



www.ror.tf.bor.ac.rs

Pregledni rad

UDK 66.097.3:628.477

REVALORIZACIJA PLATINSKE GRUPE METALA (PGM) IZ ISTROŠENIH AUTOKATALIZATORA. DEO II: AUTOKATALIZATORI – STRUKTURA I PRINCIP RADA

RECOVERY OF PLATINUM-GROUP METALS (PGM_s) FROM SPENT AUTOMOTIVE CATALYSTS. PART II: AUTOMOTIVE CATALYSTS - STRUCTURES AND PRINCIPLE OF OPERATION

Mile D. Dimitrijević[#], Snežana M. Milić, Slađana Č. Alagić, Ana A. Radojević

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Primljen: 19. novembar 2014.

Prihvaćen: 26. januar 2015.

IZVOD – Da bi se smanjilo zagađenje vazduha i ispoštovala zakonska regulative, u izduvne sisteme motornih vozila (putnička, teretna i druga vozila, a u poslednje vreme i građevinske i poljoprivredne mašine) ugrađuju se katalizatori tj. katalitički konvertori. Njihov zadatak je da štetne proizvode sagorevanja tečnih fosilnih goriva prevedu u manje štetne produkte. U katalitičkim konvertorima, rodijum se koristi za redukciju, a platina i paladijum za oksidaciju gasova. U radu su prikazani struktura i princip rada auto katalizatora budući da su automobili najzastupljenija motorna vozila na putevima širom sveta i da se predviđa da će bar do 2020. godine dominirati proizvodnja automobila sa benzinskim i dizel motorima.

Ključne reči: auto katalizatori, struktura, princip rada

ABSTRACT - Catalytic converters are incorporated into motor vehicle emission systems (passenger cars, trucks and other motor vehicles, as well as civil and agricultural machines, as of lately) to reduce air pollution as well as to meet the the emission standards. Their purpose is to convert toxic emissions generated by combustion of liquid fossil fuels into less harmful products. In catalytic converters, rhodium is used for the reduction of gasses, whereas platinum and palladium are used for the oxidation of gasses. This paper presents the structure and operating principle of automotive catalysts in view of the fact that cars are the most prevalent motor vehicles worldwide and due to the fact that the production of cars with gasoline and diesel engines will dominate until at least 2020.

Key words: automotive catalysts, structure, operating principle

UVOD

Automobilska industrija je jedna od vodećih industrija sveta i glavni pokretač globalnog ekonomskog razvoja i društvenog napretka. Međutim, sagorevanje go-

riva u benzinskim i dizel motorima dovodi do formiranja zagađujućih materija koje se preko izduvnih sistema motornih vozila emituju u atmosferu. Glavni zagađivači u izduvnim gasovima motora su NO_x, CO_x, nesagoreli ugljovodonici (HC), SO₂ i suspendovane čestice (PM),

[#] Kontakt adresa autora: M.D. Dimitrijević, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija.
E-mail: mdimitrijevic@tf.bor.ac.rs

* Ovaj rad je urađen u okviru Projekta OI 172031 koji je finansiran sredstvima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

pre svega čađ. Emisija ovih zagađivača ima negativan uticaj na ljudsko zdravlje, životnu sredinu i klimu. Stalni rast broja motornih vozila i intenziviranje saobraćaja pojačava negativan uticaj izduvnih gasova. U SAD su još 1968. godine prepoznati ovi problemi jer je utvrđen visok nivo atmosferskog zagađenja u većini velikih gradova (do tada je emitovano 56 g CO, 9,3 g HC i 3,9 g NO_x po pređenom kilometru) [1]. Zato je 1970. godine usvojen Akt o čistom vazduhu (Clean Air Act) kojim se emisije CO, HC i NO_x u izduvnim gasovima automobila moraju smanjiti za 90%. Među ostalim merama, predloženo je da svi izduvni sistemi automobila moraju

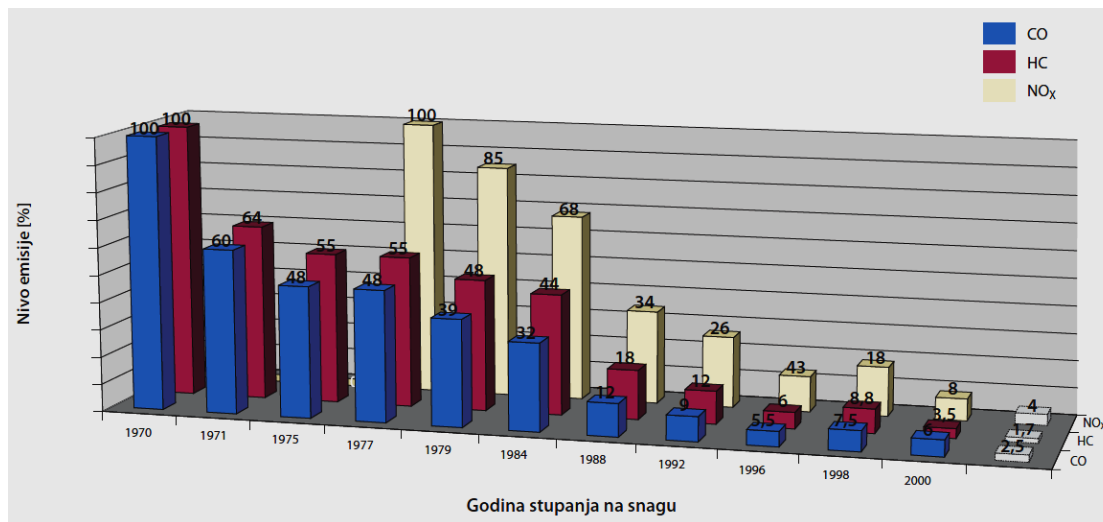
da imaju autokatalizatore (katlitičke konvertore). Ovaj predlog implementiran je u SAD do kraja 1973. godine, a širom sveta sredinom devedesetih godina prošlog veka. Time je upotreba katalitičkih konvertora u motornim vozilima postala jedna od najvažnijih primena heterogene katalize [1-4]. Osnovna uloga autokatalizatora je da toksične nusproizvode sagorevanja motornog benzina i dizel goriva prevedu u manje toksične supstance (Slika 1.). Bez katalitičkog tretiranja danas bi se, na svaki pređeni kilometar, u atmosferu emitovalo 10 g CO, 2 g NO_x i 1 g HC [5].



Slika 1. Izgled autokatalizatora i njegova funkcija

Udeo drumskog saobraćaja u globalnoj antropogenoj emisiji CO₂, CO i NO_x, u 2000. godini, iznosio je 15, 17 i 22%, respektivno [6]. Prema statističkim podacima iz 2012. godine na svakih 1000 stanovnika dolazi 170 motornih vozila što znači da je broj vozila u svetu premašio cifru od milijardu vozila [7]. Od ukupnog broja motornih vozila putnički automobili čine 76%. U periodu od 2004. do 2013. godine prosečno je svake godine proizvedeno 54 miliona

novih automobila. Iako je razvoj automobilske industrije delom usmeren u pravcu smanjenja zavisnosti od fosilnih goriva, za pogon većine ovih vozila i dalje se koriste benzinski i dizel motori [6]. Na slici 2 prikazane su dozvoljene vrednosti emisije izduvnih gasova od 1970. do 2002. godine [8]. Može se videti da su vrednosti emisija izduvnih gasova iz godine u godinu smanjivane zbog uvođenja sve strožijih propisa koji regulišu ovu oblast.



Slika 2. Emisije izduvnih gasova za period od 1970. do 2002. godine [8]

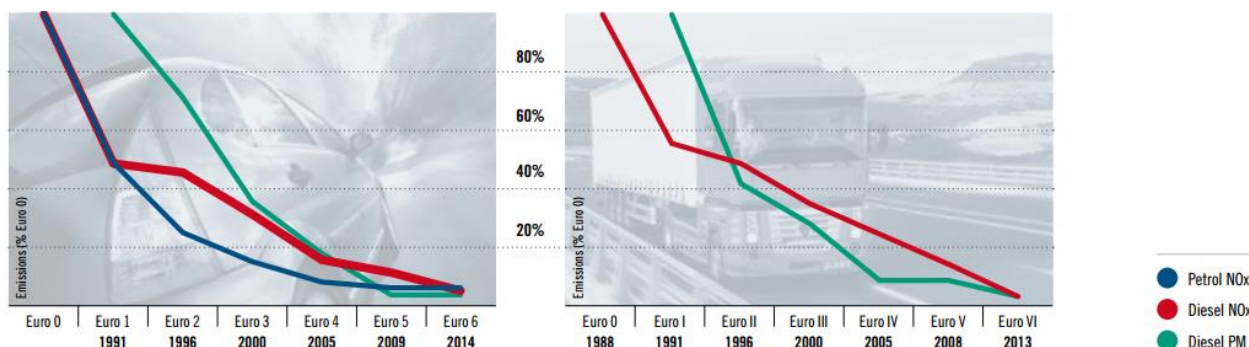
U Evropskoj Uniji drumski saobraćaj generiše oko 20% emisije CO₂ pri čemu su putnički automobili odgovorni za oko 12% emisije [9]. Zbog toga su donete brojne direktive i regulative kojima se propisuju maksimalno dozvoljene količine zagađujućih materija u izduvnim gasovima putničkih vozila sa benzinskim i

dizel motorima (Tabela 1.) [10,11]. Slika 3 prikazuje kako je unapređenje standard EU o emisiji izduvnih gasova uticalo na smanjenje NO_x iz benzinskih (Petrol NO_x) i dizel motora (Diesel NO_x) kao i na smanjenje suspendovanih čestica (Diesel PM), iz putničkih automobila i kamiona [12].

Tabela 1 . Emisija zagađujućih materija (g/km) u standardima EU za putnička vozila

Klasa motora	Datum stupanja na snagu	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
<i>Dizel motori</i>						
Evro 1	07.1992.	2.72	-	0.97	-	0.14
Evro 2	01.1996.	1.00	-	0.70	-	0.08
Evro 3	01.2000.	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Evro 4	01.2005.	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Evro 5	09.2009.	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Evro 6	09.2014.	0.50	-	0.17	0.08	0.005
<i>Benzinski motori</i>						
Evro 1	07.1992.	2.72	-	0.97	-	-
Evro 2	01.1996.	2.20	-	0.50	-	-
Evro 3	01.2000.	2.30	0.20	-	0.15	-
Evro 4	01.2005.	1.00	0.10	-	0.08	-
Evro 5	09.2009.	1.00	0.10	-	0.06	0.005
Evro 6	09.2014.	1.00	0.10	-	0.06	0.005

HC – ugljovodonici; NO_x – oksidi azota; PM – suspendovane čestice; “-“ nije definisano standardom

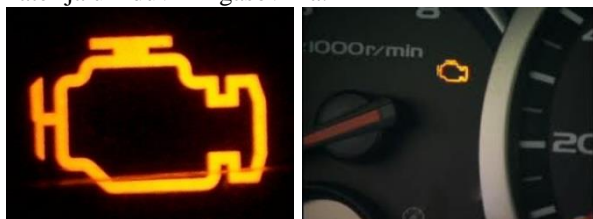


Slika 3. Emisije NO_x i PM iz putničkih automobila i kamiona u zavisnosti od emisione klase motora

Evro 1 zahtevi [13], koji su na snagu stupali u periodu od 1991. do 1993. godine prisilili su proizvođače automobila da u svoja vozila sa benzinskim motorima instaliraju katalizatore sa trostrukim dejstvom, koji su za razliku od katalizatora sa dvostrukim dejstvom pored oksidacije ugljen monoksida i oksidacije nesagorelih ugljovodonika razlagali okside azota na kiseonik i azot ($2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$) [14]. Standardi za emisiju izduvnih gasova Evro 3 usloveli su uvođenje auto-dijagnostičkog sistema EOBD čija je funkcija nadzor rada svih komponenti i sistema odgovornih za

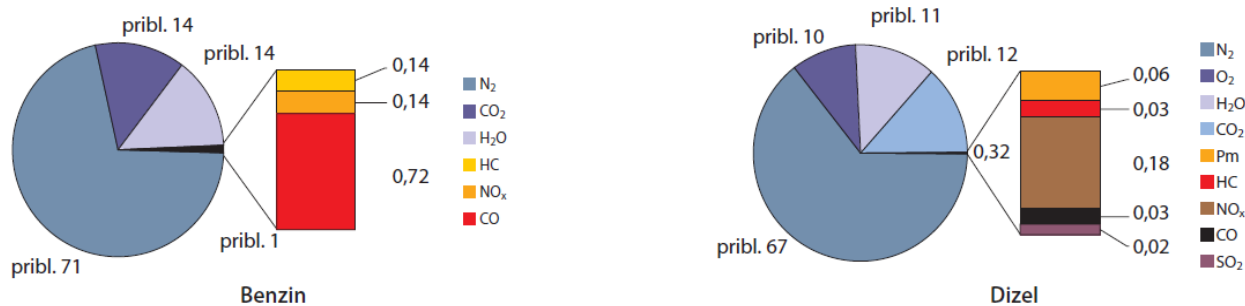
sastav izduvnih gasova. U putnička i laka teretna vozila sa benzinskim motorom OEBD se ugrađuje od 1. januara 2000. godine, a u vozila sa dizel motorom od 1. januara 2003. godine. EOBD sistem detektuje, memoriše i na instrument tabli prikazuje greške žutom MIL lampicom – indikatorom greške (Slika 3.) [8,15]. Evro 6 standardi doneti odlukom Evropske komisije iz 2007. godine [16] stupili su na snagu 1. septembra 2014. godine kao odobrenje za vozila koja poštuju tu regulativu, a 1. januara 2015. godine kao obaveza za sve nove tipove automobila. Proizvođači su obavezni da

garantuju da će oprema potrebna za redukciju zagađenja trajati u okviru 160.000 pređenih kilometara, dok su Evro 4-5 standardi zahtevali 100.000 km (ili u oba slučaja 5 godina garancije). Ovo govori o velikom značaju autokatalizatora čija je upotreba najefikasnija metoda uklanjanja štetnih produkata sagorevanja goriva. Efikasnost autokatalizatora iznosi oko 90%. Jedan od razloga je to što se oko 90% gasovitih zagađivača emituje u prvih 200 sekundi, nakon inicijalnog paljenja, kada katalizatori tek treba da dostignu punu radnu temperaturu. Autokatalizator se smatra neispravnim ako se premaši 150% granične vrednosti sadržaja štetnih materija u izduvnim gasovima.



Slika 4. Lampica - indikator greške (*Malfunction indicator lamp - MIL*) ukazuje na pojavu grešaka koje utiču na emisiju izduvnih gasova (Aktivirana lampica prikazuje simbol motora prema ISO 2575) [8]

Razvoj automobilske industrije u stalnoj je sprezi sa zaštitom okoline i očuvanjem prirodnih resursa, naftnom industrijom i zakonskom regulativom [17]. Emisija CO₂ i oskudica fosilnih goriva predstavljaju glavne odrednice razvoja ove industrije u neposrednoj budućnosti. Do 2020. godine u EU 20% konvencionalnih goriva treba da



Slika 5. Sastav izduvnih gasova benzinskog i dizel motora u procentima [8]

STRUKTURA AUTOKATALIZATORA

Katalizatore razlikujemo po materijalu od koga je izrađeno aktivno jezgro katalizatora odnosno monolit. Monolit može biti metalni (metalni katalizatori) i keramički (keramički katalizatori). Metalni katalizatori su kvalitetniji, otporniji na toplotu i fizička oštećenja, stvaraju manji otpor pri prolasku izduvnih gasova, ali su i skuplji. Keramički katalizatori su jeftiniji i nalaze se na

bude zamenjeno gorivima iz obnovljivih izvora energije, prirodnim gasom i vodonikom. Smanjenje emisije štetnih materija radi očuvanja kvaliteta vazduha, a u skladu sa propisanim ekološkim standardima, vezano je za: [12,14, 18-19]

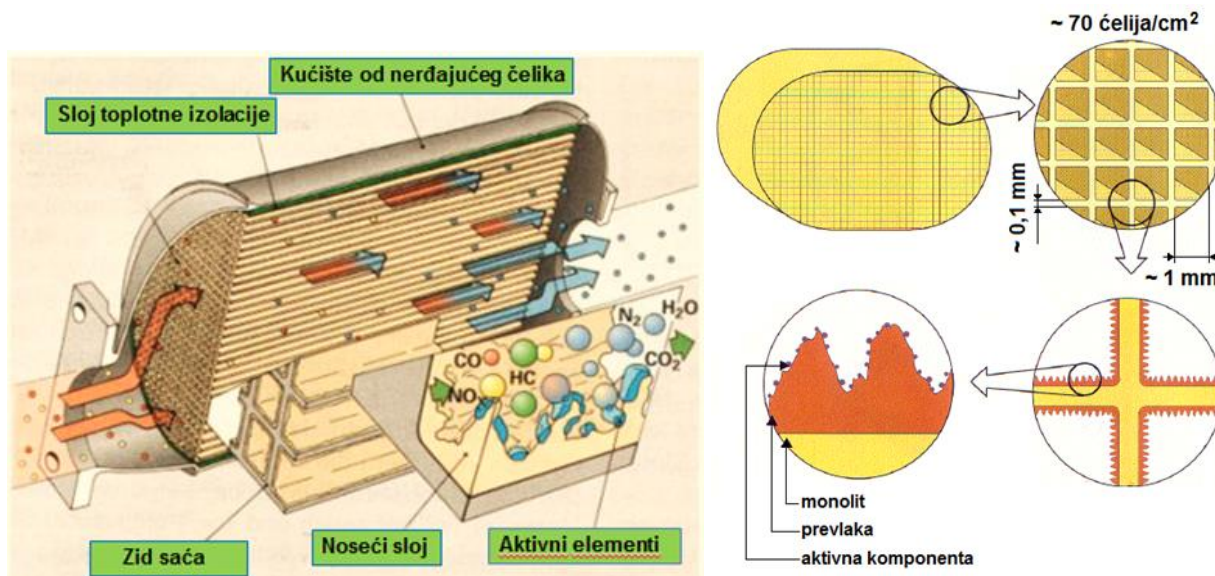
- Korišćenje goriva sa niskim sadržajem policikličnih aromatičnih ugljovodonika, sa nultim sadržajem sumpora i metala,
- Manju potrošnju goriva (manje CO₂),
- Korišćenje lakših automobila, proizvedenih od 85-95% reciklabilnih materijala,
- Poboljšanje dizajna motora i
- Korišćenje autokatalizatora najnovije generacije.

Autokatalizatori se dele na: benzinske katalizatore koji se koriste u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem (SUS) sa benzinskim gorivom i dizel katalizatore koji se koriste u motorima sa dizel gorivom. Odstupanja od idealnog sagorevanja goriva u motorima SUS dovodi do stvaranja: HC, NO_x, CO, SO₂ i PM. Upoređujući sastav izduvnih gasova kod benzinskih i dizel motora vidljivo je da su dizel motori značajni emiteri NO_x i PM, ali mali emiteri HC i CO, dok su benzinski motori najveći emiteri CO i značajni emiteri HC i NO_x (Slika 4.). Otuda i razlike u izduvnim sistemima i katalitičkim konvertorima kod benzinskih i dizel vozila. Iako se konstruktivno razlikuju kao i po količini PGM (Pt, Pd i Rh) koja se ugrađuje u njih, namena im je ista – smanjenje emisije štetnih materija u vazduhu.

većini manjih vozila kao serijski ugrađeni katalizatori. Na slici 6. prikazana je struktura unutrašnjosti keramičkog autokatalizatora. U kutiji od nerđajućeg čelika ispod izolacije nalazi se monolitna struktura (saće) izrađena najčešće od kordijerita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). Prednosti keramičkog materijala, osim cene, su prihvatljiva termalna stabilnost, nizak koeficijent termalnog širenja i visoka hemijska rezistentnost. Struktura katalizatora u vidu saća

(od 60-120 ćelija po kvadratnom cm, debljine zida ćelije oko 150 μm) povećava dodirnu površinu. Podloga u vidu prevlake (debljine 50-200 μm) povećava efikasnost konvertora jer nanošenjem na strukturu oblika saća formira grubu, nepravilnu dodirnu površinu i do 7.000 puta veću od geometrijske površine saća. Prevlaka se sastoji od oko 90% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i aditiva od mešavine

metala, najčešće oksida Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti, Y i W. Aktivna komponenta je impregnirana na površini prevlake uglavnom u vidu soli heksahloroplatinске kiseline ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), paladijum(II)-hlorida (PdCl_2) i rodijum(III)-hlorida (RhCl_3). U autokatalizatorima, Rh se koristi za redukciju, a Pt i Pd za oksidaciju gasova [20-24].

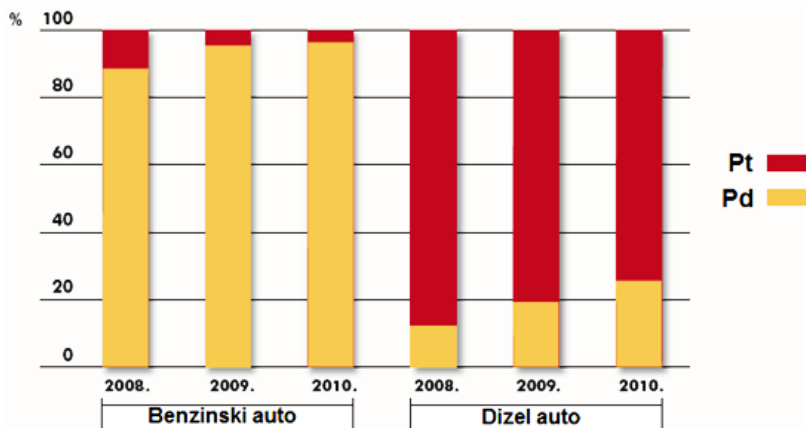


Slika 6. Grafički prikaz strukture autokatalizatora

Količina Pt u katalizatoru zavisi od vrste i jačine motora i važećeg standarda o količini zagađujućih materija u izduvnim gasovima u vreme proizvodnje motornog vozila. Količina Pt varira od 1-2 g za male automobile i propise koji nisu strogi, pa sve do 12-15 g za velike kamione koji treba da zadovolje strožije propise [25].

Početak 1980-ih godina prošlog veka, *General Motors* je predložio da TWC (trostepeni katalizator)

sadrži 1,555 g Pt; 0,622 g Pd i 0,156 g Rh (odnos Pt:Pd je 2:1). Katalitički konvertor, prečnika 10 cm i dužine 15 cm, sadržao je 2,3 g PGM, prosečno 1,5 g po metru kubnom monolitu [26]. Poslednjih godina, *General Motors* najavljuje smanjenje količine PGM u katalizatorima sa sadašnjih prosečnih vrednosti od 1,5 g Pt, 3 g Pd i 0,3 g Rh po automobilu. Prema izjavama koje stižu iz *Honde* radi se na razvoju novih materijala koji bi zamenili upotrebu PGM od 25 do čak 80% [27].



Slika 7. Odnos količine Pt i Pd u autokatalizatorima benzinskih i dizel motora putničkih automobila [29]

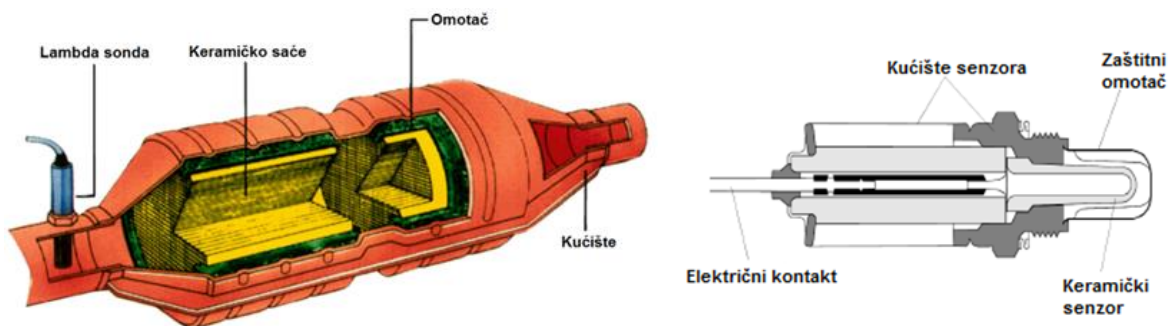
Danas, prosečan benzinski automobil (zapremine motora 1,4-2,0 l) Euro III generacije (proizveden u periodu 2000-2004.god.) sadrži 3,5 g PGM, od čega je 14% Pt, 78% Pd i 8% Rh. Prosečan auto na dizel pogon (zapremine motora do 2,0 l) Euro III generacije sadrži oko 4,1 g Pt [28]. Jedan od razloga zašto potreba za Pt raste u automobilskoj industriji je taj što dizel i bio-dizel vozila, koja se sve više voze u Evropi, zahtevaju implementaciju veće količine Pt u odnosu na vozila koja idu na benzin (Slika 7.). Gorivne ćelije sa alkalnim elektrolitom predstavljaju perspektivni izvor energije za hibridne i električne automobile. U njima se Pt koristi kao katalizator i ne postoji mogućnost zamene Pt drugim metalom iz platinske grupe. Ako započne serijska proizvodnja električnih automobile sa pogonom na bazi ovog tipa gorivnih ćelija, dodatno će porasti i potražnja za Pt [25].

Efikasnost katalizatora zavisi od dva radna uslova: temperature (katalizator počinje sa radom na temperaturi od oko 280°C, ali potpuna efikasnost se postiže na tem-

peraturi od 400°C) i sastava mešavine vazduha i goriva. Takođe, zavisi i od tehničkih parametara kao što su: dužina monolita, količina PGM, gustina saća i sličnih parametara.

Lambda sonda

Godine 1976. Stiven Valman je na modelu Volvo 244 predstavio svetu trokanalni katalitički konvertor sa malim elektro-mehaničkim elementom nazvanim lambda sonda, čija je namena bila kontrola emisije izduvnih gasova. Lambda sonda je neizostavni element izduvnih sistema motornih vozila sa unutrašnjim sagorevanjem. To je elektrohemijski senzor koji detektuje koncentraciju kiseonika (engl. *Oxygen Concentration Sensor*, OCS) u izduvnim gasovima i ima funkciju regulatornog elementa pri pripremi odnosa smeše za sagorevanje. Lambda sonda je pozicionirana u izduvnoj cevi između motora i katalitičkog konvertora (Slika 8.) [30].



Slika 8. Pozicioniranje lambda sonde (levo) i njen uzdužni presek (desno)

Kako bi autokatalizatori radili sa maksimalnim učinkom potreban je stehiometrijski odnos goriva i vazduha u smeši. Idealan odnos iznosi oko 14,7 kg vazduha na 1 kg ubrizganog goriva. Lambda sonda radi na principu istoimenog faktora – *lambda*, koji predstavlja odnos između stvarne i teorijski optimalne mase vazduha u smeši (jed. 1) [31].

$$\lambda = \frac{\text{stvarna masa vazduha po kg benzina}}{\text{teorijska masa vazduha po kg benzina}} = \frac{x}{14,63}$$

gde je:

λ – lambda faktor.

Kada je $\lambda < 1$ smeša je obogaćena, u slučaju da je $\lambda = 1$ smeša je stehiometrijska i kada je $\lambda > 1$ smeša je siromašna.

Funkcija lambda sonde je da detektuje odstupanja lambda faktora u izduvnim gasovima od idealne vrednosti, i omogući centralnom računaru vozila da

reguliše količinu ubrizganog goriva u usisnu granu. Kako bi autokatalizator funkcionisao pravilno, neophodno je održavati optimalan odnos vazduha prema gorivu u usisnoj smeši, tj. održavati koeficijent *lambda* na jedinici. Dakle, u slučaju smeše zasićene gorivom smanjuje se količina ubrizganog goriva i obratno. U izduvnim gasovima nakon sagorevanja zaostaje od 0,2 do 0,4% kiseonika, što odgovara λ od 0,95 do 1,05.

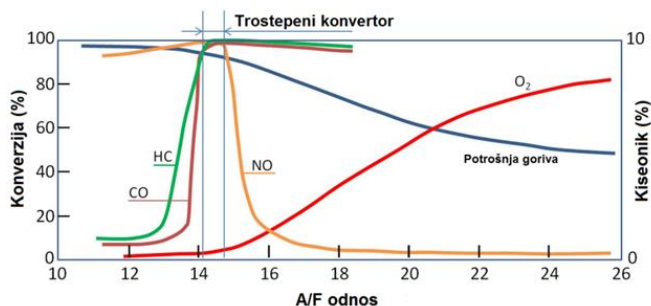
Princip rada lambda sonde je sledeći: sonda je ugrađena u izduvni sistem vozila tako da je njen vrh u stalnom kontaktu sa izduvnim gasovima. Kristal od cirkonijuma (Zr) obložen je sa obe strane tankim slojem Pt koja u dodiru sa kiseonikom u izduvnim gasovima stvara napon između 0 i 1 V. Merenjem napona meri se sadržaj zaostalog kiseonika u izduvnim gasovima, odnosno koeficijent lambda. Lambda faktoru vrednosti 1 odgovara srednji napon od oko 0,45 V. Na osnovu

podataka koji dolaze iz lambda sonde centralni računar vozila određuje količinu ubrizganog goriva u realnom vremenu održavajući lambda faktor konstantnim.

Problem predstavlja početna radna temperatura, jer lambda sonda počinje sa radom tek pri temperaturi većoj od 270°C, zbog čega se postavlja što bliže motoru. Postoje dve osnovne vrste lambda sonde prema tipu signala koje daju na izlazu: dvostepena lambda sonda i širokopojasna lambda sonda. Dvostepenim sondama se ne može tačno utvrditi vrednost lambda faktora već samo da li je on u stehiometrijskom području. Širokopojasne lambda sonde precizno mogu odrediti lambda faktor u vrlo širokom području rada motora pa moraju biti ugrađene na motorima SUS sa direktnim ubrizgavanjem benzina [15].

Na slici 9. prikazane su konverzione krive za zagađujuće materije iz izduvnih gasova pri različitim odnosima vazduha i goriva (A/F). Oko stehiometrijske tačke (A/F=14,63) sve tri zagađujuće materije imaju visok stepen konverzije (>95%). Međutim, kada je mešavina bogata kiseonikom, kao što je u dizel motorima (A/F>20), konverzija NO_x je manja [4]. Zagađujuće materije ponašaju se pojedinačno na sledeći način:

- CO nastaje kao produkt nepotpunog sagorevanja goriva, pa zbog toga u zoni bogate smeše (kada ima viška goriva) postoji sledeća zavisnost CO od lambda faktora: što je smeša bogatija to je koncentracija CO veća. U zoni siromašne smeše ne postoji značajan uticaj smeše na promenu koncentracije CO jer je uvek relativno niska.
- NO_x direktno zavisi od lambda faktora. Najveći sadržaj NO_x je u području blago siromašne smeše (λ u opsegu 1,05-1,1). U području bogate smeše skoro sav kiseonik iz vazduha učestvuje u procesu sagorevanja pa se tek mali deo veže uz azot. U području siromašne smeše koncentracija NO_x opada.
- Najniža koncentracija HC se postiže u zoni blago siromašne smeše ($\lambda \approx 1,1$). U zoni bogate smeše HC se ponaša slično kao CO, odnosno što je smeša bogatija to je koncentracija HC veća (goriva ima više od vazduha pa ne može sve da sagori), ali porast koncentracije HC se događa i u zoni siromašne smeše. Razlog za povećani udeo HC u siromašnoj smeši je ranije gašenje gorive smeše u cilindrima tj. nesagorevanje ukupne količine goriva.



Slika 9. Odnos vazduha prema gorivu (A/F) u smeši benzinskog motora [4]

Tokom radnog veka katalizatora može doći do:

- zatovanja površine katalizatora kada je konvertor izložen supstancama koje prekrivaju aktivnu površinu (npr. olovo - katalizatori rade samo sa bezolovnim gorivom, fosfor – više se ne koristi u aditivima za motorno ulje, silikon iz zaptivača, sumpor i ugljenik iz goriva),
- topljenja katalizatora kada velike količine nesagorelih HC dođu u kontakt sa monolitom povećavajući radnu temperaturu na 800°C ili 1.000°C. Do pregrevanja katalizatora najčešće dolazi usled lošeg paljenja ili izostanka paljenja na nekom od cilindara motora, tj. kada veća količina nesagorelog goriva dospe u katalizator u kome se odvija sekundarno sagorevanje.

Ako se pretpostavi da je maksimalan vek katalizatora pređenih 160.000 km za benzinsko vozilo ili 200.000 km za dizel vozilo, 1 tona PGM teorijski je dovoljna da se pređe 46 odnosno 49 milijardi kilometara, respektivno [28]. Glavni razlog otkazivanja autokatalizatora je zatovanje površine (izuzimajući fizičko oštećenje) [21].

FUNKCIJA AUTOKATALIZATORA

Zbog velikog udela metala (>70%) [32], oko 80% mase automobila moguće je reciklirati zbog čega je proces reciklaže automobila ekonomski isplativ. U tabeli 2. dat je pregled najvažnijih delova automobila koji se mogu reciklirati kao i njihova ponovna upotreba [33].

Prema zakonu u SAD-u i drugim razvijenim zemljama, katalizatori moraju biti uklonjeni iz starih automobila pre recikliranja, presovanja ili uništavanja vozila [34].

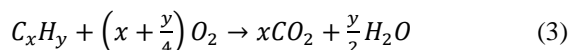
Ovo ukazuje na značaj autokatalizatora kao vredne sekundarne sirovine [35].

Tabela 2. Delovi automobila koji se mogu reciklirati [33]

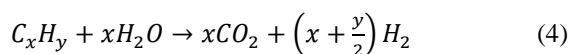
Deo automobila	Sekundarni materijal	Reciklirano u vidu
Prozori	staklo	pločice
Sedišta	pena i tekstil	zvučno-izolacioni materijal za vozila
Karoserija	čelik	delovi od čelika
Žice	Cu	delovi motora
Branik	smola	branik, unutrašnji delovi, kutija za alat
Hladnjak	Cu, Al	različiti proizvodi
Rashladna tečnost, ulja iz motora i menjača	ulje	alternativno ulje za grejače i insinatore
Menjač, amortizeri, točkovi	čelik, Al	različiti proizvodi
Katalitički konvertor	PGM	katalitički konvertor
Točkovi	guma	sirovina, dobijanje energije

Osnovna funkcija katalitičkog konvertora je da prevede više od 90% ugljovodonika (HC), ugljenmonoksida (CO) i oksida azota (NO_x) iz izduvnih gasova u manje opasan ugljen-dioksid (CO₂), azot (N₂) i vodu (H₂O) prema reakcijama 1-8 [3, 20, 36, 37].

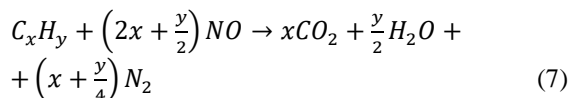
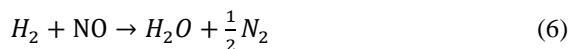
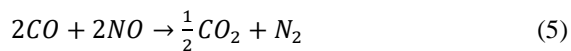
Reakcije oksidacije:



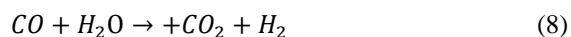
Formiranje pare:



Redukcija NO_x:



Reakcije na granici faza voda-gas:

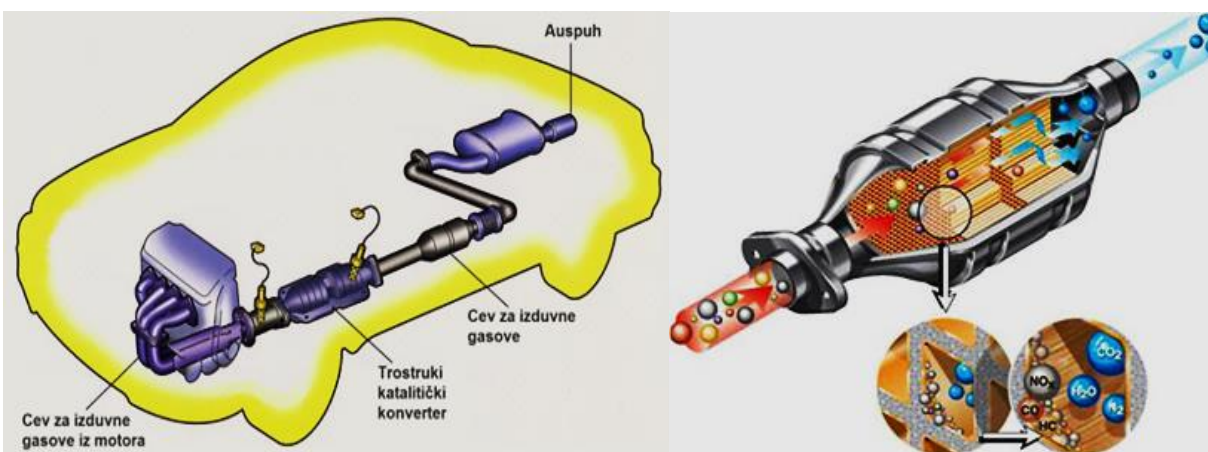


Reakcije se odvijaju do kraja pri određenom odnosu vazduha i goriva (najčešće većem od stehiometrijskog), tj. pri 14,6-14,8 delova vazduha na 1 deo goriva za

benzinska vozila. Kada je kiseonik prisutan u višku, u sistemu vladaju oksidirajući uslovi, što favorizuje oksidaciju CO i HC na račun redukcije NO_x, i obrnuto.

U neželjene reakcije spadaju formiranje H₂S i NH₃, ali je nemoguće u potpunosti izbeći stvaranje bi-produkata. Kod dizel vozila, konverzija je 90%-tna, jer zbog oksidirajućih uslova deo NO_x ostaje neredukovan. Takođe, dolazi do emisije čađi koja se sastoji uglavnom od elementarnog ugljenika, pa se u novijim vozilima ugrađuju dizel filteri koji na povišenim temperaturama (300°C) sagorevaju većinu suspendovanih čestica koje se emituju. Tipični sastav izduvnih gasova prema Hecku i Farrauto-u [20] je: CO 0,5 vol%; HC 350 vppm (*ppm by volume*), NO_x 900 vppm, H₂ 0,17 vol%; H₂O 10 vol%; CO₂ 10 vol%; O₂ 0,5 vol%. Većina ugljovodonika (60-80%) nastaje prilikom hladnog starta automobila, tj. u prva 2-3 min rada motora. Ugljovodonici (HC) se sastoje uglavnom od parafina, olefina, aromatičnih HC – C₆, C₇ i >C₈.

Početkom 1974. godine svi proizvedeni automobili u SAD-u bili su opremljeni katalitičkim konvertorima značajno smanjujući udeo zagađenja koji potiče iz transporta [26]. Novi automobili u Evropi imaju katalizatore od 1986. godine [21]. Danas su ugrađeni u preko 96% novih vozila (Slika 5.), uključujući i građevinske i poljoprivredne mašine, opremu za rudarstvo, vozove i dr..



Slika 5. Pozicija katalitičkog konvertora u automobilu (levo) i grafički prikaz funkcije katalizatora (desno)

Zbog sve većeg broja vozila značajne količine CO, HC i NO_x emituju se u atmosferi. Formiranje prizemnog ozona, koji je glavni činilac smoga, javlja se kao posledica reakcije između HC i NO_x uz sunčevu svetlost. Prednosti ugradnje autokatalizatora do 2000. godine procenjene su na smanjenih 800 miliona tona ovih zagađujućih materija [20].

Od početka primene, katalizatori su unapređivani zbog donošenja sve strožijih propisa u oblasti kontrole kvaliteta vazduha. Tako je razvijen trostepeni oksidaciono-redukcioni konverter (engl. *three-way oxidation-reduction converter*, TWC) u kome se tri zagađujuće materije, HC, CO i NO_x, konvertuju u jednom reaktoru. Međutim, sve do 1981. godine u upotrebi je bio dvostepeni katalizator koji se koristio samo za oksidaciju HC i CO [26].

ZAKLJUČAK

Prema statističkim podacima iz 2012. godine na svakih 1000 stanovnika dolazi 170 motornih vozila što znači da je broj vozila u svetu premašio cifru od milijardu vozila. Sagorevanje goriva u benzinskim i dizel motorima dovodi do formiranja zagađujućih materija koje se preko izduvnih sistema motornih vozila emituju u atmosferu. Glavni zagađivači u izduvnim gasovima motora su NO_x, CO_x, nesagoreli ugljovodonici (HC), SO₂ i suspendovane čestice (PM), pre svega čađ. Udeo drumskog saobraćaja u globalnoj antropogenoj emisiji CO₂, CO i NO_x, u 2000. godini, iznosio je 15, 17 i 22%, respektivno.

Da bi se ovo zagađenje smanjilo i uskladilo sa zakonom dozvoljenim emisijama štetnih materija u atmosferu, u izduvne sisteme automobila, lakih i teških transportnih sredstava, a poslednjih godina i u građevinske i poljoprivredne mašine, rudarsku

mehanizaciju i dr. ugrađuju se katalitički konvertori odnosno autokatalizatori. Osnovna uloga autokatalizatora je da toksične nusproizvode sagorevanja motornog benzina i dizel goriva prevedu u manje toksične supstance. Upoređujući sastav izduvnih gasova kod benzinskih i dizel motora vidljivo je da su dizel motori značajni emiteri NO_x i PM, ali mali emiteri HC i CO, dok su benzinski motori najveći emiteri CO i značajni emiteri HC i NO_x.

Autokatalizatori se dele na: benzinske katalizatore koji se koriste u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem (SUS) sa benzinskim gorivom i dizel katalizatore koji se koriste u motorima sa dizel gorivom. Takođe, katalizatore razlikujemo po materijalu od koga je izrađeno aktivno jezgro katalizatora odnosno monolit. Monolit može biti metalni (metalni katalizatori) i keramički (keramički katalizatori). Keramički katalizatori su jeftiniji i nalaze se na većini manjih vozila kao serijski ugrađeni katalizatori. U kutiji od nerđajućeg čelika ispod izolacije nalazi se monolitna struktura najčešće od kordijerita i u obliku saća da bi se povećala površina kontakta sa produktima sagorevanja. Dodatno povećanje dodirne površine ostvareno je aditivima na bazi γ -Al₂O₃ (90%) i metalnih oksida, a na ovu površinu nanešena su aktivne komponente (soli Pt, Pd i Rh). U autokatalizatorima, Rh se koristi za redukciju, a Pt i Pd za oksidaciju gasova. Katalizator jednog prosečnog automobila (Evro 3) sadrži oko 4 g PGM.

Osnovna funkcija katalitičkog konvertora je da prevede više od 90% ugljovodonika (HC), ugljemonoksida (CO) i oksida azota (NO_x) iz izduvnih gasova u manje opasan ugljen-dioksid (CO₂), azot (N₂) i vodu (H₂O)

Putnički automobili su preovlađujuća motorna vozila i broj vlasnika automobila u svetu raste po stopi

od čak 5% godišnje što uslovljava i rast potrošnje PGM. Godišnje se na proizvodnju autokatalizatora u svetu troši oko 200 t PGM. Zbog toga su auto katalizatori najznačajnija sekundarna sirovina za proizvodnju PGM. Problem predstavlja nizak stepen sakupljanja autokatalizatora, a samim tim i nizak stepen reciklaže (oko 10%).

Predviđa se da će u Evropskoj Uniji do 2020. godine 80% automobila biti i dalje sa benzinskim i dizel motorima. Iako se već desetak godina rade istraživanja na zameni PGM jeftinijim i dostupnijim sirovinama činjenica je da se i u najnoviju generaciju motora Evro 6 i dalje ugrađuju katalizatori na bazi PGM. To znači da će automobilska industrija i dalje biti najveći potrošač Pt, Pd i Rh zbog čega će reciklaža autokatalizatora narednih deceniju dve igrati značajnu ulogu u očuvanju prirodnih resursa i zaštiti životne sredine.

LITERATURA

1. Puig, A.I.; Alvarado, J.I. Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **2006**, *61*, 1050–1053.
2. Air Pollution from Motor Vehicles: Standards and Technologies for Controlling Emissions, Asif Faiz, Christopher S. Weaver, Michael P. Walsh with contributions by Surhid P. Gautam, Lit-Mian Chan, The World Bank Washington, D.C., 1996.
3. Rumpold, R.; Antrekowitsch, J. Recycling of Platinum Group Metals from Automotive Catalysts by an Acidic Leaching Process, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Platinum 2012, 5th International Platinum Conference “A catalyst for change”, Sun City, South Africa, 17th-21th September 2012, 695–714. Dostupno na <http://www.saimm.co.za/publications/conference-papers>
4. Pereda-Ayo, B.; González-Velasco, J.R. Nox Storage and Reduction for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment, Chapter 7 in: Diesel Engine – Combustion, Emissions and Condition Monitoring, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/55729>
5. Gržetić, I. Auto katalizatori, automobilski saobraćaj i zaštita životne sredine. <https://www.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/Osnovi%20hemije%20atmosfera%20i%20zagadjivaci%20vazduha/AUTOKATALIZATORI%20AUTOMO>
6. Borken, J.; Steller, H.; Merétei, T.; Vanhove, F. Global and country inventory of road passenger and freight transportation, their fuel consumption and their emissions of air pollutants in the year 2000. http://www.tmlleuven.be/project/quantify/TRB07_2_52_GlobalEmInv_Borken_et_al_TRR_final.pdf
7. Internet page: <http://www.oica.net/category/production-statistics/>
8. Bohn D., Burgartz H., Smith D., Kontrola emisije izduvnih gasova i OBD (PIERBURG), MS Motor Service International GmbH, 2008. http://download.ms-motor-service.com/ximages/pg_50003960-18_web_leseprobe.pdf
9. European Commission plans legislative framework to ensure the EU meets its target for cutting CO₂emissions from cars. Ref: IP/07/155 07/02/2007.
10. Internet page: http://www.transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Light-duty:_Emissions
11. Internet page: <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
12. Health effects of transport-related air pollution, Edited by Michal Krzyzanowski, Birgit Kuna-Dibbert and Jürgen Schneider, World Health Organization 2005.
13. Council Directive 91/441/EEC of 26 June 1991 amending Directive 70/220/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles.
14. Internet page: <http://www.vrelegume.rs/ecofriendly/ECOFriendlypress1.pdf>
15. Asocijacija tehničkih pregleda vozila, Kalauz Z., Božić M., Lakić S., Kontrola sastava izduvnih gasova motornih vozila na tehničkom pregledu. <http://www.atpv.rs/files/kontrola%20izduvnih%20gasova%20na%20TP%20radna%20verzija.pdf>
16. REGULATION (EC) No 715/2007 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.
17. Sudarević, D.; Kozić, A. Uticaj alternativnih goriva u motorima sus na očuvanje životne sredine, 32.

- Nacionalna konferencija o kvalitetu, Festival kvaliteta 2005, Kragujevac 19. – 21. Maj 2005.
18. Internet page:
<http://www.transportpolicy.net/index.php?title=EU:Light-duty:GHG>
 19. European vehicle market statistics, Pocketbook 2013, icct – The International council on clean transportation.
 20. Heck, M.R.; Farrauto, J.R. Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 443–457.
 21. Ravindra, K.; Bencs, L.; Van Grieken, R. Platinum group elements in the environment and their health risk – Review. *The Science of the Total Environment* **2004**, *318*, 1–43.
 22. Kim, C.-H.; Woo, S.I.; Jeon, S.H. Recovery of Platinum-Group Metals from Recycled Automotive Catalytic Converters by Carbochlorination. *Industrial & engineering chemistry research* **2000**, *39*, 1185–1192.
 23. Konetschnik, S.; Offenthaler, D.; Antrekowitsch, J.; Sitter, J. Recovery of PGMs from spent catalyst material with a new HCl-H₂SO₄ leaching process. *Proceedings of EMS*, 2007, 649–690.
 24. Jimenez de Aberasturi, D.; Pinedo, R.; de Larramendi, I.R.; Ruiz de Larramendi, J.I.; Rojo, T. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. *Minerals Engineering* **2011**, *24*, 505–513.
 25. Yang, C.-J. An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile. *Energy Policy* **2009**, *37*, 1805–1808.
 26. Hilliard, H.E. Platinum Recycling in the United States in 1998 in *Flow Studies for Recycling Metal Commodities in the United States*, Edited by S.F. Sibley, 2004, pp. 17–29.
 27. Wilburn, D.R.; Bleiwas, D.I. Platinum-Group Metals – World Supply and Demand, U.S. Geological Survey Open, File Report 1224, 2004.
 28. Saurat, M.; Bringezu, S. Platinum Group Metal Flows of Europe, Part 2 Exploring the Technological and Institutional Potential for Reducing Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology* **2009**, *13*(3), 406–421.
 29. Butler, J. Platinum 2010 - Interim Review, Johnson Matthey Public Limited Company.
 30. Internet stranica:
<http://www.autoispuh.hr/tehnika.php?kateg=4>
 31. Internet stranica:
<http://www.motorna-vozila.com/lambda-sonda/>
 32. Trumić, M.Ž.; Trumić, M.S. PMS kao osnova razvoja reciklažnih tehnologija. 6. Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Soko Banja, 18.-21. Septembar 2011. godine, Zbornik radova, pp. 19-31.
 33. Vermeulen, I.; Van Caneghem, J.; Block, C.; Baeyens, J.; Vandecasteele, C. Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation – Review. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190*, 8–27.
 34. Benson, M.; Bennett, C.R.; Harry, J.E.; Patel, M.K.; Cross, M. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems. *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, *31*, 1–7.
 35. Dimitrijević, M.D.; Milić, S.M.; Alagić, S.Č.; Radojević, A.A. Revalorizacija platinske grupe metala (PGM) iz istrošenih autokatalizatora. Deo I: Primarni i sekundarni izvori PGM i njihova upotreba. *Reciklaža i održivi razvoj* **2014**, *7*, 9-21.
 36. Whiteley, J.D. Autocatalysts - Derived platinum group elements in the roadside environment – Occurrence, mobility and fate (PhD thesis, Murdoch University), 2004.
www.google.rs/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CC8QFjAB&url=http%3A%2F%2Fresearchrepository.murdoch.edu.au%2F403%2F2%2F02Whole.pdf&ei=XOYiUsWWFq6Q7AbBqIGQBA&usg=AFQjCNEv-xrnU3pjCVxdIDriQATB-lDxQ&bvm=bv.51495398,d.ZGU
 37. Kizilaslan, E.; Aktas, S.; Sesen, M.K. Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, **2009**, *33*, 83–90.