного моменту встановленням сертифікованих перетворювача сигналів БПТ-2-0-10-04-05-160 від тензодатчика, цифрового індикатора ІТМ-110-04-0-Р-24 на базі мікропроцесора. Гальмівний стенд було відтворено. Під час проведення стендових випробувань двигуна застосовували прилади і методи вимірювань, які відповідали вимогам ГОСТ 14846-81 «Двигатели автомобильные. Методы стендовых испытаний». Використовувався автомобільний бензин А-95 (ТУ У 00149943.501-98).

Концентрацію оксидів азоту NO_x вимірювали газоаналізатором 344 ХЛ-01 методом хімічної люмінесценції. Для визначення концентрацій CO , C_mH_n (за гексаном C_6H_{14}) та CO_2 у ВГ двигуна методом інфрачервоної спектроскопії задіяли газоаналізатор МЕТА. Вид газоаналізаторів показано на рис.Е.2.6.



а)



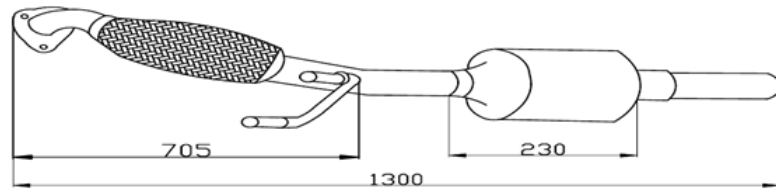
б)

а) – МЕТА; б) – 344 ХЛ-01

Рисунок Е.2.6 – Зовнішній вид газоаналізаторів

Абсолютні похибки прямих вимірювань були обумовлені стандартною величиною похибки кожного з приладів і знаходились у межах точності шкал відповідних приладів. Виконано роботи з підготовки випускної системи двигуна VW ВВУ з експериментальним (основний блок) каталітичним нейтралізатором за

переданими ескізами з розмірами серійного основного блоку нейтралізатора відпрацьованих газів (рис. Е.2.7, а, б).



а)



б)

а) – схемний вигляд; б) – зовнішній вид

Рисунок Е.2.7 – Розміщення основного блоку нейтралізатора відпрацьованих газів

Фотографія блоку експериментального каталітичного нейтралізатора відпрацьованих газів, який встановлено на двигуні для випробувань приведено на рис Е.2.8.



Рисунок Е.2.8 – Зовнішній вид блоку експериментального каталітичного нейтралізатора відпрацьованих газів у зборі на двигуні

Порівняння ефективності серійної і експериментальної систем зовнішньої нейтралізації. Виконано порівняння ефективності роботи основних блоків каталітичних нейтралізаторів – серійного та експериментального. Значення ефективності різних видів 2-го каталітичного нейтралізатора відпрацьованих газів при 1600, 2400, 3200 хв⁻¹ та стехіометричної паливно-повітряної суміші занесені до табл. 1.

Продовження додатку Е

Таблиця Е.2.2 – Концентрації NO_x, CO, C_mH_n (по гексану C₆H₁₄) і CO₂ після першого штатного каталітичного нейтралізатора і після експериментального каталітичного нейтралізатора

| №п/п | Після першого штатного каталітичного нейтралізатора | | | | Після експериментального каталітичного нейтралізатора | | | |
|------|---|----------------------|-------------------------|------------------------|---|----------------------|-------------------------|------------------------|
| | C _{CO} , % | C _{CO2} , % | C _{CmHn} , ppm | C _{NOx} , ppm | C _{CO} , % | C _{CO2} , % | C _{CmHn} , ppm | C _{NOx} , ppm |
| 1 | 0,31 | 15,1 | 1 | 4 | 0,24 | 15,0 | 17 | 3 |
| 2 | 0,0 | 14,2 | 0 | 59 | 0,0 | 14,8 | 0 | 57 |
| 3 | 0,10 | 14,3 | 0 | 68 | 0,11 | 15,0 | 0 | 70 |
| 4 | 0,13 | 14,7 | 0 | 228 | 0,17 | 14,9 | 0 | 230 |

При аналізі результатів були враховані похибки вимірювань концентрацій шкідливих речовин у ВГ, атмосферні умови випробувань, відмінність конструкції експериментальної системи випуску з основним блоком нейтралізатора відпрацьованих газів. Встановлення експериментальної системи випуску на двигун VW BBU після серійного попереднього нейтралізатора, зміни атмосферних умов призвели до змін настройки двигуна і, відповідно, концентрацій шкідливих речовин у відпрацьованих газах. Ці зміни зафіксували на виході з ДВЗ і після 1-го попереднього нейтралізатора відпрацьованих газів. Концентрації продуктів неповного згоряння CO і C_mH_n збільшились приблизно на 10...15 % після ДВЗ і після 1-го попереднього серійного нейтралізатора відпрацьованих газів. Концентрації викидів NO_x дещо зменшились. Це все вплинуло на розрахункові значення ефективності експериментального каталітичного нейтралізатора, особливо на значення ефективності нейтралізації CO. Так значенню E_{CO} = 6 % відповідає зменшення концентрації викидів CO з 0,16 % після 1-го попереднього нейтралізатора до 0,15 % після експериментального 2-го нейтралізатора. Ці значення концентрацій знаходяться в межах похибки вимірювань.

Порівняльний аналіз засвідчив, що в цілому експериментальний нейтралізатор відпрацьованих газів на місці основного блоку у випускній системі двигуна VW BBU може працювати практично не гірше за серійний блок основного нейтралізатора. Найбільша ефективність каталізаторів спрямована на нейтралізацію викидів оксидів азоту.

Результати порівняльних натурних випробувань експериментально-промислового блоку каталітичного очищення газових викидів. Технічні характеристики стендового двигуна ВАЗ-21081

Двигун ВАЗ-21081 в штатному виконанні є чотиритактним бензиновим, карбюраторним з робочим об'ємом 1100 см³, ступенем стиснення 9.0. Номінальна потужність двигуна 40 кВт при частоті обертання колінчастого валу 5600 хв⁻¹. Максимальний крутний момент 77.9 Н м при $n = 3400$ хв⁻¹. В якості палива використовується бензин А-95. Експериментальні дослідження конверсії газових викидів двигуна ВАЗ-21081 було проведено на базі дослідного моторного стенда кафедри двигунів внутрішнього згорання Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Моторний стенд оснащений вантажним пристроєм, системою подачі палива, системи випуску відпрацьованих газів з каталітичним перетворювачем, водяним і повітряним системами охолодження, органів управління і вимірювальною апаратурою.

Розроблено дослідний зразок каталітичного нейтралізатора має наступні характеристики каталітичної насадки: довжина 130 мм; діаметр 100 мм; обсяг 1 дм³; площа поверхні 3.87 м². Ескіз блоку каталітичного нейтралізатора і його загальний вигляд представлені на рис. 2 і рис. 3 відповідно. Вхідний патрубок каталітичного нейтралізатора оснащений діафрагмою-розсікачем, яка рівномірно розподіляє потік газу радіальним перетином.

Зовнішній вид блоку нейтралізатора, який піддавали випробуванням приведено у Додатку В. Функціональні характеристики створеного каталітичного нейтралізатора відпрацьованих газів було порівняно з новим (який ще не був в експлуатації) промислово виробленим автомобільним каталітичний нейтралізатор Bosal 099-886, призначеного для нейтралізації відпрацьованих газів двигунів типу VW BBU [Ведь В.Е., Зебешев Т.З., Краснокутский Е.В., Гаевой М.А. Стендовые испытания каталитического нейтрализатора ДВС новой конструкции / Вісник

Національного технічного університету "ХПІ". Збірник наукових праць. Серія: «Іноваційні дослідження у наукових роботах студентів». – Х.: НТУ "ХПІ". – 2016. – № 29 (1201). – С. 3–9.].

Програма і методика випробувань каталітичних нейтралізаторів

Згідно розробленої програми підготовки до випробувань дослідні зразки каталітичних нейтралізаторів встановлювалися в випускний тракт газових викидів двигуна внутрішнього згоряння і оснащувалися системою вимірювання температур газів, їх якісного і кількісного складу. Основна програма проведення експериментальних досліджень передбачала дослідження ступеня очищення газових викидів для різних режимів роботи двигуна внутрішнього згоряння з іскровим запалюванням. Було досліджено навантажувальні характеристики ефективності очищення газових викидів для сталих режимів. Час роботи двигуна на кожному режимі випробувань визначався тривалістю реєстрації робочих параметрів двигуна і нейтралізатора і становив не менше п'яти хвилин після досягнення їх стабільної роботи. Після завершення вимірювання відбувався перехід на наступний режим. Результати досліджень зведені у табл. розділу 2.

Проведення експериментальних досліджень на кожному режимі роботи двигуна дозволило отримати дані, представлені в графічній формі у вигляді залежностей початкового (до каталітичного нейтралізатора) і залишкового (після нього) змісту вуглеводнів і вуглецю (II) оксиду від потужності, розвиває двигун при різних частотах обертання колінчастого вала наведені.

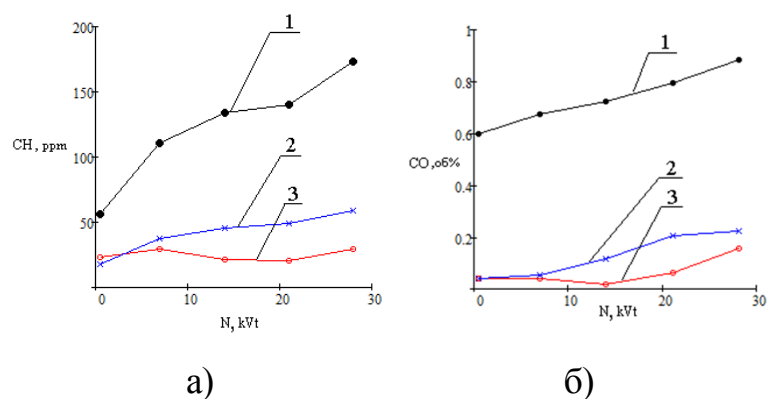


Рис. Е.2.10 – Зміст СО об.% (а) і СН ppm (б) до очищення (1), після нейтралізатора Bosal 099-886 (2) і після розробленого нейтралізатора (3) в залежності від потужності при частоті обертання колінчастого валу $n = 3600$ хв⁻¹.

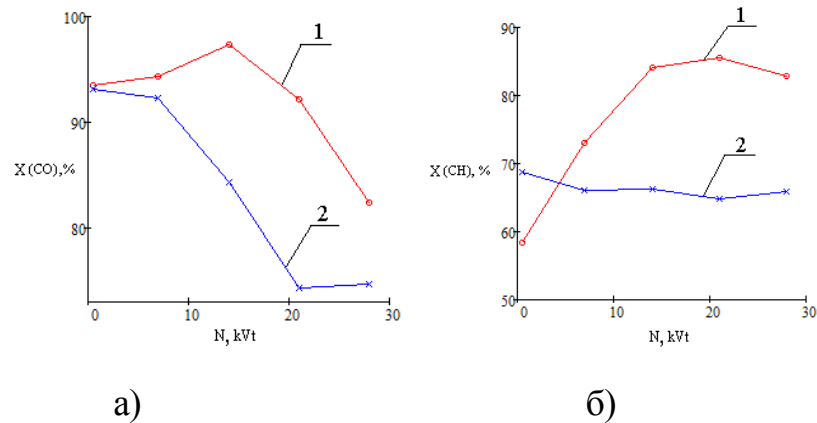
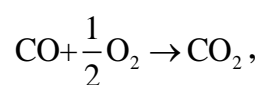


Рис.Е.2.11 – Ступінь конверсії СО,% (а) і СН,% (б), після розробленого нейтралізатора (1) і після нейтралізатора Bosal 099-886 (2) в залежності від потужності при частоті обертання колінчастого валу $n = 3600$ хв⁻¹.

Як свідчать дані, представлені на рис.Е.2.10–Е.2.11, які є результатами порівняльних випробувань, проведених на кафедрі ДВЗ НТУ «ХП» виготовленого за розробленою методикою експериментального каталітичного нейтралізатора відпрацьованих газів і промислового автомобільного каталітичного нейтралізатора Bosal 099-886 показали значно більшу ступінь очищення газових викидів експериментальним каталітичним нейтралізатором як для вуглеводнів, так і карбон (II) оксиду, у всьому діапазоні досліджених робочих режимів двигуна ВАЗ-21081

Е.2. Вивчення процесів нейтралізації на поверхні носія за участю монооксида вуглецю



Е.3 Еколого-економічний ефект

У роботі використовується принцип екологічного чистого виробництва, який визначається рішенням на кожному використаному об'єкті різних, але взаємодоповнюючих задач: зменшення кількості забруднень, викидів у навколишнє природне середовище зменшення кількості відходів (маловідходна або безвідходна технологія), скорочення потреб природних ресурсів. Згідно з програмою захисту навколишнього середовища ООН чисте виробництво визначалося як безперервне використання загальної превентивної стратегії захисту навколишнього середовища для процесів і виробів з метою зниження ризиків для людини та навколишнього середовища [1]. Цей принцип потребує комплексних підходів у сфері управління виробництвом і, зокрема, передбачає: встановлення першочергової задачі щодо ефективного використання ресурсів, збереження сировини та енергії, заміни матеріалів, усунення токсичних оброблювальних матеріалів, модифікацій виробів та обладнання у бік низьковідходних технологій, удосконалення виробничого процесу, видалення забруднюючих речовин з продукту та зменшення кількості та токсичності всіх викидів і відходів до процесу обробки продукту до їх виходу з виробничого циклу, а також застосування рециркуляції та повторного утилізації як першочергових заходів щодо захисту навколишнього середовища та підвищення рентабельності виробництва. Основна увага спрямована на зниження шкідливих впливів на навколишнє середовище протягом всього життєвого циклу продукції за рахунок його відповідного попереднього проектування; використання безпечних та екологічно ефективних систем виробництва, способів виготовлення виробництв, технологій та речовин у поєднанні з ефективними методами роботи.

При розробці проекту передбачалося використання такої методики оцінки, яка б дозволила оцінити повний цикл існування товару від вихідного матеріалу до утилізації цільових та побічних продуктів як вторинних матеріальних ресурсів; розвиток науково-технічної діяльності з головною опорою на розробку чистих технологій та пріоритетом для тих технологій, які сприяють збільшенню

ефективності виробництва та зменшенню забруднення навколишнього середовища; інформованість та відповідальність щодо захисту навколишнього середовища на всіх рівнях управління виробництвом, ретельне вивчення виробничих факторів, які можуть представляти собою небезпеку для навколишнього середовища, сприяння такої політики, яка приділяє увагу захисту навколишнього середовища та контролю за викидами. Таким чином, чисте виробництво спрямоване на всі фази процесу виробництва або життєвого циклу продукції з метою запобігання або мінімізації як найближчих, так і віддалених ризиків для людини та навколишнього середовища, при цьому потрібно контролювати продукцію протягом всього її життєвого циклу. Ідеологія екологічного чистого виробництва призводить до інших критеріїв оцінки його ефективності, замість досягнення максимальної продуктивності, продуктивності на перший план виходять критерії максимального виходу корисної продукції з одиниць сировини, мінімізації витрат фінансових, витрат на енергію, відходи та забруднення; наряду з зменшенням терміну окупності коштів, витрачених на обладнання – підвищення його екологічної та технологічної надійності та терміну експлуатації; замість дешевого, виробництва – використання дорожче, але допускаючого його подальшого рециклізації у виробництві з одержанням інших корисних продуктів та повернення грошових коштів т. д. Однак для того, щоб дотримуватися норми зменшення забруднень і відходів з урахуванням вимог екологічно чистого виробництва, необхідний тривалий період підготовки та істотні початкові фінансові витрати, оскільки дотримання норм вимагає більш передових ресурсозберігаючих, маловідходних, екологічно ефективних технологій і процесів, заходів по локальному обмеженню викидів і зниження витрат, використання екологічно чистих матеріалів у технологіях.

Актуальною задачею є опис та економічна оцінка технічних та технологічних рішень на використаних об'єктах для підвищення ефективності управління шкідливими викидами з еколого-економічним обґрунтуванням. Економічні розрахунки дозволяють об'єктивно оцінити ефективність нових технічних рішень і тим самим обґрунтувати їх практичну цінність та значимість у екологізації на виробництві. До заходів з охорони повітряного басейну від шкідливих газових

викидів відноситься конструкція каталітичного перетворювача, призначена для очищення від шкідливих речовин, що відходять від автотранспорту та сміттєпереробних комплексів перед виходом в атмосферу. Очищення повітря має найважливіше санітарно-гігієнічне, екологічне та економічне значення. Концентрація забруднюючих речовин у викидах автотранспорту та сміттєпереробних комплексів зростає з кожним роком, у зв'язку з впровадженням нових методів очищення є пріоритетним завданням на сьогоднішній день. З метою вдосконалення технологій очищення газових викидів у роботі були розроблено конструкцію каталітичного перетворювача та моделі і методи його роботи для автотранспорту та сміттєпереробних комплексів.

Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача згідно з формулою корисної моделі патента № 33663, полягає в попередньому прожарюванні металевого носія, нанесенні на його поверхню проміжного покриття у вигляді розчину склоподібної компоненти, до складу котрої входять оксиди кремнію, бору, натрію, кальцію, калію, алюмінію, на якому потім формують шар з одного або декількох металів платинової групи, просушуванні та повторному прожарюванні. Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача належить до санітарної термокatalітичної очистки низьконапірних кисневмісних газів від шкідливих органічних домішок, оксиду вуглецю, а саме до знешкодження газових викидів від речовин, котрі належать до різних класів органічних сполук, монооксиду вуглецю. Найбільш близький за технічною суттю до запропонованого способу є спосіб виготовлення каталізатора для очистки газів, що є продуктами згоряння двигунів внутрішнього згоряння, згідно з RU 2169611 C1, 27.06.2001. У відповідальності з цим відомим рішенням спосіб виготовлення каталізатора включає попереднє прожарювання інертного блочного стільникового носія, який являє собою блок з алюмінієвмістної фольги, при температурі 850 – 920 *C в струмені повітря чи кисню протягом 12 – 15 годин, нанесення його поверхню проміжного покриття із модифікованого оксиду алюмінію з водно-спиртової суспензії, котра включає гідроксид алюмінію і азотнокислий церій, а потім, після термообробки отриманого носія при температурі 500-550 *C, нанесення активної фази з одного або кількох

металів платинової групи, сушіння й відновлення. При цьому нанесення покриття з суспензії проводять за наступним співвідношенням її компонентів, мас. %. гідроксид алюмінію – 22-32, азотнокислий алюміній – 2-4, азотнокислий церій – 2-5, вода спирт в співвідношенні 1:1 до 100. Використання суспензії вказаного вище складу дозволяє за один раз (одне занурювання) нанести на блочний носій від 7 до 14 мас.% оксиду алюмінію як проміжного покриття. При необхідності додатково збільшити масу проміжного покриття стадії занурювання носія в суспензію повторюють. Каталізатор, котрий отримано за відомим рішенням, складається з інертного стільникового блочного металевого носія, поверхня якого має проміжне покриття з модифікованого оксиду алюмінію з нанесеною на нього активною фазою із благородних металів платинової групи.

За результатами ряду експериментів, які було проведено на модельній установці виготовленого каталітичного перетворювача було отримана оптимальні параметри керування та технологічний режим роботи установки.

Носій нейтралізатора відпрацьованих газів для автомобільної промисловості було створено на основі проволони із ніхрому X20H80 діаметром 0,15 мм, яку на спеціальному станку оформляли у вигляді сітки з розміром осередка 0,3мм. Сітку, яка є первинним носієм каталізатора, підвергали високотемпературній обробці для того, щоб на її поверхні утворити оксидний шар, на який наносили вторинний носій каталізатора – шар аморфного склоподібного покриття при відповідній термообробці. На поверхню вторинного носія наносили шар каталітично активного покриття, яке вплавляли для досягнення високого ступеню адгезії в поверхню шару аморфного склоподібного покриття при температурі розм'якшення аморфної фази (рис.Е.3.1), (рис.Е.3.2).

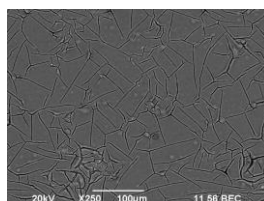


Рисунок Е.3.1 Поверхня вторинного шару носія каталізатора. Скануюча електронна мікроскопія.

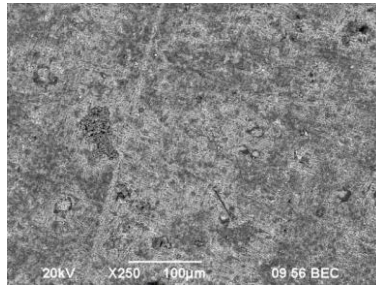


Рисунок Е.3.2 – Поверхня вторинного шару носія каталізатора після процедури нанесення шару каталізатора. Скануюча електронна мікроскопія.

Шари каталізатора наносили із 30% розчинів платінахлорістоводородної кислоти – H_2PtCl_6 . Зміст каталітично активної речовини на поверхні вторинного носія відповідав $0,1 \text{ мг/см}^2$. Сітку з нанесеними шарами носія і каталізатора механічно оброблювали для того, щоб в об'ємі нейтралізатора сформувати циліндричне тіло, яке складено із послідовності шарів сіток: гофрованої структури і плоскої, таким чином, як це показано (рис.5.3.3).



Рисунок Е.3.3 – Структура укладання первинного носія із сітки на основі ніхрому.

Повний цикл виробництва нейтралізаторів можна відстежити за технологічною схемою виробництва автомобільних каталізаторів згідно з патентом на корисну модель № (рис.Е.3.4)

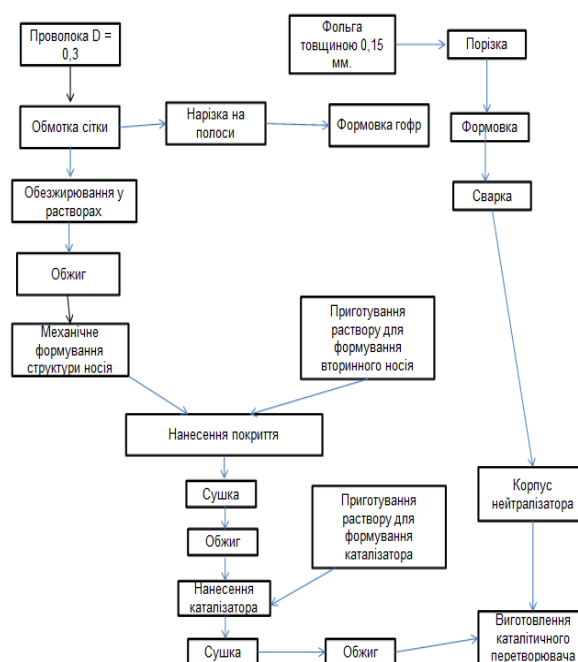


Рисунок Е.3.4 – Технологічна схема виготовлення автомобільних перетворювачів

Згідно з технологічною схемою виготовлення перетворювача обчислено приблизну ціну прототипу запропонованому у цій роботі. Ціна складається із цін металів: ніхрому, з якого виготовлено корпус із фланцями, ніхромової проволочки, з якої виготовлено сітка первинного носія, платини, що пішла на виготовлення катализатора, цін на електроенергію, амортизаційних затрат обладнання та оплати труда співробітників. На 26.07.18 оптові відпускні ціни на ніхром становили 690 грн. за один кілограм, а на платину – 718,25 грн. за один грам. На виготовлення корпусу нейтралізатора витрачається з відходами приблизно 0,45 кг ніхрому та 0,384 кг ніхромової сітки. Вартість цих матеріалів коштує 567 гривень 12 коп. Кількість платини, яка наноситься на 1 см² проволочки з покриттям* відповідає 0,1 мг. Загальна кількість драгметала, який витрачено на виготовлення нейтралізатора, відповідає 3,36 г. Вартість платини, яку містить катализатор, дорівнює 2413, 32 грн. Отже загальна вартість прототипу каталітичного перетворювача дорівнює 3200, 44 грн.

За результатами проведених маркетингових досліджень було виявлено та роблено аналіз каталітичної установки фірм Bosal (Германія). Проведений порівняльний аналіз технічних характеристик та ринкової вартості показало ряд переваг прототипу. Стосовно ступню конверсії шкідливих домішок експериментальні

дані свідчать, що прототип дає 99% перетворення, а Bosal (Германія) тільки 96%. Стосовно ракової вартості прототип на 30% дешевший за німецький аналог. В якості носія для каталізатора нейтралізаторної камери в сміттєпереробному комплексі було вибрано шамотні трубки з зовнішнім діаметром 0,03 м і внутрішнім 0,02 м, як такі, конструкція котрих дозволяє прохід запилених газів без залишку пилу на зовнішніх вхідних торцях трубок. Технологічна схема виготовлення керамічних носіїв з каталізатором для сміттєпереробних комплексів наведено на (рис. Е.3.5).

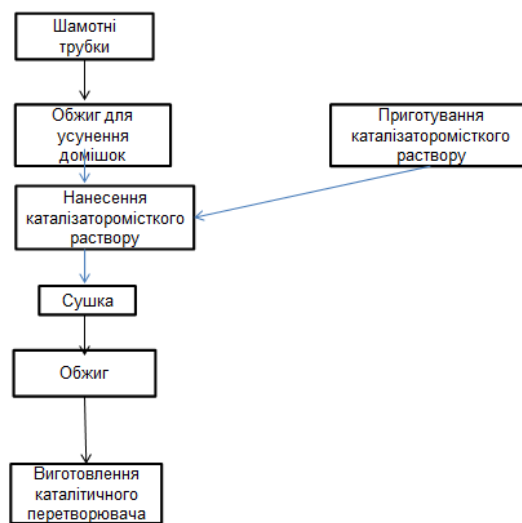


Рисунок Е.3.5 – Технологічна схема виготовлення керамічних носіїв з каталізатором для сміттєпереробних комплексів

Робоча поверхня складається з 320 трубок, які утворюють її, відповідає 30,3 м². Якщо покривати цю поверхню платиною із розходом 0,2 мг/см², то вартість драгметалу для цього буде відповідати 43 тисячам 526 грн. Вартість 1 г платини на 26.07.18 – 718,25 грн. по даним Нацбанку. Відповідні експерименти показали, що приблизно однаковою каталітичною активністю з платиною по відношенню до конверсії вуглеводнів може володіти Со₃О₄, який отримують термічною деструкцією розчинів азотнокислого кобальту – Со(НО₃)₃·6Н₂О. Вартість 1 кг шестизамещеного азотнокислого кобальту відповідає 400 грн. за один кг. У перерахунку на Со₃О₄ це становить приблизно 1000 грн. за кг. Поверхова концентрація Со₃О₄, яка відповідає приблизно однакової активності по відношенню до перетворення вуглеводнів відповідає 15 мг на один см². При нанесенні у якості каталізатора Со₃О₄ вартість

матеріалів для нанесення буде 16 тисяч 453 гривні. Це і визначає матеріал для використання – Co_3O_4 . Остаточна вартість прототипу каталітичного носія для сміттєпереробного комбінату складає 20 000 грн.

Таблиця Е.3.1 – Оцінка екологічної ефективності роботи каталітичного перетворювача

| Найменування небезпечних домішок екологічно | Вміст домішок у вихідних газах, кг/год. | | |
|---|---|---------------------|---------------------|
| | До очищення | Після очищення | Ступінь очищення, % |
| Оксиди азоту | 0,41 | 0,162 | 60,5 |
| Оксид вуглецю | 15,2 | 1.54 | 99,0 |
| Хлористий водень | 0,216 | 0,012 | 95,0 |
| Фтористий водень | 0,135 | 0,007 | 95,0 |
| Поліциклічні ароматичні вуглеводні | 0,402 | 0,005 | 98,5 |
| Хлорвміщуючі вуглеводні | 0,101 | 0,0024 | 98,6 |
| Предільні вуглеводні | 1,514 | 0,021 | 98,6 |
| Безопирен | $0,135 \cdot 10^{-5}$ | $0,1 \cdot 10^{-9}$ | 99,92 |
| Діоксини | $0,081 \cdot 10^{-5}$ | $0,8 \cdot 10^{-9}$ | 99,991 |
| Фурани | $0,054 \cdot 10^{-5}$ | $0,5 \cdot 10^{-9}$ | 99,99 |
| Пилок | 5,4 | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 99,9 |
| Сажа | 1,0 | 0,09 | 91,0 |

Таблиця Е.3.2 – Співвідношення вмісту шкідливих речовин в випускних газах сміттєпереробного устаткування

| Шкідливі речовини | Вміст речовин у випускних газах, мг/м ³ | |
|-------------------|--|--|
| | Нормативно допустимі значення | Фактичні дані при застосуванні МПК-300 |
| HCl | 10 | 0,01 |
| SO ₂ | 50 | – |
| NO _x | 100 | 70 |
| CO | 100 | 5.7 |
| C _{орг} | 10 | 9 |
| Пил | 10 | 2 |

ДОДАТОК Ж

Акт впровадження в навчальний процес



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи НТУ «ХПІ»

проф. Мигущенко Р.П.

«12» березня 2019 року

АКТ

впровадження в навчальний процес кафедри хімічної техніки та промислової екології результатів дисертаційного дослідження старшого викладача кафедри комп'ютерного моніторингу і хмарних технологій
Ведь Олени Валеріївни

У період з 04 березня 2019 року по 06 березня 2019 року комісія у складі голови – завідувача кафедри хімічної техніки та промислової екології д.т.н., проф. Шапорева В.П. та членів комісії: к.т.н., проф. Моїсєєва В.Ф. і к.т.н., проф. Самойленко Н.М. провела роботу по визначенню результатів використання науково-методичних положень дисертаційного дослідження Ведь Олени Валеріївни у навчальному процесі при підготовці фахівців екологів Навчально-наукового інституту механічної інженерії і транспорту (МІТ) Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Комісією встановлено наступне.

1. Теоретичні положення дослідження О.В. Ведь використовуються при викладанні лекцій з дисципліни «Системи технологій та промислова екологія» при підготовці фахівців за спеціальністю 101 «Екологія» та лекцій з дисципліни «Теорія, розрахунки та конструювання хімічних реакторів хімічної та переробної промисловості» за спеціальністю 131 «Прикладна механіка» на кафедрі хімічної техніки та промислової екології у Навчально-науковому інституті механічної інженерії і транспорту.

2. Практичні положення дисертаційних здобутків О.В. Ведь використовуються студентами кафедри хімічної техніки та промислової екології Навчально-наукового інституту механічної інженерії і транспорту при виконанні курсових, дипломних робіт бакалаврів та магістрів.

Голова комісії

проф. ШАПОРЕВ В.П.

Члени комісії:

проф. МОІСЄЄВ В.Ф.

проф. САМОЙЛЕНКО Н.М.

ДОДАТОК И

Патент України на корисну модель
№ 69861 Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69861** (13) **U**

(51) МПК

B01D 53/86 (2006.01)*B01D 53/92* (2006.01)*B01D 53/94* (2006.01)*B01J 23/40* (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

- (21) Номер заявки: **u 2011 14352**
 (22) Дата подання заявки: **05.12.2011**
 (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.05.2012**
 (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.05.2012, Бюл.№ 9**

- (72) Винахідник(и):
Халсєв Анатолій Борисович (UA),
Коцїй Вадим Андрїйович (UA),
Ровенський Роман Олександрович (UA),
Ведь Олена Валерїана (UA),
Краснокутський Євген Володимирович (UA)

- (73) Власник(и):
Халсєв Анатолій Борисович,
 вул. Акад. Павлова, 305, кв. 44, м. Харків,
 61168 (UA),
Коцїй Вадим Андрїйович,
 просп. Косіора, 114, кв. 36, м. Харків, 61115
 (UA),
Ровенський Роман Олександрович,
 вул. Клочківська, 148-а, кв. 80, м. Харків,
 61145 (UA),
Ведь Олена Валерїана,
 вул. Фрунзе, 15, кв. 10, м. Харків, 61002
 (UA),
Краснокутський Євген Володимирович,
 вул. Уборевича, 28/64, кв. 176, м. Харків,
 61136 (UA)

UA 69861 U**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КАТАЛІТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА****(57) Реферат:**

Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача полягає в попередньому прожарюванні металевого носія, нанесенні на його поверхню проміжного покриття у вигляді розчину склоподібної компоненти, до складу котрої входять оксиди кремнію, бору, натрію, кальцію, калію, алюмінію, на якому потім формують шар з одного або декількох металів платинової групи, просушуванні та повторному прожарюванні.

Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача належить до санітарної термокаталітичної очистки низьконапірних кисневмісних газів від шкідливих органічних домішок, оксиду вуглецю, а саме до знешкодження газових викидів від речовин, котрі належать до різних класів органічних сполук, і монооксиду вуглецю.

5 Згідно з відомим способом [1] для виготовлення каталітичного перетворювача використовують металічний матеріал, що за властивостями відповідає матеріалу носія каталізатора. В цих цілях звично використовують феритову сталь, яка містить у собі хром і/або алюміній. Таку сталь нагрівають до температур вище 800 °С для того, щоб отримати поверхневий шар оксидів хрому і/або алюмінію. Поверхневий шар металу сприяє належній адгезії каталітично активних покриттів до поверхні носія.

10 Каталітично активні покриття формують на окисованій поверхні металу наступним чином. Тонкий шар суспензії, що містить попередник керамічного матеріалу, наносять на окисовану поверхню металу відомими прийомами, наприклад розпиленням, намазуванням або занурюванням. Після нанесення шару покриття із суспензії проводять його операції сушіння, а потім пропикання при температурах, звично між 350 й 700 °С. Нарешті керамічний шар просочують каталітично активним матеріалом. Існує і інший шлях, коли каталітично активний матеріал наносять одночасно з керамічним попередником.

15 Нанесення каталізатора на металеву поверхню відомими засобами пов'язано з визначеними вадами. Може бути використане тільки відповідне поєднання каталізатора й металу, бо повинна бути отримана адгезія керамічного матеріалу до поверхні металу. При цьому повинно бути дотримане відповідне співвідношення між температурними коефіцієнтами термічного розширення (ТКЛР) у системах: метал - шар кераміки та шар кераміки - шар матеріалу каталізатора, бо при циклічних змінах температур в кожній із пар виникають термічні напруги, прямо пропорціональні різницям в ТКЛР в системах, що приводить до руйнування покриттів.

20 Деструкція каталітичного покриття також може бути спричинена механічним впливом, пилом й іншими факторами. Відомим є спосіб [2] виготовлення каталізатора на металевому носії, який включає в себе попереднє окисування носія із іржостійкої сталі з наступним нанесенням платини шляхом занурення носія в водний розчин, що містить $4,5 \cdot 10^{-4}$ - $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ і $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л гідрооксиду калію при температурах 170-210 °С у замкненому об'ємі протягом 150-180 хвилин та при відношенні насипного об'єму носія до об'єму розчину рівного 1:13-1:14 (2063804, 07.07.1993). Недоліком даного способу є використання платини як каталітично активного елемента, використання складного лабораторного обладнання й значної кількості допоміжних технологічних операцій, які визначають тривалість та трудомісткість виготовлення каталізатору за вказаним способом.

30 Відомо спосіб виготовлення каталізатора на металевому носії [3], котрий включає імплантацію на металевий носій (сталева сітка з діаметром гнізда 10-25 мкм) металів церієвої підгрупи й оксидів металів шляхом обробки основи в плазмі розряду, який тліє (SU 1792728 A1, 22.12.89). Недоліками цього способу є використання коштовного обладнання, складність технологічного процесу виготовлення каталізатору, а також використання як активного елемента металів й оксидів церієвої групи.

40 Найбільш близьким за технічною суттю до пропонованого способу є спосіб виготовлення каталізатора для очистки газів, що є продуктами згорання двигунів внутрішнього згорання [4], згідно з RU 2169614 Cl, 27.06.2001. У відповідності з цим відомим рішенням спосіб виготовлення каталізатора включає попереднє прожарювання інертного блочного стільникового носія, який являє собою блок з алюмінієвмісної фольги, при температурі 850-920 °С в струмені повітря чи кисню протягом 12-15 годин, нанесення його поверхню проміжного покриття із модифікованого оксиду алюмінію з водно-спиртової суспензії, котра включає гідрооксид алюмінію і азотнокислий церій, а потім, після термообробки отриманого носія при температурі 500-550 °С, нанесення активної фази з одного або кількох металів платинової групи, сушіння й відновлення. При цьому нанесення покриття з суспензії проводять за наступним співвідношенням її компонентів, мас. %: гідрооксид алюмінію - 22-32, азотнокислий алюміній - 2-4, азотнокислий церій - 2-5, вода-спирт в співвідношенні 1:1 до 100. Використання суспензії вказаного вище складу дозволяє за один раз (одно занурювання) нанести на блочний носій від 7 до 14 мас. % оксиду алюмінію як проміжного покриття. При необхідності додатково збільшити масу проміжного покриття стадії занурювання носія в суспензію повторюють.

55 Каталізатор, котрий отримано за відомим рішенням, складається з інертного стільникового блочного металевго носія, поверхня якого має проміжне покриття з модифікованого оксиду алюмінію з нанесеною на нього активною фазою із благородних металів платинової групи.

Описаний спосіб виготовлення каталізатора є багатостадійним й енергоємним. Так, наприклад попередня термообробка носія при температурі 850-920 °С в потоці навіть нагрітого повітря потребує високих енергозатрат для створення на поверхні алюмінійвмістної сталеві фольги зародкових центрів адсорбції. Проте при вищеописаному режимі термообробки металеві жаростійкої стрічки відбувається неповна міграція атомів алюмінію до поверхні стрічки через низьку температуру обробки і утворення неоднорідного за складом оксидного шару, який включає в основному оксиди заліза, що погіршує адгезію покриття й приводить до відшарування (особливо при 14 мас. %, що нанесені в одну стадію). Окреме нанесення благородних металів на носій з проміжним покриттям значно ускладнює технологію і збільшує час приготування каталізатору й часто не приводить до збільшення каталітичної активності тонкошарових нанесених каталізаторів.

Задачею корисної моделі, що заявляється, є створення способу отримання каталітичного перетворювача, який не мав би вищевказаних недоліків, а також у підвищенні каталітичної активності склоподібних покриттів за рахунок використання металів платинової групи, котрі імпрегнуються на поверхню склоподібної компоненти.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано цей спосіб виготовлення каталітичного перетворювача, який полягає в нанесенні на металевий носій каталітичного покриття, згідно з корисною моделлю, на попередньо термічно окислений носій наносять проміжне покриття у вигляді розчину склоподібної компоненти, до складу якої входять оксиди кремнію, бору, натрію, кальцію, калію, алюмінію, на якому потім формують шар з одного або декількох металів платинової групи, просушують та додатково прожарюють.

Приклад 1. Зразок металевого носія з іржостійкої сталі термічно оксидують протягом 1-1,5 годин при температурі 800-850 °С. Потім отриманий носій змочують розчином склоподібної компоненти наступного складу, мас. %: тетраетоксисилан - 10, спирт етиловий - 10, кислота азотна - 0,1, нітрат натрію - 7, нітрат алюмінію - 7, решта - вода. Отримане покриття сушать при 100-105 °С протягом години, вкривають розчином нітрату паладію (із вмістом паладію 1 % мас.) й прожарюють при температурі 550-600 °С також протягом години. Вміст паладію на отриманому каталітичному перетворювачі складає 0,10 мас. %.

Приклад 2. Зразок з алюмінійвмістної фольги термічно оксидують протягом 3-3,5 годин при температурі 800-850 °С. Далі отриманий носій змочують розчином склоподібної компоненти як у прикладі 1. Отримане покриття сушать при 100-105 °С протягом трьох годин, вкривають розчином нітрату паладію (із вмістом паладію 1 % мас.) й прожарюють при температурі 650-700 °С протягом години. Вміст паладію на отриманому каталітичному перетворювачі складає 0,13 мас. %.

Приклад 3. Зразок з ніхромової фольги термічно оксидують протягом 3-3,5 годин при температурі 900-950 °С. Далі отриманий носій змочують розчином склоподібної компоненти, як у прикладі 1. Отримане покриття сушать при 100-105 °С протягом трьох годин, вкривають розчином нітрату паладію (із вмістом паладію 1 % мас.) й прожарюють при температурі 650-700 °С протягом години. Вміст паладію на отриманому каталітичному перетворювачі складає 0,11 мас. %.

Приклад 4. Зразок з ніхромової фольги термічно оксидують протягом 3-3,5 годин при температурі 900-950 °С. Далі отриманий носій змочують розчином склоподібної компоненти, як у прикладі 1, але замість паладію використовують платину. Отримане покриття сушать при 100-105 °С протягом трьох годин й прожарюють при температурі 650-700 °С протягом години. Вміст платини на отриманому каталітичному перетворювачі складає 0,11 мас. %.

Каталітично активні покриття, які виготовлено за вищевказаними прикладами, мають високу адгезію до носія і стійкі до таких механічних обробок, як вигин, тертя й різки.

Каталітичну активність каталізаторів вище приведених прикладів при конверсії газів, які підлягають очищенню, визначали за допомогою модельної установки проточного типу. Завдяки цієї установки можна вивчати ступені конверсії різних газових викидів. Випробування каталітичних перетворювачів проводилися в реакціях окислення монооксиду вуглецю і бензолу. Для визначення газоподібних компонентів, які входять до складу відпрацьованих газів, використовувалися вимірвальні прилади "Інфракар" та "Оксі". Умови визначення каталітичної активності наступні: об'ємна швидкість разової суміші - 60000 г⁻¹, розмір частинок каталізатора - 5-10 мм, швидкість нагріву - 10 °С/хв.

Склад модельної суміші, яка містить монооксид вуглецю, об. %: СО-2, повітря - решта. Ефективність каталітичного перетворювача в процесах конверсії СО оцінювалася температурою досягнення повного його зникнення на виході з модельної установки.

UA 69861 U

Склад модельної суміші, яка містить бензол, г/м: бензол - 10, повітря - решта. Ефективність каталітичного перетворювача в процесах окислення бензолу оцінювалася ступенем його конверсії при температурі 500 °С.

5 Результати випробувань каталітичних перетворювачів, котрі отримані за прикладами 1, 2, 3 та 4 зведено в таблицю.

Таблиця

Каталітична активність синтезованих каталізаторів у процесах окислення бензолу та монооксиду вуглецю.

| Каталізатор | Каталітична активність у процесах окислення CO та C ₆ H ₆ | |
|-------------|---|---|
| | Температура повної конверсії CO, °С | Ступінь конверсії C ₆ H ₆ , %, при температурі 500 °С |
| Приклад 1 | 235 | 82 |
| Приклад 2 | 230 | 88 |
| Приклад 3 | 215 | 90 |
| Приклад 4 | 200 | 93 |

10 У результаті використання даного способу скорочується час технологічного процесу нанесення каталітичного покриття за рахунок скорочення числа технологічних стадій, скорочуються додаткові затрати електроенергії й працезатрати; можливе використання більш простого в експлуатації й дешевого обладнання; підвищується ефективність у процесах санітарної термокаталітичної очистки низьконапірних кисеньвмістних газів від шкідливих органічних домішок, оксиду вуглецю і випускних газів двигунів внутрішнього згорання.

Джерела інформації:

15 1. Structured catalysts and reactors / [edited by] Andrzej Cybulski and Jacob A. Moulijn.-2nd ed.p.cm - (Chemical industries; v.110) 2006.

2. Патент РФ №2063804 от 07.07.1993. Катализатор для окисления углеводородсодержащих газов и способ его приготовления/ Мальчиков Г.Д.; Тимофеев Н.И.; Расщепкина Н.А.; Каменский А.А.; Рыжиков В.Г.; Туликова Е.Н.; Тарасов В.И. - Аналог.

20 3. Авторское свидетельство SU 1792728 A1 от 22.12.89. Способ очистки отходящих газов от углеводородов/ А.Н. Пестряков, С.В. Дозморов, В.Н. Колесников, Б.Л. Резник. - Аналог.

4. Патент РФ № RU 2169614 C1 от 27.06.2001. Способ приготовления катализатора и катализатор для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания./ Глазунова Л.Д., Дзисак А.П., Сапрыкина О.Ф. - ближайший аналог.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

30 Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача, який полягає в попередньому прожарюванні металевого носія, нанесенні на його поверхню проміжного покриття у вигляді розчину склоподібної компоненти, до складу котрої входять оксиди кремнію, бору, натрію, кальцію, калію, алюмінію, на якому потім формують шар з одного або декількох металів платинової групи, просушуванні та повторному прожарюванні.

Комп'ютерна верстка Л. Купеню

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

(11) 69861

(19) UA

(51) МПК

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/92 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/40 (2006.01)

(21) Номер заявки: u 2011 14352

(22) Дата подання заявки: 05.12.2011

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2012

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.05.2012, Бюл. № 9

(72) Винахідники:

Халєєв Анатолій Борисович,
UA,Кошій Вадим Андрійович,
UA,Ровенський Роман
Олександрович, UA,

Ведь Олена Валеріївна, UA,

Краснокутський Євген
Володимирович, UA

(73) Власники:

Халєєв Анатолій Борисович,
вул. Акад. Павлова, 305, кв.

44, м. Харків, 61168, UA,

Кошій Вадим Андрійович,
просп. Косіора, 114, кв. 36, м.

Харків, 61115, UA,

Ровенський Роман
Олександрович,вул. Клочківська, 148-а, кв. 80,
м. Харків, 61145, UA,Ведь Олена Валеріївна,
вул. Фрунзе, 15, кв. 10, м.

Харків, 61002, UA,

Краснокутський Євген
Володимирович,вул. Уборевича, 28/64, кв. 176,
м. Харків, 61136, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КАТАЛІТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача, який полягає в попередньому прожарюванні металевого носія, нанесенні на його поверхню проміжного покриття у вигляді розчину склоподібної компоненти, до складу котрої входять оксиди кремнію, бору, натрію, кальцію, калію, алюмінію, на якому потім формують шар з одного або декількох металів платинової групи, просушуванні та повторному прожарюванні.

(11) 69861

UA

Пронумеровано, прошито металевими люверсами та скріплено печаткою
 2 арк.
 10.05.2012

Уповноважена особа




(підпис)

Продовження Додатку II
Патент Республіки Казахстан на винахід
№ 33663 Спосіб виготовлення каталітичного перетворювача

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 33663

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2017/0953.1
(22) 20.10.2017

Қазақстан Республикасы Өнертабыстары мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 04.06.2019

(54) Каталитикалық өңдегішті жасау тәсілі
Способ изготовления каталитического преобразователя
Method of manufacturing a catalytic converter

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

| | |
|---|--|
| (72) Саипов Абдилла Абибуллаевич (KZ) | Saipov Abdilla Abibullayevich (KZ) |
| Сагаев Марат Исакович (KZ) | Satayev Marat Isakovich (KZ) |
| Ведь Валерий Евгеньевич (UA) | Ved Valeriy Evgenyevich (UA) |
| Толчинский Юрий Аврамович (UA) | Tolchinskiy Yuriy Avramovich (UA) |
| Краснокутский Евгений Владимирович (UA) | Krasnokutskiy Evgeniy Vladimirovich (UA) |
| Абибулла Үркер Абдиллақызы (KZ) | Abibulla Urker Abdillakzy (KZ) |
| Ведь Олена Валерьевна (UA) | Ved Olena Valeryevna (UA) |





Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE



ВЫПИСКА ИЗ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕЕСТРА ИЗОБРЕТЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Статус: Действует

| | |
|-----------------------------|--|
| (11) № охранного документа | 33663 |
| (12) | Патент на изобретение |
| (21) Номер заявки | 2017/0953.1 |
| (22) Дата подачи заявки | 20.10.2017 |
| (51) МПК | B01D 53/02 (2006.01), B01J 23/40 (2006.01) |
| (54) Название | Способ изготовления каталитического преобразователя |
| (73) Патентообладатель | Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ) |
| (72) Автор(-ы) | Абибулла Үркер Абдиллақызы Abibulla Urker Abdillakzy(KZ); Саипов Абдилла Абибуллаевич Saipov Abdilla Abibullayevich(KZ); Сатаев Марат Исакович Satayev Marat Isakovich(KZ); Ведь Олена Валерьевна Ved Olena Valeryevna(UA); Краснокутский Евгений Владимирович Krasnokutskiy Evgeniy Vladimirovich(UA); Толчинский Юрий Аврамович Tolchinskiy Yuriy Avramovich(UA); Ведь Валерий Евгеньевич Ved Valery Evgenyevich(UA) |
| (45) Номер и дата бюллетеня | № 23 - 07.06.2019 |
| Срок действия | 07.02.2020 |

Дата формирования выписки: 05.06.2020



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 33663
 (51) B01D 53/92 (2006.01)
 B01J 23/40 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0953.1

(22) 20.10.2017

(45) 07.06.2019, бюл. № 23

(72) Саинов Абдилла Абибуллаевич (KZ); Сагаев Марат Исакович (KZ); Вель Валерий Евгеньевич (UA); Толчинский Юрий Аврамович (UA); Краснокутский Евгений Владимирович (UA); Абибулла Уркер Абибуллакызы (KZ); Вель Елена Валерьевна (UA)

(73) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)

(56) US 2008/0073134 A1, 27.03.2008

US 8648005 B2, 11.02.2014

US 8536085 B2, 17.09.2013

US 6127300, 03.10.2000

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

(57) Изобретение относится к области машиностроения, в частности к области каталитических преобразователей отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, термокаталитической очистке низконапорных кислородсодержащих газов от вредных органических примесей, оксида углерода, а именно к обезвреживанию газовых выбросов от веществ, которые относятся к разным классам органических соединений и монооксида углерода.

Способ изготовления каталитического преобразователя заключается в приготовлении раствора прекурсора каталитически активного покрытия совместно с химическим восстановителем, предварительной подготовке носителя катализатора, заключающейся в травлении поверхности носителя в травильном растворе, отмывке и сушке, погружении подготовленного носителя в раствор прекурсора с восстановителем, а

для процесса восстановления прекурсора катализатора используют реактор с силиконовыми или тефлоновыми внутренними стенками для предотвращения осаждения катализатора на стенках реактора, затем инициируют химическое восстановление прекурсора на поверхности носителя посредством повышения температуры раствора; контролируют пористость получаемого каталитического покрытия посредством контроля температуры восстановления прекурсора и интенсивности перемешивания; осуществляют контроль полноты восстановления прекурсора и толщины покрытия посредством контроля потенциала платиновых электродов, погруженных в раствор прекурсора с восстановителем, затем полученный каталитический преобразователь подвергают промывке, сушке и опциональному обжигу.

Применение предложенного способа получения каталитического преобразователя позволяет использовать пожаро- и взрывобезопасные восстановители прекурсоров катализаторов; сократить время технологического процесса формирования каталитического покрытия за счёт сокращения числа технологических стадий; сократить дополнительные затраты электроэнергии и трудозатраты; использовать более простое в эксплуатации и более дешёвое по стоимости лабораторное и технологическое оборудование; регулировать полноту восстановления прекурсора катализатора в каталитическую форму; регулировать толщину получаемого каталитического покрытия; регулировать удельную поверхность получаемого каталитического покрытия; предупреждать осаждение восстановленной формы катализатора на стенках реактора-восстановителя.

(19) KZ (13) B (11) 33663

Изобретение относится к области машиностроения, в частности к области каталитических преобразователей отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, термokatалитической очистки низкопарных кислородсодержащих газов от вредных органических примесей, оксида углерода, а именно к обезвреживанию газовых выбросов от веществ, которые относятся к разным классам органических соединений и монооксида углерода.

В соответствии с известными методами изготовление каталитических преобразователей в восстановленной форме (в форме металла) на поверхности носителя металлической, керамической или металлооксидной природы производится с помощью химического или электрохимического восстановления каталитического прекурсора (оксида каталитического металла), а также опциональных стадий термической либо термохимической активации покрытия [Structured catalysts and reactors / [edited by] Andrzej Cybulski and Jacob A. Moulijn - 2nd ed.p.cm - (Chemical industries; v.110), 2006].

Носитель катализатора подвергается предварительной подготовке к формированию слоя каталитического прекурсора, заключающейся в придании ему высоких адгезионных свойств и высокой удельной поверхности.

Формирование слоя каталитического прекурсора осуществляется различными методами, в частности, распылением, смачиванием, химическим осаждением.

Последующие стадии химического или электрохимического восстановления, а также стадии активации покрытия осуществляются с учётом особенностей физико-химической природы прекурсора катализатора, а также желаемых особенностей строения, свойств, условий эксплуатации и катализируемых процессов конечного катализатора.

Известным является способ приготовления композитного катализатора с высокоразвитой поверхностью, содержащего медь, никель или кобальт на монолитном носителе [Patent GB WO2006079850 A1 от 03.08.2006. Catalyst and preparation method / Cornelis Martinus Lok, Jill Turner]. Способ заключается в импрегнировании поверхности носителя (корднеритовой монолит, поверхность которого укрыта оксидом алюминия) раствором, состоящим из карбоната металла-прекурсора, карбоната аммония и аммиака. Смоченные таким образом образцы подвергаются сушке, обжигу при 280°C с последующим восстановлением водородом при 425°C.

Недостатками приведенного способа являются трудоёмкость и многостадийность производства катализатора; отсутствие способов контроля количества осаждённого каталитического прекурсора и, как следствие, катализатора; применение взрывоопасных веществ, а именно водорода при высоких температурах.

Известным является способ получения восстановленного катализатора [Patent US US8536085 B2 от 17.09.2013. Preparation of high

activity cobalt catalysts, the catalysts and their use / Stuart L. Soled, Joseph E. Baumgartner, Christine E. Kiewer, El-Mekki El-Mallei, Patricia A. Bielenberg]. Способ заключается в импрегнировании носителя катализатора (оксида титана) прекурсорами катализатора (нитратом кобальта и перреневой кислотой) с последующей сушкой, обжигом и восстановлением водородом при 375°C. Каталитический прекурсор в соответствии с заявленным способом расплывается на поверхность носителя в роторной установке в течение 10 минут. Полученные образцы нагреваются до 121°C со скоростью 4°C/мин с целью высушивания. Стадии расплывания и сушки повторяются несколько раз для увеличения содержания прекурсоров на поверхности носителя. Далее образцы нагреваются со скоростью 4°C/мин до 300°C и выдерживаются при этой температуре в течение одного часа для разложения нитрата кобальта с последующим восстановлением водородом при 375°C. Полученные образцы подвергаются пассивации в 1%-ом кислороде.

Заявленный способ имеет ряд недостатков, а именно: приведенный способ сложно автоматизировать для его применения в промышленных масштабах; способ является трудоёмким и энергозатратным по причине значительного количества стадий сушки, обжига, восстановления, пассивации; необходимость использования опасного в обращении водорода при высоких температурах.

Известен способ получения металлического катализатора платиновой черни восстановлением хлороплатиновой кислоты этанолом до коллоидного состояния с добавлением поливинилпирролидона в качестве стабилизатора коллоидной системы [Patent TW US7829496 B1 от 09.11.2010. Process for preparing platinum based electrode catalyst for use in direct methanol fuel cell / Man-Yin Lo, I-Hsiang Liao]. Полученная таким образом коллоидная система подвергается обработке ультразвуком для диспергации и стабилизации, что позволяет признать системе устойчивость к агрегации и седиментации на срок до одного года. Вызывание хлорид-ионов производится с помощью раствора этиленгликоля в ацетоне посредством последовательных стадий обработки ультразвуком и отстойного центрифугирования. Процедура вызывания производится не менее 6-ти раз. Полученный таким образом катализатор высушивается и спекается при 110°C в течение 12-ти часов.

Предлагаемая технология имеет некоторые ограничения, а именно: применение больших объемов вспомогательных органических растворителей; значительное количество повторений одних и тех же стадий (вызывание хлорид-аниона); необходимость использования ультразвукового оборудования; неприменимость предложенного способа к прекурсорами катализаторов иных металлов.

Известен способ получения восстановленной формы катализатора из прекурсора, содержащего оксиды меди, цинка, хрома, бария, титана и

других элементов с использованием в качестве восстановителей водорода и органических соединений (глицериновых эфиров высших карбоновых кислот, высших спиртов, высших карбоновых кислот) [Патент JP US8648005 B2 от 11.02.2014. Method for preparing catalyst / Toru Sakamoto, Shoji Hasegawa].

Прекурсор, содержащий порошки оксидов меди, цинка, бария и титана, формируют в виде таблеток и спекают при 400°C. Полученные таким образом таблетки помещают в полочный проточный реактор высокого давления для восстановления. Восстановление осуществляется следующим образом: при температуре 40-50°C в реактор пропускается смесь водорода и азота, а также диуроловый спирт. После стабилизации скоростей потока жидкости и газа температуру поднимают до 130°C (температура восстановления), а давление поднимают до 20 кг/см². Время выдержки при указанных условиях составляет 60 часов.

Указанный способ получения восстановленной формы катализатора имеет следующие недостатки: необходимость применять аппаратуру для создания высокого давления; использование реактора проточного типа для проведения процесса восстановления прекурсора катализатора; использование водорода в качестве восстановителя; длительность процесса восстановления.

Наиболее близким по технической сути к предлагаемому способу является способ получения высокодисперсного платинового катализатора на носителе и использованием комплексного восстанавливающего агента [Патент KR US20080073134 A1 от 27.03.2009. Method for preparing highly dispersed supported platinum catalyst using complex reducing agent / In Chul Hwang, Jong Heop Yi, Pil Kim, Ji Bong Joo]. В соответствии с заявленным способом получение высокодисперсного платинового катализатора производится путём осуществления нескольких этапов. На первом этапе готовится раствор восстановителя, представляющего собой смесь этиленгликоля и боргидрида натрия в соотношении от 1 : 0,01 до 1 : 0,10 при температуре от 0 до 50°C. Смешение и перемешивание производится в течение от 30 минут до 3 часов. Готовится также второй раствор платинового прекурсора и углеродного носителя в соотношении от 1 : 9 до 8 : 2. Далее оба раствора смешиваются и перемешиваются при температуре от 0 до 50°C в течение от 30 минут до 3 часов. Полученный раствор нагревают до температуры от 40 до 80°C в течение от 30 минут до 3 часов. Следующим этапом является добавление соляной кислоты в нагретый раствор в объёмном соотношении от 0,5 : 1 до 2 : 1 при температуре от 0 до 50°C в течение от 20 минут до 2 часов. После проведения химической реакции готовый катализатор промывают дистиллированной водой, сушат.

Катализатор, полученный описанным способом, представляет собой углеродный носитель, на поверхности которого сформирован однородный высокодисперсный слой восстановленной платины.

Описанный способ является простым и малоэнергоёмким. Существенными недостатками предлагаемого решения являются использование дорогостоящего и опасного в обращении боргидрида натрия, а также токсичного растворителя этиленгликоля. Указанные в патенте продолжительность стадий и температурные режимы имеют неудовлетворительно большой интервал варьирования, что приводит к невозможности стандартизации и получению одинаковых по каталитическим свойствам продуктов от партии к партии. Также предлагаемый способ не предполагает возможности контроля полноты восстановления платины и полноты её осаждения на поверхность носителя катализатора.

Задачей заявляемого изобретения является создание способа получения каталитического преобразователя, который не имел бы вышеуказанных недостатков, предоставлял бы возможность создания каталитических покрытий нормированной толщины на поверхностях носителей металлической и керамической природы из прекурсоров катализаторов 3d- и 4d-переходных элементов, а также металлов группы платины, предоставлял бы возможность осуществления контроля полноты преобразования прекурсора катализатора в каталитическое покрытие нормированной толщины.

Для решения поставленной задачи предложен настоящий способ изготовления каталитического преобразователя, который состоит в приготовлении раствора прекурсора каталитического активного покрытия совместно с химическим восстановителем, предварительной подготовке носителя катализатора, заключающейся в травлении поверхности носителя в травильном растворе, отмывке и сушке, погружении подготовленного носителя в раствор прекурсора с восстановителем, согласно изобретению, для процесса восстановления прекурсора катализатора используют реактор с силиконовыми или тефлоновыми внутренними стенками для предотвращения осаждения катализатора на стенках реактора, инициируют химическое восстановление прекурсора на поверхности носителя посредством повышения температуры раствора; контролируют пористость получаемого каталитического покрытия посредством контроля температуры восстановления прекурсора и интенсивности перемешивания; осуществляют контроль полноты восстановления прекурсора и толщины покрытия посредством контроля потенциала платиновых электродов, погруженных в раствор прекурсора с восстановителем, затем полученный каталитический преобразователь подвергают промывке, сушке и опциональному обжигу.

Пример 1.

Образец металлического носителя из никромовой фольги термически обезгазировают и оксидируют на протяжении 3-3,5 часов при температуре 900°C. Подготовленный таким образом носитель помещают в реактор, внутренние стенки которого выполнены из силикона, с раствором соли хлорида никеля (1,50

г NiCl₂), воды и гидразин гидрата (188 мл H₂O, 40 мл N₂H₄) и нагревают до температуры 95°C, значение числа Рейнольдса Re = 1000. По потенциалу платиновых электродов судят о скорости и окончании процесса восстановления прекурсера катализатора. Полученный материал сушат при 100-120°C в течении часа прокаливают при температуре 650-700°C также на протяжении часа.

Пример 2.

Образец керамического носителя из предварительно обезжиренного и очищенного корунда помещается в реактор с раствором как в примере 1. Полученный материал сушат при температуре 100-120°C в течении часа и прокаливают при температуре 600-650°C

Пример 3.

Образец металлического носителя из никромовой фольги, покрытого промежуточным стеклокристаллическим слоем [Патент UA 56303 от 10.01.2011. Method of manufacturing catalytic converter / Ostapchuk Viktor Mykolaiovych, Ved Valerii Yevhenovych, Krasnokutskiy Yevhen Volodymyrovych, Rotvenskiy Roman Oleksandrovych, Khalibiev Anatolii Borysovych, Koschi Vadyu Andriiovych] погружают в реактор, стенки которого покрыты слоем тефлона, с раствором соли хлорида кобальта (1,45 г CoCl₂), воды и гидразин гидрата (188 мл H₂O, 40 мл N₂H₄), нагревают до температуры 80°C, значение числа Рейнольдса Re = 1500. По потенциалу платиновых электродов судят о скорости и окончании процесса восстановления прекурсера катализатора. Полученный материал сушат при 100-120°C в течении часа прокаливают при температуре 650-700°C также на протяжении часа.

Пример 4.

Образец керамического носителя из предварительно обезжиренного и очищенного шликота помещается в реактор с раствором как в примере 2. Полученный материал сушат при температуре 100-120°C в течении часа и прокаливают при температуре 600-650°C.

Пример 5.

Предварительно подготовленный образец никромовой фольги (по примеру 3) погружают в реактор, стенки которого покрыты слоем тефлона, с раствором соли хлорида кобальта (1,05 г CoCl₂), воды и гидразин гидрата (188 мл H₂O, 40 мл N₂H₄), нагревают до температуры 80°C, значение числа Рейнольдса Re = 1500. По потенциалу платиновых электродов судят о скорости и окончании процесса восстановления прекурсера катализатора. По окончании процесса формирования слоя кобальтового покрытия на стеклокристаллическом носителе в раствор медленно вводят 0,25 мл насыщенного раствора гексахлорпалладиевой кислоты, продолжают нагрев и перемешивание до полного осаждения палладия на кобальто-

стеклокристаллическую подложку. Полученный материал сушат при 100-120°C в течении часа прокаливают при температуре 650-700°C также на протяжении часа.

Пример 6.

Предварительно подготовленный образец никромовой фольги (по примеру 3) погружают в реактор, стенки которого покрыты слоем тефлона, с раствором соли хлорида кобальта (1,05 г CoCl₂), воды и гидразин гидрата (188 мл H₂O, 40 мл N₂H₄), нагревают до температуры 80°C, значение числа Рейнольдса Re= 1500. По потенциалу платиновых электродов судят о скорости и окончании процесса восстановления прекурсера катализатора. По окончании процесса формирования слоя кобальтового покрытия на стеклокристаллическом носителе в раствор медленно вводят 0,10 мл насыщенного раствора гексахлорплатиновой кислоты, продолжают нагрев и перемешивание до полного осаждения палладия на кобальто-стеклокристаллическую подложку. Полученный материал сушат при 100-120°C в течении часа прокаливают при температуре 650-700°C также на протяжении часа.

Каталитически активные покрытия, полученные по вышеприведенным примерам, имеют высокоразвитую поверхность в сочетании с небольшой толщиной покрытия и механической прочностью.

Активность каталитических преобразователей вышеприведенных примеров была изучена для конверсии газов, подлежащих очистке, с помощью модельной установки проточного типа. Установка позволяет изучать степени конверсии различных газовых смесей. Испытания каталитических преобразователей проводились в реакциях окисления монооксида углерода и бензола. Для определения газообразных компонентов, входящих в состав отработанных газов, использовались измерительные приборы «Инфракар» и «Окси».

Условия определения каталитической активности следующие: объемная скорость газовой смеси - 50000 ч⁻¹, размер частиц катализатора - 5x10 мм, скорость нагрева - 10°C/мин.

Состав модельной смеси, содержащей монооксид углерода, об. %: CO - 2, воздух - остальное. Эффективность каталитического преобразователя в процессах конверсии CO оценивалась температурой достижения полного его исчезновения на выходе из модельной установки.

Состав модельной смеси, содержащей бензол, г/м³: бензол - 10, воздух - остальное. Эффективность каталитического преобразователя в процессах окисления бензола оценивалась степени его конверсии при температуре 550°C.

Результаты испытаний каталитических преобразователей, которые получены по примерам 1, 2, 3 и 4, сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

33663

Каталитическая активность полученных каталитических преобразователей в процессах окисления бензола и монооксида углерода.

| Катализатор | Каталитическая активность в процессах окисления CO и C ₆ H ₆ | |
|-------------|--|--|
| | Температура полной конверсии CO, °C | Степень конверсии C ₆ H ₆ , %, при температуре 550°C |
| Пример 1 | 350 | 43 |
| Пример 2 | 325 | 55 |
| Пример 3 | 280 | 67 |
| Пример 4 | 300 | 61 |
| Пример 5 | 230 | 78 |
| Пример 6 | 200 | 85 |

Применение предложенного способа получения каталитического преобразователя позволит использовать пожаро- и взрывобезопасные восстановители прекурсоров катализаторов; сократить время технологического процесса формирования каталитического покрытия за счёт сокращения числа технологических стадий; сократить дополнительные затраты электроэнергии и трудозатраты; использовать более простое в эксплуатации и более дешёвое по стоимости лабораторное и технологическое оборудование; регулировать полноту восстановления прекурсора катализатора в каталитическую форму; регулировать толщину получаемого каталитического покрытия; регулировать удельную поверхность получаемого каталитического покрытия; предупреждать осаждение восстановленной формы катализатора на стенках реактора-восстановителя.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ изготовления каталитического преобразователя, заключающийся в приготовлении раствора прекурсора, каталитически активного покрытия совместно с химическим

восстановителем, предварительной подготовке носителя катализатора, заключающейся в травлении поверхности носителя в травильном растворе, отмывке и сушке, погружении подготовленного носителя в раствор прекурсора с восстановителем, отличающийся тем, что для процесса восстановления прекурсора катализатора используют реактор с силиконовыми или тефлоновыми внутренними стенками для предотвращения осаждения катализатора на стенках реактора, затем инициируют химическое восстановление прекурсора на поверхности носителя посредством повышения температуры раствора; контролируют пористость получаемого каталитического покрытия посредством контроля температуры восстановления прекурсора и интенсивности перемешивания; осуществляют контроль полноты восстановления прекурсора и толщины покрытия посредством контроля потенциала платиновых электродов, погруженных в раствор прекурсора с восстановителем, затем полученный каталитический преобразователь подвергают промывке, сушке и опциональному обжигу.

Верстка Ж. Каримбекова
Корректор Б. Оморова