**Денисов Олександр Олександрович. Теорія та практика просочення блокової кераміки в технології нанесених каталізаторів щільникової структури : Дис... д-ра наук: 05.17.01 - 2007.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Денисов О.О. Теорія та практика просочення блокової кераміки в технології нанесених каталізаторів щільникової структури. - Рукопис. Дисертація на здобуття вченого ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. Національний технічний університет України "КПІ". Київ. 2006.  Розроблено метод короткострокового просочення блокової кераміки щільникової структури в окремій ємності у м’яких умовах, коли об’єм розчину для просочення складає 18-30 % об’єму  щільникової композиції, що базується на рівнодоступності розчину до матеріалу носія, усуває дифузійні утруднення, дозволяє повністю використовувати об’єм розчин. Процес має контрольований характер та дозволяє отримувати каталізатор із нерівномірним розподілом активних компонентів по висоті блокового носія. Встановлено феномен кінематичної спорідненості для реальних сольових та модельних (вода з доданням ПАР: етилового спирту або ацетону) розчинів рівних або близьких значень кінематичної в’язкості, при цьому процес просочення здійснюється за схожими механізмами. Просочення БНЩС модельним розчином в таких умовах є повною імітацією просочення носія реальним розчином.  Запропоновано гравіметричний метод визначення складу щільникового каталізатора по його висоті; диференційний розподіл оксидів металів по висоті блокового носія тобто стратиграфія каталізатора задовільно коригується з правилом "адитивності" властивостей розчинів для просочення. Порівняння параметрів просочення БНЩС в умовах коротко-строкового просочення та за традиційним методом повного занурення носія показало суттєві переваги запропонованого методу просочення, при цьому ступень використання розчину складає 93-95 % проти 12-13 % при традиційному варіанті просочення (повне занурення носія).  Процес просочення БНЩС є фізичний, базується на гідрофільності матеріалу кераміки та на капілярно-сорбційних явищах у порах носія, здійснюється без дифузійних ускладнень та хімічної взаємодії в порах матеріла кераміки. Зовнішній тиск та гравіметрична складова процесу просочення не впливають на перебіг процесу просочення блокової кераміки просторової конфігурації.  Встановлена досить висока активність оксидів Co, Cr, Cu та ОРЗЕ промотованих мікродомішкою 0,05 % мас. PdO в реакціях окиснення СО та вуглеводів киснем повітря. та при нейтралізації викидних газів бензинових ДВЗ. | |
| |  | | --- | | Розроблено основи теорії виготовлення блокових каталізаторів щільникової структури (БНЩС) за методом . короткострокового просочення капілярно-пористих тіл щільникової кераміки; запропоновано механізм просочення такого блокового носія, визначені оптимальні умови просочення носія у м’якому режимі, що базується на рівномірному доступі розчина для просочення до матеріалу БНЩС; встановлено оптимальні умови реалізації кожної послідовної операції нової технології, запропонована схема оновленої технології нанесених каталізаторів на базі БНЩС та наведені практичні приклади використання щільникових каталізаторів, створених за новою технологією, у якості каталітичної частини нейтралізатора відпрацьованих газів бензинових ДВЗ.  27  1. Вперше запропоновано і обґрунтовано метод короткострокового просочення БНЩС у м’якому режимі, що базується на зануренні щільникового носія у вертикальному положенні в розчин для просочення, який знаходиться в **індивідуальній** ємності, супроводжується повним змочуванням матеріалу носія розчином, при цьому оптимальний об’єм розчину складає 15-30 % від об’єму носія.  М’який режим просочення забезпечує:  рівнодоступність розчину для просочення до матеріалу щільникового носія,  швидке (короткий строк) поглинання матеріалом кераміки основного об’єму розчину (85-90%) при глибині занурення носія, що не перевищує 7 % висоти БНЩС,  поступове та рівномірне витискування повітря із пористої структури матеріалу кераміки безпосередньо в об’єм каналів щільників, що повністю виключає вплив дифузійних процесів;  повне використання компонентного складу розчину для просочення.  2. При дослідженні динаміки просочення БНЩС встановлено феномен**кінематичної спорідненості** при просоченні носія гідрофільними модельним (вода із доданням ПАР) і реальним розчинами близьких значень кінематичної в'язкості, при цьому просочення носія таким модельнім розчином є повним аналогом процесу просочення БНЩС реальним сольовим розчином та в обох випадках здійснюється за подібними механізмами. Це дозволяє суттєво скоротити строк пошуку та межи визначення оптимальних умов просочення блокового носія реальним сольовим розчином та отримувати щільникові каталізатори прогнозованого складу.  3. Вперше знайдене **аналітичне рішення** задачі визначення складу щільникового каталізатора (або його фрагмента) d по його висоті за результатами просочення БНЩС (маса А) реальним сольовим розчином. Запропонований варіант гравіметричного методу базується на незмінності співвідношення мас між твердою (оксид металу - а) та газовою (С) фазами за результатами прожарювання сухої солі довільного складу (маса D) на поверхні носія щільникової структури після його просочення через коефіцієнт пропорційності К = а / С, який має індивідуальні значення для кожної конкретної сполуки. Для однокомпонентного розчину рівняння для розрахунку величини d (%) має вигляд :  d = К [ (A + D) / (A + a) - 1 ] 100 %.  4. Встановлено, що розподіл оксидів металів по висоті щільникового каталізатора (**стратиграфія каталізатора**) має регульований характер та залежить від фізико-хімічних властивостей розчину, умов просочення, часу пров’ялювання та характеризується фактором нерівномірності F, що являє собою співвідношення кількості оксидів металів в верхньому фрагменті щільникового каталізатора до нижнього, коригується із кінематичною в’язкістю суміші компонентів розчину, повнотою первинного змочування носія по його висоті та, в оптимальних умовах, може складати 2 - 3,5 одиниці. Компонентний склад каталізатора підпорядковується правилу "адитивності" властивостей розчину для просочення та характеризується утворенням активних інгредієнтів на носії відповідно до кількісного складу розчину через коефіцієнт пропорційності К.  5. Встановлено оперативні показники: по вологоємності матеріалу носія DW= b3 / а0 та висоті вільного підйому стовпа рідини в каналах щільників DL= hі / Н0, значення яких значно звужує коло пошуку та встановлення оптимальних умов просочення, а ресурс (потенційна можливість) просочення БНЩС визначається фізичними параметрами носія та в оптимальних умовах не перевищує сумарний об’єм пор матеріалу кераміки;  6. Показано, що використання метода повного водопоглинення БНЩС дозволяє достовірно визначати основні показники БНЩС (пористість, питомий об’єм пор матеріалу кераміки, вологоємність та вологовмісткість матеріалу), а також специфічний, тільки для композицій просторової (щільникової) конфігурації, показник - т.з. наскрізну пористість.  28  Ці результати добре збігаються із традиційними експериментальними та розрахунковими методами (похибка ± 4,6 %).  7. Порівняння основних показників матеріального балансу процесу просочення БНЩС реальним розчином по методу повного занурення носія та по методу короткострокового просочення вказує на суттєву перевагу другого методу, коли ступень використання реального сольового розчину складає 93-95 % проти 12-13 % за методом повного занурення, що забезпечується поступовим та рівномірним витисненням розчином повітря із пористої структури кераміки у канали щільників.  Запропонована блок-схема нової технології нанесених каталізаторів щільникової структури із використанням прийому короткострокового просочення. Ключові операції : короткострокове просочення носія в окремій ємності у м’якому режимі, оптимальні часові характеристики по кожній стадії нової технології, включно операцію пров’ялювання просоченого щільникового носія.  8. Експериментально підтверджено, що процес просочення БНЩС, як капілярно-пористого тіла, за класифікацією акад. П.О. Ребіндера, є суть фізичним процесом та має контрольований характер. Рушійною силою процесу просочення є капілярні явища в порах матеріла кераміки без дифузійних ускладнень та хімічної взаємодії між розчином і матеріалом носія. Капілярні явища в каналах щільників мають позитивний вплив на процес просочення на обох його стадіях.  9. Знайдено, що внесення на поверхню БНЩС оксидів алюмінію або цирконію, у якості підґрунтя (вторинного носія), збільшує внутрішню поверхню пор матеріалу щільникової композиції з 1,2 до 5 -7 м2 /г та практично не впливає на перебіг процесу просочення. Рекомендовано використовувати саме оксид цирконію (IV) у якості підґрунтя, що сприяє збільшенню термостійкості каталізатора, підвищенню зв’язку носія із компонентами каталізатора на базі оксидів рідкоземельних елементів із мікродомішками сполук благородних металів.  10. Встановлено, що потенційна ємність пористої структури до розчину при просоченні БНЩС (ресурс просочення) визначається фізичними параметрами носія та фізико-хімічними властивостями розчину. Ресурс просочення залежить від вологоємності блокової кераміки і коригується із показником висоти вільного підйому рідини у каналах щільників, а мінімальні його значення обмежуються сумарним об’ємом пор матеріалу носія. Нижні ділянки БНЩС із малим розміром щільників (1,2 мм) є тимчасовим накопичувачем частини обсягу розчину, який далі приймає активну участь на другому, більш повільному етапі просочення.  11. З використання прийому поступового спрямлення динамічної кривої просочення, знайдено рівняння короткострокового просочення БНЩС розчином довільного складу. Швидкість процесу просочення (a) залежить від кінематичної в'язкості розчину n, часу просочення (t) та описується таким рівнянням:  a = 0,23 (1 - 0,14 n ) t0,25 ( 14 )  12. За новою технологією виготовлені блокові каталізатори щільникової структури та випробувані на каталітичну активність у наступних умовах :  - лабораторні дослідження з окисненню СО киснем повітря при стандартній об’ємній швидкості газу 36 тис.-1 на каталізаторі, що містить оксиди РЗЕ (до 12 % мас.). При температурі газів 500-550ОС; активність контактів відповідає 93-95 % активності промислового каталізатора ШПАК-0,5 (0,5 % мас. оксиду паладію) на сферичному носії ШН-2;  - пілотні випробування дослідного зразка нейтралізатора на моторнім стенді АвтоЗаЗ двигуна М-245 автомобіля "Таврія-2145" ; максимальна ступень окислення при 440-4600С на каталізаторах із двох частин (оксиди РЗЕ із мікродомішкою 0,05 % мас. оксиду  29  паладію) склала: 86 - 93 % (СО) та 50 - 55 % (СН);  - натурні випробування цього ж нейтралізатору по каліфорнійському циклу на бігових барабанах Мелітопольського моторного заводу; при цьому ступені очистки відпрацьованих газів від токсичних інгредієнтів на подібній каталітичній системі при 420 - 440ОС склали : 70 - 75 % (СО), біля 45 % (СН) та біля 85 % (NOX);  - дослідна експлуатація нейтралізатора на двигуні ЗІЛ, що працює в умовах замкненого простору (тунелі київського метрополітену); активність (окислення СО та СН) каталітичної частини із двох блоків із підґрунтям у вигляді оксиду цирконію (IV), основні каталітичні компоненти: оксиди змінної валентності та оксиди РЗЕ із мікропромотором 0,05 % мас.PdO,  склала: 90 - 92 % (СО) та біля 60 % (СН). Моніторинг за роботою нейтралізатора дозволив визначити піврічний строк його надійної служби. | |