Archive of SID

JARC

حذف کاتالیستی CH_4 و NOx از اگزوز خودروهای گازسوز با نانوذره‌های کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$)

زهرا کاظمی‌زاده[۱،*]، زهره بهرامی[۲] و ناهید پارسافر[۱]

۱- استادیار پژوهشی، گروه پژوهشی فیزیک، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاددانشگاهی (ACECR)، تهران، ایران
۲- استادیار دانشکده نانوفناوری، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: خرداد ۱۳۹۸، پذیرش: مرداد ۱۳۹۸

چکیده: هدف از انجام این پژوهش، بررسی تأثیر نانواسپینل کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) در حذف کاتالیستی گاز متان (CH_4) به‌عنوان اصلی‌ترین ترکیب موجود در سوخت گاز طبیعی فشرده و همچنین، آلاینده اکسیدهای نیتروژن (NOx) به‌منظور استفاده در مبدل کاتالیستی خودروهای گازسوز است. در این پژوهش، نانوذره‌های اسپینلی کبالت کرومیت به‌روش هم‌رسوبی، با بازده بالا به‌صورت خالص و تک فاز در ابعاد کمتر از ۸۰ نانومتر تولید شدند. بررسی ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) و آزمون جذب-واجذب نیتروژن (BET) انجام شد. پس از تأیید صحت سنتز، نانوذرات کبالت کرومیت، فلزات گران‌بها (پالادیم و رودیم) و گاما آلومینا به‌صورت یک دوغاب در مواد واشکوت یک نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی به کار رفت و درنهایت، فعالیت کاتالیستی آن موردبررسی قرار گرفت. بررسی عملکرد آلایندگی از طریق اندازه‌گیری دمای ۵۰ درصد تبدیل آلایندهها در خصوص گازهای متان، و اکسیدهای نیتروژن در حضور نانواسپینل کبالت کرومیت انجام شد. کاهش ۵۰ درصدی دمای تبدیل متان و اکسیدهای نیتروژن حاکی از تأثیر مثبت حضور کبالت کرومیت به‌عنوان یک نانوکاتالیست اثبات شد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست، کبالت کرومیت، نانواسپینل

مقدمه

در اثر احتراق ناقص مخلوط سوخت و هوا، آلاینده‌های کربن‌مونوکسید (CO)، هیدروکربن‌های سوخته نشده (HC) و اکسیدهای نیتروژن (NOx) تولید می‌شوند. از آنجایی‌که درصد بالایی از گاز طبیعی را متان تشکیل می‌دهد، هیدروکربن‌های سوخته نشده در موتورهای گازسوز بیشتر شامل گاز متان هستند. نسبت کربن به هیدروژن (C/H) در متان از هر هیدروکربن دیگری پایین‌تر است که این امر سبب کاهش انتشار کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید در هنگام سوختن گاز می‌شود. هرچند در شرایط واقعی که خودروی دوگانه‌سوز از هر دو سوخت گاز و بنزین استفاده می‌کند، مقدار کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید قابل صرف‌نظر کردن نیست. گاز متان یک گاز گلخانه‌ای است و اثر گلخانه‌ای به مراتب بیشتری نسبت به کربن دی‌اکسید دارد. بر طبق چهارمین گزارش IPCC[1]، در افق زمانی ۲۰ ساله، متان ۷۲

1. Intergovermental Panel on Climate Change

*عهده‌دار مکاتبات: kazemizadeh@acecr.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

برابر کربن دی‌اکسید اثر گرمایشی دارد [۱].

سال‌ها است مبدل‌های کاتالیستی نقش مهمی در کاهش انتشار گازهای آلاینده از موتورهای احتراق داخلی ایفا می‌کنند. این مبدل‌ها سبب کاهش کربن مونواکسید، اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربن‌های نسوخته موجود در اگزوز خودروها می‌شوند. برای تبدیل گازهای آلاینده از فلزات گران‌قیمت نجیب شامل پالادیم، رودیم و پلاتین استفاده می‌شود اما همواره تلاش‌هایی برای حذف یا کاهش مصرف فلزات نجیب برای کاهش قیمت و بهبود کارایی مبدل‌های کاتالیستی انجام‌شده است [۲]. استفاده از مبدل‌های کاتالیستی مناسب به‌منظور کاهش گازهای آلاینده، راهکاری مؤثر است. در خصوص خودروهای بنزین‌سوز از فلزات گران‌بها مانند پلاتین، پالادیم و رودیم برای حذف آلاینده‌ها در مبدل‌های کاتالیستی استفاده می‌شود اما قیمت بالای این فلزات از یک‌سو و کاهش تدریجی منابع آن از سوی دیگر، استفاده از آنها را محدود می‌کند. در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی به‌منظور پیشنهاد ترکیبات جایگزین مانند پروسکایت‌ها به‌جای فلزات گران‌بها انجام‌شده است. در این میان ترکیب مخلوط اکسیدهای فلزی، پروسکایت‌ها و اسپینل‌ها گزینه‌های قابل قبولی بوده‌اند و کاربرد پروسکایت‌ها به‌عنوان کاتالیست در حذف آلاینده‌های خروجی از خودروها موردمطالعه و آزمایش قرارگرفته است [۳]. در سال ۲۰۰۷، کاتالیست‌های پالادیم- پروسکایت توسط پژوهشگران ایتالیایی سنتز شدند و فعالیت‌های کاتالیستی آن‌ها در حذف گاز متان به‌منظور به‌کارگیری در اگزوز موتورهای CNG سوز، موردمطالعه و بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که افزودن پالادیم به ترکیب (CeO_2 ،$LaFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$) موجب کاهش دمای ۵۰ درصد تبدیل گاز متان شد [۴]. در همین سال و توسط همین پژوهشگران در ایتالیا طی یک پژوهش جداگانه، نانوساختارهای اسپینلی شامل $CoCr_2O_4$، $MnCr_2O_4$، $MgFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ سنتز و مورد آزمون قرار گرفتند که کبالت کرومیت به‌عنوان بهترین کاتالیست در حذف گاز متان برای موتورهای CNG سوز شناخته شد [۵]. در سال ۲۰۱۲، پژوهشگران چینی کبالت کرومیت اصلاح‌شده با سریم را به‌منظور استفاده در موتورهای CNG سوز ساختند. واردکردن سریم در نانوساختار کبالت کرومیت، سبب افزایش فعالیت کاتالیستی آن در کاهش گاز متان می‌شود [۶]. همچنین، در میان انبوه مقالات مربوط به استفاده از پروسکایت‌ها به‌عنوان کاتالیست حذف آلاینده‌های خروجی از خودروها، فلزات منگنز، آهن، نیکل و کبالت به‌دفعات موردمطالعه و آزمایش قرارگرفته‌اند. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۱ توسط مرتضوی و همکارانش انجام شد، نانوساختار $LaMO_3$ (M: Co, Mn, Fe, Ni) سنتز شد و تأثیر افزودن مقدار بسیار کمی پالادیم در آن بر کاهش آلاینده کربن مونوکسید و نیز گاز متان منتشره از خودروهای گازسوز مشاهده شد [۲].

به‌نظر می‌رسد با توجه به ویژگی‌های نانومواد، ترکیبات با ساختار نانواسپینل برای بررسی فعالیت کاتالیستی در حذف آلاینده‌ها گزینه مناسبی به‌نظر می‌رسند. در ساختارهایی با ابعاد نانویی، سطح تماس ذرات با کاهش اندازه آن‌ها و افزایش تعدادشان به‌طوریکه جرم کلی مجموعه ثابت بماند، افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، نانوذرات به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم و داشتن مکان‌های فعال بیشتر، در مقایسه با مواد حجیم از فعالیت کاتالیستی بیشتری برخوردار هستند. یک دسته از واکنش‌های شیمیایی بر سطح کاتالیست‌ها رخ می‌دهند. بنابراین، سطح تماس بیشتر، کاتالیست فعال‌تری را موجب می‌شود. ازاین‌رو، به‌کارگیری نانوذرات در مبدل‌های کاتالیستی منجر به تولید مبدل‌های مؤثرتر خواهد شد.

کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) اکسید فلزی با ساختار اسپینل نرمال و دارای ویژگی فرومغناطیس است که قابلیت استفاده به‌عنوان رنگ، کاتالیست و زیرلایه برای رشد فیلم‌های نازک را دارد [۷]. به‌تازگی، پژوهش جدیدی در خصوص دمای گذار فاز مغناطیسی این ماده و همچنین، جفت‌شدگی مگنتودی‌الکتریک سرامیک‌ها و انواع دوپه‌شده آن انجام‌شده است. مشخصات به دست آمده به دلیل کاربرد در گستره فناوری‌های پیشرفته علاقه پژوهشگران را بیش از پیش به نانواسپینل کبالت کرومیت جلب کرده است [۸ و ۹]. این ترکیب به‌عنوان کاتالیست توانایی قابل‌توجهی در اکسایش هیدروکربن‌ها دارد [۱۰]. در سال ۲۰۰۱،

www.SID.ir

Archive of SID

اسپینل کبالت کرومیت توسط پژوهشگران کشور کره، به‌عنوان کاتالیست برای اکسایش آلاینده تری‌کلرواتیلن (TCE) معرفی شد. در طی فرایند اکسایش، TCE ابتدا به CO و سپس، CO به CO_2 اکسید می‌شود، حضور کبالت کرومیت به‌عنوان کاتالیست این امتیاز را دارد که TCE را به‌طور مستقیم به CO_2 اکسید می‌کند [۱۱]. از سوی دیگر، این ماده به‌عنوان رنگ سبز در صنایع خودروسازی، نساجی، همچنین، در تولید لعاب‌ها، کاشی‌ها و سرامیک کاربرد دارد [۱۲].

اسپینل‌ها با فرمول AB_2O_4 دسته وسیعی از کاتیون‌ها را با ابعاد متفاوت در حفرات چهاروجهی و هشت‌وجهی خود می‌پذیرند. در ساختار اسپینل نرمال، A یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی در مکان چهاروجهی و B نیز یک کاتیون فلزی سه ظرفیتی در مکان هشت‌وجهی است که در یک ساختار مکعبی قرارگرفته‌اند. در ساختار اسپینلی کبالت کرومیت، کاتیون فلزی کبالت دو ظرفیتی در فضای چهاروجهی و کاتیون فلزی کروم سه ظرفیتی در فضای هشت‌وجهی قرار می‌گیرد [۷].

برای سنتز نانوذرات کبالت کرومیت، بهتر است روشی که قابلیت افزایش مقیاس تولید را داشته باشد، به‌کارگرفته شود. اگرچه تابه‌حال روش‌های متنوعی مانند روش‌های سنتز حالت جامد، احتراقی، گرماکافت، سل-ژل و آب گرمایی برای ساخت نانواسپینل کبالت کرومیت به کار گرفته‌شده‌اند [۱۳و ۱۴] ولی این روش‌ها به‌طور معمول باعث ایجاد غیریکنواختی در اثر تشکیل فازهای نامطلوب و رفتار تفجوشی[1] نامناسب می‌شوند. در مقایسه با این روش‌ها، روش هم‌رسوبی به عنوان یک روش سنتزی ساده، با بازده بالا، تکرارپذیر، ارزان، ایمن، پاک و با امکان کنترل دقیق نسبت استوکیومتری در کاتیون‌ها شناخته شده است [۱۵]. در این پژوهش، نانواسپینل کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) سنتز شده با روش هم‌رسوبی، برای نخستین بار به‌عنوان کاتالیست به‌منظور کاهش آلاینده‌های انتشاریافته از سوخت گاز طبیعی فشرده (CNG)[2] در خودروهای گازسوز مورداستفاده قرار گرفت. با توجه به دوگانه‌سوز بودن خودروها و مصرف گاز و بنزین در آن‌ها سعی شد تا نانوکاتالیستی مفید برای استفاده در مبدل کاتالیستی برای این خودروها معرفی شود و تأثیر نانوکاتالیست پیشنهادی بر آلاینده‌های CO و NOx بررسی شود.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در این پژوهش، تمام واکنشگرها و حلال‌ها شامل کروم نیترات ۹ آبه ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$)، کبالت نیترات ۶ آبه ($Co(NO_3)_2.6H_2O$)، و محلول آمونیاک ۲۵٪ از شرکت مرک خریداری و بدون هیچ نوع خالص‌سازی به کار گرفته‌شده‌اند. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه Philips DW1800 با تابش CuKα (λ=1.54 Å)، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA و در گستره 2θ، ۴ تا ۷۴ درجه تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با میکروسکوپ KYKYS مدل EM3200 ثبت شد. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با میکروسکوپ (TEM) مدل Philips CM-30 تهیه شد. آزمون جذب-واجذب نیتروژن (BET) با دستگاه BELSORP-mini II در دانشگاه تهران اندازه‌گیری شد. آزمون رنگ‌سنجی با طیف‌سنج Xrite sp64 انجام شد. آزمون مقاومت گرمایی با دستگاه تجزیه گرمایی TGA/SDTA851e ساخت شرکت Mettler Toledo انجام شد. آزمون‌های ارزیابی عملکرد آلایندگی از طریق اندازه‌گیری دمای ۵۰ درصد تبدیل نیز با دستگاه تجزیه‌گر گاز Gas analyzer AVL و براساس استاندارد کره‌ای KEST-L499 انجام شد.

روش‌ها

ساخت نانواسپینل کبالت کرومیت

نانواسپینل کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) با استفاده از روش هم‌رسوبی که یکی از روش‌های مناسب تهیه نانو ذرات است، سنتز شد. سنتز کبالت کرومیت تا پیش از مرحله کلسینه‌شدن در دمای محیط انجام می‌شود. در این روش، نمک کبالت نیترات ۶

1. Sintering 2. Compressed Natural Gas

www.SID.ir

Archive of SID

آبه و کروم نیترات ۹ آبه به عنوان واکنشگر به‌کارگرفته شد. با توجه به نسبت ۲ به ۱ کروم به کبالت در اسپینل کبالت کرومیت، نسبت مولی نمک کروم نیترات به کبالت نیترات برابر با ۲ بود. بر این اساس، محلول ۰٫۵ مولار نمک کبالت نیترات ۶ آبه و محلول ۱ مولار نمک کروم نیترات ۹ آبه تهیه شد. محلول‌های تهیه‌شده با یکدیگر مخلوط شده و به‌مدت حدود ۱ ساعت در دمای محیط هم‌زده شدند. سپس، محلول آمونیاک ۲۵ درصد به صورت قطره قطره به مخلوط بالا افزوده شد تا به مرور pH محیط بازی و رسوب ایجاد شود. روند بازی‌شدن تا شرایط بهینه pH برابر با ۹ ادامه یافت. در این مرحله، رسوب به‌دست آمده صاف و چندین بار با آب مقطر شسته شد. رسوب به‌دست آمده در آون، تحت دمای ۸۰ °C قرار داده شد تا خشک شود. در مرحله پایانی، رسوب خشک‌شده برای کلسینه‌شدن در دمای ۶۰۰ °C به‌مدت ۴ ساعت به کوره منتقل شد و درنهایت، فراوردهای به رنگ سبز آبی به‌دست آمد.

روش تهیه کاتالیست

به‌منظور ساخت یک نمونه آزمایشگاهی از مبدل کاتالیستی ابتدا در یک ظرف مواد واشکوت[1] آماده شد. بخش مهمی از دوغاب واشکوت، گاما-آلومینا (Al_2O_3) با ۱۴ درصد وزنی بود که به‌عنوان بستر کاتالیست شناخته می‌شود. مواد کاتالیست شامل نانوذرات کبالت کرومیت و فلزات گران‌بها، با نسبت وزنی مناسب شامل نانوذرات کبالت کرومیت به‌مقدار مساوی با پالادیم و برابر ۰٫۳۲۰ درصد وزنی، پالادیم نیز با ۰٫۳۲۰ درصد وزنی و رودیم با ۰٫۰۱۶ درصد وزنی به‌صورت تعلیقه به دوغاب افزوده شد. برای داشتن یک دوغاب همگن از مواد کاتالیست و به‌دلیل عدم انحلال نانوذرات کبالت کرومیت در آب، در کنار همزن مغناطیسی دستگاه فراصوت به‌کارگرفته شد. pH مخلوط به‌دست آمده اندازه‌گیری و با افزودن کلریدریک‌اسید در گستره ۳ تا ۴ تنظیم شد. این تعلیقه به دوغاب حاوی گاما-آلومینا افزوده و درنهایت یک دوغاب همگن و یکنواخت تهیه شد و داخل روزنه‌های تعبیه‌شده در مونولیت را پوشش داد. بدین منظور، مونولیت سرامیکی به‌عنوان پیش‌ماده در دوغاب محلول پوشش، فرو برده شد. فروبردن مونولیت در دوغاب به‌مدت ۲ دقیقه انجام و تعلیقه در منفذهای مونولیت (۴۰۰ cpsi)[2] وارد شد. سپس، مونولیت به‌دست آمده با جریان هوا در آون با دمای ۱۳۰ °C به‌مدت ۲۰ دقیقه خشک شد. پخش‌کردن بهتر و مؤثر مواد درون منافذ مونولیت و بازکردن سلول‌های گرفته‌شده با مکش پمپ خلأ انجام پذیرفت. لازم به ذکر است که ظرفیت بارگذاری[3] مواد واشکوت روی مونولیت g/ft^3 ۶۱٫۷۷ بوده است. این کار تا چند بار تکرار شد تا تمام مواد واشکوت به درون مونولیت وارد شود. پس از خشک‌شدن، مونولیت به درون کوره انتقال داده شد. دما تا ۷۰۰ °C تنظیم و نمونه به مدت ۲ تا ۳ ساعت در این دما نگه داشته شد. مشخصات مونولیت نمونه کاتالیست ساخته‌شده، قطر ۱ اینچ و طول ۷ سانتی‌متر، وزن ۲۱٫۱۹ گرم و تراکم سلولی cpsi ۴۰۰ بود که با برش‌دادن مونولیت استاندارد اولیه به‌دست آمد.

به‌منظور سنجش مقدار اثر کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت، آزمون آلایندگی بر نمونه شاهد انجام شد. نمونه شاهد متشکل از تنها فلزات گران‌بها با همان درصد ذکرشده در نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی ولی فاقد کبالت کرومیت بود.

انجام آزمون‌های آلایندگی دمای ۵۰ درصد تبدیل

آزمون‌های آلایندگی به‌منظور بررسی اثر استفاده از نانواسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان کاتالیست در مبدل کاتالیستی ویژه خودروهای دوگانه‌سوز طراحی شد. بدین منظور، مخلوط گازهای متان (CH4)، اکسیدهای نیتروژن (NOx) و کربن مونوکسید (CO) با دبی lit/min ۲۳٫۶۳ مورداستفاده قرار گرفت.

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت در حذف آلاینده‌های انتشاریافته از خودروها باید نانوذرات مربوط در مبدل کاتالیستی به کار برده شود. به‌منظور بررسی فعالیت کاتالیست و تأثیر آن در کاهش آلاینده‌ها، دمای ۵۰ درصد تبدیل گازهای متان، اکسیدهای نیتروژن وکربن مونواکسید موردبررسی قرار گرفت.

1. Washcoat 2. Cells per square inch 3. Loading

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌ها و بحث

بررسی‌های ساختاری

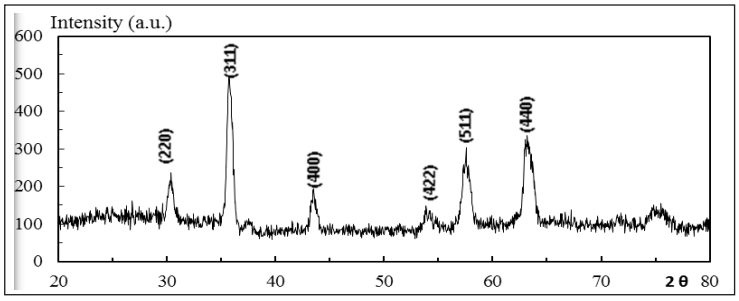
تأثیر نانوذرات کبالت کرومیت در کاهش آلایندگی خودروهای گازسوز با آزمون‌های استاندارد بررسی شد. پیش از ارائه و تحلیل نتایج آزمون‌های آلایندگی موسوم به آزمون‌های دمای ۵۰ درصد تبدیل، مطالعات معمول نانوساختارها مانند بررسی الگوی پراش پرتو ایکس، تهیه تصاویر میکروسکوپی و نتایج آزمون تخلخل‌سنجی ارائه می‌شود.

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات $CoCr_2O_4$ سنتز شده

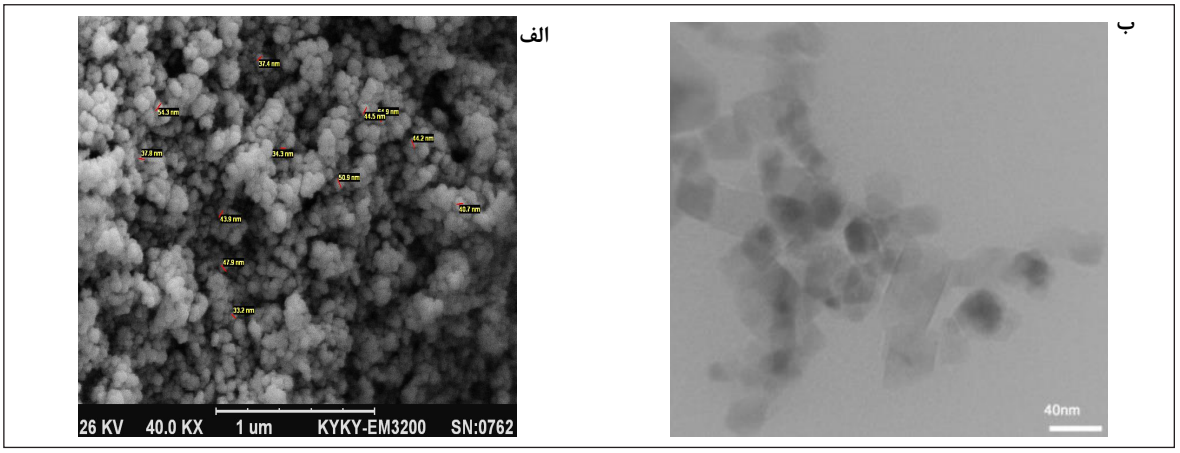
الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات $CoCr_2O_4$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی در شکل ۱ نشان داده‌شده است. الگوی XRD به‌دست آمده با کارت استاندارد به شماره ۱۰۸۴-۲۲ تطابق دارد و پیک‌های شاخص مشاهده‌شده برای نانوذرات $CoCr_2O_4$ به‌دست آمده از انعکاس صفحات بلوری با اندیس‌های میلر[1] (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است. عدم مشاهده هرگونه پیک اضافی نشان از خالص بودن نمونه سنتزی است.

ریخت‌شناسی نمونه سنتزی $CoCr_2O_4$ با به‌کارگیری تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی

به‌منظور ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شدند. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نانوذرات به‌دست آمده از لحاظ ساختاری همگن هستند که این نکته را می‌توان از مزایای روش مورداستفاده برای تهیه این نوع نانوذرات دانست. نانوذرات سنتز شده، ابعادی کمتر از ۸۰ نانومتر دارند که در مقایسه با نمونه کبالت کرومیت سنتز شده با سایر روش‌ها از اندازه کوچک‌تری برخوردارند. برای مثال، در سنتز به‌روش آب‌گرمایی نانوذرات کبالت کرومیت در ابعاد ۱۰۰ تا ۱۲۰ نانومتر به‌دست آمده‌اند [۵].



شکل ۱ الگوی XRD کبالت کرومیت سنتز شده



شکل ۲ تصاویر SEM (الف) و TEM (ب) نانواسپینل کبالت کرومیت

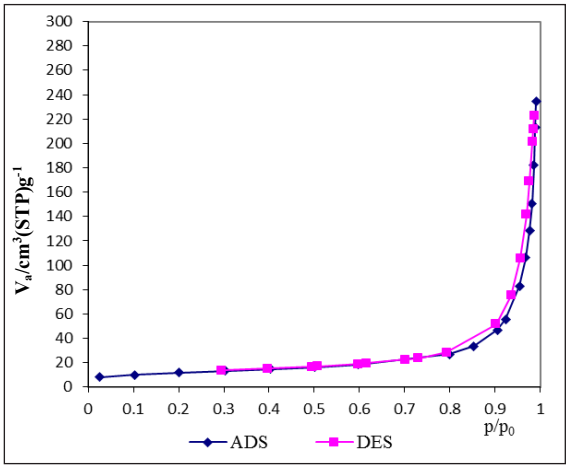
1. Miller Indices

www.SID.ir

Archive of SID

بررسی مساحت سطح ویژه (آزمون تخلخل‌سنجی) نمونه سنتزی $CoCr_2O_4$

متداول‌ترین روش اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، آزمون جذب–واجذب نیتروزن با روش BET است. نتایج به‌دست آمده از این آزمون در شکل ۳ و جدول ۱ آورده شده‌اند.



شکل ۳ نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نانوذرات کبالت کرومیت

آزمون BET با جذب سطحی گاز نیتروژن در دمای نیتروژن مایع و با روش چندنقطه‌ای انجام شد. با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله مقدار حجم گاز جذب‌شده بر ماده محاسبه می‌شود. سپس، با کاهش تدریجی فشار گاز، مقدار واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود. درنهایت، نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب‌شده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود (شکل ۴).

سطح ویژه (S_{BET})، قطر (D_p) و حجم حفرات (V_p) مربوط به نانوذره‌های $CoCr_2O_4$ در جدول شماره ۱ ارائه‌شده است. سطح ویژه نانوذرات سنتز شده برابر با ۴۰٫۵۹ m^2g^{-1} و حجم حفره‌های آن‌ها معادل ۰٫۳۵ cm^3g^{-1} است. میانگین قطر حفره‌های نمونه سنتزی برابر با ۵٫۴۲ نانومتر است که نشان می‌دهد این ترکیب جزء مواد مزومتخلخل است.

جدول ۱ سطح ویژه، قطر و حجم حفرات مربوط به نانوذره‌های $CoCr_2O_4$

S_{BET}	V_p	D_p
۴۰٫۵۹ m^2g^{-1}	۰٫۳۵ cm^3g^{-1}	۵٫۴۲ nm

آزمون‌های اندازه‌گیری دمای ۵۰ درصد تبدیل آلاینده‌ها

آزمون‌های استاندارد آلایندگی به‌منظور بررسی فعالیت کاتالیست تهیه‌شده، انجام شد. در جدول شماره ۲ نسبت آلاینده‌ها برای شبیه‌سازی گازهای اگزوز خودروی گازسوز مورداستفاده در آزمون دمای ۵۰ درصد تبدیل آلاینده‌ها آورده شده است.

جدول ۲ نسبت گازهای تولیدشده به‌منظور شبیه‌سازی اگزوز یک خودروی دوگانه سوز در آزمون اندازه‌گیری دمای ۵۰ درصد تبدیل

NOx	CH_4	CO_2	CO	O_2	N_2
۰٫۰۸۴	۰٫۰۷	۱۰	۱٫۶۴	۲٫۱۵	۸۶

آزمون آلایندگی بر نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی با داشتن نانواسپینل کبالت کرومیت همراه با پالادیم و رودیم و مقایسه با نمونه شاهد، نشان‌دهنده عملکرد مناسب و تأثیر مثبت حضور نانوذرات کبالت کرومیت در کاتالیست بود. براساس نتایج ارائه‌شده در جدول شماره ۳ و مقایسه دمای ۵۰ درصد تبدیل آلاینده‌ها در نمونه کاتالیست ساخته‌شده با نمونه شاهد که فقط مخلوطی از فلزهای گران‌بهای پالادیم و رودیم است، مشخص شد با به‌کارگیری نانوذرات $CoCr_2O_4$ در کاتالیست، دمای تبدیل ۵۰ درصد در مورد گاز متان (CH_4) و اکسیدهای نیتروژن (NOx) کاهش قابل‌توجهی یافته است. به‌گونه‌ای که در مورد گاز متان ۴۸ °C و در مورد اکسیدهای نیتروژن ۲۲ °C کاهش دمای تبدیل نسبت به نمونه شاهد فاقد کبالت کرومیت رخداده است. هرچند در مورد کربن‌مونوکسید (CO) با توجه به عدم قطعیت ۶ °C ± تغییر چندانی در دمای تبدیل مشاهده نمی‌شود. باید توجه داشت آزمونهای انجام‌شده کافی نیست و لازم است نمونه آزمایشگاهی مبدل در فرایند پیرسازی تحت تنش دمایی قرار گیرد.

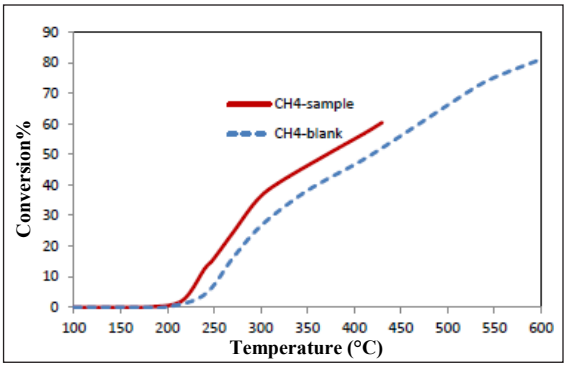
جدول ۳ آزمون اندازه‌گیری دمای ۵۰ درصد تبدیل نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی

نمونه	دمای ۵۰ درصد تبدیل (°C)		
	CO (± 6°C)	NOx (± 10°C)	CH_4 (± 8°C)
آزمایشگاهی مبدل	۱۸۱	۲۴۹	۳۷۱
شاهد	۱۷۰	۲۷۱	۴۱۹

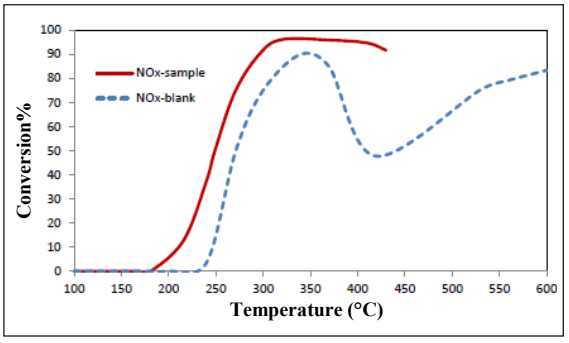
www.SID.ir

Archive of SID

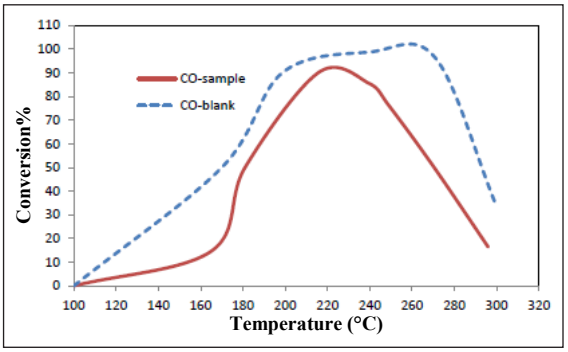
در شکل‌های شماره ۴، ۵ و ۶ به‌ترتیب نمودارهای دمای ۵۰ درصد تبدیل مربوط به گاز گلخانه‌ای متان و آلاینده‌های اکسیدهای نیتروژن و کربن‌مونواکسید ارائه‌شده است. در مجموع با توجه به نمودارهای مربوط می‌توان نتیجه گرفت که به‌کارگیری نانواسپینل کبالت کرومیت در مبدل کاتالیستی یک خودروی گازسوز که حجم عمده آلایندگی آن به‌دلیل انتشار گاز گلخانه‌ای متان سوخته نشده است، در مورد گازهای متان و NOx تأثیر مثبت دارد.



شکل ۴ نمودار دمای تبدیل گاز گلخانه‌ای CH_4



شکل ۵ نمودار دمای تبدیل آلاینده NOx



شکل ۶ نمودار دمای تبدیل آلاینده CO

نتیجه‌گیری

در طی پژوهش انجام‌شده نانوذره‌های اسپینلی کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) به‌روش هم‌رسوبی به‌عنوان روش سنتزی ساده، با بازده بالا، مقرون به‌صرفه و پاک و با امکان افزایش مقیاس، به‌صورت خالص و در ابعاد کمتر از ۸۰ نانومتر سنتز شدند. مطالعات ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) و آزمون جذب-واجذب نیتروژن (BET) انجام شد. درنهایت، نمونه آزمایشگاهی یک مبدل کاتالیستی با استفاده از نانوذرات کبالت کرومیت، فلزات گران‌بها (پالادیم و رودیم) و گاما آلومینا تهیه شد. آزمون‌های آلایندگی Light off در شرکت ایران‌دلکو انجام پذیرفت. عملکرد نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی در مورد متان و اکسیدهای نیتروژن مثبت و تأثیرگذار بود. هرچند لازم است مطالعات و بررسی‌های بیشتری انجام تا یک نمونه مبدل کاتالیستی برای آزمون در خودرو ساخته شود و در شرایط به‌طور کامل واقعی با همین نسبت‌ها مورد آزمون قرارگیرد.

مراجع

[1] Li, J.; Liang, X.; Xu, S.; Hao, J.; Appl. Catal. B. 90, 307-312, 2009.

[2] Ziaei-Azad, H.; Khodadadi, A.; Esmaeil-nejad-Ahranjani, P.; Mortazavi, Y.; Appl. Catal. B.102, 62-70, 2011.

[3] Wenyan, H.; Ruisheng, H.; Chang, G.; Wang, L.; Mater. Res. Bull. 57, 268-273, 2014.

[4] Altavilla, C.; Sarno, M.; Ciambelli, P.; Chem. Mater. 21, 4851-4858, 2009.

[5] Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G.; Specchia, V.; Catal. Today. 117, 559-563, 2006.

[6] Jinghuan, C.; Wenbo, S.; Junhua, L.; Catal. Today. 175, 216-222, 2011.

[7] Rath, C.; Mohanty, P.; Banerjee, A.; J. Magn. Magn. Mate. 323, 1698-1702, 2011.

[8] Younisa, M.; Saleemb, Atiqa, S.; Naseema, S.; Ceram. Int. 44, 10229-10235, 2018

www.SID.ir

Archive of SID

[9] Choudhary, P.; Varshney, D.; J. Magn. Magn. Mate. 454, 274-288, 2018
[10] Chena, J.; Shia, W.; Li, J.; Catal. Today. 175, 216-222, 2011
[11] Kim, D.; Ihm, S.; Environ. Sci. Technol. 35, 222-226 (2001)
[12] Mestre, S.; Palacios, M.D.; Agut, P.; J. Eur. Ceram. Soc. 32, 1995-1999, 2012
[13] Durrani, S.; Saeed, K.; Khan, Y.; Arif, M.; Ahmed, N.; Turk. J. Chem. 36, 111-120, 2012.
[14] Leea, S.; Jeongb, J.; Shinb, S.; Kimc, J.; Kim, J.; J. Magn. Magn. Mate. 282, 147-150, 2004.
[15] Kazemizadeh, Z.; Bahrami, Z.; Khodadadi, A.; Nazari, F.; Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 275-280, 2015.

www.SID.ir

Archive of SID

JARC

Catalytic removal of CH_4 and NOx from exhaust of CNG vehicles with $CoCr_2O_4$ nanoparticles

Zahra Kazemizadeh[1,*], Zohreh Bahrami[2], and Nahid Parsafar[1]

1. Physic Research Group, Research Institute of Applied Science, (ACECR), Shahid Beheshti University, Tehran
2. Faculty of Nanotechnology, Semnan University, Semnan, Iran

Recieved: May 2018, Revised: May 2019, Accepted: July 2019

Abstract: In this study the effect of cobalt chromite ($CoCr_2O_4$) nanospinel on the catalytic removal of methane (CH_4), as the main compound in compressed natural gas (CNG), nitrogen oxides (NOx), and carbon monoxide (CO) was investigated. For this purpose, pure and single-phase cobalt chromite nanoparticles were synthesized by coprecipitation method with the average size about 80 nm. The characterization of the obtained nanoparticles was done using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), and BET analysis. For the catalytic test, cobalt chromite nanoparticles, precious metals (palladium and rhodium), gama-alumina, and cerium oxide were used as slurry in washcoat material. Catalytic activity evaluation was investigated by measuring the temperature of 50% conversion (light off temperature) of methane, carbon monoxide, and nitrogen oxides. Reducing the light off temperature of methane and nitrogen oxides showed cobalt chromite nanospinel is a suitable option for use in catalytic converter of natural gas vehicles.

Keywords: Catalyst, Cobalt chromite, Nanospinel, Light off

*Corresponding author Email: kazemizadeh@acecr.ac.ir

www.SID.ir