

# کاربرد کاتالیست $V_2O_5$ در کاهش $NO_x$ و بررسی اثر عوامل مختلف بر تغییر فعالیت آنها

سید مهدی علوی\*<sup>+</sup>، مهدی رشید زاده، سیده زهرا ابراهیم زاده، امیر وحید

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست، صندوق پستی ۱۶۸۴۶

**چکیده:** در این تحقیق به حذف آلاینده  $NO_x$  به وسیله کاهش کاتالیستی انتخابی با آمونیاک پرداخته شده است. از  $\gamma$ -آلومینا و تیتانیا به عنوان پایه و از وانادیم به عنوان فلز فعال برای ساخت کاتالیست استفاده شد و همچنین نیترات لانتانیم، نیترات سریم، آمونیم تنگستات و مولیبدات آمونیم به عنوان بهبود دهنده به روش تلقیح مرطوب روی پایه نشانده شدند. برای بررسی اثر عواملی مانند درصد های وانادیم و بهبود دهنده ها، زمان و دمای کلسینه کردن، نوع پایه و نحوه انجام تلقیح، با استفاده از روش طراحی تجربی آزمایش ها، ۱۲ نمونه ساخته شد که نتیجه های آنها در این مقاله گزارش شده است. برای تعیین ویژگی های نمونه ها، آزمایش هایی شامل اندازه گیری سطح ویژه، اندازه گیری قطر منافذ و حجم تخلخل، XRF، XRD و آزمایش راکتوری برای ارزیابی فعالیت صورت گرفته اند. وقتی که از پایه آلومینا به جای پایه تیتانیا استفاده شد، درصد تبدیل  $NO_x$  افزایش یافت. میانگین ماکسیمم فعالیت برای دو حالت با پایه  $Al_2O_3 - \gamma$  و  $TiO_2$  به ترتیب ۳۸٫۶ و ۱۲٫۰۱ به دست آمد. افزایش سریم و افزایش زمان کلسینه کردن اثر ناچیزی بر تبدیل  $NO_x$  گذاشت. با افزایش تنگستن، لانتانیم و نیز دمای کلسینه کردن، درصد تبدیل  $NO_x$  کاهش یافت در حالی که با افزایش وانادیم و مولیبدن افزایشی در تبدیل آن مشاهده شد (میانگین ماکسیمم فعالیت برای ۴ درصد وانادیم ۲۹٫۳۱ و برای ۱ درصد وانادیم ۲۱٫۳ به دست آمد). در نهایت درصد تبدیل  $NO_x$  در عملیات تلقیح همزمان کمی بیشتر از عملیات چند مرحله ای بود.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست  $V_2O_5$ ، احیای کاتالیستی انتخابی، تلقیح مرطوب، تعیین فعالیت، تجزیه  $NO_x$ .

**KEY WORDS:**  $V_2O_5$  catalyst, Selective catalytic reduction, Wet impregnation, Evaluation of activity,  $NO_x$  decomposition.

## مقدمه

کنترل و کاهش  $NO_x$  از طریق منابع متحرک اغلب کار دشوارتری است. مشخص شده است که ۶۰ درصد  $NO_x$  به وسیله ی منابع ساکن مانند سوخت های فسیلی، واحدهای تولید نیرو و غیره تولید می شود که در این زمینه می توان با بهبود شرایط مقدار  $NO_x$  تولیدی را کاهش داد [۲].

$NO_x$  به عنوان یکی از مهم ترین آلاینده های محیط زیست همواره توجه متخصصین این رشته را به خود معطوف داشته است. سازمان های بزرگی از جمله EPA<sup>(۱)</sup> در خصوص انواع روش های حذف و کاهش  $NO_x$  فعالیت کرده اند. دو کشور آلمان و ژاپن از سال ۱۹۷۰ در این زمینه فعالیت بیشتری از خود نشان داده اند [۱].

+E-mail: alavi.m@iust.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

(۱) Environmental Protection Agency

به‌وسیله آمونیاک به کار می‌روند. اما وانادیم در این میان اهمیت به‌سزایی دارد که دو دلیل مهم آن عبارت‌اند از:

۱- مقاومت بالا در مقابل سمی شدن به وسیله گوگرد دی‌اکسید.

۲- سرعت احیای بالای  $\text{NO}_x$  در مجاورت اکسیژن.

همچنین گونه‌های  $\text{VO}_x$  یک لایه به عنوان مرکزهای فعال به دلیل راحتی کاهش، بیشتر به کار گرفته می‌شوند که با وانادیم در هر دو حالت اکسایش V، IV شرکت می‌کند. در این تحقیق از لاتتانیوم نیترات، سریم نیترات، آمونیم نیترات تنگستات و مولیبدات آمونیم به عنوان بهبود دهنده استفاده شد. این بهبود دهنده‌ها دارای مزایایی به قرار زیر هستند:

۱- لاتتانیوم نیترات  $(\text{La}(\text{NO}_3)_3)$  ترکیبی است که در اثر کلسینه کردن به  $\text{La}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود و باعث بهبود کارکرد کاتالیست در تبدیل  $\text{NO}_x$  در دماهای پایین می‌شود.

۲- سریم نیترات  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$  پس از عمل کلسینه کردن به  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود. سریم به دلیل ویژگی تبدیل برگشت‌پذیر بین حالت‌های الکترونی  $\text{Ce}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{4+}$ ، قادر به جذب اکسیژن در شرایط کاهش و رهاسازی آن به منظور اکسایش در شرایط اکسیدی می‌باشد. همچنین وجود  $\text{CeO}_2$  مقاومت کاتالیست را در دماهای بالا در مقابل زینترینگ<sup>(۲)</sup> افزایش می‌دهد. همچنین باعث پایداری ساختار فلز فعال می‌شود که تمامی این‌ها روی تبدیل  $\text{NO}_x$  مؤثر خواهد بود.

۳- آمونیم تنگستات پس از عمل کلسینه کردن به  $\text{WO}_3$  تبدیل می‌شود که بهبود دهنده‌های بسیار مهم با کارایی بالا می‌باشد. مهم‌ترین دلیل استفاده از تنگستن در کاتالیست‌های تجاری، کاهش فعالیت مربوط به واکنش اکسایش  $\text{SO}_2$  می‌باشد.

۴- آمونیم مولیبدات پس از کلسینه کردن به  $\text{MoO}_3$  تبدیل می‌شود. افزودن مولیبدن به کاتالیست‌های تجاری باعث بالا رفتن درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  می‌شود اما به علت تولید  $\text{N}_2\text{O}$ ، انتخاب‌پذیری  $\text{N}_2$  را کاهش می‌دهد. همچنین مقاومت بیشتری در مقابل فعال شدن به‌وسیله  $\text{SO}_2$  از خود نشان می‌دهد. که البته در دو حالت پایه آلومینا و تیتانیا، خواص مختلفی از خود بروز می‌دهد. اما مشخص شده است که فعالیت کاتالیست  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{MoO}_3$  نسبت به  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$  بسیار بیشتر است که در حالت پایه  $\text{TiO}_2$  نیز این قضیه صدق می‌کند [۷].

روش‌های متفاوتی برای کاهش  $\text{NO}_x$  ذکر شده است [۳] که در این میان روش کاهش کاتالیستی<sup>(۱)</sup> SCR دارای رونق و همچنین کاربرد بیشتری است. در روش SCR،  $\text{NO}_x$  به‌وسیله‌ی یک لایه کاتالیست در معرض هوایی که با مقدار زیادی از آمونیاک یا اوره مخلوط شده است، قرار می‌گیرد که در این میان کاتالیست‌های متفاوت  $\text{V}_2\text{O}_5$  عملکرد بهتری از خود نشان داده‌اند. کاتالیست‌های وانادیم (V)، بر پایه  $\text{TiO}_2$  به طور گسترده در SCR نیتریک اکسید استفاده می‌شوند که دلیل گستردگی مصرف این کاتالیست با این پایه به خاطر فعالیت بالای آنها برای تبدیل نیتریک اکسید در مجاورت اکسیژن و مقاومت آنها در مقابل سمیت بالای اکسیدهای گوگرد است [۳].

## دیدگاه نظری

کاهش کاتالیستی انتخابی (SCR)، یکی از گسترده‌ترین روش‌های استفاده شده برای کاهش  $\text{NO}_x$  از گازهای خروجی دودکش می‌باشد. بیشترین پایه استفاده شده  $\text{TiO}_2$  است که دلیل اصلی آن مقاومت این پایه در مقابل سمیت گوگرد و پخش خوب  $\text{V}_2\text{O}_5$  روی سطح آن می‌باشد. در هر حال تیتانیا معایبی از نظر گران بودن و سطح به‌نسبت پایین دارد. اکسیدهای مخلوط آلومینیم - تیتانیوم (Ti-Al)، نیز بررسی شده‌اند و مشخص شده که آلومینیم مقاومت کاتالیست را در مقابل سمیت  $\text{SO}_2$  بالا می‌برد و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  گونه‌های سولفات سطحی تولید شده وانادیا را جذب کرده بنابراین، مرکزهای فعال وانادیم را می‌پوشاند. در فرایند SCR،  $\text{NO}_x$  موجود در گاز دودکش با آمونیاک در مجاورت کاتالیست وانادیم بر پایه تیتانیوم در دمای  $370^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد واکنش داده و نیتروژن و آب تشکیل می‌دهد [۴]. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند به صورت  $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2 - \text{MoO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$  است. بازده کاهش  $\text{NO}_x$  به‌طور مستقیم متناسب است با نسبت  $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ . در نسبت‌های بالای  $\text{NO}_x : \text{NH}_3$  آمونیاک مازاد به سرعت با اکسیدهای گوگرد موجود در مخلوط گاز ترکیب شده و تولید سولفات آمونیم می‌کند و باعث مسدود شدن خلل و فرج کاتالیست می‌شود [۵].

در این تحقیق جزء فعال در تمامی کاتالیست‌های ساخته شده وانادیم (V) بوده است. البته غیر از وانادیم، عنصرهای دیگری مانند آهن، پلاتین، کروم، منگنز، کبالت، نیکل، مس، باریوم ... نیز استفاده می‌شود که تمامی این‌ها برای واکنش SCR ماده  $\text{NO}_x$

(۱) Selective Catalytic Reduction

(۲) Sintering

## کارهای تجربی

### روش ساخت انواع کاتالیست‌های مورد استفاده

نخستین قدم در انجام آزمایش‌ها، تهیه کاتالیست‌هاست. عوامل متعددی در عملکرد کاتالیست‌های مورد استفاده در کاهش  $NO_x$  می‌تواند مؤثر باشد که می‌توان به نوع پایه مورد استفاده، دما و زمان کلسینه کردن و نحوه انجام تلقیح اشاره کرد. در جدول ۱ مواد استفاده شده در تهیه کاتالیست‌ها داده شده است. با توجه به روش طراحی آزمایش‌ها و محاسبات آماری، نیاز به ساخت ۱۲ کاتالیست بود. ویژگی‌های این ۱۲ نوع کاتالیست در جدول ۲ آورده شده اند.

چند مرحله‌ای: ۱) C,La ۲) Mo,W ۳) V

هم‌زمان: ۱) C,La ۲) Mo ۳) V,W

برای تهیه کاتالیست‌ها از روش تلقیح<sup>(۱)</sup> استفاده شد. برای تأمین وانادیم، مولیبدن، تنگستن، لاتتانیوم و سریم از نمک‌های آنها استفاده شد. نمک‌های لاتتانیوم، سریم و مولیبدن به راحتی در آب حل شده و سپس محلول‌های وانادیم، سریم، لاتتانیوم، مولیبدن و تنگستن تهیه شد و مقدارهای حجمی با توجه به میزان درصد مورد نیاز از عنصرهای بالا محاسبه شد. پس از تهیه محلول‌های مورد نیاز تهیه شده می‌توان کاتالیست را تهیه کرد. به عنوان نمونه مراحل تهیه کاتالیست همراه با پایه برای نمونه شماره ۱ به این ترتیب است:

ابتدا مقدار مورد نیاز از محلول لاتتانیوم و سریم را در بشر ریخته و وزن مورد نیاز از پودر گاما آلومینا (پایه) به بشر اضافه شد. سپس بشر در حمام شنی که دمای آن در ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد ثابت بود، قرار گرفت. بعد از آن که آب محلول نمونه ۱ به تقریب تبخیر شد، نمونه به مدت ۱۶ ساعت در آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا آب آن به‌طور کامل تبخیر شود. به جهت آن که در هنگام اضافه کردن بقیه محلول‌ها پایه دچار مشکل نشود، در هر مرحله، عمل کلسینه کردن انجام گرفت. به این ترتیب که نمونه بعد از بیرون آوردن از آن، درون کوره‌ای با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت که شیب حرارتی در این حالت  $5^\circ C/min$  بود. سپس نمونه کلسینه شده دوباره در ظرف ریخته شد. آنگاه مقدار مورد نیاز از محلول مولیبدن و تنگستن به آن اضافه شده، سپس در حمام شنی با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا آب آن تبخیر شد. بعد از آنکه آب آن تبخیر شد، نمونه به مدت ۱۶ ساعت در آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت

تا به‌طور کامل خشک شود. نمونه برای کلسینه شدن در کوره‌ای با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شد که شیب حرارتی  $5^\circ C/min$  بود و عنصرها در حین عمل کلسینه کردن به اکسیدهایشان تبدیل شدند. نمونه کلسینه شده را درون بشر ریخته و به آن مقدار مورد نیاز از محلول وانادیم اضافه شد. سپس در حمام شنی با دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا آب آن تبخیر شود. پس از آن برای تبخیر کامل آب، در آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. سپس برای کلسینه کردن نهایی، نمونه درون کوره با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا نمونه نهایی تهیه شد. ۱۱ نمونه دیگر نیز به همین شکل تهیه شد با این تفاوت که مقدارهای حجمی و وزنی محلول‌ها و پایه، هم‌چنین دما و زمان کلسینه کردن متفاوت بودند.

### تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌ها [۷]

برای شناسایی کیفی نمونه‌ها از روش XRF استفاده شد. دستگاه به کار گرفته شده XR ۳۰۰ ساخت شرکت Link بوده و از لامپ Rh برای تولید پرتو استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای تعیین مقدار عناصر در نمونه‌ها از نوع PERKIN-ELMER مدل ۲۳۸۰ بود. روش کار به این صورت بود که ابتدا نمونه‌های کاتالیستی پودر شدند و مراحل آماده سازی همچون انحلال در اسیدها، ذوب قلیایی مواد نامحلول در اسیدهای معدنی انجام شد. کاتیون‌های موجود در محلول‌های آماده شده با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. برای اندازه‌گیری W و V از روش وزنی<sup>(۲)</sup> استفاده شد. برای اندازه‌گیری سطح نمونه‌های کاتالیستی از دستگاه Quantasorb ساخت شرکت Quantachrome استفاده شد. این دستگاه برای اندازه‌گیری سطح به روش BET مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه بر اساس جذب فیزیکی نیتروژن در محیط نیتروژن مایع است. از آنجایی که دمای نیتروژن مایع خیلی پایین است، (۱۹۰- درجه سانتی‌گراد) این عمل باعث می‌شود که نمونه نیتروژن را جذب کند. میزان نیتروژن جذب شده تعیین شده و برای اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه به‌وسیله فرمول BET استفاده می‌شود. الگوی پراش پرتو X با دستگاه PW ۱۸۴۰ تهیه شد. از دستگاه تخلخل سنج Porosimeter ۲۰۰۰ برای اندازه‌گیری قطر و حجم منافذ کاتالیست استفاده شد و با رسم نمودار حجم منافذ تعیین شد.

(۱) Impregnation

(۱) Gravimetric method

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده در تهیه کاتالیست.

شرکت سازنده	درصد خلوص	مواد مورد استفاده
Riedel- de Haen	۹۹/۵	TiO <sub>۲</sub>
Aldrich- Chemical Co.	۹۹	V <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub>
Merck	۹۸/۵	Ce(NO <sub>۳</sub> ) <sub>۳</sub> ·۶H <sub>۲</sub> O
Merck	۹۹	La(NO <sub>۳</sub> ) <sub>۳</sub> ·۶H <sub>۲</sub> O
Sasol	۹۸/۵	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>
Fluka Chemika	۹۹	(NH <sub>۴</sub> ) <sub>۶</sub> Mo <sub>۷</sub> O <sub>۲۳</sub> ·۴H <sub>۲</sub> O
Aldrich- Chemical Co.	۹۹/۵	(NH <sub>۴</sub> ) <sub>۶</sub> W <sub>۱۲</sub> O <sub>۳۹</sub> ·xH <sub>۲</sub> O
Interchem (u.k)	۹۸	NH <sub>۴</sub> VO <sub>۳</sub>
Sasol	دارای ۷۵ درصد Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	AlOOH
Merck	۹۹/۵	اکسالیگ اسید

جدول ۲- مشخصات مربوط به ۱۲ کاتالیست ساخته شده در طی آزمایش‌ها.

آزمایش	پایه	V <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub> درصد وزنی	La <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> (درصد وزنی)	Ce <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> (درصد وزنی)	WO <sub>۳</sub> (درصد وزنی)	MoO <sub>۳</sub> (درصد وزنی)	دمای کلسینه کردن (°C)	زمان کلسینه کردن (ساعت)	نحوه انجام تلقیح
۱	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۴	۱۰	۱۰	۱	۱۱	۴۵۰	۳	چند مرحله‌ای
۲	TiO <sub>۲</sub>	۴	۱۰	۱۰	۹	۱۱	۶۰۰	۳	چند مرحله‌ای
۳	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۴	۲	۲	۱	۱۱	۶۰۰	۶	همزمان
۴	TiO <sub>۲</sub>	۴	۲	۱۰	۱	۱	۶۰۰	۶	چند مرحله‌ای
۵	TiO <sub>۲</sub>	۱	۱۰	۲	۱	۱۱	۴۵۰	۶	چند مرحله‌ای
۶	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۱	۱۰	۱۰	۹	۱	۶۰۰	۶	چند مرحله‌ای
۷	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۱	۱۰	۲	۱	۱	۶۰۰	۳	همزمان
۸	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۴	۲	۲	۹	۱	۴۵۰	۳	چند مرحله‌ای
۹	γ-Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۱	۲	۱۰	۹	۱۱	۴۵۰	۶	همزمان
۱۰	TiO <sub>۲</sub>	۱	۲	۲	۹	۱۱	۶۰۰	۳	چند مرحله‌ای
۱۱	TiO <sub>۲</sub>	۱	۲	۲	۱	۱	۴۵۰	۳	همزمان
۱۲	TiO <sub>۲</sub>	۴	۱۰	۱۰	۹	۱	۴۵۰	۶	همزمان

جدول ۳- سطح ویژه نمونه‌های ساخته شده ( $m^2/g$ ).

نمونه ۱	۱۲۳/۶
نمونه ۲	۳/۸
نمونه ۳	۱۰۰/۱۲
نمونه ۴	۷/۳
نمونه ۵	۹/۳
نمونه ۶	۱۳۵/۷
نمونه ۷	۱۲۸/۴
نمونه ۸	۱۴۳
نمونه ۹	۱۰۹
نمونه ۱۰	۴/۷
نمونه ۱۱	۱۱/۶
نمونه ۱۲	۱۶/۳
نمونه تجاری VNX	۱۲/۸
نمونه تجاری SK	۶۸

جدول ۴- فازهای موجود در کاتالیست‌های ساخته شده و تجاری به وسیله XRD.

نمونه ۱	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>14</sub> , La <sub>2</sub> MoO <sub>8</sub>
نمونه ۲	TiO <sub>2</sub> (Anatase), CeVO <sub>4</sub> , Ce <sub>8</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>45</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ce <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
نمونه ۳	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaVO <sub>4</sub> , CeVO <sub>4</sub>
نمونه ۴	TiO <sub>2</sub> (Anatase), CeO <sub>2</sub>
نمونه ۵	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نمونه ۶	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نمونه ۷	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نمونه ۸	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>
نمونه ۹	TiO <sub>2</sub> (Anatase), WO <sub>3</sub> , Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
نمونه ۱۰	TiO <sub>2</sub> (Anatase), CeO <sub>2</sub>
نمونه ۱۱	TiO <sub>2</sub> (Anatase), WO <sub>3</sub> , CeVO <sub>4</sub>
نمونه ۱۲	TiO <sub>2</sub> (Anatase), WO <sub>3</sub> , CeVO <sub>4</sub>
نمونه تجاری VNX	TiO <sub>2</sub>
نمونه تجاری SK	TiO <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>

### آزمایش‌های راکتوری

به منظور ارزیابی نمونه‌های ساخته شده برای کنترل انتشار آلاینده‌های هوا از یک سیستم راکتوری در اندازه آزمایشگاهی استفاده شد. سیستم راکتوری ذکر شده، شامل وسیله‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی و دستگاه‌های تجزیه کننده است. کنترل کننده‌های جریان (MFC) به کار رفته در سیستم از دو مدل Brooks و High-tech هستند که همگی برحسب شرایط موجود کالیبره شده و منحنی‌های آنها رسم شده است. شمائی از سیستم آزمایش راکتوری در شکل ۲ آورده شده است. تمامی گازهای مورد نیاز برای تهیه مخلوط گازی (مشابه با ترکیب گاز خروجی از اگزوز) از کپسول‌های گازی مربوط تامین شده و دارای درجه خلوص بالا هستند. برای تزریق آب به مخلوط گازی از یک پمپ سرنگی مدل Orion Sage استفاده شده است که پس از عبور از یک پیش گرم کن به صورت بخار آب وارد مخلوط گاز فرایند می شود. لازم به ذکر است که مخلوط گاز شبیه سازی شده شامل  $O_2$ ،  $N_2$  و NO و بخار آب است. به منظور ایجاد شرایط واقعی از کوره‌ای استفاده شده است که می‌تواند تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را تامین کند. دمای کوره

سطح ویژه نمونه‌های ساخته شده به روش BET اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در جدول ۳ آمده است.

دو نمونه SK و VNX، دو کاتالیست تجاری بودند که برای مقایسه با کاتالیست‌های ساخته شده مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش XRD با دستگاه PHILIPS برای تعیین فازهای موجود در کاتالیست‌ها انجام شد که نتیجه‌های آن همراه با الگوهای مربوط در جدول ۴ آورده شده است.

نتیجه‌های الگوهای XRD برای شش کاتالیست با پایه آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است. کاتالیست‌های تجاری VNX و SK، برای تعیین عنصرهای آزمایش XRF به کار گرفته شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۵ آورده شده‌اند. همچنین در این جدول عنصرهای سازنده کاتالیست شماره ۸ به دلیل مشخص نبودن در نتیجه‌های XRD به وسیله XRF تعیین شد.

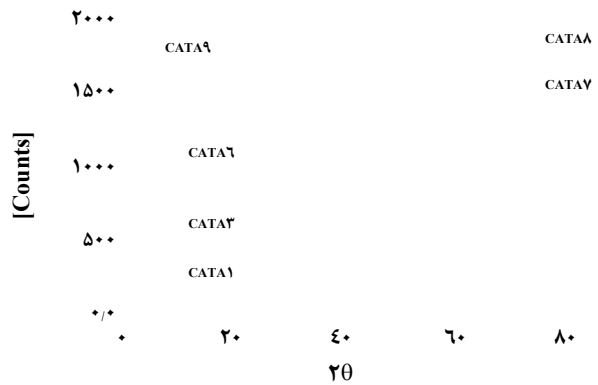
برای تعیین اندازه منافذ و حجم کاتالیست از دستگاه Porosimeter ۲۰۰۰ استفاده شد که نتیجه‌های آن در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به این جدول ملاحظه می‌شود که هرچه تخلخل بیشتر باشد، درصد تبدیل نیز افزایش می‌یابد.

به وسیله ی یک TIC با دقت ۲ درجه سانتی گراد قابل کنترل است. همچنین یک ترموکوپل در بستر کاتالیست قرار داده شده است. اجزای دیگری شامل کندانسور و گازمتر بر روی سیستم قرار داده شده است.

برای تجزیه گازهای ورودی و خروجی از دستگاه Rega ۷۰۰ ساخت شرکت Nicolet استفاده شده است. برای شروع آزمایش راکتوری، ابتدا کاتالیست بارگیری می شود (نسبت  $\text{NO}_x/\text{NH}_3 = 1$ ) کاتالیست پودری شکل به صورت قرص در آمده، آنگاه خرد و مش بندی می شود (دانه های جمع شده بین الک های مش ۲ و ۳). سپس کاتالیست در مجاورت گاز  $\text{N}_2$  (۲ lit/min) حرارت داده می شود (با شیب ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه). کوره طوری تنظیم می شود که دمای بستر کاتالیست با شیب ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه به ۵۰۰ درجه سانتی گراد برسد. پس از اقامت یک ساعته کاتالیست در این دما، گاز فرایند از روی بستر کاتالیست عبور داده می شود. پس از پایدار شدن شرایط عملیات تجزیه (آزمایش اصلی) آغاز می شود و باید ورودی (خوراک) و خروجی از بستر کاتالیست به دستگاه Rega ۷۰۰ تزریق شود. نخستین تجزیه در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد انجام می گیرد. سپس دمای بستر کاهش داده شده و بعد از تثبیت دما دوباره آزمایش انجام می شود. این کار به ازای هر ۵۰ درجه سانتی گراد کاهش دما انجام می گیرد. آزمایش ها در گستره ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد. زمانی که خوراک تجزیه می شود، گاز نیتروژن (by pass) از روی بستر کاتالیست عبور داده می شود. نمونه های ساخته شده با اندازه حدود ۲ تا ۳ میلی متر در راکتور با لوله شیشه ای کوارتز قرار داده شدند. به این صورت که ابتدا مقداری  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  حلقه ای در لوله ریخته شد. بعد کاتالیست که وزن آن حدود ۶ گرم بود، با ۶ گرم  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  مخلوط شده و روی حلقه های درون لوله ریخته شدند. دوباره فضای خالی بالای بستر کاتالیست به وسیله  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  استوانه ای شکل پر شد. پس از آن عملکرد کاتالیست (میزان تبدیل  $\text{NO}_x$ ) در گستره دمای ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد مورد مطالعه قرار گرفت. در واقع به ازای هر ۵۰ درجه سانتی گراد تغییر دما، یک تجزیه از گاز ورودی و خروجی راکتور انجام گرفته و میزان تبدیل<sup>(۱)</sup> از رابطه زیر محاسبه شد:

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{(C_{\text{NO}_x, \text{in}} - C_{\text{NO}_x, \text{out}})}{C_{\text{NO}_x, \text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_{\text{NO}_x, \text{in}}$  غلظت  $\text{NO}_x$  ورودی و  $C_{\text{NO}_x, \text{out}}$  غلظت  $\text{NO}_x$



شکل ۱- الگوهای XRD برای ۶ کاتالیست با پایه آلومینا.

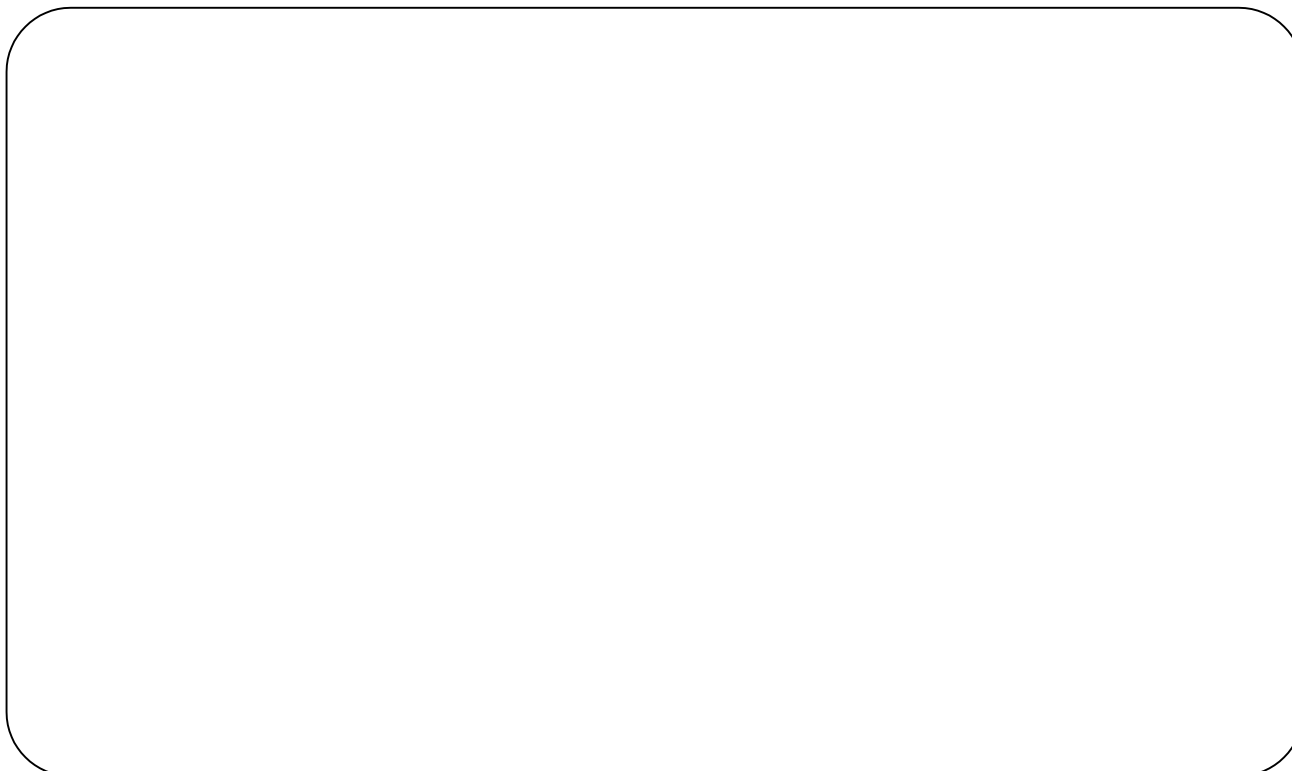
جدول ۵ - عنصرهای سازنده کاتالیست های تجارتي VNX و SK و کاتالیست شماره ۸ به وسیله XRF.

Al, w, Mo, V, La, Ce	نمونه ۸
Ti, Al, Si, Ca, V, Fe, Ni, W, Zr, Sr, Nb, Mo	نمونه SK
Al, Si, Ti, V, Fe, W, Zr, Nb	نمونه VNX

جدول ۶ - حجم منفذهای ساخته شده و تجاری ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ).

۰/۲۵	نمونه ۱
۰/۱	نمونه ۲
۰/۲	نمونه ۳
۰/۲	نمونه ۴
۰/۱۶	نمونه ۵
۰/۲۷	نمونه ۶
۰/۳۵	نمونه ۷
۰/۲۸	نمونه ۸
۰/۲۲	نمونه ۹
۰/۱	نمونه ۱۰
۰/۱۶	نمونه ۱۱
۰/۱۷	نمونه ۱۲
۰/۲۴	نمونه تجاری VNX
۰/۳۸	نمونه تجاری SK

(۱) Conversion



شکل ۲- شمای راکتور مورد استفاده در آزمایش‌ها.

فعالیت برای دو حالت با پایه  $\gamma-Al_2O_3$  و  $TiO_2$  به ترتیب ۳۸/۶ و ۱۲/۰۱ به دست آمد. با توجه به شکل ۳ وقتی پایه  $\gamma-Al_2O_3$  است، میزان تبدیل  $NO_x$  در مقایسه با وقتی که از پایه  $TiO_2$  استفاده می‌شود، بیشتر است.

برای مطالعه اثر وانادیم روی فعالیت کاتالیست میانگین ماکسیمم فعالیت برای ۴ درصد وانادیم ۲۹/۳۱ و برای ۱ درصد وانادیم ۲۱/۳ به دست آمد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وانادیم، فعالیت کاتالیست برای تبدیل  $NO_x$  افزایش می‌یابد. میانگین حداکثر فعالیت برای ۱۰ درصد لاتتانیوم ۲۱/۸۵ و برای ۲ درصد لاتتانیوم ۲۸/۷۶ بود که نشان دهنده کاهش فعالیت کاتالیست با افزایش درصد لاتتانیوم است. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که با افزایش درصد لاتتانیوم، میزان تبدیل  $NO_x$  کاهش می‌یابد. افزایش سریم نیز فعالیت کاتالیست را کاهش داد. به طوری که با افزایش سریم فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد. این کاهش از ۲۵/۶ برای ۲ درصد سریم تا ۲۵/۱ برای ۱۰ درصد سریم مشاهده شد. با توجه به شکل ۶ مشاهده شد که با افزایش درصد سریم میزان تبدیل  $NO_x$  کاهش می‌یابد.

خروجی است. دستگاه GC برای مواد اولیه و فراورده‌ها چندین بار کالیبره شده است تا دقت لازم را برای تجزیه مواد دارا باشد.

### نتایج و بحث

همان‌طور که توضیح داده شد، با توجه به طراحی آزمایش‌ها ۱۲ نمونه ساخته شد و برای تعیین ویژگی‌های نمونه‌ها آزمایش‌هایی انجام گرفت که عبارت‌اند از اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، اندازه‌گیری اندازه منافذ و حجم تخلخل، XRD، XRF و آزمایش راکتوری برای ارزیابی فعالیت که می‌توان آنها را به عنوان پاسخ<sup>(۱)</sup> در نظر گرفت.

مشخصات مربوط به کاتالیست‌های ساخته شده در جدول ۲ آمده و پاسخ آنها نیز در جدول ۷ آورده شده است. حال اثر این پارامترها را روی پاسخ‌ها بررسی می‌کنیم.

### اثر پارامترهای متفاوت روی فعالیت کاتالیست برای تبدیل $NO_x$

برای مطالعه اثر پایه روی مساحت، ۶ نمونه دارای پایه  $\alpha-Al_2O_3$  و ۶ نمونه دیگر دارای پایه  $TiO_2$  است که میانگین ماکسیمم

(1) Response

جدول ۷- پاسخ آزمایش‌ها.

شماره نمونه	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	حداکثر درصد تبدیل NO <sub>x</sub>
۱	۱۲۳/۶	۴۷
۲	۳/۸	۱۰/۳
۳	۱۰۰/۱۲۵	۴۵/۷
۴	۷/۳	۱۵/۸
۵	۹/۳	۱۳
۶	۱۳۵/۷	۲۰
۷	۱۲۸/۴	۲۸/۸
۸	۱۴۳	۴۵/۱
۹	۱۰۹	۴۶
۱۰	۴/۷	۸
۱۱	۱۱/۶	۱۲
۱۲	۱۶/۳	۱۳

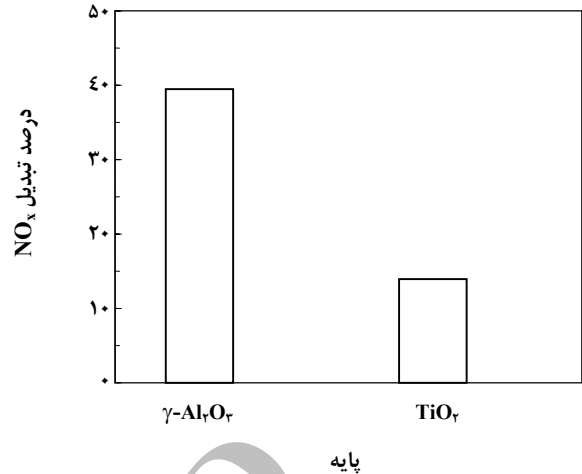
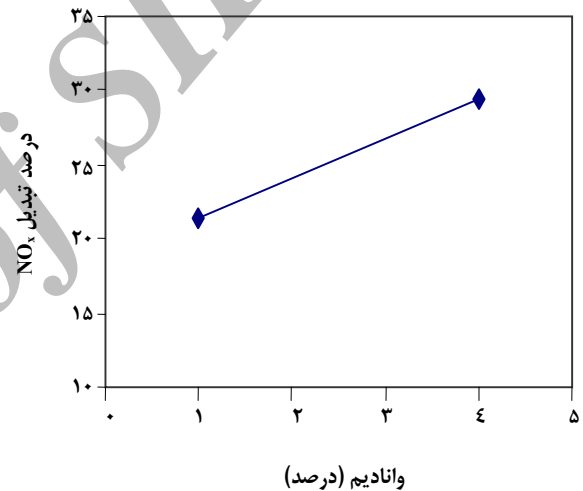
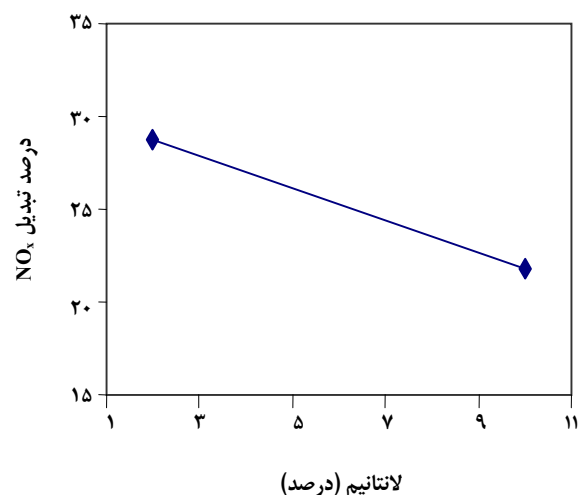
مقدارهای به‌دست آمده برای اثر تنگستن روی فعالیت کاتالیست برای ۹ درصد تنگستن و ۱ درصد تنگستن به ترتیب ۲۳/۷ و ۲۶/۸۸ هستند که نشان می‌دهد تنگستن باعث تغییر ۳ درصدی فعالیت کاتالیست شده است. با توجه به شکل ۷، با افزایش درصد تنگستن، میزان تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می‌یابد.

مولیبدن نیز مانند تنگستن اثر به‌نسبت کمی در تغییر فعالیت کاتالیست دارد به طوری که با افزایش درصد مولیبدن از ۱ درصد به ۱۱ درصد مقدار ماکسیمم فعالیت کاتالیست تنها از ۲۸/۱۶ تا ۲۲/۴۵ تغییر می‌کند.

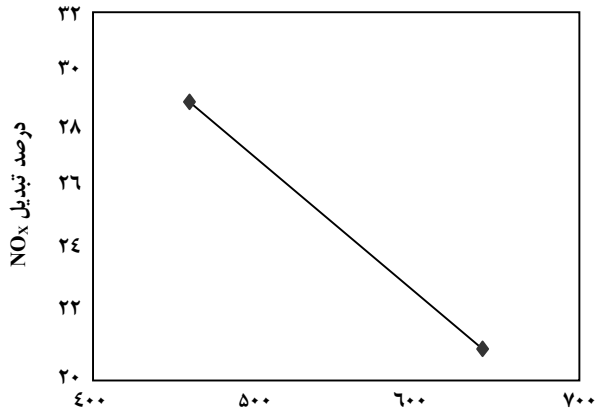
با توجه به شکل ۸، با افزایش درصد مولیبدن، میزان تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می‌یابد.

یکی از عامل‌های مهمی که بر فعالیت کاتالیست‌ها تاثیر دارد دمای کلسینه کردن است. در این کار تحقیقاتی اثر دمای کلسینه کردن روی فعالیت کاتالیست نشان داد که میانگین ماکسیمم فعالیت در دماهای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۲۹/۱۸ و ۲۱/۴۳ است.

با توجه به شکل ۹ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کلسینه کردن، میزان تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می‌یابد. زمان کلسینه کردن فعالیت کاتالیست را چندان تغییر نمی‌دهد به طوری که میانگین ماکسیمم فعالیت در زمان‌های ۳ و ۶ ساعت به ترتیب ۲۵/۰۳ و

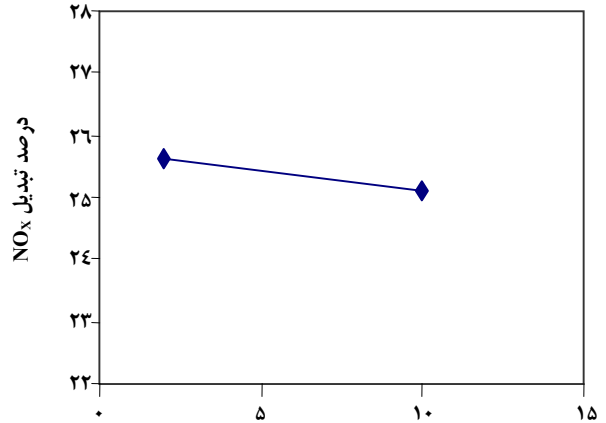
شکل ۳- اثر پایه روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه NO<sub>x</sub>.شکل ۴- اثر وانادیم روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه NO<sub>x</sub>.شکل ۵- اثر لانتانیم روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه NO<sub>x</sub>.





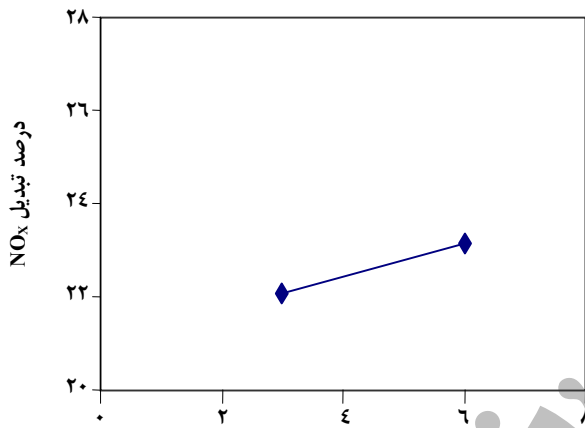
دمای کلسینه کردن (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۹- اثر دمای کلسینه کردن روی فعالیت کاتالیست.



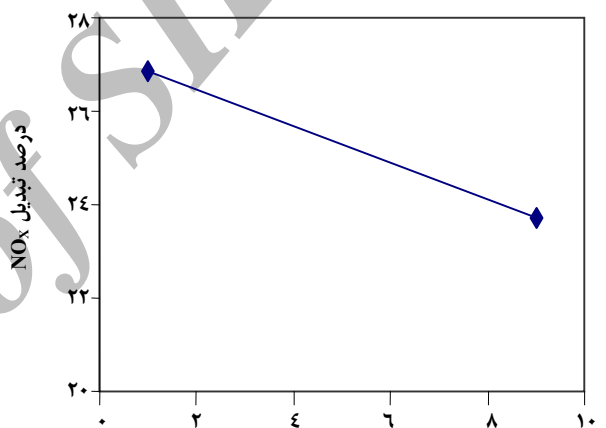
سربیم (درصد)

شکل ۶- اثر سربیم روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه  $NO_x$ .



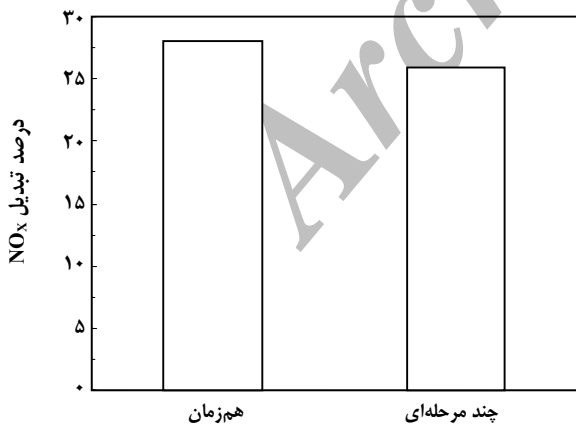
زمان کلسینه کردن (ساعت)

شکل ۱۰- اثر زمان کلسینه کردن روی فعالیت کاتالیست.



تنگستن (درصد)

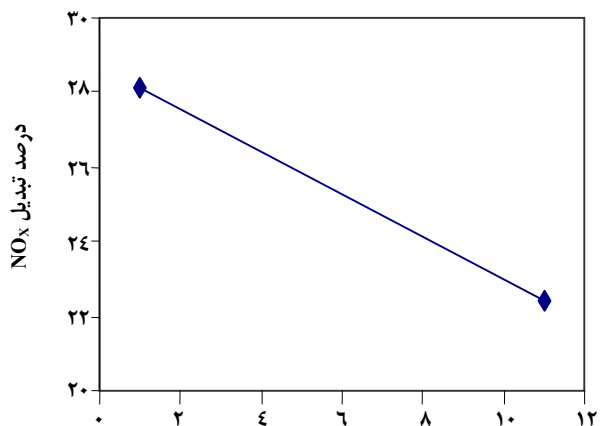
شکل ۷- اثر تنگستن روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه  $NO_x$ .



هم‌زمان

چند مرحله‌ای

شکل ۱۱- اثر نحوه تلقیح روی فعالیت کاتالیست برای تبدیل  $NO_x$ .



مولیبیدن (درصد)

شکل ۸- اثر مولیبیدن روی فعالیت کاتالیست برای تجزیه  $NO_x$ .

وانادیم نسبت به لانتانیم است. با افزایش درصد سریم، تغییرهای بسیار ناچیزی در درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  مشاهده شد که قابل اغماض است. با افزایش درصد تنگستن و مولیبدن، درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  کاهش می‌یابد. بنابراین، به نظر می‌رسد که اثر سریم در ارتقای کاتالیست چندان موثر نیست و تنگستن و مولیبدن نه تنها کاتالیست را ارتقا نمی‌دهند بلکه به صورت یک بازدارنده عمل کرده‌اند. با افزایش دمای کلسینه کردن، درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  کاهش می‌یابد. اثر زمان کلسینه کردن نیز بر فعالیت کاتالیست بررسی شد. با افزایش زمان کلسینه کردن، درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  به مقدار ناچیزی تغییر می‌کند که قابل چشم پوشی است. از آنجایی که فعل و انفعال‌های انجام شده در گستره‌ی دمایی ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است، افزایش دمای کلسینه کردن به بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  شده است، ولی افزایش زمان کلسینه کردن بهبود چندان‌ی در عملکرد کاتالیست نداشته است. در نهایت اثر نحوه انجام تلقیح روی فعالیت کاتالیست برای کاربردهای صنعتی بررسی شد. این بررسی نشان داد که درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  در عملیات هم‌زمان به مقدار کمی از حالت عملیات چند مرحله‌ای بیشتر است.

تاریخ دریافت: ۱۳/۱۱/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۳/۹

۲۵/۵۸ بود. با توجه به شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان کلسینه کردن، میزان تبدیل  $\text{NO}_x$  به مقدار بسیار اندکی افزایش می‌یابد. در نهایت اثر نحوه انجام تلقیح روی فعالیت کاتالیست بررسی شد، به گونه‌ای که میانگین ماکسیمم فعالیت برای عملیات چند مرحله‌ای ۲۴/۶۵ و برای عملیات هم‌زمان ۲۵/۹۶ بود. با توجه به شکل ۱۱ می‌بینیم که در حالت هم‌زمان، میزان تبدیل  $\text{NO}_x$  بیشتر است.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر پارامترهای مختلف بر درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  بررسی شد که از مجموع آزمایش‌های انجام شده چنین نتیجه می‌شود: بررسی اثر پایه روی فعالیت کاتالیست نشان داد که درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  وقتی که از پایه آلومینا استفاده شود، در مقایسه با حالتی که از تیتانیا استفاده شود، دارای مقدار بیشتری است. این امر به واسطه ویژگی‌های بهتر آلومینا نسبت به تیتانیا به‌ویژه سطح ویژه بیشتر آن توجیه می‌شود. وانادیم و لانتانیم نیز بر فعالیت کاتالیست مؤثرند به طوری که با افزایش درصد وانادیم، درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  افزایش می‌یابد درحالی‌که با افزایش درصد لانتانیم، درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  کاهش می‌یابد. این مساله فعالیت بیشتر

### مراجع

- [1] Kunzli, N., Kaiser, R., Medina, S. and Studnicka, M., Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment, *The Lancet*, **356**, 795(2000).
- [2] Douglas J. Smith, Barrington, *J. of Power Engineering*, **102**, 231 (2000).
- [3] Chen, J.P. and Yang, R.T., Role of  $\text{WO}_3$  in mixed  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$  catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *App. Catal.*, **80**, 135(1992).
- [4] Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F., Chemical and mechanistic aspects of selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over oxide catalysts: A review, *App. Catal.*, **B 18**, 1(1998).
- [5] Luca Lietti, Gianguido Ramis, Francesco Berti, Giampietro Toledo, Davide Robba, Guido Busca, Pio Forzattii, *Catal.Today*, Chemical, structural and mechanistic aspects on  $\text{NO}_x$  SCR over commercial and model oxide catalysts, **42**, 101 (1998).

- [۶] ابراهیم‌زاده گنجی، سیده زهرا؛ "ساخت و ارزیابی کاتالیست‌های  $V_2O_5$  به منظور حذف آلاینده‌های  $NO_x$  تولیدی از منابع ساکن"، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۱).
- [۷] محمدی، هورشاد؛ "بررسی عوامل مؤثر بر کاهش فعالیت کاتالیست وانادیم پنتوکساید در تولید سولفوریک اسید و روش‌های بازیافت آن"، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰).

Archive of SID