

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

«На правах рукопису»
УДК _____

До захисту допущено:
В.о. Завідувача кафедри
_____ Наталія ТОЛСТОПАЛОВА
«__» грудень 2020 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних речовин та
водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
на тему: «Сучасні церієво-каталітичні системи відновлення оксидів нітрогену»

Виконав (-ла):

студент (-ка) 2 курсу, групи ХН-91мп

Скіп Олексій Андрійович _____

Керівник:

доц., к.т.н.

Янушевська Олена Іванівна _____

Консультант з економіко-організаційних рішень:

Доцент каф. , к.т.н., доцент

Підлісна Олена Анатоліївна _____

Консультант з охорони праці:

Доцент каф. , к.т.н., доцент,

Полукаров Юрій Олексійович _____

Рецензент:

к.х.н., ст. науковий співробітник,

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського

Власенко Ніна Василівна _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-професійна програма «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Наталія ТОЛСТОПАЛОВА

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Скіпу Олексію Андрійовичу

1. Тема дисертації «Сучасні церієво-каталітичні системи процесу відновлення оксидів нітрогену», науковий керівник дисертації Янушевська Олена Іванівна, доц., к.т.н, затверджені наказом по університету від «17» листопада 2020 р. №3332-с
2. Термін подання студентом дисертації 10 грудня 2020р.
3. Об'єкт дослідження – процес селективного каталітичного відновлення оксидів нітрогену аміаком за допомогою каталізаторів на основі церію.
4. Вихідні дані _____
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: збір установки для каталітичного процесу. Синтезу зразків каталізаторів. Проведення каталітичного процесу відновлення. Визначення кінцевої концентрації оксидів нітрогену.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень.

7. Орієнтовний перелік публікацій _____

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Економіко-організаційні рішення	Підлісна О.А., доцент		
Охорона праці	Полукаров Ю.О., доцент		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літературних джерел		
2	Синтез каталітичних систем		
3	Монтаж лабораторної установки		
4	Дослідження характеристик синтезованих каталізаторів		
5	Розробка стартап-проекту		
6	Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях		
7	Оформлення дипломної роботи		

Студент

Скіп О. А.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник

Янушевська О. І.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 75 с., 10 рис., 32 табл., 18 посилань.

Об'єкт дослідження – процес селективного каталітичного відновлення нітроген (IV) оксиду аміаком, способи синтезу каталізаторів на основі CeO_2 , ZrO_2 , LaO_2 .

Предмет дослідження – фізико-хімічні та каталітичні характеристики каталізаторів.

Мета роботи полягає у синтезі каталізаторів із застосуванням підібраних активних компонентів, дослідженні їх фізико-хімічними методами, дослідженні каталітичної активності каталізаторів.

Проведено синтез каталізаторів, випробувано їх в процесі каталітичного селективного відновлення нітроген (IV) оксиду в присутності аміаку як відновника за різних температур.

Отримані результати можуть бути застосовані для розробки сучасний ефективних каталітичних систем для процесу відновлення NO_x аміаком.

ЦЕРІЙ (IV) ОКСИД, КАТАЛІЗАТОР, ОКСИДИ НІТРОГЕНУ, АМІАК,
ВІДНОВЛЕННЯ

ABSTRACT

Explanatory note 75 pages, 10 figures, 32 tables, 18 references.

The object of research is the process of selective catalytic reduction of nitric oxide (IV) with ammonia, methods of synthesis of catalysts based on CeO_2 , ZrO_2 , LaO_2 .

The subject of research – physico-chemical and catalytic characteristics of catalysts.

The aim of the work is the synthesis of catalysts with the usage of selected active components, the study their by physico-chemical methods, the study of the catalytic activity of catalysts.

The synthesis of catalysts was conducted, they were tested in the process of catalytic selective reduction of nitric oxide (IV) in the presence of ammonia as a reducing agent at different temperatures.

The obtained results can be applied in the development of modern efficient catalytic systems for the process of reduction of NO_x with ammonia.

CERIUM (IV) OXIDE, CATALYST, NITROGEN OXIDES, AMMONIA,
REDUCTION

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ.....	9
Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів.....	10
1 Критичний огляд літератури.....	11
2 Матеріали, експериментальні методики, методи дослідження.....	28
2.1 Матеріали.....	28
2.1.1 Вихідні реагенти.....	28
2.2 Експериментальні методики синтезу.....	30
2.2.1 Синтез каталізаторів методом просочення.....	30
2.3 Фізико-хімічні методи дослідження.....	31
2.3.1 Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	31
2.3.2 Рентгенофазовий аналіз.....	31
3 Експериментальна частина.....	32
3.1 Результати аналізів синтезованих каталізаторів.....	32
3.2 Підготовка лабораторної установки до роботи.....	36
3.3 Експеримент.....	39
4 Розроблення стартап-проекту.....	41
4.1 Резюме.....	41
4.2 Розрахунок ціна інноваційної пропозиції на ринку.....	43
4.3 Аналіз внутрішнього і зовнішнього середовищ.....	50
4.4 Визначення ключових факторів успіху.....	52
4.5 Карта бізнес-процесів виконання стартап-проекту та оцінка ризиків і страхування розробки.....	54
5 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.....	60
5.1 Охорона праці.....	62
5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи. Заходи з охорони праці.....	62
5.1.1.1 Повітря робочої зони.....	62

5.1.1.2 Виробниче освітлення.....	62
5.1.1.3 Захист від виробничого шуму і вібрації.....	63
5.1.1.4 Електробезпека.....	64
5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	65
5.2.1 Атестація робочого місця.....	65
5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини.....	67
5.2.3 Пожежна безпека.....	67
5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту.....	68
Висновки.....	72
Перелік посилань.....	73

ВСТУП

На даний час розвиток індустрії каталізаторів потребує врахування актуальних тенденцій промислового хімічного комплексу, а саме використання новітніх реагентів і технологій у відповідності з нормами природоохоронних вимог. Залучення «зелених» технологій, використання як прекурсорів нетоксичних матеріалів, планування і реалізація замкнутих технологічних виробничих циклів наразі є невід’ємною частиною виробництва і викликом сучасності. Зокрема, приділяють увагу підвищенню ефективності каталізаторів, пошуку нових раціональних каталітичних систем, поясненню механізмів дії каталітичних матеріалів з метою вдосконалення технології процесів.

У цій роботі розглянуто принципи знешкодження нітроген (IV) оксиду (NO_2) методом каталітичного відновлення аміаком із використанням металоксидних систем, приділено увагу каталізаторам, синтезованим на основі Al_2O_3 як носія та CeO_2 , ZrO_2 , LaO_2 як активних компонентів, з метою одержання ефективних каталізаторів.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

SCR – Selective Catalytic Reduction (Селективне Каталітичне Відновлення);

НС – гідрокарбонат;

L-H – механізм Ленгмюра-Хіншельвуда;

ТНТ – титанові нанотрубки;

НАТ – галоїзит;

TPD – Temperature Programmed Desorption (Програмована Температурна Десорбція);

1 КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Створення людиною високоефективних технологій, втручання в цілісність екосистем, запуск ракет, супутників, що викидають в атмосферу цілу низьку шкідливих речовин, безумовно, спричиняють велику шкоду навколишньому середовищу та живим організмам. Забруднення повітряного басейну відпрацьованими газовими сумішами після спалювання різних видів палива містить безліч неорганічних та органічних компонентів техногенного походження, що спричиняє не виправної шкоди для довкілля. Погіршення екологічного стану стимулює науковців винаходити нові, ефективні технології щодо утилізації та переробки отруйних газових речовин, що потрапляють в атмосферу.

Не останніми в переліку небезпечних токсикантів для життя людини, тварин, а також в цілому біоценозів та довкілля, є оксиди нітрогену (N_2O , NO , NO_2 , (N_2O_4), N_2O_3), що в першу чергу спричиняють токсичну та отруйну дію у дихальних шляхах та легенях, володіють наркотичними властивостями, також здатні викликати подразнення слизових оболонок, змінювати склад крові, знижуючи концентрацію в неї гемоглобіну. Оксиди нітрогену є активними руйнівниками озонового шару Землі, причому один з найбезпечніших оксидів нітрогену для людини – N_2O (так званий «веселящий газ») спричиняє шкоду озоновому шару набагато більшу, ніж решта оксидів нітрогену. Нітроген (IV) оксид та його дімер – N_2O_4 є ангідридами нітратної та нітритної кислот, що провокує утворення кислотних опадів. Здатність оксидів нітрогену затримувати інфрачервоне теплове випромінювання Землі та, тим самим, приймати участь у забезпеченні «парникового ефекту» в 290 разів більша ніж у вуглекислого газу, але набагато менша концентрація оксидів нітрогену у повітрі в порівнянні з CO_2 зменшує його парникову дію.

Одним з потужних джерел викидів оксидів нітрогену в атмосферу є транспортна мережа, в тому числі й автомобільний транспорт.

Теплоенергетика, металургійні підприємства, хімічні заводи генерують чисельні викиди оксидів нітрогену, зокрема в Україні [1]:

1. ВП «Бурштинська ТЕЦ» ПАТ «ДТЕК Західенерго», м.Бурштин, Івано-Франківська обл.;
2. ВП «Курахівська ТЕС» ТОВ «ДТЕК Східенерго», м.Курахове, Донецька обл.;
3. ПрАТ «ДТЕК Павлоградвугілля», м. Павлоград Дніпропетровська обл.;
4. Вуглегірської ТЕС ПАТ «Центренерго», м.Світлодарськ, Донецька обл.;
5. ВП Запорізька ТЕС ПАТ ДТЕК «Дніпроенерго» м. Енергодар, Запорізька обл.;
6. ВП «Ладизинська ТЕС» ПАТ «ДТЕК Західенерго», м. Ладизин, Вінницька обл.
7. ПРАТ «ММК ім. Ілліча», м. Маріуполь, Донецька обл.

Обсяги викидів NO_x країнами Євросоюзу [2] наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Обсяги викидів NO_x країнами Євросоюзу за сферою діяльності

Сфера	Обсяг викидів, кт	Внесок, %
Сільське господарство	184 871	1,80
Комерція і побут	1 309 461	12,80
Виробництво і передача енергії	2 298 969	22,50
Використання енергії у промисловості	1 289 151	12,60
Промислові процеси	242 783	2,40
Дорожній транспорт	4 142 743	40,50
Інший транспорт	751 399	7,30
Відходи	12 404	0,10

Високі концентрації оксидів нітрогену викликають подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів, призводять до астматичних

нападів та задишки. Причому, нітроген (IV) оксид (NO_2) є більш токсичним, ніж – NO . Так ГДК для нітроген (IV) оксиду встановлено на рівні $0,04 \text{ мг/м}^3$, а для нітроген (II) оксиду – $0,06 \text{ мг/м}^3$. Люди, які страждають на захворювання респіраторної системи, діти та люди похилого віку є більш чутливими до наявності оксидів нітрогену у повітрі. Є інформація, що оксиди нітрогену є важливим чинником появи астматичних синдромів, зокрема при використанні газових плит у домашньому господарстві.

Оксиди нітрогену легко проникають крізь епітелій легень, викликаючи пошкодження клітинних мембран, та розчиняються у кров'яному руслі. У результаті взаємодії з гемоглобіном утворюється метгемоглобін – стійка форма гемоглобіну з тривалентним залізом. Іншим небезпечним явищем, що супроводжує наявність оксидів нітрогену у повітрі, є руйнування озону. Оксиди нітрогену та озон є основними чинниками фотохімічного смогу.

Як і у випадку сульфур (IV) оксиду, оксиди нітрогену є основними чинниками утворення кислотних дощів. Розчин нітратної кислоти та нітратів, які випадають з атмосферними опадами, сприяють накопиченню нітратів у ґрунтах та воді. Це основний природний шлях надходження біогенних сполук нітрогену до ґрунтів. Проте надлишок нітратів у воді сприяє евтрофікації екосистем континентальних водойм та Світового океану. При цьому, якщо сульфатні аерозолі відносять до антропогенних джерел викидів діоксиду сульфуру або областей вулканічної активності, то джерела викидів нітратних аерозолі є частіше всього ТЕС та інші теплоенергетичні виробництва.

На сьогоднішній день існують і успішно використовують багато різних перевірених методів знешкодження, утилізації оксидів нітрогену: селективне каталітичне відновлення; термічне розкладання; селективне високотемпературне некаталітичне відновлення, адсорбційні методи; абсорбційні з попередньою стадією доокиснення NO та із введенням рідких окисників (абсорбційно-окиснювальні), а також абсорбційно-відновлювальні способи.

Слід зазначити, що застосування каталізаторів в процесах утилізації та знешкодження токсичних газових викидів відіграє суттєву роль в підвищенні ефективності, селективності, оптимізації температурного режиму процесу. Успішне використання різних видів існуючих каталітичних систем надає новий поштовх розвитку індустрії каталізаторів, спонукає до пошуку нових ефективних методів виготовлення каталізаторів, варіювання їх складу з метою поліпшення характеристик каталітичних систем, подовження строку їх роботи, зменшення витратної складової виробництва тощо. Зокрема, одним з широкоживаним способом денітрифікації газових викидів є процес відновлення оксидів нітрогену до молекулярного азоту та води.

Різноманітність існуючих способів відновлення оксидів нітрогену у токсичних викидах забезпечується використанням відновлювальних агентів різного походження, а саме: NH_3 , CO , CH_4 , вуглеводнів, коксу, H_2 , коксового газу (суміш H_2 , CH_4 , CO , CO_2). Каталізатори процесу готують на основі металів платинової підгрупи, металів та оксидів металів змінної валентності: Pd , Pt , Fe , Cu , Mo , Mn , Ce , Co , Ni , Sn , Zn , Zr , MnO_2 , V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , NiO , Ag_2O , ZrO_2 , Bi_2O_3 , PbO . Як носії для каталізаторів використовують: силікагелі ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); активне вугілля; алюмогелі ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); цеоліти; синтетичні високомолекулярні органічні сполуки – іоніти [3].

У залежності від природи відновлювального агенту, що приймає участь в реакції, змінюється температурний режим відновлення NO_x , температура активації каталізаторів складає: 370°C – 480°C для метану; 350°C для пропану і бутану; 200°C – 400°C для аміаку; 150°C – 200°C для водню та карбону (II) оксиду.

Процеси, що перебігають при використанні методу селективного каталітичного відновлення (СКВ) можна представити наступними схемами:





Селективне каталітичне відновлення NO_x за допомогою аміаку є найбільш ефективним та широко застосовується в технології денітрифікації.

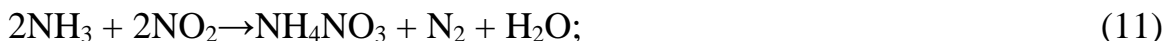
Рівняння реакції відновлення аміаку перебігає за схемою:



Належні каталізатори селективного каталітичного відновлення повинні мати такі властивості:

- 1) високу активність до NO_x ,
- 2) високу механічну міцність,
- 3) відповідний діапазон робочих температур,
- 4) стійкість до отруєння.

Основні стандартні реакції селективного каталітичного відновлення з використанням аміаку як відновника наведені нижче:



За температури нижче 200°C може утворюється нітрат амонію (NH_4NO_3). За температури вище 400°C під час побічної реакції може також утворюватися оксиди нітрогену N_2O . За високих температур через окиснення NH_3 утворюється NO , тим самим обмежуючи перетворення NO_x .

Однак, селективне каталітичне відновлення аміаком, має деякі недоліки:

- 1) висока токсичність та корозійна активність NH_3 ;
- 2) викид надлишку NH_3 у навколишнє середовище;
- 3) утворення сульфату амонію, який є шкідливим для обладнання;
- 4) високі експлуатаційні витрати.

Водень є екологічно чистим реагентом, оскільки при його згорянні утворюється вода, а отже його використання у низькотемпературному

селективному каталітичному відновлення NO_x є доволі перспективним, ніж використання вуглеводнів та аміаку з погляду на екологічність процесу. Але водень є доволі вартісним прекурсором та у відповідних пропорціях з киснем вибухонебезпечним, що значною мірою обмежує використання його в промисловості.

Реакція селективного каталітичного відновлення NO воднем у присутності кисню виглядає наступним чином:



Якщо порівняти використання водню для процесу селективного каталітичного відновлення, з використанням NH_3 , перевага застосування водню в тому, що він є не токсичним та менш корозійноактивним. Отже, використання водню для селективного каталітичного відновлення може бути перспективним для знешкодження NO_x , але ефективність його відновлення знижується за високих температур.

Завдяки низькій вартості, ніж аміак, оксид вуглецю (CO) виявляється ефективним реагентом для відновлення NO_x . Оскільки CO також утворюється в процесі згоряння різних видів палива і є присутнім в димових газах, використання CO як відновника, є набагато дешевшою та спрощеною схемою.

Дослідження авторів [4] демонструють, що властивості каталізаторів на основі оксиду феруму – FeO Fe_2O_3 можуть бути посилені додаванням промоторів для утворення змішаного оксидного каталізатора, які можуть посилити його окиснювально-відновлювальні властивості та поліпшити термічну та механічну стабільність. Допоміжні речовини можуть впливати на електронний перенос та взаємодію NO і CO з активними центрами оксидів металів. Через здатність підвищувати селективність та стабільність каталітичних реакцій, біметалічним каталізаторам часто надають перевагу перед монометалевими каталізаторами, головним чином завдяки великій кількості вільного кисню на їх поверхні. Попередні дослідження показали, що

змішані оксиди, що містять перехідні метали, мають переваги завдяки низькій вартості та низькотемпературної активності у SCR (Selective Catalytic Reduction – селективне каталітичне відновлення).

Змішані оксидні каталізатори перовскітного типу використовувались для каталітичного відновлення NO_x і CO . Кубічна кристалічна структура перовскітів має різноманітні фізико-хімічні властивості у широкому діапазоні температур. Було помічено [5], що при підвищенні температури реакції збільшується конверсія NO і CO на обох каталізаторах. На каталізаторі LaFeO_3 ступінь перетворення NO сягала 80% за температури 350°C і підвищувалася до 100% за температури 400°C . За тих самих умов реакції перовскітний каталізатор $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ виявляв меншу активність. Перетворення NO у N_2 зі ступенем конверсії 60% та 100% отримували за температур 400°C та 600°C відповідно. Більш висока питома поверхня поверхні LaFeO_3 ($49,3 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($30,5 \text{ м}^2/\text{г}$) може бути причиною вищої каталітичної активності цього каталізатора. Заміна атомів Fe понад 30% атомами Co у структурі потрійних перовскітів La/Fe/Co призвела до зниження активності порівняно з бінарними перовскітами La/Fe або La/Co . Повідомлено також про позитивний ефект додавання Ce до каталізаторів перовскітного типу ($\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$) на підвищення стійкості каталізатора у присутності SO_2 для відновлення NO карбон (II) оксидом.

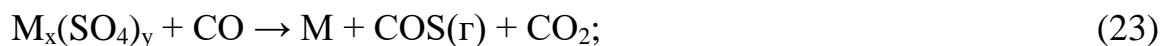
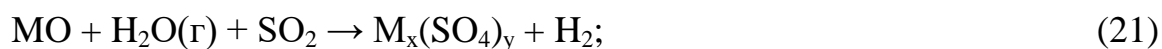
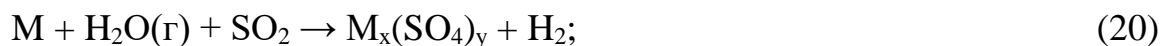
На основі механізму каталітичного процесу L-H (Ленгмюра-Хіншельвуда) для оксидних металевих каталізаторів на поверхні каталізатора можуть відбуватися наступні дві реакції (М: низьковалентний оксид металу, МО: високо валентний оксид металу):



У присутності кисню також відбуваються дві інші реакції:



Більше того, наступні чотири реакції також відбуватимуться у присутності O_2 , SO_2 та H_2O ($M_x(SO_4)_y$: сульфат металу):



Що стосується вищезазначених хімічних реакцій, реакції (16) – (19) є ключовими реакціями денітрації для CO-SCR (селективне каталітичне відновлення CO), реакції (20) – (22) призводять до отруєння та дезактивації каталізатора в присутності кисню, діоксиду сульфуру та водяної пари. Крім того, з реакцій (23) – (24) видно, що використання CO як відновника може інгібувати отруєння каталізатору діоксидом сульфуру, що сприяє продовженню терміну його життя. Як згадувалося вище, використання CO як відновника є вигідним, оскільки він може утворюватись в процесі горіння. Більше того, нещодавно розроблений новий тип двигунів внутрішнього згоряння [6], таких як двигуни із гомогенним запалюванням із стисненим зарядом, виділяють відносно високі концентрації CO, які можуть бути використані як відновники NO і можуть зменшити вартісні етапи синтезу, транспортування та зберігання відновників, таких як NH_3 та HC (гідрокарбонат). Селективне каталітичне відновлення NO_x вуглеводнями широко досліджувалось [7] через головну перевагу використання газової суміші, подібної до тієї, що міститься у автомобільних вихлопах. Показано, що вільна енергія Гіббса помітно зменшується в присутності гідрокарбонату в реакційній системі. Наявність кисню також призводить до подальшого зменшення вільної енергії Гіббса. Це пояснює, чому такі реакції використовуються у практичному застосуванні. Таким чином, HC-SCR (селективне каталітичне відновлення гідрокарбонатами) видається перспективним методом видалення NO_x з димових газів.

Отже, можна зробити висновок, що використання як відновників водню, гідрокарбонатів, СО та аміаку для селективного каталітичного відновлення є ефективними та екологічним методами.

Значною особливістю відновлення аміаком є селективність його дії, яка не залежить від наявності кисню у газової суміші:

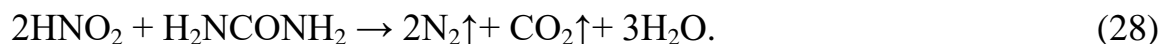


Основними виробниками аміаку в Україні є підприємства хімічного холдингу OSTCHEM, зокрема: «Рівнеазот», Сєвєродонецьке об'єднання «Азот», Черкаський «Азот» та Концерн «Стирол», а також Одеський припортовий завод та «ДніпроАзот». Останнім часом виробництво аміаку в Україні почало скорочуватись. За даними Державної служби статистики України, за березень 2014 року виробництво знизилось на 25.9% у порівнянні з 2013 роком та склало 279 тис. тон. У підсумку, за три місяці 2014 року Україна знизила виробництво аміаку на 33.3% – до 1 млн. тон [8].

Тож, абсорбційно-відновлювальні методи часто здійснюються за допомогою відновників у вигляді розчинів наступних речовин: гідроксиду амонію (NH_4OH), карбонату амонію ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), карбаміду ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), солей феруму (II) тощо.

Карбамід є реагент з низькою вартістю та можливістю очищення суміші газів з нестабільним складом оксидів нітрогену (наявність сульфуру (IV) оксиду, пилу, хлороводню).

Стадія абсорбції описується схемами:



Автори зазначили [9], що селективне каталітичне відновлення NO_x аміаком (NH_3 -SCR) за низьких температур, як і раніше, є основним предметом дослідження використання каталітичних процесів для захисту навколишнього середовища. У цьому дослідженні методом просочення отримували кобальт (II) оксид, нанесений на CeO_2 , із змінними ваговими співвідношеннями Co/Ce .

Вплив кобальту, а також вплив температури на каталітичну поведінку вивчали для реакцій відновлення NO та окиснення NO. Тест на активність каталізаторів $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ показав, що додавання оксиду кобальту посилює активність відновлення NO, а також окиснення NO. Найактивніший каталізатор із масовим вмістом 10 мас.% Co показав ефективність у 70% відновлення NO та у 85% для окиснення NO. Характеристики каталізаторів досліджували фізико-хімічними методами і показали, що Co монодиспергується на поверхні оксиду церію в системах з низьким вмістом Co, тоді як Co_3O_4 утворюється на оксиді церію в системах з великим вмістом Co, що впливає на загальну каталітичну активність. Виявлено, що каталізатори з використанням благородних металів більш активні за низьких температур в діапазоні 170 – 300°C, але через високі витрати благородних металів їх можна частково замінювати недорогими металами, наприклад, Mn, Cu та Co. За температури 150°C виявлено, що каталізатор Mn/TiO₂ забезпечує понад 90% конверсію NO, а каталізатор Mn/FER демонструє високу конверсію NO в температурному інтервалі 160 – 400 °C. Незважаючи на те, що CeO_2 майже неактивний для розкладання N_2O , виявляється, що поєднання Co_3O_4 з CeO_2 є більш активним, ніж сам Co_3O_4 , через збільшення площі поверхні та відновлення кобальту (Co^{3+} до Co^{2+}). Хоча багато досліджень показують результати щодо ефективності каталізаторів на основі кобальту для зниження концентрації NO_x , каталітичній дії Co в процесі NH_3 -SCR приділяється недостатньо уваги. Дані каталізатори готують методом вологого просочення. Автори дійшли висновку, що каталізатор 10% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ дає конверсію NO в 80% за температури 300 °C, що є найкращим результатом в серії дослідів. Більш висока активність каталізатора $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ в основному зумовлена сильною взаємодією кобальт-церій. Взаємодія кобальту з церієм призводить до зміни внутрішніх властивостей церію, що, можливо, може призвести до утворення дефектів CeO_2 . Результат показує, що зі збільшенням вмісту Co поверхня самого церію стає меншою, а адсорбція NO, на зменшеній поверхні церію, стає більшою, що покращує загальну активність SCR.

Ще одним методом каталітичного відновлення є використання [10] композитів «турмалін/марганець-залізо-церій-оксид», що приготовані гідротермальним методом. За умови додавання турмаліну кількістю у 2%, композитний каталізатор показував найкращі каталітичні характеристики: конверсія NO_x композиційного каталізатора становила 100% за температури 170–230°C.

Каталітичне відновлення NO_x проводили у кварцовому трубчастому реакторі з дозуванням каталітичного матеріалу «турмалін/марганець-залізо-церій-оксид» 0,5 см³. Склад реакційної газової суміші: 800 ppm NO, 800 ppm NH_3 та 8%об O_2 . Азот використовувався як балансовий газ, загальний потік газу становив 500 см³/хв. Порошки турмаліну відіграють важливу роль у реакціях «тверде тіло – газ» через його активуючий ефект щодо конкретних молекули газу. Дослідження показали, що турмалін володіє хорошою п'єзоелектричністю та термоелектричністю, яка може очистити забруднюючі гази в автомобільних вихлопах. Вчені повідомляють, що модифікований турмаліном асфальтобетон мав кращий вплив на очищення вихлопних газів автомобіля, особливо для очищення NO_x , яке може досягти 93,1% [11]. Попередні дослідження показали, що мікроелектричне поле, що утворюється на поверхні турмаліну, може зменшити розмір частинок під час приготування каталізатору та обмежити агломерацію частинок, щоб оголити більш активні ділянки каталізатора, тим самим збільшуючи каталітичну його активність.

Також вчені приділяють увагу властивостям сидериту, що може бути у складі каталізаторів [12]. Сидерит – багатий перехідними елементами мінерал, є ідеальним матеріалом для приготування каталізаторів для селективного каталітичного відновлення NO_x за допомогою NH_3 . У роботі сидерит легували Mn і Ce та досліджували його ефективність в процесі відновлення NO_x (денітрифікація) за допомогою NH_3 -SCR. Результати показують, що FeCO_3 як основний компонент сидериту може бути перетворений у Fe_2O_3 шляхом прожарювання за температури 450 °C. Встановлено, що легування сидериту манганом і церієм підвищує питому площу поверхні і кислотність сидериту та

зменшує термічну стійкість сульфату амонію, що утворюється на поверхні каталізатора. Як результат, сидеритові каталізатори, які леговані Mn-Ce, демонструють високу ефективність денітрифікації, за допомогою NH_3 -SCR, та високу стійкість до сульфуру. При застосуванні 3%Mn-1%Ce-сидеритового каталізатора досягається висока конверсія NO_x ($> 90\%$) у температурному діапазоні 180–300 °C. Температура прожарювання (400, 450 і 500 °C протягом 5 годин) має великий вплив на природу активних компонентів, текстурні властивості та каталітичні показники сидериту в реакціях денітрифікації за допомогою NH_3 -SCR, як показано на рисунку 1. Очевидно, що сидеритовий каталізатор, прожарений за температури 450 °C, виявляє найвищу активність у NH_3 -SCR; конверсія NO_x перевищує 90% у діапазоні температур 240–300 °C. Натомість, максимальна конверсія NO_x у сидеритовому каталізаторі, прожареному за температури 400 °C, не перевищує 80%, а конверсія NO_x у сидеритовому каталізаторі, прожареному при 500 °C, становить лише 87%.

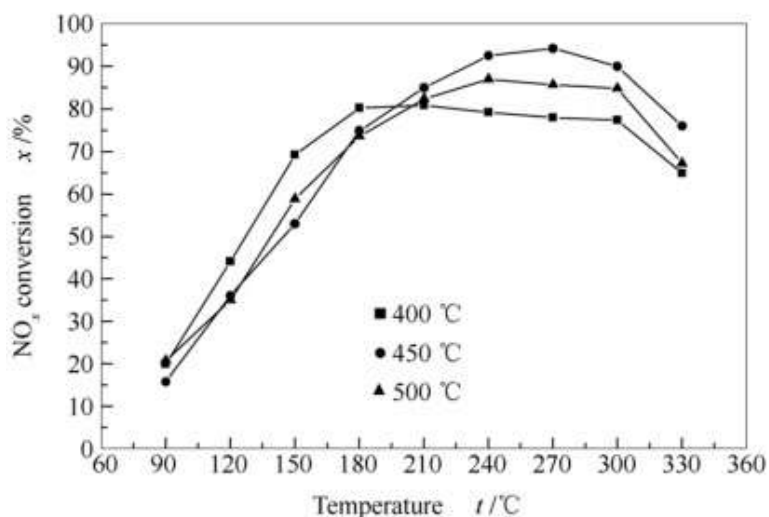


Рисунок 1.1 – Перетворення NO_x у реакції денітрифікації за допомогою NH_3 -SCR з використанням сидеритових каталізаторів, прожарених за різних температур

Ефективність сидеритового каталізатора в NH_3 -SCR значно покращується за рахунок збільшення кількості легуючого Mn, що може збільшити площу поверхні каталізатора і дисперсію активних компонентів. У

3% Mn-сидеритовому каталізаторі конверсія NO_x перевищує 90% за температури 180-300°C і досягає 98% за температури 240°C.

На думку вчених [13], титанові нанотрубки в складі каталізаторів можуть покращувати процес селективного каталітичного відновлення оксидів нітрогену. Вченими була синтезована серія каталітичних композицій з нанотрубками з титану M/TNT (M = Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr і Co) за допомогою гідротермального методу з подальшим вологим просоченням. Отримані матеріали досліджували на низькотемпературне селективне каталітичне відновлення NO_x за допомогою NH_3 у присутності надлишку кисню (10 об.%). Приготовані каталізатори демонструють значний потенціал денітрифікації за температури до 100°C і в широкому діапазоні температури від 100 до 350 °C. Порівняно з оксидом марганцю, модифікованим звичайним TiO_2 , синтезований каталізатор Mn/TNT виявляє чудову активність. Цікаво, що текстура поверхні та трубчаста морфологія каталізатора Mn/TNT значно сприяють перетворенню NO_x у температурному діапазоні 100–300 °C. Результати електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (HR-TEM) виявили формування трубчастої структури конструкції шару у зразках нанотрубок титану (TNT), Mn/TNT та Ce/TNT. Існування великої кількості поверхневих іонів Mn^{4+} , очевидно, сприяє надзвичайній активності SCR за низьких температур у присутності Mn/TNT. Результати H_2 -TPR (Temperature Programmed Reduction – програмоване зниження температури) добре узгоджуються з результатами XPS, причому MnO_2 є переважною фазою, і збільшений потенціал відновлення марганцю є причиною високої активності денітрифікації каталізатора Mn/TNT за низьких температур. Каталізатори на основі ванадію (V/TNT) демонструють моношарові ізольовані, присутні над носієм, де V^{5+} є домінуючим ступенем окислення. Каталізатор з оксидом ванадію в нанотрубках титану демонструє широке вікно робочої температури, що пояснюється високою дисперсією активних речовин на носії. Потенційну каталітичну ефективність підготовлених нанотрубкових каталізаторів з оксидом марганцю в нанотрубках з титану в низькотемпературному NH_3 -SCR

NO_x проводили при атмосферному тиску в кварцовому реакторі з постійним потоком. Суміш реакційного газу складалася з 900 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 1000 ppm NH_3 та 10 об.% O_2 та надвисокого очищеного гелію (UHP гелій 99,999%). Після оцінки монометалевих каталізаторів були синтезовані біметалічні композити церію та оксиду марганцю з різними співвідношеннями Mn/Ce (Mn-Ce (x)/TNT, $x = 1,27, 2,55$ та $5,10$). Вчені зробили висновок, що наявність церію покращило активність Mn/TNT за високих температур, виявивши синергетичний ефект для композитів.

Ще в одній роботі [14] розроблений високоефективний каталізатор денітрифікації на основі галлоїзиту (НАТ), модифікований CeO_2 , синтез проведено сольвотермальним методом. CeO_2 /НАТ демонстрував високу ефективність відновлення NO_x ($> 95\%$) та селективність за N_2 ($> 98\%$) у більш широкому діапазоні температур ($275\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) при високій годинній швидкості газу $177\text{ }000\text{ год}^{-1}$. Як виявили дослідження, використання НАТ сприяло збагаченню активних форм кисню та вакансій відповідно до груп октаедричних листів, насичених гідроксилом (Al-OH), а також дефектами наноцерія. Виготовлення НАТ призвело до зростання кислотності Бренстеда та швидкої реакційної здатності проміжних сполук NH_3 , що призвело до високої ефективності відновлення NO_x та селективності за N_2 . Даний каталізатор демонстрував максимальну конверсію NO_x (58%) за температури $250\text{ }^\circ\text{C}$ та зменшення селективності за N_2 із збільшенням реакційних температур (рис. 1.2-а, 1.2-б). НАТ показав низькі показники NH_3 -SCR для NO_x , менше 10% у всьому діапазоні температур (рис. 1.2).

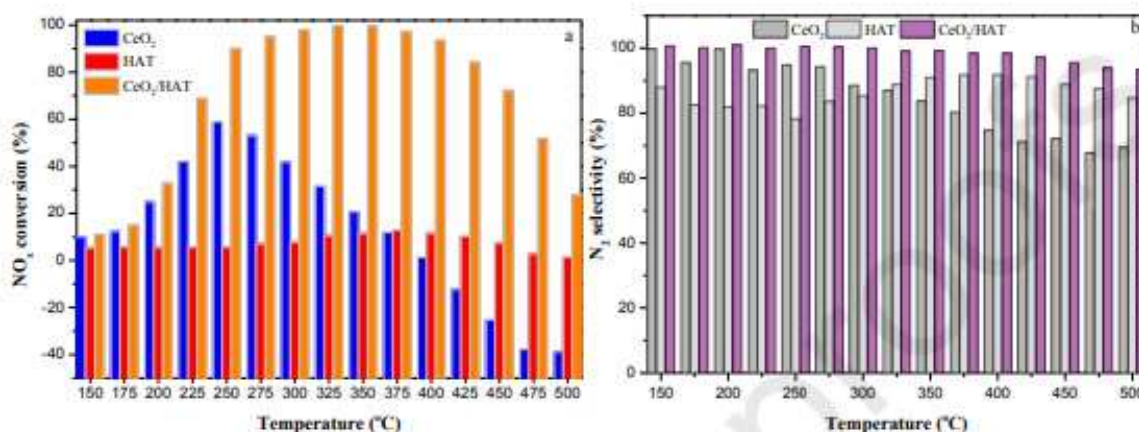


Рисунок 1.2 – Каталітична ефективність (а) перетворення NO_x та (б) селективність за N₂ на різних каталізаторах: CeO₂, HAT та CeO₂/HAT. Умови реакції: [NH₃] = [NO] = 500 ppm, [O₂] = 5%, [SO₂] = 0, [H₂O] = 0.

Зазначено, що поверхнева кислотність може сприяти збільшенню адсорбції NH₃ та зменшенню надмірного її окиснення, покращуючи показники NH₃-SCR та селективність за N₂. За умови введення гідроксилірованого HAT у склад каталізатора, CeO₂/HAT демонстрував підвищену каталітичну ефективність, а саме більш ніж 95% ефективності перетворення NO_x у діапазоні температур 275°C – 400°C та 100% селективності N₂ у всьому діапазоні, відповідно. Тобто, CeO₂/HAT володів найсильнішою окисно-відновною здатністю. Крім того, основним газоподібним продуктом окислення NH₃ на CeO₂/HAT був N₂, що свідчить про ослаблення переокислення NH₃ та покращення селективності за N₂ через введення HAT у склад композиту. Таким чином, кислотна модифікація HAT була доведена як ефективний метод для поліпшення характеристик NH₃-SCR та селективності за N₂.

Хоча каталізатори на основі Mn та Ce демонструють високу ефективність за низької температури [15], їх стійкість до води та SO₂ поступається іншим каталізаторам на основі оксидів металів через адсорбцію води та тенденцію до утворення сульфатів за низьких температур реакції. Каталізатор MnCeO_x синтезували простим методом, використовуючи

мезопористий цеоліт (ZSM-5) як «оболонку», та оксиди Mn-Ce як активне ядро ($\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$). Завдяки захисному ефекту цеолітової оболонки та синергії між кислотними властивостями глиноземно-силікатного цеолітового корпусу та окислювально-відновними властивостями змішаних оксидних «серцевин», новий каталізатор $\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$ демонструє підвищену стійкість до води та SO_2 порівняно з MnCeO_x , нанесеним на ZSM-5 MnCeO_x та Al-SiO_2 ($\text{MnCeO}_x @ \text{Al-SiO}_2$). Вище наведений ефект синергії прийнятий у роботі, може бути використаний для розробки інших високоефективних каталізаторів денітрифікації для контролю забруднення повітря. Аморфний змішаний оксид Mn-Ce з глиноземним діоксидом кремнію ($\text{MnCeO}_x @ \text{Al-SiO}_2$) служив проміжним продуктом для отримання мезопористого цеоліту ZSM-5 із вбудованим змішаним оксидом MnCeO_x (позначений як $\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$) методом сухого гелевого перетворення. Оскільки оксиди Mn та Ce діяли як основні активні компоненти, шлях реакції SCR та домінуючі фактори у присутності каталізатору $\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$, швидше за все, були однаковими з $\text{MnCeO}_x / \text{Z5}$. На основі результатів NH_3 -TPD (Temperature Programmed Desorption – програмована температурна десорбція), XPS, адсорбції та активації лужного NH_3 у присутності $\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$ зроблено висновок щодо більш сильної поверхневої кислотності зразку та більшої кількості поверхневого хемосорбованого кисню на ньому. Захисний ефект цеолітової оболонки (ZSM-5) ефективно екранує прямий контакт між SO_2 та активним центром (MnCeO_x). Тому, порівняно з $\text{MnCeO}_x @ \text{Z5}$, активні ділянки $\text{MnCeO}_x / \text{Z5}$ легше дезактивуються під впливом SO_2 . Додавання цеолітової оболонки (ZSM-5) може ефективно пригнічувати утворення сульфату на поверхні каталізатора, що значно підвищує стійкість каталізатора до $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Це явище було підтверджено за допомогою. Продemonстровано, що каталізатори з «серцевиною» та оболонкою мають меншу ймовірність утворювати поверхневі сульфати. Таким чином, наведений ефект синергії, розроблені в цій роботі, можуть бути застосовані для виготовлення інших високоефективних каталізаторів стійких до SO_2 для контролю забруднення повітря.

Таким чином, аналіз наукової літератури та наукового досвіду, що на даний час є доступним для застосування, свідчить про різноманітність способів та матеріалів щодо покращення каталітичних властивостей систем відновлення оксидів нітрогену. Існуючі підходи до створення новітніх каталізаторів демонструють ефективність використання благородних, перехідних металів, природних мінералів різної морфології та поєднання різних методів модифікації каталізаторів.

2 МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали

2.1.1 Вихідні реагенти

Церій (III) нітрат ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – неорганічна сполука, сіль металу церію і нітратної кислоти, безбарвні кристали, розпливаються на повітрі, розчинні у воді, утворює кристалогідрат.

Основні характеристики церію (III) нітрату гексагідрату виробника Acros Organics наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні характеристики церію (III) нітрату

Показник	Розмірність	Величина
Молекулярна маса	г/дм ³	434,23
Вміст основної речовини	%	99,4
Вміст SO_4	ppm	≤ 200
Вміст Fe_2O_3	ppm	≤ 15
Вміст Na_2O	ppm	≤ 50
Вміст CaO	ppm	≤ 50
Температура плавлення	°C	39
Температура розкладу	°C	150

Лантан (III) нітрат ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – неорганічна сполука, сіль металу лантану і нітратної кислоти з формулою $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, безбарвні кристали, розпливаються на повітрі.

Фізичні властивості. Нітрат лантану (III) утворює безбарвні (білі) кристали, які розпливаються на повітрі. Добре розчиняється у воді із слабким гідролізом по катіону. Розчиняється в етанолі, етилендіаміні.

Основні характеристики лантан (III) нітрату гексагідрату наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Основні характеристики лантан (III) нітрату

Показник	Розмірність	Величина
pH	-	3 – 4
Вміст основної речовини	%	99
Температура плавлення	°C	40
Густина	кг/м ³	1,3
Молекулярна маса	г/дм ³	433,02

Цирконіл азотокисний (H₂N₂O₈Zr). Основні характеристики цирконілу азотокисного наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Основні характеристики цирконілу азотокисного

Показник	Розмірність	Величина
Молекулярна маса	г/дм ³	249
Вміст основної речовини	%	96,5
Вміст сульфатів	%	0,007
Вміст хлоридів	%	0,002
Вміст заліза	%	0,007
Вміст SiO ₂	%	0,02
Вміст титану	%	0,005
Вміст кальцію	%	0,005

Оксид алюмінію (Al₂O₃)

Неорганічна сполука алюмінію з киснем складу Al₂O₃. Являє собою білі кристали, хімічно дуже стійкі, температура плавлення 2050 °C. У воді алюміній оксид не розчиняється і не взаємодіє з нею. Проявляє амфотерні

властивості. Зустрічається у природі у вигляді мінералів корунду, рубіну, сапфіру. Сполуку застосовують для одержання алюмінію, виготовлення вогнетривів, абразивів, каталізаторів, сорбентів тощо.

Основні характеристики оксиду алюмінію наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.3 – Основні характеристики оксиду алюмінію

Показник	Розмірність	Величина
Вміст основної речовини	%	98 – 99
Густина	г/см ³	3,8 – 3,85
Температура плавлення	°C	2050
Розмір фракції	мікрони	40

2.2 Експериментальні методики синтезу

2.2.1 Синтез каталізаторів методом просочення

Синтез каталізаторів проводили наступним чином: зважували 1 г Al_2O_3 , який виступав як носій. Далі зважували 0,315 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в перерахунку на 10% Ce від маси каталізатора) та $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,132 г, 0,099 г, 0,066 г, 0,033 г) і $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Zr}$ (0,05 г, 0,101 г, 0,151 г, 0,202 г, 0,253 г). Маси лантан (III) нітрату і цирконілу азотокисного залежали від відсоткового вмісту цих компонентів в каталізаторі. Для сполуки лантану це 8, 6, 4, 2 %, а для цирконію – 2, 4, 6, 8, 10 % (по масам відповідно). Суміш порошків переносили в порцеляновий тигель, додавали 10 см³ дистильованої води і перемішували. Приготовані суміші поміщали в сушарку за температури 100 °C, сушили протягом 6 годин, а потім прожарювали в печі за температури 800 °C. Даним методом було отримано 5 зразків з різним відсотковим складом лантан (III) нітрату та цирконілу азотокисного. Загальна формула каталізатору має вигляд $\text{Al}_2\text{O}_310\text{CexLayZr}$, де x та y – відсотковий масова доля лантану та цирконію.

2.3 Фізико-хімічні методи дослідження

2.3.1 Рентгенфлуоресцентний аналіз

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) – метод спектрального аналізу, що дозволяє встановити елементний склад речовини. Аналіз на вміст металів проведено на рентгенівському флуоресцентному спектрометрі Expert 3L.

Принцип методу полягає в здатності атомів збуджуватись за допомогою рентгенівського-, гамма - чи іонізуючого випромінювання, з подальшим перескоком електронів із своїх орбіталей та генеруванні при цьому характеристичного флуоресцентного випромінювання. За положенням максимумів у спектрі випромінювання проводиться якісний та кількісний елементарний аналіз, використовуючи еталонні зразки.

2.3.2 Рентгенофазовий аналіз (РФА-аналіз)

Рентгенофазовий аналіз – це дифракційний метод дослідження структури речовини. У основі цього методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці.

Визначення фазового складу зразків (РФА-аналіз) проводили з застосуванням приладу Rigaku Ultima IV. Дослідження всіх зразків проведено в мідному випромінюванні ($\text{CuK}\alpha = 0,15418 \text{ нм}$). Ідентифікація виконувалася відповідно до інтенсивності ліній піків для TiO_2 (Anatase, rutile HP) і для ZnO (Zincite) за даними РФА згідно даних бази ICDD .

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Результати аналізів синтезованих каталізаторів

У роботі досліджено каталітична активність синтезованих зразків: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce10Zr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce6La4Zr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce4La6Zr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce2La8Zr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce8La2Zr}$, методика синтезу яких наведено в п 2.2.

Рентгеноструктурний аналіз синтезованих зразків зображені на рисунку 3.1.

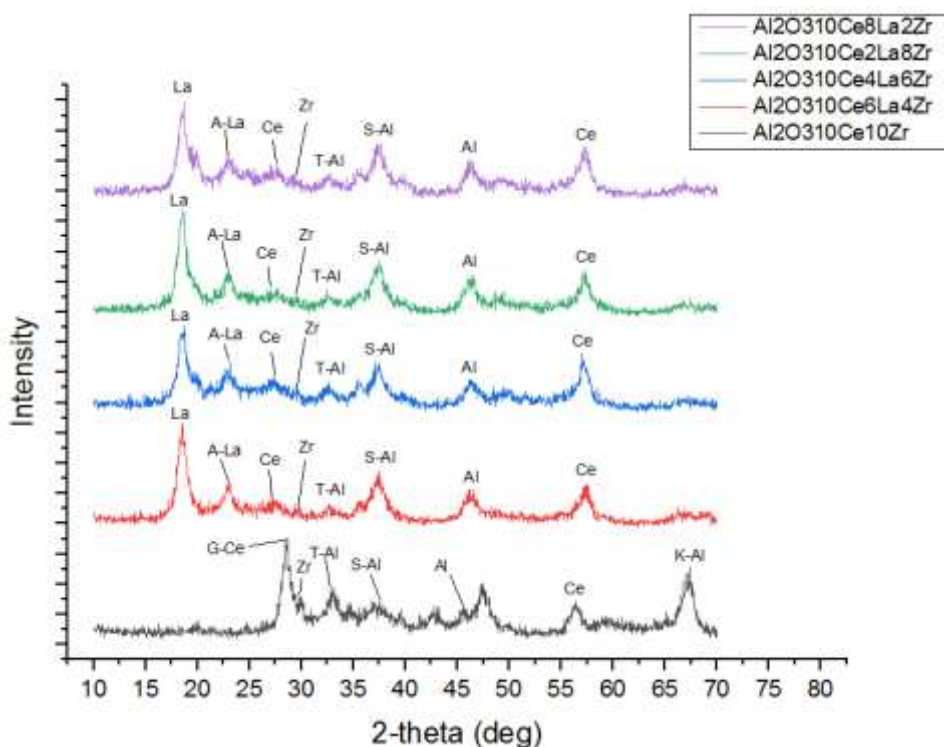


Рисунок 3.1 – Рентгеноструктурний аналіз синтезованих зразків каталізаторів

Рентгенограми показують наявність в зразках сформованої кристалічної фази для кожного оксиду. У зразку зі 10% вмістом оксиду церію та цирконію спостерігається виникнення γ -модифікація церію, що може бути пов'язано зі здатністю церієво-цирконієвих композитів утворювати тверді розчини.

Як видно з рисунку 3.1, на рентгенограмі вказано основні елементи, а також їх кристалічні модифікації (вказує на тип кристалічної решітки).

Інфрачервоні спектри синтезованих зразків каталізаторів в діапазоні частот 400 – 4000 cm^{-1} зображено на рисунку 3.2.

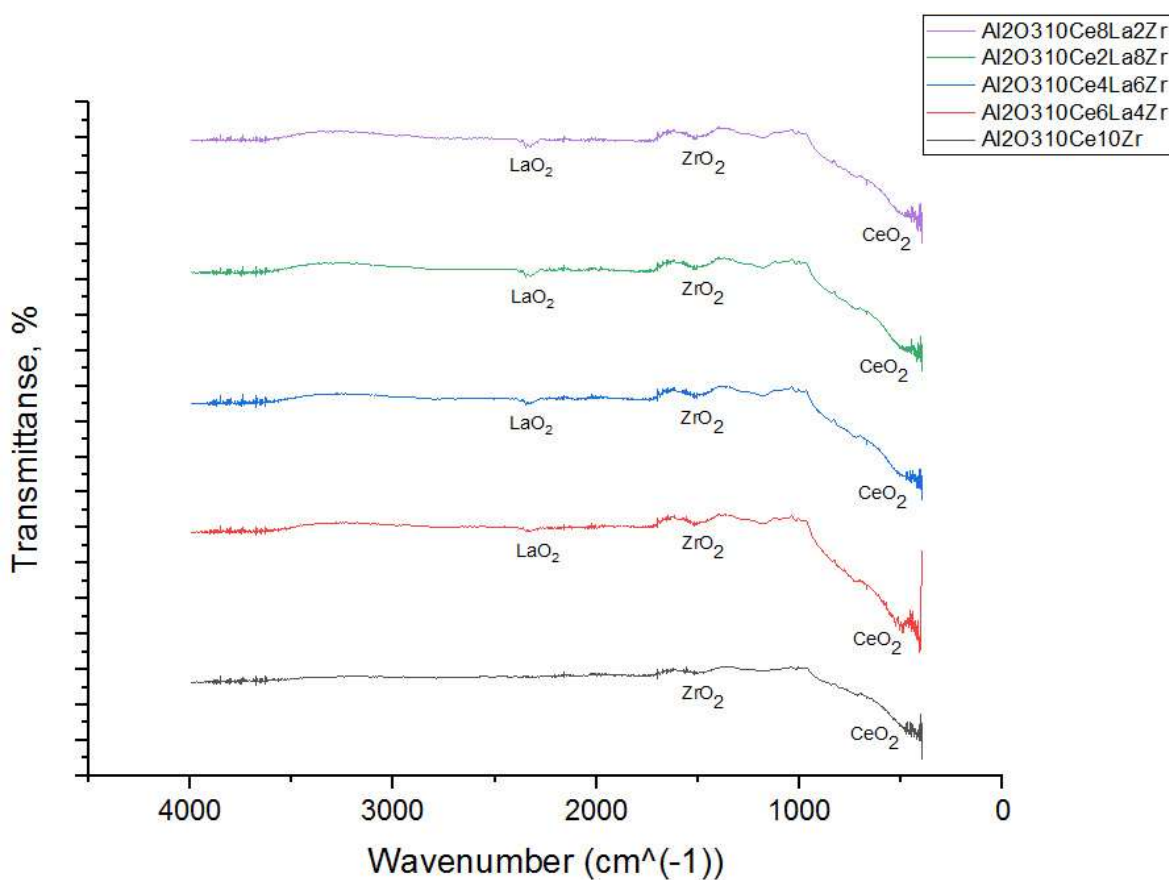


Рисунок 3.2 – Інфрачервоні спектри синтезованих зразків каталізаторів

На рисунку 3.2 вказано піки поглинання для основних оксидів CeO₂, ZrO₂, LaO₂.

Хімічний аналіз синтезованих зразків каталізаторів наведено в таблицях 3.1 – 3.5.

Таблиця 3.1 – Результати хімічного аналізу зразку Al₂O₃10Ce10Zr

Елемент	Масова доля
13Al	48.086±0.296
14Si	0.123±0.061
15P	10.154±0.226
16S	1.239±0.071
24Cr	0.672±0.123
26Fe	0.411±0.034

Продовження таблиці 3.1

1	2
40Zr	15.512±0.100
58Ce	23.533±0.280
72Hf	0.270±0.018

Таблиця 3.2 – Результати хімічного аналізу зразку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce6La4Zr}$

Елемент	Масова доля
13Al	43.049±0.450
15P	9.475±0.264
16S	0.726±0.078
24Cr	0.874±0.111
26Fe	0.348±0.030
40Zr	5.108±0.053
57La	13.174±0.515
58Ce	27.141±0.347
72Hf	0.105±0.015

Таблиця 3.3 – Результати хімічного аналізу зразку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce4La6Zr}$

Елемент	Масова доля
13Al	46.018±0.411
14Si	0.161±0.076
15P	11.008±0.287
16S	1.409±0.087
24Cr	0.584±0.102
26Fe	0.278±0.028
40Zr	12.780±0.114
57La	5.628±0.518
58Ce	21.855±0.295

Таблиця 3.4 – Результати хімічного аналізу зразку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce2La8Zr}$

Елемент	Масова доля
13Al	43.101±0.351
14Si	0.410±0.061
15P	13.950±0.250
16S	1.289±0.073
24Cr	0.628±0.107
26Fe	0.355±0.034
40Zr	7.236±0.061

Продовження таблиці 3.4

1	2
57La	8.879±0.429
58Ce	23.974±0.302

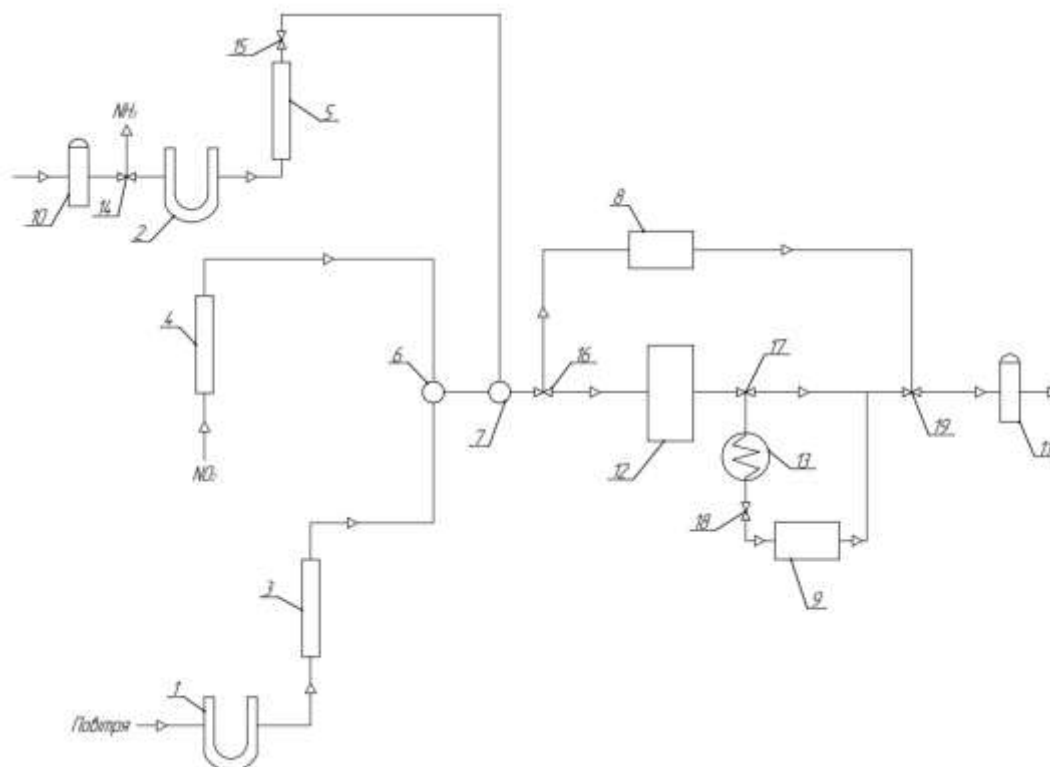
Таблиця 3.5 – Результати хімічного аналізу зразку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce8La2Zr}$

Елемент	Масова доля
13Al	44.356±0.374
14Si	0.226±0.068
24Cr	0.562±0.098
26Fe	0.250±0.027
40Zr	12.850±0.106
57La	3.614±0.513
58Ce	22.430±0.273

Масова доля основних компонентів каталізаторів (Al_2O_3 , LaO_2 , ZrO_2 , CeO_2) відповідає кількості доданих компонентів.

3.2 Підготовка лабораторної установки до роботи

Схема експериментальної лабораторної установки для каталітичного відновлення оксидів нітрогену наведено на рисунку 3.3.



1, 2 – U-подібна трубка; 3, 4, 5 – ротаметри для вимірювання витрати газів;
6, 7 – змішувач; 8, 9 – сенсор для кількісної та якісної ідентифікації газів;
10, 11 – склянка Дрекслея; 12 – каталітичний реактор; 13 – холодильник для охолодження газової суміші; 14, 15, 16, 17, 18, 19 – крани.

Рисунок 3.3 – Схема установки каталітичного відновлення NO_2

Для реалізації каталітичного процесу відновлення NO_2 використано чистий газ NO_2 , який подавали з балону через редуктор на реостат 4. Реостатом встановлювалася витрата газу $222 \text{ см}^3/\text{хв}$. Повітря подавали компресором через U-подібну трубку 1, заповнену силікагелем. Далі повітря разом з NO_2 спрямовувалося у змішувач 6. Аміак за допомогою компресору направлявся через склянку Дрекслея 10 і після осушення в U-подібній трубці 2, яка

заповнена твердою сіллю КОН потрапляв на реостат. Витрата аміаку складала 40 см³/хв. Аміак та суміш NO₂ з повітрям проходили у змішувачі 7, де перемішувалися. Для визначення початкової концентрації оксиду нітрогену газову суміш направляли на сенсор 8, а далі, за умови проведення лише визначення концентрації нітроген (IV) оксиду, спрямовували на вихлоп через склянку Дрекслея 11. Для проведення каталітичного процесу суміш газів шляхом перемикавання крану 16 подавали в попередньо нагрітий до відповідної температури реактор 12. Процес проводили за температур 110 °С та 180 °С. Після реактора гаряча суміш газів потрапляла в холодильник 13, а потім на сенсор 9/газоаналізатор для визначення залишкового вмісту NO₂. Після аналізу суміш газів спрямовувалася на вихлоп через запірну склянку.

Для контролю витрати газів (повітря, NO₂, NH₃) в каталітичному процесі, проведено калібрування ротаметрів.

Таблиця 3.6 – Калібруванні показники ротаметрів для вимірювання та контролю подачі газів

Витрата NH ₃				
Показання ротаметру	40	70	95	150
τ _{сер} , с	26,11	18,505	5,61	2,705
R, см ³ /хв	22,97	32,42	106,95	221,81
Витрата NO ₂				
Показання ротаметру	65	90	120	150
τ _{сер} , с	35,15	11,64	5,68	3,34
R, см ³ /хв	17,06	51,546	105,63	179,64
Витрата повітря				
Показання ротаметру	1,9	3,1	4	-
τ _{сер} , с	8,265	4,617	3,0825	-
R, см ³ /хв	72,59	129,95	194,64	-

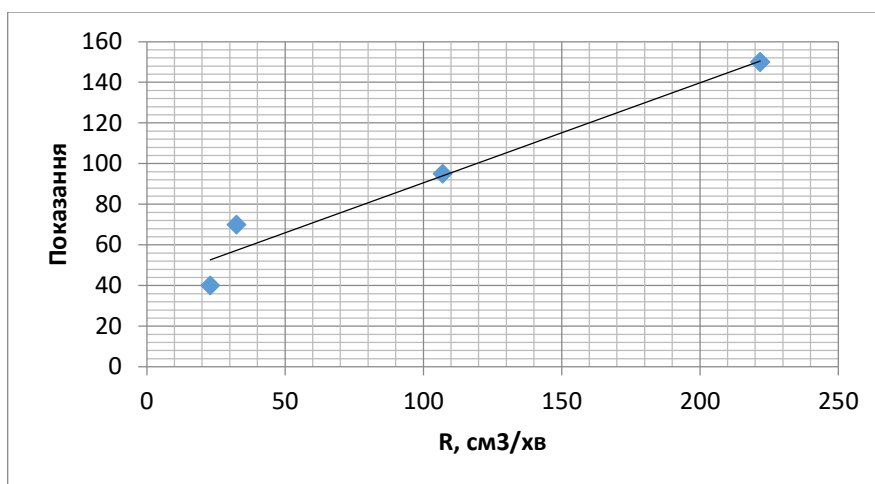


Рисунок 3.4 – Залежність показань ротаметру від витрати NH_3

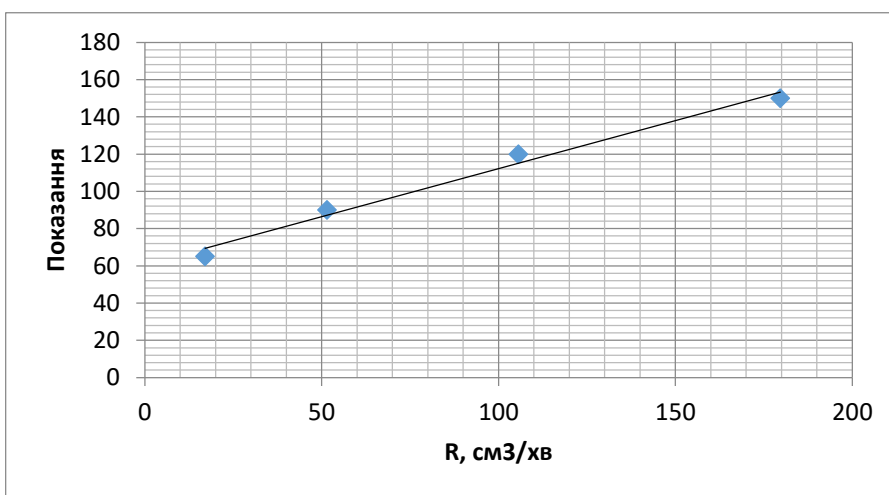


Рисунок 3.5 – Залежність показань ротаметру від витрати NO_2

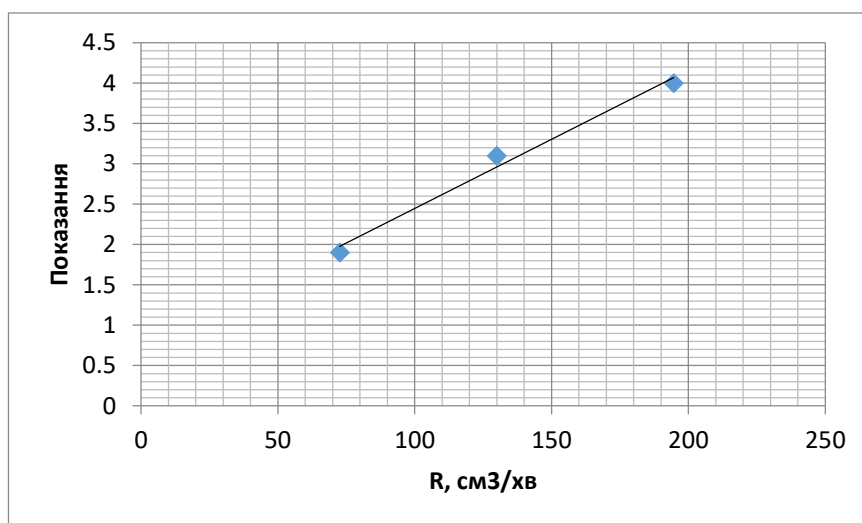


Рисунок 3.6 – Залежність показань ротаметру від витрати повітря

3.3 Експеримент

Експеримент проводили за двох температурних режимів – 110 °С та 180 °С. Потоки газів встановлювались згідно складеного регламенту в п. 3.2. Початкова концентрація оксидів нітрогену в балоні становила 433 ppm, що в перерахунку – 828,19 мг/м³.

Реактор після включення нагрівався до позначки 110 °С за 1 хв 52 с, а до 180 °С від попередньої – за 1 хв 49 с. Коли температура досягала потрібного значення, газову реакційну суміш спрямовували на реактор. Контроль остаточної концентрації здійснювався при досяганні сталого значення концентрації протягом 2,5 хв.

Після дослідження першого зразку, подача газів припинялася, а нагрів реактора відключався для охолодження. Скляний реактор проточного типу обережно виймався і зразок каталізатору вивантажувався на термостійку поверхню. Скляний реактор протирався спиртом і висушувався. Наступний зразок подрібнювався і методом просіювання відбиралася фракція 1-2 мм, яка засипалася в скляний реактор поверх волокнистих ниток (для запобігання виносу твердої фази реакційне середовище). Результати досліджень наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати дослідження каталітичної активності зразків у процесі відновлення нітроген (IV) оксиду за різних температур

№ зразку	Найменування	Початкова концентрація NO ₂ , ppm	Конверсія NO ₂ , %	
			110 °С	180 °С
1	Al ₂ O ₃ 10Ce10Zr	433	50,8	87,6
2	Al ₂ O ₃ 10Ce6La4Zr		53,15	88,9
3	Al ₂ O ₃ 10Ce4La6Zr		51,2	88,3
4	Al ₂ O ₃ 10Ce2La8Zr		51,9	87,8

Продовження таблиці 3.7

1	2	3	4	5
5	$\text{Al}_2\text{O}_310\text{Ce}8\text{La}2\text{Zr}$	433	55,1	89,7

Отримані результати каталітичного відновлення NO_2 свідчать про активність синтезованих зразків каталізаторів. Слід зазначити, що додавання LaO_2 , що характеризується високою питомою поверхнею, суттєво підвищують конверсію нітроген (IV) оксиду за обраних температур. Це, ймовірно, можна пояснити виникненням дефектних центрів на поверхні каталізаторів та підвищеною адсорбційною здатністю лантан (IV) оксиду. Це, також, пояснює гірші результати у зразках з меншим вмістом лантану. Згідно літературних джерел, церій (IV) оксид збільшує стійкість каталізатору до отруєння SO_2 та має високу каталітичну ефективність за температури 100 – 200 °C, що може пояснювати високу каталітичну активність за досить невисокої температури. Однак, як видно з таблиці 3.7, основний вклад в процес селективного каталітичного відновлення вносить, все таки лантан (IV) оксид. Проведення процесу відновлення за температури 180 °C забезпечує конверсію NO_2 , що складає 89, 7%. Такий температурний режим здається раціональним і підвищення температури процесу не було логічним, через термічне розкладання нітроген (IV) оксиду після 200 °C. Для з'ясування цього факту проведено додатковий «холостий» дослід, без застосування каталізатору. За температури 200 °C NO_2 зникав зі складу газових продуктів.

4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.1 Резюме

Тема: розробка бізнес-ідеї технологічного стартап-проекту.

Назва: церієві каталізатори для селективного каталітичного відновлення оксидів нітрогену

Суб'єкт замовлення: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», кафедра ТНР, В та ЗХТ.

Об'єкт дослідження: Церієві каталізатори відновлення оксидів нітрогену.

Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінностей: розробка.

Мета стартапу: реалізація бізнес-ідеї для задоволення матеріальних потреб хімічних підприємств у вигляді каталізаторів для відновлення оксидів нітрогену, з використанням яких можна зменшити суму штрафів за викид забруднюючих речовин в атмосферу, що займаються діяльністю (КВЕД М 74.9), результатом якої є вироблення продукції і в результаті якого утворюються побічними речовинами є викиди шкідливих газів з високим вмістом оксидів нітрогену.

Бізнес-ідея: виробництво та виведення на ринок каталізаторів, які використовуються для очищення викидних газів від оксидів нітрогену.

Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією товарів: клас 1 - хімікати, призначені для використання в промисловості, науці та фотографії, а також у сільському господарстві, плодовництві та лісівництві; штучні смоли необроблені, пластмаси необроблені; суміші для гасіння вогню та для запобігання займанню; компост, добрива, у тому числі тваринного походження; біологічні препарати для використання в промисловості та науці. Каталізатори – базовий номер 010154.

Бізнес-модель стартапу: B2B

Аналоги ідеї: відсутні в Україні. Закордонні – «MERCK», «Bosun», «EASCHEM».

КВЕД: секція М, розділ 72, група 72.1 – дослідження та експериментальні розробки у сфері природничих та технічних наук.

Продукт: основним продуктом є каталізатор для процесу відновлення оксидів нітрогену.

Очікувана потужність стартапу: мала.

За масштабом виробництва: мале.

За рівнем спеціалізації: вузькопрофільне.

За чисельністю персоналу: мале.

Органи управління при реалізації стартапу: національні.

Корисність: задоволення потреби у вигляді каталізаторів селективного відновлення оксидів нітрогену для хімічних підприємств.

Конкурентні переваги: дешевизна, порівняно з іноземними аналогами мінімум на 20 %, а також інноваційність, яка полягає у використанні більш дешевої сировини (дешевша на 10%), порівняно з конкурентними аналогами, а також у показниках ступеня очищення, що є вищим на 5% (див. розділ 3), ніж у конкурентів.

Споживач: підприємства, що працюють в галузі хімічних технологій і в результаті діяльності яких утворюються речовини-забруднювачі. Такі виробництва відповідають КВЕДу М 74.9. В Україні відомо мінімум 7 найбільших підприємств, що є джерелами викиду шкідливих речовин (див. розділ 1). За даним державної статистики України [16], за минулий рік, наведені в розділі 1, підприємства сумарно виробили 1335,5 млн. кВт/год електроенергії та 32833,6 тис. т вугілля. Виходячи з цих даних, що дані виробництва щорічно викидають декілька тисяч тон викидних газів, а отже зобов'язані сплатити штрафи за забруднення навколишнього середовища [17]. Для того, щоб зменшити даний податок підприємства можуть купляти наш каталізатор для очищення викидних газів.

Оскільки на території України відсутні виробники даного каталізатору, то формується дефіцит даного товару (обсяг потенційного попиту вищий, ніж

пропозиція). Виходячи з цього дане виробництво буде потрібним в країні, що дозволить залучити зацікавлених інвесторів до проекту.

Таблиця 4.1 - Капіталовкладення в проект

Назва	Вартість, грн
Приміщення	200000
Обладнання, в тому числі:	103000
Таблетувальний прес	78000
Сушильна шафа	25000
Нематеріальні активи	5000
Виробничий інвентар	5000
Сировина на рік	24757240
Електроенергія	985,5

4.2 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Матеріальний баланс для розрахунку кількості сировини наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс для отримання каталізатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce8La2Zr}$

Прихід			Вихід		
Назва	Кількість, кг	Ціна	Назва	Кількість, кг	Ціна
Оксид алюмінію	0,001	0,25	Каталізатор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce8La2Zr}$	0,001497	4,1854
Нітрат лантану	0,000132	0,7128			
Нітрат церію	0,000315	0,4725			
Цирконіл азотокислий	0,00005	0,05			
Вода	0,01	0,0001344			
Електроенергія, кВт	3	2,7			
Всього	0,011497	4,1854			

За рік заплановано випускати 25000 кг готового каталізатору. Для цього сумарно необхідно 24758225,5 грн.

Для реалізації даної ідеї долучилися 3 співробітники кафедри ТНР, В та ЗХТ.

, що виконують обов'язки куратора проекту, лаборанта та маркетолога. Обов'язки до співробітників кафедри:

- 1) Куратор проекту – досконале знання хімічних технологій неорганічних речовин, гарні аналітичні навички, знання англійської мови на рівні, що дозволяє перекладати іноземні статті.
- 2) Лаборант – закінчена вища освіта за напрямком «хімія», «хімічні технології», знання процесів виробництва неорганічних речовин, здатність опрацьовувати великі об'єми інформації, знання англійської мови не нижче рівня Pre-Intermediate.
- 3) Маркетолог – повна вища освіта за напрямком «Хімічні технології» або «Маркетинг», комунікабельність.

Таблиця 4.3 – Заробітна плата персоналу

Посада	Кількість	Всього грн/міс	Всього, грн/рік
Лаборант	1	10 000	120000
Куратор проекту	1	10 000	120000
Маркетолог	1	10 000	120000
Всього	3	30 000	360000

Фонд оплати праці разом з нарахуванням у розмірі 22 % за рік складає:
 $\text{ФОП} = \text{ЗП} + \text{Нарах.}$

Тоді: $\text{ФОП} = 360000 \times 1,22 = 439200 \text{ грн/рік.}$

Таблиця 4.4 – Сукупні витрати оборотних засобів по виробництву

Елементи затрат	Затрати на річний випуск грн/рік
Сировина	24757240
Електроенергія	985,5
ФОП	439200
Витрати на страхування ризиків	100000
Всього	25197425,5 (25297425,5)

Плановий термін експлуатації ОФ становить:

- 1) приміщення – 20 років;
- 2) обладнання – 5 років;
- 3) транспортні засоби – 5 років;
- 4) виробничий та господарський інвентар – 2 років;
- 5) нематеріальні активи – 12 років.

Таблиця 4.5 – Вартість основних фондів підприємства та їх амортизації

Назва	Вартість, грн	Амортизація, грн/рік
Приміщення	200000	10000
Обладнання	103000	20600
Нематеріальні активи	5000	416,66
Виробничий інвентар	5000	2500
Всього	313000	33516,66

Засоби автоматизації враховані у вартість обладнання. Транспорт для даного стартапу не використовується, клієнти самі забирають товар з лабораторії.

Собівартість продукції складає:

$$C = \text{Обз} + A = 25297425,5 + 33516,66 = 25330942,2 \text{ грн/рік}$$

Звідси, собівартість 1 кг каталізатора складає 1013,23 грн/кг.

Для визначення собівартості нашого каталізатору розраховуємо ціну інноваційної пропозиції на ринку.

Витратний метод

Формуємо приблизний розрахунок проекту, додаючи витрати виробництва, тобто його собівартість, до очікуваного прибутку. Сумарна собівартість проекту наведена в таблиці 4.5.

Табл. 4.6 – Собівартість проекту

Назва	Вартість
Приміщення	10000 грн/рік
Обладнання	20600 грн/рік
Нематеріальні активи	416,66 грн/рік
Виробничий інвентар	2500 грн/рік
Сировина	24757240 грн/рік
ФОП, в т.ч.	439200 грн/рік
Зарплата	360000 грн/рік
Електроенергія	985,5 грн/рік
Всього	25230942,2 грн

Даний метод передбачає врахування рівня інфляції. В Україні цей рівень складає 7-10 %. Отже, ціна з урахуванням інфляції буде складати:

$$C_t = 25230942,2 \cdot 1,10 = 27754036,4 \text{ грн}$$

Тоді ціна витратним методом одиниці продукту::

$$C_{од} = 27754036,4 / 25000 = 1110,16 \text{ грн/кг}$$

Агрегатний метод

Агрегатний метод полягає в тому, що проводиться підсумовування цін окремих конструктивних частин виробів, що входять до параметричного ряду, а також в додаванні очікуваного прибутку.

Структурні частини даного проекту:

1. Винаймання приміщення;
2. Закупівля обладнання та інвентарю;
3. ЗП персоналу;
4. Сировина (в тому числі водовідведення), та електроенергія;

Таким чином :

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{а.м.}} &= \Pi_{\text{п}} + \Pi_{\text{р.п}} + \Pi_{\text{н.п.}} = 200000 + (103000 + 5000) + 360000 + (24757240 \\ &+ 985,5) = 25426225,5 \text{ грн (1017,05 грн/кг).} \end{aligned}$$

Параметричний метод

Параметричний метод – враховує вагомість якісних параметрів товару і оцінку цих параметрів споживачем.

Метод полягає в тому, що ціна товару визначається з бальної експертної оцінки та співвідношення параметрів каталізатору. Виставляється з урахуванням коефіцієнту вагомості даної характеристики у переліку ключових характеристик товару.

В таблиці 4.7 наведено порівняльну характеристику двох виробників.

Таблиця 4.7 – Порівняння параметрів базового і розроблюваного каталізатору

Параметр \ Виробник	Лабораторія ХТНРтаВ	«EASCHEM»
1. Ціна	8	6
2. Швидкість доставки	10	5
3. Активність	9	8
4. Чистота продукції	7	9
Σ	34	28

Ціна стандартного виробництва каталізатору складає приблизно 300000000 грн. На основі цього та даних таблиці 4.6 розраховується ціна за параметричним методом:

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{п.м.}} &= \Pi_{\text{б.м.}} * (\Sigma \text{балів}_{\text{нового проекту}} / \Sigma \text{балів}_{\text{базового проекту}}) = 300000000 * (34/28) \\ &= 36428571,3 \text{ грн (1457,14 грн/кг)} \end{aligned}$$

Конкурентний метод

Метод ціноутворення на основі поточних цін або конкурентний метод. Застосовується при високому рівні рентабельності, коли підприємство може легко змінювати ціновий діапазон не втрачаючи споживачів. Полягає у встановленні ціни на проект при порівнянні цін на аналогічні проекти конкурентів. Для розрахунку за цим методом було обрано виробника «EASCHEM». Ціна данного аналогу складає близько 30000000 грн. Тож за конкурентним методом ціна на виробництво становить 30000000 грн (1200 грн/кг).

Метод точки безбитковості

Точка безбитковості – сумарні витрати дорівнюють сумарному доходу. Її розрахунок проводять для того, щоб визначити обсяги реалізації товарів, для того, щоб окупилися всі витрати.

Розраховуємо кількість партій, щоб потрапити в дану точку, коли прибуток дорівнює нулю:

$$\Pi = C_{\text{од.}} \cdot N - (OЗ + OБЗ)$$

де $C_{\text{од.}}$ – ціна однієї партії, грн/партія (30000 грн). В одній партії 20 кг каталізатора;

$$OЗ = 313000 \text{ грн};$$

$$OБЗ = 25197425,5 \text{ грн};$$

N – кількість партій.

Звідси:

$$0 = 30000 \cdot N - (313000 + 25197425,5)$$

$$N = 850,3 \text{ партії}$$

Тобто, ціна на виробництво складатиме 25509000 грн (1020,36 грн/кг).

Таблиця 4.8 – Порівняння цін, розрахованих за методами

Метод	Розрахована ціна, грн/рік	Ціна, грн/кг	Очікуваний прибуток, грн/рік
Витратний метод	27754036,4	1110,16	2550042,5
Агрегатний метод	25 426 225,5	1017,05	195307,2
Параметричний метод	36 428 571,3	1457,14	11197557,8
Конкурентний метод	30 000 000	1200	4769057,8
Метод точки беззбитковості	25 509 000	1020,36	278057,8

Ціна згідно параметричного методу ціна найбільша, але не буде застосовуватись оскільки основана лише на оцінці параметрів нашої продукції та конкурента з найближчими параметричними показниками. Найменша ціна визначена за допомогою агрегатного методу.

Для формування ціна на каталізатор обрано конкурентний метод, оскільки він дає змогу змінювати ціновий діапазон не втрачаючи споживачів та порівнювати ціни конкурентів. Звідси, ціна за кілограм готової продукції складатиме 1200 грн/кг.

Сумарні капіталовкладення:

$$K = OЗ + OБЗ = 313000 + 25297425,5 = 25610425,5 \text{ грн}$$

Річний прибуток:

$$П = Ц - С = (1200 * 25000) - 25230942,2 = 4769057,8 \text{ грн/рік}$$

Період повернення капіталовкладень:

$$T_{\text{пов}} = K/П = 25610425,5/4769057,8 = 5,37 \text{ років}$$

4.3 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовищ

Таблиця 4.9 – Аналіз загроз і можливостей зовнішнього середовища та зовнішнього оперативного середовища

	Загрози	Можливості
1	2	3
Зовнішнє середовище		
Демографія		
Географія	- Створення філій іноземних конкурентів в Україні (загроза – 5%)	+ Компактне планування лабораторії дозволяє швидше працювати (можливість – 25 %)
Економіка	- Загроза оголошення дефолту в країні у зв'язку з поширенням хвороби COVID-19. В результаті цього ціни на сировину зростуть і виробництво каталізатору стане нерентабельним (загроза – 25%)	+ Відносна дешевизна нашого продукту, порівняно з аналогами (можливість – 10 %)
Політика	- Зміна політики щодо питань екології (загроза – 5%)	+ Проста система оподаткування (можливість – 5 %)
НТП	- Перехід виробництв на більш екологічні технології, що знижують кість викидів в атмосферу (загроза – 10%)	+ Можливість замовляти нове обладнання, що пришвидшить процес виробництва (можливість – 10 %)

Продовження таблиці 4.9

1	2	3
Внутрішнє середовище		
Постачальники	- Нестабільність відносин «постачальник – покупець» у зв'язку зі складною економічною ситуацією (загроза – 10 %)	+ Широкий асортимент постачальників (можливість – 15 %) + Можливість замовляти сировину невеликими партіями (можливість – 5 %)
Споживачі	- Вузьке коло підприємств, яким необхідний даний продукт (загроза – 10 %)	+ Найбільші підприємства-забруднювачі (див. розділ 1) можуть закуповувати даний каталізатор, щоб зменшити вартість штрафів за викид забруднюючих речовин в атмосферу, а також для отримання чистого азоту, який можна використовувати для подальшого виробництва (можливість – 15 %)
Конкуренти	- Якість продукції конкурентів не гірше нашої (загроза – 10 %) - Конкуренти відомі на ринку (загроза – 10 %)	+ Віддаленість конкурентів, що дозволяє нам швидше поставляти наш продукт на українські підприємства (можливість – 10 %)
Посередники	- Вузькоспеціалізоване виробництво, в результаті чого, знайти посередників стає складніше (загроза – 5 %)	+ Рідкість даного продукту дозволить знайти зацікавлених сторін (можливість – 5 %)

4.4 Визначення ключових факторів успіху

Таблиця 4.10 – Фактори успіху проекту в балах

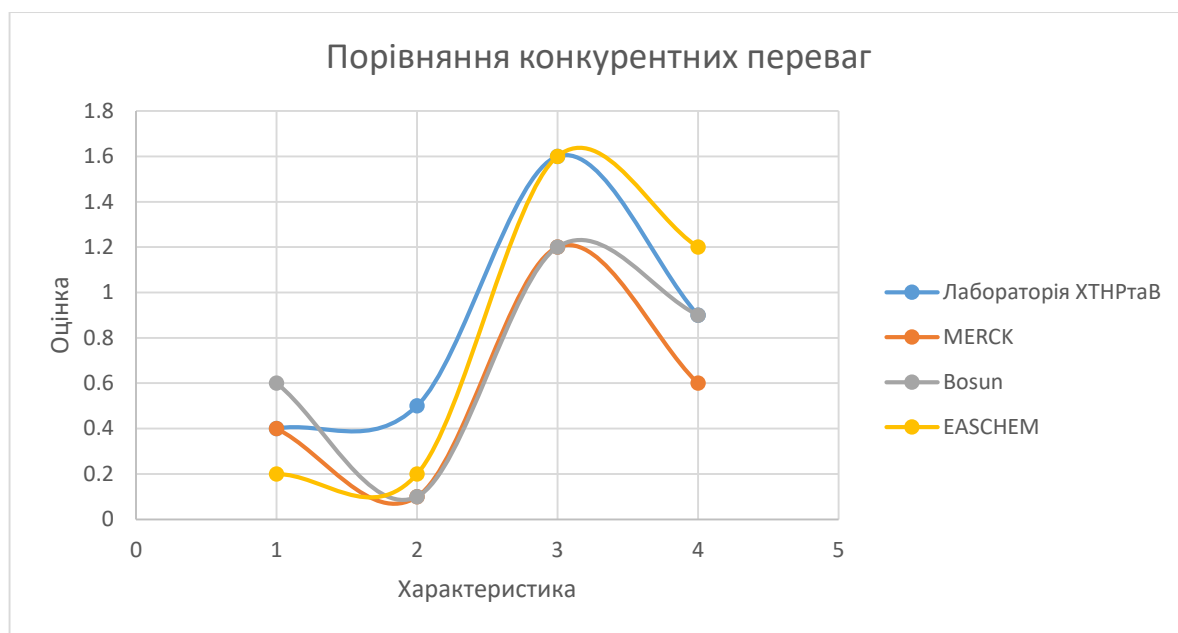
Характеристика	Коефіцієнт вагомості	Оцінка продукції			
		Лабораторія ХТНР _{таВ}	«MERCK»	«Bosun»	«EASCHEM»
Ціна, грн/кг	0,2	2	2	3	1
Швидкість доставки, днів	0,1	5	1	1	2
Активність, %	0,4	4	3	3	4
Чистота продукції, %	0,3	3	2	3	4

З урахуванням коефіцієнту вагомості характеристики визначаємо оцінку кожної характеристики нашого стартапу та існуючих конкурентів. Отримані дані наведені в таблиці.

Таблиця 4.11 – Оцінка характеристик

Характеристика	Лабораторія ХТНР _{таВ}	«MERCK»	«Bosun»	«EASCHEM»
Ціна	0,4	0,4	0,6	0,2
Швидкість доставки	0,5	0,1	0,1	0,2
Активність	1,6	1,2	1,2	1,6
Чистота продукції	0,9	0,6	0,9	1,2

На підставі отриманих бальних оцінок будемо отримувати графік порівняння конкурентних переваг нашого проекту та існуючих конкурентів.



1 – ціна, 2 – швидкість доставки, 3 – активність, 4 – чистота продукції

Рисунок 4.1 – Графік порівняння конкурентних переваг за методом Шонфільда

Виходячи з даного аналізу, можемо зробити висновок, що для виходу на ринок у нас, поки що, одна перевага – доставка. Для того, щоб активність нашого каталізатора стала одним із факторів успіху і випередила конкурента EASCHEM, необхідно провести додаткові дослідження.

4.5 Карта бізнес-процесів виконання стартап проекту та оцінка ризиків і страхування розробки

Таблиця 4.12 – Карта бізнес-процесів

Стадія реалізації стартап проекту	Етап реалізації	Бізнес-процеси	Характеристики		
			Задіяні ресурси	Орієнтовна тривалість процесу	Верхня межа фінансових витрат, грн
1	2	3	4	5	6
Розробка ідеї стартапу	До запуску	Аналіз ринку (визначення сильних та слабких сторін ідеї, методи реалізації серед конкурентів, визначення попиту на дану сферу послуг); Дослідження характеру споживачів, конкурентів; Визначення напрямку розвитку; Пошук інвестицій: благодійники і кредити.	Куратор проекту, лаборант	1 місяць	—
Реалізація ідеї	До запуску	Договір про винаймання лабораторії для виробничих цілей	Куратор проекту	1 місяць	2000000
		Купівля обладнання, виробничого матеріалу та їх установка	Куратор проекту, лаборант	2 місяці	108000

Продовження таблиці 4.12

1	2	3	4	5	6
Реалізація ідеї	До запуску	Закупівля річної кількості сировини	Куратор проекту, лаборант	1,5 тижні	24757240
Впровадження у виробництво	Перший місяць запуску	Проведення синтезу каталітичних мас	Лаборант	1 місяць	-
		Створення сторінки в Інтернеті для початку продажів. Оформлення сертифікатів	Куратор, маркетолог	15 днів	5000
Масова реалізація	Стабільна робота	Продовження виробництва каталізатору, оновлення інформації на веб-сайті	Лаборант, маркетолог	3 місяці	-

На основі визначених етапів розписуються відповідальні за реалізацію бізнес-процесів стартап-проекту, визначаються кадрові потреби стартап-проекту на кожному з цих процесів.

Таблиця 4.13 – Системний аналіз бізнес-процесів стартапу

Елементи	Функції						
	Аналіз ринку. Дослідження характеру споживачів, конкурентів; Визначення напрямку розвитку; Пошук інвестицій: благодійники і кредити.	Договір про винаймання лабораторії для виробничих цілей	Купівля обладнання, виробничого матеріалу та їх установка	Закупівля річної кількості сировини	Проведення синтезу каталітичних мас	Створення сторінки в Інтернеті для початку продажів. Оформлення сертифікатів	Продовження виробництва каталізатору, оновлення інформації на веб-сайті
Куратор проекту	✓	✓	✓	✓			
Лаборант			✓	✓	✓		✓
Маркетолог						✓	✓

Забезпеченість стартап-проекту кадрами потрібної кваліфікації і компетенції є запорукою реалізації проекту.

Ризики, що можуть виникнути, а також ймовірність їх настання та страхування розглянуті в таблиці.

Таблиця 4.14 - Оцінка ризиків

Бізнес-процес і його ризики	Ймовірність настання ризику	Вплив ризику на дохід	Заходи страхування
1	2	3	4
<p>1. Розробка ідеї стартапу</p> <p>Не правильний аналіз визначення попиту, та неправильна оцінка інформації</p>	Середній 15%	Високий 20%	Уточнення інформації щодо діяльності підприємств в Україні та аналіз існуючих аналогів нашої продукції.
<p>2. Реалізація ідеї</p> <p>Не відповідність ресурсів</p>	Низький 10%	Високий 20%	Відмова від ненадійних партнерів при невідповідності якості та/або кількості товару згідно з договором, порушення термінів поставки. Оновлення постачальників буде проводитися раз в декілька років (раніше, якщо виникнуть проблеми з постачанням або зміняться тарифи постачальника.

Продовження таблиці 4.14

1	2	3	4
3. Впровадження у виробництво	Низький 10%	Середній 15%	Надання гарантії постачальником (виробником) на 2 роки (або більше) при постачанні обладнання.
	Середній 15%	Низький 10%	Відмова від постачальників що неодноразово (три і більше разів) порушували правила договору про постачання продукту/ надання послуги
3. Масова реалізація Валютний ризик (девальвація гривні) та інфляція Збільшення податків Загроза появи у конкурентів якіснішої продукції	Середній 15%	Середній 15%	Переведення грошових резервів у долари (США) та збереження їх у банку (ПриватБанк, 7% річних на 5 років з можливістю продовження терміну)
	Низький 10%	Низький 10%	Моніторинг правового становища та створення грошових резервів з коштів на непередбачувані витрати
	Низький 10%	Низький 10%	Проведення додаткових досліджень та модернізація продукції в пришвидшені терміни

Висновок

Для реалізації даного процесу необхідно витратити 25610425,5 грн. Для запланованих потужностях та планах реалізації готової продукції період повернення капіталовкладень становитиме 5,37 року. Серед існуючих

конкурентів наша лабораторія випереджає їх по швидкості доставки до замовників та якості каталізатора, порівняно з більшістю конкурентів.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Експериментальну частину магістерської роботи було виконано в лабораторних умовах з використанням речовин, що можуть бути джерелами шкідливих факторів.

У лабораторії були присутні шкідливі, подразнюючі речовини та матеріали, використовується теплова та електрична енергія.

Всі технічні рішення було прийнято згідно вимог охорони праці.

У даному розділі проаналізовано комплекс шкідливих і небезпечних факторів та розроблено заходи щодо мінімізації їх впливу на працівників лабораторії.

5.1 Охорона праці

5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи. Заходи з охорони праці.

5.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99, роботи, які виконуються в хімічній лабораторії, належать до роботи легкої важкості Іб. Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (поверхня приладів, стіни, підлога, стеля), обладнання не повинна перевищувати межі $(t_{\text{опт}} + 2) ^\circ\text{C}$, тобто не більше $26 ^\circ\text{C}$.

У теплий період року мікроклімат відповідає нормам ДСН 3.3.6.042-99. Для підтримання даних норм в холодний період пропонується утеплювати вікна в лабораторному приміщенні [18].

Таблиця 5.1 – Величини параметрів мікроклімату

Період року	Температура, °C		Відносна вологість, %		Швидкість руху	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	21 – 23	21	40 – 60	50	0,2	0,2
Теплий	22 – 24	18	40 – 60	50	0,2	0,2

Температура приміщення вимірюється спиртовим термометром, відносна вологість – гігрометром, швидкість руху повітря – анемометром. Параметри мікроклімату перевіряються один раз на день. В приміщенні передбачена система центрального опалення для підтримки необхідної температури в кожний період року.

У лабораторії встановлено систему припливно-витяжної вентиляції для забезпечення чистоти повітря та видалення шкідливих речовин з приміщення. В лабораторії встановлено витяжну шафа для роботи з речовинами, що виділяють летючі пари.

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії

1	2	3	4	5	6	7	8
Назва робочого місця	Шкідливі речовини, причини виділення	Група шкідливості речовин, характеристика шкідливої дії	ГДК в повітрі, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
Лабораторія	Аміак	Специфічна вибіркова токсичність, яка вражає окремі органи-мішені при одноразовій дії (органи зору, легені)	5	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри	Промити очі холодною водою не менше 15 хвилин, широко розкривши повіки пальцями	універсальний переносний газоаналізатор типу УГ - 2

5.1.1.2 Виробниче освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28:2018 роботи, що виконуються в лабораторії відносяться до групи середньої точності. Використовується природне

освітлення, що здійснюється через вікна в зовнішній стіні та система штучного освітлення. У лабораторії можуть проводитися роботи середньої точності IV розряду, підрозряду «а».

Таблиця 5.3 – Характеристика освітлення

Назва приміщення	Характер зорової праці	Розряд зорової точності	Освітлення при штучному освітленні			КПО при природному освітленні, %	КПО при комбінованому освітленні, %
			Комбіноване	Загальне	Фактичне		
Лабораторія	Середньої точності	IVa	750	300	300	1,5	0,9

Згідно СН 181-70, стіни в лабораторії пофарбовані у світло-насичені тони з високою відбиваючою здатністю. Для покращення освітленості передбачено двічі на рік чистити віконне скло від пилу та бруду та проводити заміну відпрацьованих ламп. Фактичне значення штучного освітлення в лабораторії складає 300 лк, що відповідає нормі. Контроль освітлення проводиться двічі на рік та після ремонту систем освітлення люксометром Ю-116.

5.1.1.3. Захист від виробничого шуму і вібрації

Джерелом шуму в лабораторії є лише витяжна шафа.

Таблиця 5.4 – Гранично допустимі рівні шуму

Тривалість впливу, год	8	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,03	0,01
Допустимі дози, Дб	90	93	96	99	102	105	108	114	120

У лабораторії при 8-годинній роботі рівень шуму не повинен перевищувати 60 дБА, згідно з ДСН 3.3.6.037-99. Фактичне значення складає 50 дБА, що задовольняє вимогам.

Для визначення рівня шуму в даній хімічній лабораторії використовують шумоміри та частотні аналізатори, завдяки яким вимірюється рівень звукового тиску. Із сусідніх приміщень та вулиці звук не потрапляє.

Вібрація у лабораторії не спостерігається.

5.1.1.4. Електробезпека

Категорія приміщення лабораторії, згідно ПУЕ, відноситься до класу без підвищеної небезпеки ураження електричним струмом (І категорії).

Електроприлади живляться від мережі змінного струму з частотою 50 Гц і напругою 220 В. Пускові пристрої, рубильники, розетки, вимикачі захищені від безпосереднього контакту людини з струмопровідними частинами. Споживачами електричної енергії є сушильна шафа, реактор каталітичного відновлення та компресори.

Допустимі значення струму і напруги:

- у нормальному режимі роботи $I_{\text{л}} = 0,3 \text{ мА}$ і $U_{\text{пр}} = 2 \text{ В}$, з часом дії до 10 хвилин на добу;
- в аварійному режимі роботи $I_{\text{л}} = 6 \text{ мА}$ і $U_{\text{пр}} = 36 \text{ В}$, при контакті більше 1 секунди.

Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції. Найчастіше бувають два випадки замикання ланцюга струму через тіло людини: коли вона дотикається одночасно до двох провідників (двофазне), і коли вона дотикається тільки до одного провідника (однофазне).

Сила струму, що проходить через людське тіло, розраховується за формулою:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{л}}}{R_{\text{л}}} \cdot 10^3 = \frac{380}{1000} \cdot 10^3 = 380 \text{ мА}$$

де $U_{\text{л}}$ – лінійна напруга, В;

$R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, Ом.

Напруга дотику:

$$U_d = I_l \cdot R_l = 0,38 \cdot 1000 = 380 \text{ В}$$

Струм, що проходить через тіло при однофазовому дотику:

$$I_l = \frac{U_\phi}{R_l + R_0} \cdot 10^3 = \frac{220}{2000 + 4} \cdot 10^3 = 109,8 \text{ мА}$$

де U_ϕ – фазова напруга, В;

R_0 – опір нейтралі заземлення, Ом;

Згідно з ГОСТ 12.1.038-82, можна зробити висновок, що значення величин струмів значно перевищують наведені вище нормативні значення. Як наслідок, при порушенні правил електробезпеки в лабораторії можуть мати місце електротравми з важкими наслідками.

Для захисту від випадкових уражень електричним струмом застосовуються: повна ізоляція всіх струмопровідних елементів та захисне заземлення всіх приладів.

5.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях

5.2.1 Атестація робочого місця

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

Лабораторія: № 162

Відповідальний за заповнення карти: Скіп О.А.

Дата заповнення: 21.11.2020

Таблиця 5.5 – Карта умов праці на виробничому місці

№	Фактори середовища	Норми ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору, балів	Тривалість за зміну, Т	Фактична шкідливість, балів
1	Шкідливі речовини, мг/м ³ Аміак	5	Експрес оцінка	1	0,5	0,5
2	Шум, Дб	60	50	1	0,3	0,3
3	Мікроклімат: Температура повітря, °С	20-22	21	-	1	-
	Швидкість повітря, м/с	0,1-0,2	0,2	-	0,2	-
	Відносна вологість, %	40-60	60	-	0,5	-
4	Напруженість праці	51-75	50	-	1	-
5	Освітленість, лк	300	300	-	0,25	-

Сума значень факторів виробничого середовища складає ($\sum X_{\text{факт}}$) – 0,8 балів. Розмір доплати за умови праці – 4 %. Робоче місце підлягає раціоналізації.

5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

Експериментальна частина магістерської роботи проводилась в НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» в лабораторії № 162.

В ході експерименту використовувались порошкоподібні неорганічні речовини, які не являються небезпечними для людського організму, а також керамічний посуд.

В ході проведення НДР використовувалися наступні прилади: реактор каталітичного відновлення, компресори, сушильна шафа.

З метою забезпечення безпеки експерименту в хімічній лабораторії передбачені наступні заходи:

- перед початком роботи вмикають витяжну шафу, перевіряють наявність руху повітря у витяжній шафі; всі роботи виконуються під витяжною шафою в спеціалізованому одязі;

- наприкінці робочого дня вимикають електроенергію та подачу воду.

Всі хімічні реактиви, що застосовуються у даній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії в окремій шафі. Реактиви не утворюють летких сполук, тому їх можна зберігати в звичайних умовах. Реактиви зберігаються у спеціальній тарі з відповідним маркуванням, де вказується назва та концентрація речовини.

Верхній одяг зберігається в спеціальній шафі. Під час обіду їжа приймається в спеціально відведеному приміщенні.

5.2.3 Пожежна безпека

Лабораторія за ступенем пожежо-, вибухонебезпечності відноситься до категорії "Г", за ступенем вогнестійкості - 2 клас. Імовірні джерела займання: коротке замикання в мережі електричного струму і електрообладнання, механічне пошкодження електромережі, невиконання правил пожежної безпеки, нагрівальні прилади (сушильна шафа, реактор).

Для попередження займання проводиться ізоляція електропроводки та заземлення обладнання і термоізоляція нагрівальних приладів, передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загорання.

Первинними засобами гасіння пожежі є: вогнегасники ОУ-1 і ОУ-2, ящик з піском. При виникненні пожежі проводиться евакуація працівників через центральний вихід безпосередньо на вулицю.

Для захисту від прямого удару блискавки передбачено стрижньовий блискавковідвід.

5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту

Згідно з положенням «Про план локалізації і ліквідації надзвичайних ситуацій» хімічна лабораторія відноситься до категорії «А».

При виконанні дослідної роботи може виникнути аварійна ситуація при роботі з електрообладнанням.

При виникненні аварійної ситуації передбачено діяти за наступним планом: викликати пожежну допомогу за номером «101»; розпочати гасіння пожежі підручними засобами - вогнегасник, пісок; організувати перенесення в безпечне місце горючих матеріалів, надавати першу невідкладну допомогу потерпілим, викликати швидку медичну допомогу.

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями.

Таблиця 5.6 - Характеристики захисних споруд хімічного підприємства

Тип, номер захисної споруди	Площа приміщень, м³				Висота приміщень	Аварійний вихід
	Людей з санітарним постом	Допоміжні				
		ФВП, санвузли	Для продуктів	Тамбур шлюз		
Сховище 13	6	3	2	1	2,9	Є

Наявність основних і допоміжних приміщень:

Сховище 1 відповідає нормам.

Розрахункова місткість захисних споруд за площею:

На одну людину передбачена площа 0,5 м² при висоті приміщення 2,9 м.

$$M_1 = \frac{50 - 2}{0,5} = 96 \text{ ос.}$$

Розрахунок місткості за об'ємом приміщень:

На одну людину передбачений об'єм 1,5 м³.

$$M_0 = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(6 + 3 + 2 + 1) \cdot 2,9}{1,5} = 23,2 \text{ ос.}$$

Коефіцієнт місткості:

$$K_M = \frac{M}{N} = \frac{96}{90} = 1,06$$

де N – кількість працівників найбільшої зміни.

Кількість двох'ярусних нар у приміщенні для людей:

$$H = \frac{M}{5} = \frac{96}{5} = 20 \text{ нар}$$

Висновок: $K_M > 1$, тобто захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників найбільшої зміни. Слід придбати 20 двох'ярусних нар для захисних споруд.

Таблиця 5.7 - Вихідні дані для оцінки захисних властивостей споруди

Віддаленість об'єкта від точки прицілювання R_r , км	3
Очікувана потужність ядерного боєприпасу q , кт	100
Вид вибуху	Наземний
Ймовірне максимальне відхилення центру вибуху боєприпаси від точки прицілювання $r_{\text{відх}}$, км	0,5
Швидкість середнього вітру $V_{\text{с.в}}$, км/год	90
Напрямок середнього вітру	У бік об'єкту
Конструкції захисних споруд розраховані на надмірний тиск $\Delta P_{\text{ф. зах}}$, кПа	250
коефіцієнт ослаблення радіації сховища № 13 $K_{\text{осл. зах}}$	10000

Захисні властивості споруд:

1) Для захисту від ударної хвилі

$$R_{\min} = R_r - r_{\text{відх}} = 3 - 0,5 = 2,5 \text{ км}$$

За значенням $R_{\min} = 2,5$ км, потужністю боєприпасу $q = 100$ кт при наземному вибуху визначаємо $\Delta P_{\text{ф. max}}$:

$$\Delta P_{\text{ф. max}} = \Delta P_{\text{ф. потр}} = 40 \text{ кПа}$$

2) Для захисту від радіоактивного зараження:

$K_{\text{осл. потр}}$ розраховуємо за формулою:

$$K_{\text{осл. потр.}} = \frac{D_{\text{р.з.}}}{D_{\text{доп}}} = \frac{5 \cdot P_{\text{max}} (t_{\text{п}}^{-0,2} - t_{\text{к}}^{-0,2})}{50}$$

$$t_{\Pi} = \frac{R_{\min}}{V_{\text{с.в.}}} + 1 = \frac{2,5}{90} + 1 = 1,02 \text{ год}$$

$$t_{\kappa} = t_{\Pi} + 96 = 1,02 + 96 = 97,02 \text{ год}$$

де $P_{1\max}$ – максимальний рівень радіації, очікуваний на об'єкті на 1 год після вибуху.

Якщо $q = 100$ кТ, $R_{\min} = 2,5$ км, $V_{\text{с.в.}} = 90$ км/год, $P_{1\max} = 6100$ Р/год, тоді

$$K_{\text{осл.потр.}} = \frac{5 \cdot 6100 \cdot (1,02^{-0,2} - 97,02^{-0,2})}{50} = 363,27$$

Визначаємо наявні захисні властивості захисних споруд:

- а) від ударної хвилі відповідно до вихідних даних: $\Delta P_{\text{ф.зах.}} = 200$ кПа.
- б) від радіоактивного зараження: відповідно до вихідних даних $K_{\text{осл.}} = 1000$.

Порівнюємо захисні властивості захисних споруд з потрібними:

- 1. за ударною хвилею: для сховища №1 $\Delta P_{\text{ф.зах.}} > \Delta P_{\text{ф.потр.}}$
- 2. за радіоактивним зараженням для сховища №1 $K_{\text{осл.потр.}} > K_{\text{осл.}}$

Висновок: сховище № 13 забезпечує захист усіх працівників і службовців, що в ньому перебувають, у максимальній кількості 96 осіб; захисні властивості сховища №13 відповідають вимогам і забезпечують захист всіх робітників.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі проведено детальний аналіз наукової літератури в якому розглянуто теоретичні основи селективного каталітичного відновлення оксидів нітрогену. Приділено увагу каталітичним методам відновлення оксидів нітрогену з використанням як відновника аміаку. Згідно літературних даних визначено метод синтезу каталізаторів та їх склад. Як носій каталізаторів обрано Al_2O_3 , як активні компоненти – CeO_2 , ZrO_2 , LaO_2 . Охарактеризовано матеріали та експериментальні методики процесу каталізу, наведено результати рентгеноструктурного, хімічного аналізів та ІЧ-спектроскопії синтезованих зразків каталізаторів. Проведено дослідження каталітичних властивостей синтезованих зразків. Результати досліджень свідчать про найбільшу каталітичну активність зразка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10Ce2La8Zr}$, що має у своєму складі найбільший вміст лантан (IV) оксиду. Конверсія NO_2 досягала значення 89, 7% за температури 180 °C.

Розроблено стартап-проект виробництва каталізатору для відновлення оксидів нітрогену із викидних газів підприємств. Наведено резюме проекту, розраховано ціну інноваційну продукції на ринку. Проаналізовано загрози і можливості зовнішнього та внутрішнього середовища. Визначено ключові фактори успіху даного проекту. Наведено карту бізнес-процесів та оцінку ризиків даного проекту. Для розробки і впровадження даного проекту необхідно вкласти 25610425,5 грн, прогнозований прибуток – 4769057,8 грн/рік, період повернення капіталовкладень – 5,37 років, прогнозована рентабельність – 18 %.

Проаналізовано комплекс шкідливих і небезпечних факторів та розроблено заходи щодо мінімізації їх впливу на працівників лабораторії. Охарактеризовано освітлення робочої зони, рівень шуму в приміщенні. Проведено атестацію робочого середовища та наведено аналіз безпеки проекту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/news/34251.html>, вільний. Мова – українська.
2. How do different sectors and processes contribute to emissions of NO_x? *eea.europa.eu*. European Environment Agency [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>, вільний. Мова – англійська.
3. Природоохранные технологии в промышленной теплоэнергетике [Текст]: лекции по курсу / Разва А.С. Томск – 2010, 27 стор.
4. Fatemeh Gholami. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review [Text] / Fatemeh Gholami // Chemical Engineering Journal – 2017. – Vol. 381 –P. 1-8.
5. De Lima. High specific surface area LaFeCo perovskites—synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO [Text] / De Lima, R., Batista, M., Wallau, M., Sanches, E., Mascarenhas, Y.P., Urquieta-González // B Environ Journal - 2009. - Appl. Catal. B Environ. 90 (3–4), 441–450.
6. Gholami. Low-temperature selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of O₂ over Cu: Ce catalysts supported by multiwalled carbon nanotubes [Text] / Gholami, Z., Luo, G. // J Ind Eng Chem Research – 2018. Vol. 57 (27), 8871–8883.
7. Deng, C. NO reduction by CO over CuO supported on CeO₂-doped TiO₂: the effect of the amount of a few CeO₂. [Text] / Deng, C., Li, B., Dong, L., Zhang, F., Fan, M., Jin, G., Gao, J., Gao, L., Zhang, F., Zhou, X. // Phys. Chem. Chem. Phys – 2018. Vol. 17 (24), 16092–16109.
8. РБК-Україна [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.rbc.ua/rus/news/proizvodstvo-ammiaka-v-ukraine-v-marte-snizilos-na-25-9--17042014132200>, вільний. Мова – російська.

9. Nusnin Akter. Selective catalytic reduction of NO by ammonia and NO oxidation Over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ catalysts [Text] / Shuhao Zhang, Jaeha Lee, Do Heui Kim, Jorge Anibal Boscoboinik, Taejin Kim // Journal of Catalysis – 2020. Vol. 482 – 110664.
10. Guangyuan Zhao. Environmentally-friendly tourmaline modified CeMnFeO_x catalysts for lowtemperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [Text] / Guangyuan Zhao, Miaomiao Li, Liyin Wang, Dongzhe Wang, Jinsheng Liang, Gang Xue // Journal of Catalysis – 2020. Vol. 355 – P. 385-396.
11. C.Wang. Environmentally-friendly tourmaline modified CeMnFeO_x catalysts for lowtemperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [Text] / C. Wang, Y. Li, X. Sun, J. Mater // Journal of Catalysis – 29 (6) (2017) 04017004.
12. WEI Yu-liang. Performance of Mn-Ce co-doped siderite catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [Text] / WEI Yu-liang, GUI Ke-ting, LIU Xiang-xiang, LIANG Hui, GU Shao-chen, REN Dong-dong // Journal of Hazardous Materials – 2020. Vol. 396 – 122592.
13. Thirupathi Boningari. Metal oxide-confined interweaved titania nanotubes M/TNT (M = Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of excess oxygen [Text] / Thirupathi Boningari, Dimitrios K. Pappas, Panagiotis G. Smirniotis // Journal of Catalysis – 2018. Vol. 365 – P. 320 – 333.
14. Liang Chen. High-performance CeO_2 /halloysite hierarchical catalysts with promotional redox property and acidity for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [Text] / Liang Chen, Qiaoli Wang, Xiaoxiang Wang, Qiliang Cong, Heyao Ma, Tianjiao Guo, Sujing Li, Wei Li // Chemical Engineering Journal – 2020. – Vol. 390 – 124251.
15. Ran Yana. Novel shielding and synergy effects of Mn-Ce oxides confined in mesoporous zeolite for low temperature selective catalytic reduction of NO_x

- with enhanced SO₂/H₂O tolerance [Text] // Chemical Engineering Journal – 2018. Vol. 382 – P. 1804 – 1811.
16. Державна служба статистики України [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/> , вільний. Мова – українська.
17. Урядовий портал України [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/news/250030727> , вільний. Мова – українська.
18. Міхеєв Ю. В. Цивільний захист: метод. вказівки до виконання практ. роб. / Ю. В. Міхеєв, О. В. Землянська – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – електронне видання. URL: <http://ela.kpi.ua/kandle/123456789/3568>.