Archive of SID

www.SID.ir

عنوان طرح:

به‌کارگیری نانوکاتالیست کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) در نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی و ارزیابی عملکرد کاتالیتیکی آن به‌منظور حذف CO، NOx و HC

کد طرح: 2344

واحد سازمانی مجری : پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاددانشگاهی

گروه پژوهشی : فیزیک

مسئول اجرای طرح: زهرا کاظمی زاده

ماه و سال اختتام طرح:

مرداد 1396

Archive of SID

www.SID.ir

عنوان و کد طرح: به‌کارگیری نانوکاتالیست کبالت کرومیت ($COCr_2O_4$) در نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی و ارزیابی عملکرد کاتالیتیکی آن به‌منظور حذف CO، NOx و HC (کد 2344)

کد طرح: 2344

محل اجرا: گروه پژوهشی فیزیک

نام مسئول: زهرا کاظمی زاده، شیمی آلی، کارشناسی ارشد

همکاران:

1- زهره بهرامی (مشاور)
2- مرتضی امرونی حسینی (مشاور)
3- آزاده حاج اسماعیلی
4- فاطمه نظری
5- ناهید پارسافر
6- اقدس بنایی

نام گروه پژوهشی ذی‌ربط: گروه پژوهشی فیزیک

تاریخ شروع طرح: 1395/1/14

بودجه تصویب شده: 300،000،000 ریال

تاریخ تهیه گزارش: 1396/05/28

Archive of SID

www.SID.ir

مشخصات مسئول و همکاران طرح مطابق پرسشنامه مصوب:

ردیف	نام و نام خانوادگی	مسئولیت در طرح	تخصص	رتبه	جمع کل نفر ساعت همکاری در طرح
1	زهرا کاظمی زاده	مسئول	شیمی آلی	کارشناسی ارشد	1960
2	زهره بهرامی	مشاور بخش سنتز و مشخصه‌یابی	نامومواد معدنی	دکتری	80
3	مرتضی امرونی حسینی	مشاور از ساپکو (به‌کارگیری نانوکاتالیست در واشکوت)	شیمی (کاتالیست)	دکتری	128
4	آزاده حاج اسماعیلی	همکار سنتز، مشخصه‌یابی و بخش مطالعاتی عملکرد کاتالیستی و گزارش‌دهی	نانو مواد	کارشناسی ارشد	320
5	فاطمه نظری	همکار سنتز، مشخصه‌یابی	شیمی	کارشناسی ارشد	384
6	ناهید پارسافر	همکار آزمون‌های آلایندگی	فیزیک ماده چگال	کارشناسی ارشد	176
7	اقدس بنایی	مشاور آنالیزها، پوشش دهی مونولیت و تحلیل نتایج	بیوفیزیک	دکتری	240

Archive of SID

www.SID.ir

چکیده

هدف:

هدف از انجام این پژوهش ارزیابی تکمیلی نانواسپینل کبالت کرومیت به‌منظور استفاده در مبدل کاتالیستی خودروهای گازسوز می‌باشد، بدین منظور تأثیر این نانواسپینل در حذف گاز متان به‌عنوان اصلی‌ترین ترکیب موجود در سوخت گاز طبیعی فشرده و همچنین آلاینده‌های اکسیدهای نیتروژن و مونواکسیدکربن بررسی گردید.

روش:

در این پژوهش، نانوساختار اسپینلی کبالت کرومیت به‌روش هم‌رسوبی با بازده بالا سنتز گردید. کبالت نیترات شش آبه، کروم نیترات نه آبه و محلول آمونیاک به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. اکسید به‌دست آمده به‌مدت 4 ساعت در دمای $600^{\circ}C$ کلسینه شد و پودر سبز رنگ کبالت کرومیت حاصل گردید. مطالعات ساختاری توسط پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری و آزمون تخلخل‌سنجی انجام پذیرفت. سپس نانوذرات کبالت کرومیت، فلزات گرانبها (پالادیوم و رودیوم)، گاما آلومینا و سریوم اکسید (سریا) به‌صورت یک دوغاب در مواد واشکوت یک نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی به‌کار رفت و در نهایت فعالیت کاتالیستی از طریق اندازه‌گیری دمای 50% تبدیل آلاینده‌ها و تست‌های ارزیابی عملکرد آلایندگی انجام شد.

نتایج:

نانوذرات با ساختار اسپینلی به‌صورت خالص و تک فاز در ابعاد بین 50 تا 60 نانومتر تولید شد. تست‌های آلایندگی انجام شد. دمای 50% تبدیل متان و اکسیدهای نیتروژن، کاهش یافت و در مورد مونواکسیدکربن تغییر چندانی مشاهده نگردید. با توجه به اقتصادی بودن استفاده از نانوذرات اسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان کاتالیست، جهت بهینه سازی شرایط کاربرد آن در مبدل کاتالیستی، انجام آزمایش‌های تکمیلی آلایندگی و تست به‌صورت یک مبدل کاتالیستی کامل روی خودرو و تست‌های مربوط به سیکل‌های رانندگی ترکیبی ضرورت دارد که نیازمند تأمین بودجه لازم می‌باشد.

کلیدواژگان: کبالت کرومیت، نانواسپینل، کاتالیست

Archive of SID

www.SID.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	
فصل اول: کلیات	6
مقدمه	7
1-1- بیان مسأله	8
1-1-1- فرآیند احتراق در موتور یک خودروی گازسوز	10
1-2- اصول و ساختار مبدل‌های کاتالیستی	11
1-2-1- شرایط مؤثر بر عملکرد کاتالیست	18
1-3- اهمیت و ضرورت پژوهش	19
فصل دوم: منابع مطالعاتی، موضوع و مبانی نظری پژوهش	24
2-1- پیشینه پژوهش	25
2-1-1- پیشینه داخلی	25
2-1-2- پیشینه خارجی	27
2-1-3- تحلیل پیشینه پژوهش	28
2-1-3-1- آزمون‌های انجام شده جهت ارزیابی خصوصیات کاتالیستی	29
فصل سوم: مواد و تجهیزات و روش‌های پژوهش	32
3-1- روش‌های سنتز ترکیبات نانوساختار	33
3-1-1- روش‌های تعیین مشخصات ترکیبات نانوساختار	35
3-1-1-1- پراش پرتو ایکس (XRD) و فلورسانس پرتو ایکس (XRF)	35
3-1-1-2- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	36
3-1-1-3- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	38
3-1-1-4- آزمون تخلخل‌سنجی (BET)	39
3-2- تولید نانوساختار کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) و بررسی‌های ساختاری	40

Archive of SID

www.SID.ir

3-3- ساخت نمونه آزمایشگاهی مبدل	41
3-3-1- مواد مورد نیاز	41
3-4- انجام آزمون‌های Light Off	42
3-5- شبیه‌سازی تست جاده در آزمایشگاه و بررسی عملکرد نانوکاتالیست	43
فصل چهارم : نتایج حاصل از پژوهش	45
4- بررسی‌های ساختاری و آزمون‌های آلایندگی	46
4-1- بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)	46
4-2- بررسی‌های مورفولوژی از طریق تصاویر میکروسکوپی	47
4-3- آزمون تخلخل‌سنجی (BET)	49
4-4- نتایج آزمون‌های Light Off	52
فصل پنجم : بحث و نتیجه‌گیری (تحلیل اقتصادی)	59
فهرست منابع	68

Archive of SID

www.SID.ir

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل 1- شمای یک مبدل کاتالیستی سرامیکی سه‌راهه	13
شکل 2- مبدل‌های کاتالیستی گلوله‌ای	14
شکل 3- مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی	15
شکل 4- مبدل کاتالیستی فلزی	15
شکل 5- قطعهٔ مشبک سرامیکی به عنوان پایهٔ اصلی لایه نشانی مواد گرانبها در کاتالیست	16
شکل 6- شمای یک دستگاه XRD	36
شکل 7- شمای یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	38
شکل 8- شمای یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	39
شکل 9- طیف XRD کبالت کرومیت سنتز شده	47
شکل 10- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانواسپینل کبالت کرومیت	48
شکل 11- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانواسپینل کبالت کرومیت	49
شکل 12- تصاویر پراش الکترون میکروسکوپ الکترونی عبوری نانواسپینل کبالت کرومیت	49

Archive of SID

www.SID.ir

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول 1- طبقه‌بندی و ترکیب فازی نانومواد	9
جدول 2 - مثال‌هایی از انواع نانوکاتالیست براساس نوع نانوماده به کار رفته	9
جدول 3- استاندارد آلایندگی برای موتورهای سنگین دیزلی و گازی (g/kWh)	11
جدول 4- سرانه و هزینه‌های اجتماعی بخش‌های انرژی کشور در سال 1390 به دلیل انتشار آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای براساس قیمت‌های سال 1381 (میلیارد ریال)	22
جدول 5- نتایج آزمون‌های فعالیت کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$)	30
جدول 6- سطح مخصوص، قطر و حجم حفرات مربوط به نانوذره‌های $CoCr_2O_4$	52
جدول 7- نسبت گازهای آلاینده مورد استفاده در آزمون Light off	52
جدول 8- آزمون Light off (دمای 50 درصد تبدیل) نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی (آزمون شماره 2)	54
جدول 9- آزمون Light off (دمای 50 درصد تبدیل) نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی پس از پیرسازی (آزمون شماره 3)	56

Archive of SID

www.SID.ir

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار 1- برآورد سهم انتشار هیدروکربن‌های نسوخته در حمل و نقل جاده‌ای کشور به تفکیک نوع وسیله نقلیه	20
نمودار 2- برآورد سهم انتشار اکسیدهای نیتروژن در حمل و نقل جاده‌ای کشور به تفکیک نوع وسیله نقلیه، سال 1390	20
نمودار 3- منحنی تبدیل متان با درصدهای مختلف اکسیژن در حضور کاتالیست و مقایسه با شاهد در غیاب کاتالیست (در حضور O_2 2%)	30
نمودار 4- نمودار ایزوترم جذب و واجذب در خصوص نانوذرات کبالت کرومیت	51
نمودار 5- نمودار BJH مربوط به توزیع اندازه حفرات نانوذرات کبالت کرومیت	51
نمودار 6- منحنی دمای تبدیل (light off) گاز متان (CH_4) قبل از پیرسازی	54
نمودار 7- منحنی دمای تبدیل (light off) اکسیدهای نیتروژن (NOx) قبل از پیرسازی	55
نمودار 8- منحنی دمای تبدیل (light off) گاز مونواکسیدکربن (CO) قبل از پیرسازی	55
نمودار 9- منحنی دمای تبدیل (light off) گاز متان (CH_4) بعد از پیرسازی	57
نمودار 10- منحنی دمای تبدیل (light off) اکسیدهای نیتروژن (NOx) بعد از پیرسازی	57
نمودار 11- منحنی دمای تبدیل (light off) مونواکسیدکربن (CO) بعد از پیرسازی	58

Archive of SID

www.SID.ir

فصل اول: کلیات

Archive of SID

www.SID.ir

مقدمه

سال‌هاست مبدل‌های کاتالیستی نقش مهمی در کاهش انتشار گازهای آلاینده از موتورهای احتراق داخلی ایفا می‌کنند. این مبدل‌ها سبب کاهش مونواکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربن‌های نسوخته موجود در اگزوز خودروها می‌گردند. برای تبدیل گازهای آلاینده از فلزات گران‌قیمت نجیب شامل پالادیوم، رودیوم و پلاتین استفاده می‌شود اما همواره تلاش‌هایی برای حذف یا کاهش مصرف فلزات نجیب در مبدل کاتالیستی به‌منظور کاهش قیمت صورت گرفته است. در همین راستا نانوساختارهای اسپینلی مورد توجه واقع شده است. مواد نانوساختار با داشتن یک بعد فیزیکی کمتر از 100 نانومتر و مقادیر زیاد سطوح و فصل مشترک‌ها متمایز می‌شوند.

استفاده از مواد نانوساختار در فرآیندهای کاتالیزوری پدیده جدیدی نیست با بهره‌گیری از فناوری نانو، امکان بهبود خواص کاتالیستی این مواد وجود دارد.

در این عرصه با توجه به امتیازات به‌کارگیری نانوکاتالیست‌ها در مبدل‌های کاتالیستی خودروها و هزینه بالای فلزات گران‌بها مانند پلاتین، پالادیوم و رودیوم که به‌عنوان کاتالیست‌های رایج برای حذف آلاینده‌ها در مبدل‌های کاتالیستی استفاده می‌شد از یک‌سو و کاهش تدریجی منابع این فلزات از سوی دیگر در سال‌های اخیر تلاش‌هایی به‌منظور پیشنهاد کاتالیست‌های جایگزین صورت گرفته است.

هدف گروه محقق در این پژوهش ارزیابی نانوساختار اسپینلی کبالت کرومیت $CoCr_2O_4$ که به‌عنوان نانوکاتالیست مؤثر در حذف آلاینده‌های منتشر شده حاصل از احتراق سوخت گاز طبیعی در خودروها مطرح شده، می‌باشد. نتیجه انجام این پروژه می‌تواند کمکی باشد به اینکه آیا ادامه مسیر به‌کارگیری نانوساختارهای اسپینلی به‌منظور استفاده در مبدل‌های کاتالیستی خودروها صحیح است و منجر به معرفی یک کاتالیست جدید می‌گردد یا خیر.

Archive of SID

www.SID.ir

1-1- بیان مسأله

علم نانو و به‌دنبال آن استفاده از ترکیبات نانوساختار در بسیاری از حوزه‌های علمی و تکنولوژی راه‌گشای مشکلات بوده است. یک نانوذره، ذره‌ای است که ابعاد آن کمتر از 100 نانومتر باشد. مواد در مقیاس نانو شامل نانولایه‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نانوحفره‌ها و نانوذرات هستند. در سال‌های اخیر نانومواد در حوزه‌های مختلف صنعت ورود نموده‌اند به‌طوریکه در تولید انواع کاتالیست، صنعت ساخت و ساز و تولید بتن، صنایع چوب، انواع رنگ و پوشش، آلیاژسازی، لوله‌های حرارتی و ... نقش به‌سزایی ایفا نموده است. از کاربردهای متنوع نانوذرات می‌توان به مواردی شامل کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، رنگدانه‌ها، انواع پوشش‌ها، محصولات دارویی، افزودنی‌های سوخت، روان کننده‌ها، کامپوزیت‌ها و ... اشاره نمود.

در سال‌های اخیر با پیشرفت‌های تکنولوژی وسایل و مواد با ابعاد بسیار کوچک به‌دست آمده است و به‌سوی تحولی فوق‌العاده که تمدن بشر را تا پایان قرن دگرگون خواهد کرد، پیش می‌رود. فناوری و مهندسی در امروزه با وسایل، اندازه‌گیری‌ها و تولیداتی سر و کار خواهد داشت که چنین ابعاد مادون ریزی دارند.

بسط مطالعه نانومواد شامل نانوذرات، نانولایه‌ها، نانولوله‌ها و نانوساختارهای حجمی نیاز به طراحی‌هایی با تمرکز ویژه در زمینه سنتز و مشخصه‌یابی این مواد در کاربردهای مورد نظر دارد. کلیه مواد رایج همچون فلزات، نیمه‌هادی‌ها، شیشه، سرامیک و پلیمرها توانایی رسیدن به ابعاد نانو را دارا می باشند. نانوساختارها طیف گسترده‌ای از مواد را در بر می‌گیرند که شامل مواد آلی و معدنی، ذرات بلوری یا بی‌شکل، پودر یا ذرات پخش شده در یک ماتریس، به‌صورت ذرات منفرد و جدا از هم یا به‌صورت کلوخه‌ای، کلوئیدی، سوسپانسیون و محلول‌های امولسیونی و غیره می‌باشند.

یکی از بخش‌های مهم در درک و توسعه نانوساختارها، روش‌های ساخت آنهاست که به دانشمندان اجازه کنترل پارامترهایی مانند اندازه، شکل و تابع توزیع ذره را می‌دهد. سازندگان نانوذرات از روش‌های مختلفی برای تولید این ترکیبات استفاده می‌کنند. متناسب با روشی که برای ساخت مواد انتخاب می‌شود، ویژگی محصول نهایی متفاوت خواهد بود. نکته دیگر اینکه بعضی روش‌ها برای ساخت دسته خاصی از مواد مناسب هستند. اسپینل‌ها دسته وسیعی از کاتیون‌ها را با ابعاد مختلف در حفرات چهار وجهی و هشت وجهی خود می‌پذیرند. در این ساختار اکسیدهای فلزی سه تایی با فرمول AB_2O_4 هستند که در آنها A یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی در سایت چهاروجهی و B نیز یک کاتیون فلزی سه ظرفیتی در سایت هشت‌وجهی در یک ساختار مکعبی می‌باشد که به این ساختار اسپینل نرمال گفته می‌شود. در ساختار اسپینلی کبالت کرومیت، کاتیون فلزی کبالت دوظرفیتی در فضای چهاروجهی و کاتیون فلزی کروم سه ظرفیتی در فضای هشت وجهی قرار می‌گیرد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول 1 - طبقه‌بندی و ترکیب فازی نانومواد

طبقه بندی	مثال
بعد 3 < 100 nm	نانوذرات و نقاط کوانتومی
بعد 2 < 100 nm	نانولوله‌ها، نانوالیاف، نانوسیم‌ها و ...
بعد 1 <100 nm	نانولایه‌ها، پوشش‌ها و ...
ترکیب فازی	
ترکیب تک فاز	بلورها، نانولایه‌ها، ذرات بی‌شکل و...
ترکیب چند فاز	ذرات پوشش داده شده، کامپوزیت‌ها و...
سیستم‌های چند فاز	کلوئیدها، فروفلوئیدها و...

جدول 2- مثال‌هایی از انواع نانوکاتالیست براساس نوع نانوماده به کار رفته

فلزات	اکسید فلزات	اکسید مخلوط فلزات	نانومواد کربنی	سیلیکا	نانولوله‌های معدنی	سایر نانوکاتالیست‌ها
طلا	اکسید آهن	مگنتیت Fe_3O_4 (مخلوط Fe_2O_3 و FeO)	نانولوله‌های کربنی	سیلیکای بی‌شکل (amorphous)	تنگستن	نانوذرات رس
پلاتین	دی‌اکسید تیتانیوم		فلورین	سیلیکای متخلخل	نیترید بور	
پالادیوم	آلومینا		گرافن			
نقره	دی‌اکسید سریم					

ساختارهای نانویی شامل انواعی همچون نانولایه‌ها، نانوخوشه‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نانوحفره‌ها و نانوذرات می‌باشد، در این طرح کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) ساختار نانواسپینلی دارد کبالت کرومیت و یک مخلوط اکسید فلزی با ساختار اسپینل نرمال و دارای خاصیت فرومغناطیس می‌باشد، همچنین قابلیت استفاده به‌عنوان رنگ، کاتالیست و سوبسترا برای رشد فیلم‌های نازک را دارد (Kazemizadeh et al., ۲۰۱۶).

در این پژوهش که پس از طرح 2073-11 انجام شده، پس از تولید نانواسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان یک نانوکاتالیست و استفاده از آن در مواد واشکوت یک مونولیت و ایجاد یک ساختار مشابه مبدل کاتالیستی، عملکرد آن از جهت حذف آلاینده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است.

Archive of SID

www.SID.ir

1-1-1- فرآیند احتراق در موتور یک خودروی گازسوز

نیرویی که یک اتومبیل را به حرکت در می‌آورد از احتراق سوخت در موتور حاصل می‌گردد. در یک احتراق کامل، اکسیژن موجود در هوا، تمام هیدروژن‌های سوخت را به آب و تمامی کربن‌های موجود در آن‌را به دی‌اکسیدکربن تبدیل نموده و نیتروژن نیز بدون تغییر باقی می‌ماند. اما فرآیند سوختن در موتور فرآیندی کامل نیست و در نتیجه سوختن ناقص، ترکیباتی تولید می‌گردند که جزء آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند.

به منظور ارائه درک صحیح از فرآیند سوختن در موتور خودرو، مقایسه‌ای بین نحوه سوختن در یک احتراق کامل و یک احتراق ناقص را به این صورت بیان می‌کنیم.

واکنش سوختن کامل:

نیتروژن بدون انجام واکنش+ آب+ دی اکسید کربن= هوا + سوخت

واکنش سوختن ناقص:

اکسیدهای نیتروژن + هیدروکربن سوخته نشده+ آب+ مونوکسیدکربن+ دی اکسیدکربن= هوا+ سوخت

همانگونه که مشاهده می‌شود در اثر احتراق ناقص مخلوط سوخت و هوا، آلاینده‌های مونوکسیدکربن، هیدروکربن‌های سوخته نشده و اکسیدهای نیتروژن (NOx) تولید می‌شوند.

از آنجایی‌که درصد بالایی از گاز طبیعی را متان تشکیل می‌دهد، هیدروکربن‌های سوخته نشده در موتورهای گازسوز عمدتاً شامل متان می‌باشند. نسبت کربن به هیدروژن (C/H) در متان از هر هیدروکربن دیگری پایین‌تر است. این امر سبب کاهش انتشار مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن در موتورهای گازسوز نسبت به موتورهای بنزین‌سوز می‌شود.

در عین حال متان یکی از پایدارترین هیدروکربن‌ها است و تمایل بسیار اندکی برای شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون از خود نشان می‌دهد لازم به ذکر است که دوده و آلاینده‌های ذره‌ای در موتورهای گاز طبیعی‌سوز بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی می‌باشد.

مطابق جدول شماره 3 که از پایگاه تخصصی dieselnet استخراج شده، بر اساس استاندارد Euro VI، مقدار متان منتشر شده از وسایل نقلیه سنگین دیزلی و گازسوز بایستی تا 0/5 g/kWh باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول 3- استاندارد آلایندگی برای موتورهای سنگین دیزلی و گازی (g/kWh)

استاندارد	تاریخ	تست	CO	[1]NMHC	CH_4	NOx	[2]PM
Euro III	فقط EEV، 1999/10	ETC	3/0	0/40	0/65	0/20	0/02
	2000/10		5/45	0/78	1/6	5/0	0/16[c]
Euro IV	2005/10		4/0	0/55	1/1	3/5	0/03
Euro V	2008/10		4/0	0/55	1/1	2/0	0/03
Euro VI	2013/01	WHSC	4/0	0/16	0/5	0/46	0/01

2-1- اصول و ساختار مبدل‌های کاتالیستی

طبق بررسی‌های آماری، سهم خودروها در آلوده کردن هوا تقریباً 60% و سایر آلاینده‌ها حدود 40% می‌باشد. یکی ابزارهای مفید برای کاهش آلاینده‌های حاصل از خودروها استفاده از مبدل کاتالیستی است. اگر میزان مواد خروجی از اگزوز انواع خودروهایی که دارای مبدل کاتالیستی هستند با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه گردد، مشاهده می‌شود میزان هیدروکربن‌های نسوخته در این موتورها 97%، مونواکسید کربن 96% و اکسیدهای نیتروژن 95% کاهش پیدا می‌کنند. اگر احتراق به‌طور کامل و ایده آل رخ دهد خروجی‌های حاصل از آن، آب، نیتروژن (N_2) و دی اکسیدکربن (CO_2) می‌باشد و اگر احتراق در شرایط ایده آل رخ ندهد مثلاً برای احتراق هوای مناسب وجود نداشته در اینصورت خروجی‌های حاصل از احتراق، گازهای زیان‌آوری همچون مونواکسیدکربن (CO)، اکسیدهای نیتروژن (NOx) و هیدروکربن‌های نسوخته (CH) می‌باشند. وظیفه مبدل کاتالیستی که در مسیر گازهای خروجی از موتور قرار می‌گیرد این است که گازهای فوق را به گازهای بی‌خطر تبدیل کند. (خان فکر و همکاران، 1388).

به‌طور کلی مبدل کاتالیستی قطعه‌ای متخلخل و به شکل استوانه در قسمت اگزوز خودرو می‌باشد که در داخل سوراخ‌های آن لایه‌ای از مواد کاتالیستی می‌نشانند. در حقیقت این مبدل‌ها، پروسورهای شیمیایی کوچکی هستند که در کاهش مواد آلاینده ناشی از احتراق موتورهای درون‌سوز، نقش زیادی ایفا می‌کنند.

واکنش‌های صورت گرفته در مبدل کاتالیستی به‌قرار ذیل است:[3]

1. $CO + O_2 \rightarrow CO_2$

[1] - Non Methan Hydrocarbon
[2] - Particulate Matter

[3] - واکنش‌ها بدون موازنه استوکیومتری ارائه شدند.

Archive of SID
www.SID.ir

2. $HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
3. $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
4. $CO + NOx \rightarrow N_2 + CO_2$
5. $HC + NOx \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$
6. $H_2 + NO \rightarrow NH_3 + H_2O$
7. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
8. $HC + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

در اواسط سال 1960 قوانین کنترل انتشار آلاینده‌های خروجی از اگزوز اتومبیل‌ها در کالیفرنیا مطرح شد که در نتیجه آن بسیاری از کمپانی‌های سازنده کاتالیست، کارهای تحقیقاتی خود را برای تهیه این نوع کاتالیست‌ها آغاز نمودند.

استانداردهای اولیه کنترل آلودگی هوا توسط کمپانی‌های سازنده اتومبیل و بدون استفاده از سیستم‌های کاتالیستی تأمین می‌گردید، لیکن سخت‌تر شدن استانداردها در دهه 1970 منجر به تلاش برای ساخت کاتالیست‌های مناسب جهت تأمین این استانداردها گردید و از سال 1975 به بعد انواع متنوعی از کاتالیست‌ها برای کنترل و کاهش آلاینده‌های خروجی از اگزوز اتومبیل در امریکا مورد استفاده قرار گرفت. تا قبل از سال 1978 در آمریکا برای کاهش آلاینده‌هایی مانند مونواکسیدکربن و هیدروکربن‌های نسوخته، از کاتالیست‌های اکسیدکننده (دوراهه) در مبدل‌ها استفاده می‌گردید. بعدها با سخت‌تر شدن استانداردهای کنترل آلودگی هوا به‌خصوص در زمینه انتشار اکسیدهای نیتروژن، استفاده از کاتالیست‌هایی که بتوانند همزمان با اکسیداسیون منواکسیدکربن و هیدروکربن‌های نسوخته، احیای اکسیدهای نیتروژن را نیز تسریع نماید مورد توجه قرار گرفت. امروزه استفاده از کاتالیست‌هایی که به‌طور همزمان عمل تبدیل هر سه نوع آلاینده را انجام دهند، مد نظر است. به این نوع کاتالیست‌ها، سه‌راهه[4] می‌گویند (امرونی حسینی و همکاران، 1393).

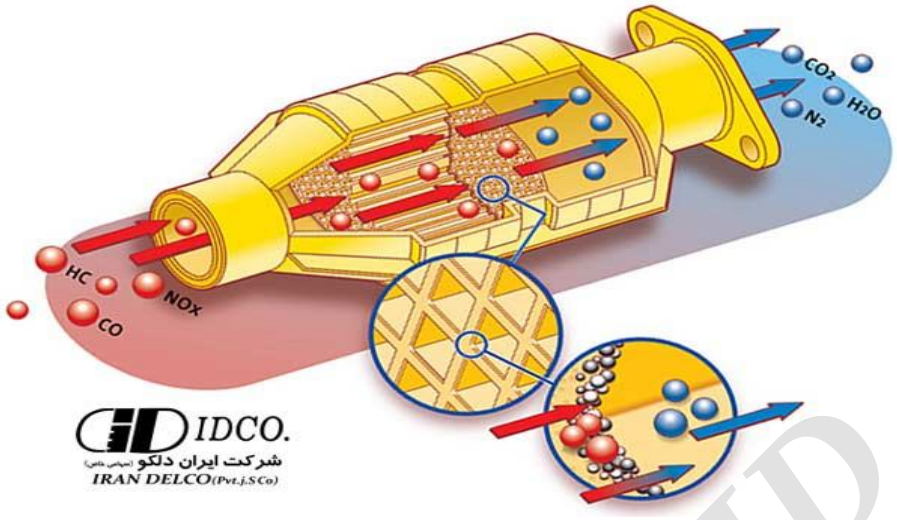
همان‌گونه که در شکل 1 نشان داده شده است علت انتخاب نام سه راهه برای این مبدل‌ها آن است که در آنها کاهش همزمان سه نوع گاز سمی و آلایندهٔ هوا شامل مونواکسیدکربن (CO)، هیدروکربن‌های حاصل از احتراق ناقص (HC) و اکسید نیتروژن (NOx) و تبدیل آنها به گازهای غیرسمی، بخار آب، نیتروژن و دی‌اکسیدکربن روی می‌دهد.

در ایران از سال 1383 نصب کاتالیست روی خودروهای سواری و وانت تولیدی اجباری شده است.

[4] - Three - Way catalysts

Archive of SID

www.SID.ir



شکل 1- شمای یک مبدل کاتالیستی سرامیکی سه‌راهه

با توجه به آلاینده‌های موجود در گازهای خروجی از موتور هدف، تبدیل گازها از طریق واکنش اکسایش و کاهش در کاتالیست‌ها به مواد کم ضرر برای محیط زیست و موجودات زنده می باشد.

این قطعه بسیار حیاتی، مشابه انباره صدا خفه کن اگزوز و در مسیر دود خروجی اگزوز موتور قرار دارد و می‌تواند آلودگی تولیدی موتور را تا 20 برابر کاهش دهد.

عمر این قطعه با انسداد منافذ اسفنجی و یا پوشیده شدن سطح موثر آن به پایان رسیده و در این مرحله این قطعه قادر به کاهش آلاینده‌های خروجی از اگزوز نخواهد بود. حرارت بالا، سمی شدن به‌وسیله مواد خروجی از موتور و ضربه‌های مکانیکی خارجی، باعث چسبندگی و انسداد منافذ و سطوح کاتالیست‌ها و در نتیجه، کاهش اثردهی آنها می‌شود. علاوه بر آن، بدسوزی موتور به دلیل خرابی شمع‌ها، وایرها و انژکتورها نیز می‌تواند سوخت نسوخته را وارد این قطعه نموده، عمر آن را کاهش دهد. عمر مفید واکنشگرهای کاتالیستی خودروها در حدود۸۰،۰۰۰ تا ۱۰۰،۰۰۰ کیلومتر است که در ایران کمتر می‌باشد. کاهش کارایی و انسداد منافذ کاتالیست، باعث احتراق ناقص در موتور خودرو گردیده که این امر سبب افزایش غلظت آلاینده‌های خروجی از اگزوز و فرسایش قطعات موتور می‌شود.

امروزه بیشتر خودروها از ساختمان شبکه لانه زنبوری استفاده می‌کنند. کاتالیست‌های متداول به‌کار رفته در مبدل‌ها همان‌طور قبلاً اشاره گردید شامل پلاتین، پالادیوم، رودیوم و نسبت‌هایی از آنها و مواد بهبود دهنده بوده است که به‌دلیل قیمت بالای آنها پژوهش‌هایی برای یافتن جایگزین‌های مناسب در حال انجام است، پروسکایت‌ها و ترکیبات اسپینلی شامل این موارد بوده‌اند.

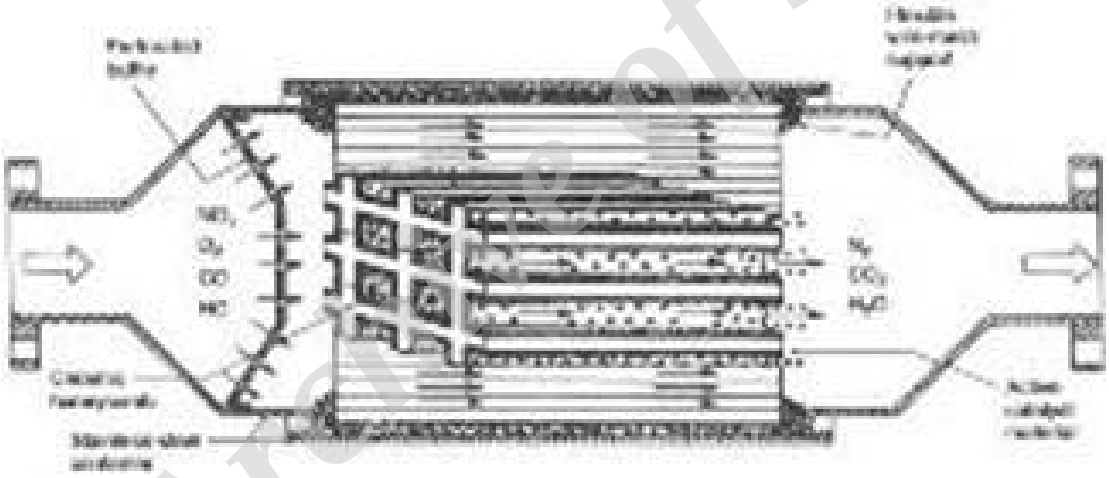
Archive of SID
www.SID.ir

امروزه بیش از 2000 نوع از انواع کاتالیست تولید می‌شوند که در اروپا، آسیا و آمریکا در طیف وسیعی از ماشین‌ها مانند بنز، بی. ام. و آئودی، فورد، جنرال موتور و .... به‌کار می‌رود.

کاتالیست‌ها به سه نوع عمده تقسیم می‌شوند:

- کاتالیست‌های گلوله‌ای
- کاتالیست‌های سرامیکی
- کاتالیست‌های فلزی

اولین نوع مبدل‌های کاتالیستی، گلوله‌ای بودند که از کره‌های پرسوراخ آلومینا (AL_2O_3) که فلزات گرانبها (PGM) در داخل آنها کاشته شده بود، تشکیل می‌شدند (شکل 2). قطر این گلوله‌ها بین 8/1 تا 10/1 اینچ بود که درون محفظه‌ای فلزی، زیر خودروها قرار می‌گرفتند. این نوع مبدل‌ها برای موتورهای با حجم زیاد، سرعت پایین و دمای پایین، همچون کامیون‌ها استفاده می‌شدند.



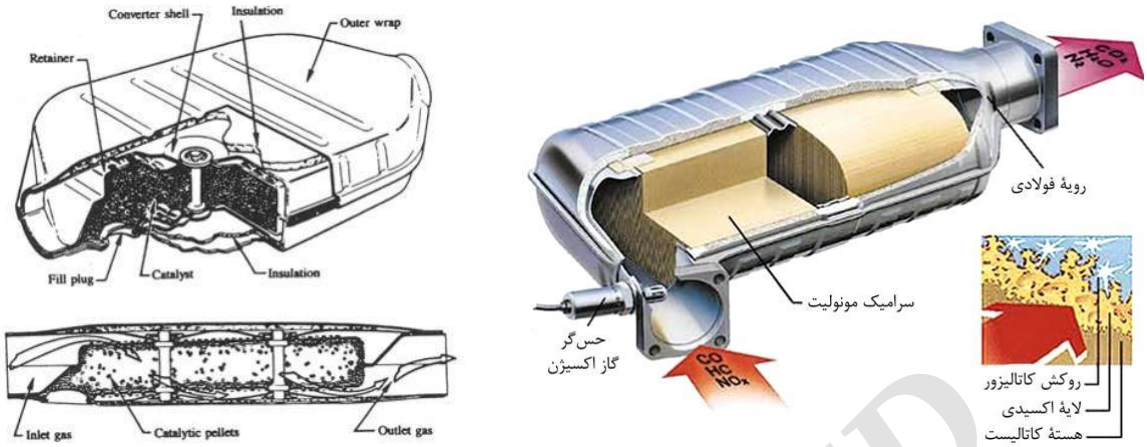
شکل 2- مبدل‌های کاتالیستی گلوله‌ای

کاتالیست‌های نوع دوم، از دیواره‌های نازک سرامیکی لانه زنبوری تشکیل یافته و مونولیت‌های سرامیکی هستند. (شکل 3). فلزات گرانبها واشکوت[5] قرار می‌گیرند که این لایه، شامل اکسید فلزات (BMO) همچون آلومینا (Al_2o_3) و سریا (CeO_2) است.

[5] - washcoat

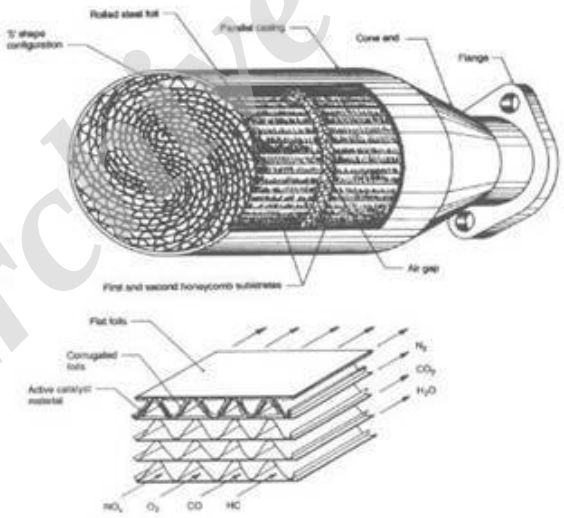
Archive of SID

www.SID.ir



شکل 3- مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی

کاتالیست نوع سوم که کمتر از نوع دوم مورد استفاده قرار می‌گیرد، مونولیت‌های نوع فلزی است که از آلیاژ فلزات با مقاومت حرارتی بالا تشکیل یافته است. مونولیت‌های فلزی نیز مانند سرامیکی، از سوراخ‌های بسیاری تشکیل شده که از ورق های فنری مانند فرم یافته کنار هم ساخته می‌شوند (شکل 4).



شکل 4- مبدل کاتالیستی فلزی

مزایای کاتالیست‌های سرامیکی نسبت به فلزی عبارت است از: تولید آسانتر، پوشش‌دهی راحت‌تر، ارزان‌تر بودن، قدرت نگهداری دما و بازیافت آسان‌تر می‌باشد. مزایای نوع فلزی نسبت به سرامیکی، مقاومت بالاتر در

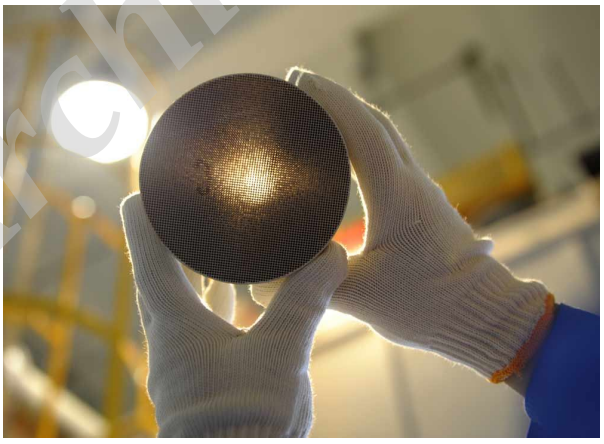
Archive of SID
www.SID.ir

برابر ضربه و حرارت، قابلیت کاهش ضخامت دیواره (دارای تعداد سوراخ بیشتر یا cpsi[6] بالاتر) و افت فشار کمتر و گرم شدن سریعتر است. کاتالیست رایج مورد استفاده در خودروها کاتالیست سرامیکی است که حدود 85 درصد از کل تولیدات مبدل کاتالیست را تشکیل می‌دهد.

مبدل‌های کاتالیستی از سه بخش مهم تشکیل شده‌اند:

- بستر یا پایه کاتالیست (substrate)
- لایه اکسیدی پوشش میانی (washcoat)
- مواد کاتالیست
- محافظ فلزی (Canning)

در مبدل‌های مخصوص خودرو از بسترهای سرامیکی مونولیتی با ساختار لانه زنبوری استفاده می‌شود لایه اکسیدی یا همان پوشش میانی نیز به‌عنوان نگهدارنده ماده کاتالیست استفاده می‌شود که سطح مخصوص کاتالیست را افزایش می‌دهد، این لایه معمولاً از جنس اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، دی‌اکسید سیلیکون (SiO_2) یا ترکیبی از سیلیکا و آلومینا انتخاب می‌شود و در نهایت ماده کاتالیست که در واقع ماده اصلی مبدل کاتالیستی است و معمولاً از خانواده فلزات گران قیمت نظیر پالادیوم، رودیوم، پلاتین، روتنیوم و طلا یا مخلوط‌های دوتایی با نسبت‌های معین انتخاب می‌شود. باید توجه داشت از نظر مقرون به‌صرفه بودن، عموماً از پالادیوم و رودیوم استفاده می‌شود. (شکل 5)



شکل 5- قطعهٔ مشبک سرامیکی به عنوان پایهٔ اصلی لایه نشانی مواد گرانبها در کاتالیست

ساختمان اصلی کاتالیست‌های سرامیکی معمولاً از طریق اکستروژن ماده سرامیکی به‌نام ($2Al_2O_3, 5SiO_2, 2MgO$)، ساخته می‌شود.

[6] - Cells Per Square Inch

Archive of SID

www.SID.ir

فرآیند ساخت پایه کاتالیست به این صورت است که ابتدا یک ماده سرامیکی با استحکام بالا و شوک‌پذیری خوب معمولاً از جنس کوردیریت[7] ($2Al_2O_3, 5SiO_2, 2MgO$)، مولایت ($3Al_2O_3, 5SiO_2$)، آلفا آلومینا، سیلیکات‌های لیتیوم و ... با اندازه دانه ریزتر از مش 200 آماده می‌شود. سپس به‌همراه آلومینا (Al_2O_3)، زیرکونیا (ZrO_2)، سیلیکا (SiO_2) و تیتاتیا (TiO_2) با مساحت بالا که اندازه کریستال‌های آن بیش از 0/2 میکرون بیشتر نباشد و با حداقل مساحت 40 m^2/g مخلوط می‌شوند. سپس این مخلوط به‌روش اکستروژن به شکل لانه زنبوری درآمده و به‌منظور همجوشی فاز سرامیکی پخته می‌شود (Hamanaka & Kotani, ۱۹۹۹).

در مبدل‌های کاتالیستی بسته به نوع مبدل، یکی از واکنش‌های دو مرحله‌ای یا سه مرحله‌ای انجام می‌شود در مبدل‌های کاتالیستی دو مرحله‌ای، مونواکسیدکربن و هیدروکربن‌های ناشی از احتراق ناقص سوخت، به دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌شوند. در مبدل‌های کاتالیستی سه مرحله‌ای، پس از اکسیداسیون اکسیدهای نیتروژن به گاز نیتروژن و اکسیژن، مونواکسیدکربن و هیدروکربن‌های ناشی از احتراق ناقص سوخت، به دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌شوند.

$$2\ NOx \rightarrow x\ N_2 + x\ O_2$$

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$$

$$C_xH_{2x+2} + [(3x+1)/2]\ O_2 \rightarrow x\ CO_2 + (x+1)\ H_2O$$

با توجه به آلاینده‌های موجود در گازهای خروجی از موتور، هدف تبدیل گازها از طریق واکنش اکسایش و کاهش در کاتالیست‌ها به مواد کم ضرر و یا به‌طور عمده بی‌ضرر برای محیط زیست و موجودات زنده می‌باشد.

با وجودیکه مبدل‌های کاتلیستی فلزی در مجموع نسبت به کاتالیست‌های سرامیکی برتری خود را در خصوص داشتن سلول‌های دارای حجم زیاد و دیواره نازک، کاهش افت فشار گاز داخل سلول‌ها و داشتن سطح بیشتر و نیز گرم شدن سریع و آغاز واکنش از اولین لحظات استارت، اثبات کرده‌اند اما کماکان مونولیت‌های سرامیکی متداول‌تر می‌باشند (امرونی حسینی و همکاران، 1393).

[7] -Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

Archive of SID

www.SID.ir

1-2-1- شرایط مؤثر بر عملکرد کاتالیست

به‌دلیل آنکه ECU خودروها با وجود کاتالیست کالیبره می‌شود، هرگونه تغییر در کاتالیست و یا حذف آن، اگرچه ممکن است در ابتدا موجبات شتاب بیشتر خودرو را فراهم سازد اما در نهایت منجر به کارکرد نامناسب موتور و افزایش مصرف سوخت خواهد گردید. علاوه بر این از کاربراتور یا انژکتور در موتور انتظار می‌رود سوخت و هوا را به نسبت درستی مخلوط کند. هرگونه خطا در عملکرد کاربراتور یا انژکتور می‌تواند به‌طور مستقیم بر استوکیومتری واکنش در سیلندرها تأثیر گذاشته و در نتیجه سبب افزایش میزان آلاینده‌ها گردد. مواد موجود در سوخت نیز می‌تواند به‌طور مستقیم بر روی میزان آلاینده‌ها و عملکرد کاتالیست تأثیرگذار باشد. به‌عنوان مثال گوگرد موجب مسمومیت پایدار در کاتالیست می‌گردد، بدین صورت که با واکنش با سطح فعال کاتالیست، مانع ایجاد واکنش تصفیه شده و کاتالیست را از کار می‌اندازد همچنین حرارت بالا، مسموم شدن به‌وسیله آلاینده‌های خروجی از عوامل خراب شدن و خرابی مکانیکی مبدل باعث پایین آمدن کارایی کاتالیست‌ها می‌شوند. برای اینکه مبدل بتواند شرایط لازم را احراز کند، آن‌را براساس معیارهایی ارزیابی می‌کنند که یکی از مهمترین آنها استاندارد اروپایی یورو می‌باشد. به‌صورت عمده برای خودروهای سواری و بنزینی و دیزل اکنون یورو 5 می‌باشد.[8]

شاخص درجه حرارت برای یک مبدل در شرایط خوب که دمای بین 500°C تا 600°C باید باشد بنابراین مبدل‌ها باید طوری ساخته شوند که طیفی بین 400°C تا 800°C را بتوانند تحمل کنند. اگر درجه حرارت مبدل در اگزوز برای مدتی به 800°C تا 1000°C برسد فلز اصلی مبدل و پوشش لایه‌ای آن به تفجوشی رسیده و در نتیجه به فرسودگی آن کمک می‌شود کار یک مبدل در شرایط ایده آل در حدود 100 هزار کیلومتر عمر مفید می‌باشد. فشار زیاد به موتور و در نتیجه هدر رفتن انرژی ممکن است که به علت احتراق ناقص در اثر سرعت‌های غیر معقول و یا بار بیش از حد در شرایط غیر عادی به وجود بیاید که این می‌تواند موجب بالا رفتن درجه حرارت گازهای خروجی از اگزوز گردد که اگر این حرارت از 1400°C بالاتر رود موجب ذوب شدن لایه‌های زیرین به‌کار رفته در مبدل می‌شود و در نتیجه خرابی مبدل‌ها را در پاساژهای شانه عسلی به‌دنبال دارد.

در درجه حرارت ثابت بالای 300°C قابلیت حذف یک مبدل نو در مورد مونواکسید کربن، 68% تا 99% و برای هیدروکربن‌ها، 95% می‌باشد. اگر چه در درجه حرارت خیلی پائین‌تر از 300°C مبدل‌ها قابلیت خود را از دست می‌دهند. به درجه حرارتی که مبدل‌ها به قابلیت و کارایی 50% می‌رسند اصطلاحاً درجه حرارت عطف و یا شاخص اطلاق می‌شود (امرونی حسینی و همکاران، 1388).

[8] - www.dieselnet.com

Archive of SID

www.SID.ir

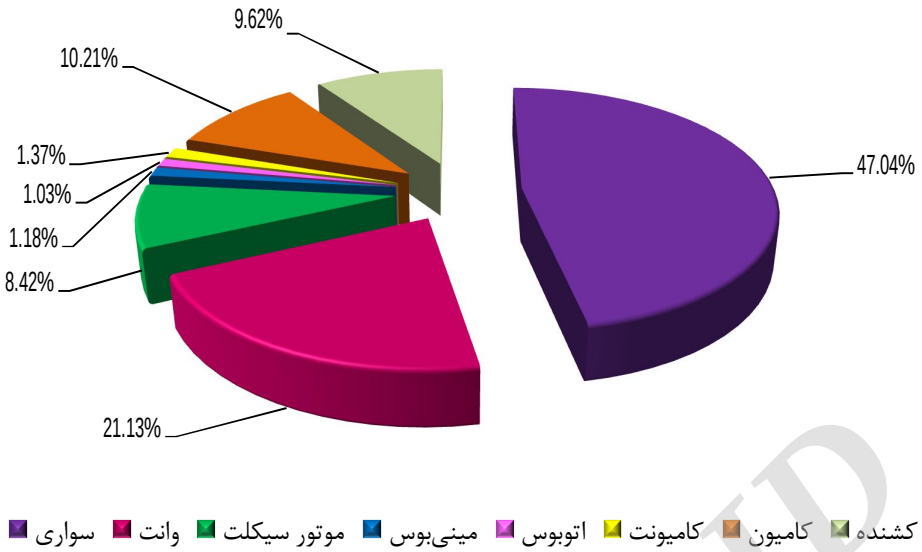
3-1- اهمیت و ضرورت پژوهش

یکی از مظاهر صنعتی شدن توسعه روزافزون صنعت خودروسازی و گسترش حمل و نقل در کشور است به دنبال آن با افزایش مصرف سوخت‌های بنزین، دیزل و گاز طبیعی انتشار آلاینده‌های (CO، NOx و HC) و گازهای گلخانه‌ای (CO_2 و CH_4) حاصل از احتراق آنها افزایش می‌یابد. کشور ما در پایان سال 2012 با داشتن 33/6 تریلیون مترمکعب ذخایر اثبات شده گاز طبیعی که معادل سهم 18 درصد از کل ذخایر گاز طبیعی جهان می‌باشد، در این خصوص رتبه اول را در میان کشورهای جهان داراست در سال‌های اخیر گاز طبیعی فشرده (CNG) به‌عنوان سوخت جایگزین خودروها در بخش حمل و نقل جاده‌ای کشور به‌صورت یک گزینه جدی مطرح گردید. در همین راستا با در نظر داشتن صعود قیمت انواع سوخت‌ها و ارزان‌تر بودن نسبی گاز طبیعی در قیاس با سوخت‌های مایع (بنزین و نفت‌گاز)، تولید خودروهای گازسوز در کارخانه‌های سازنده کشور افزایش یافت. در سال 1390 بیشترین سهم در انتشار آلاینده‌های مونوکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن، هیدروکربن‌های نسوخته و SPM مربوط به بخش حمل و نقل می‌باشد. در سال‌های 1380 تا 1390 متوسط رشد سالانه انتشار اکسیدهای نیتروژن در بخش حمل و نقل 3/05 درصد و طی همین سال‌ها متوسط رشد سالیانه انتشار این آلاینده از تمام بخش‌های انرژی در کشور برابر 3/15 درصد بوده است. در بازه زمانی یازده ساله منتهی به سال 1390، متوسط رشد سالانه هیدروکربن‌های نسوخته در بخش حمل و نقل 2/97 درصد و در تمام بخش‌های انرژی در کشور معادل 2/98 درصد بوده است. در سال 1390، خودروهای سواری بیشترین سهم را در حمل و نقل جاده‌ای در انتشار این آلاینده با 47/03 درصد، داشته‌اند. در سال‌های 1380 تا 1390 در بخش حمل و نقل، انتشار آلدهیدها و SPM به ترتیب دارای متوسط رشد سالیانه 3/47 و 3/49 درصد بوده‌اند.[9] (نمودارهای 1 و 2)

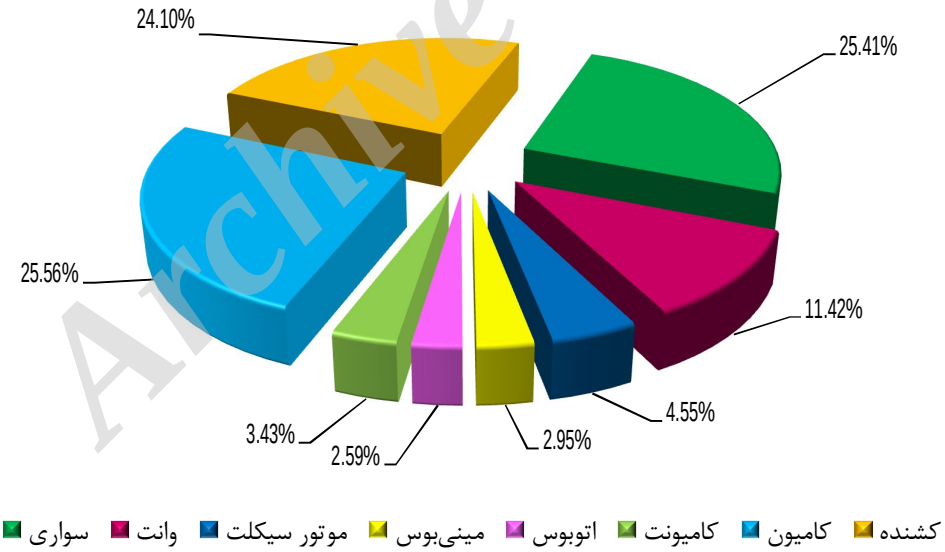
[9] - کتاب اطلاعات حمل و نقل و انرژی کشور، انتشارات شرکت بهینه سازی مصرف سوخت، 1390

Archive of SID

www.SID.ir



نمودار 1: برآورد سهم انتشار هیدروکربن‌های نسوخته در حمل و نقل جاده‌ای کشور به تفکیک نوع وسیله نقلیه سال 1390



نمودار 2: برآورد سهم انتشار اکسیدهای نیتروژن در حمل و نقل جاده‌ای کشور به تفکیک نوع وسیله نقلیه، سال 1390

Archive of SID
www.SID.ir

بر اساس اطلاعات ارائه شده در ترازنامه هیدروکربوری وزارت نفت، در سال 1390 میزان 41/18 میلیون متر مکعب گاز طبیعی در بخش حمل و نقل کشور مصرف گردید. این مصرف در بازه زمانی یازده ساله منتهی به سال 1390 متوسط رشدی برابر 33/62 درصد داشته است. [10]

در راستای استفاده از سوخت‌های جایگزین نظیر CNG در سبد سوختی بخش حمل و نقل کشور، در پایان سال 1390 تعداد 2،431،061 خودروی گازسوز (سواری و اتوبوس) وجود داشت. مطابق اطلاعات موجود در پایگاه اطلاعاتی Natural Gas Vehicle در سال 2012، خودروهای گازسوز سهم 23/8 درصد ناوگان بخش حمل و نقل ایران را تشکیل داده‌اند که قطعاً این سهم هم اکنون افزایش قابل توجهی در کشور داشته است.

گاز متان یک گاز گلخانه‌ای است و اثر گلخانه‌ای به مراتب بیشتری نسبت به دی اکسیدکربن دارد، برطبق چهارمین گزارش IPCC[11] در افق زمانی 20 ساله، متان 72 برابر دی اکسید کربن اثر گرمایشی دارد. از آنجا که کشور ما به پیمان منع گسترش گازهای گلخانه‌ای (پروتکل کیوتو) پیوسته است بر اساس سیاست‌های راهبردی تبیین شده در آیین نامه اجرایی کنوانسیون تغییر آب و هوا و پروتکل کیوتو در سال 1388، بایستی کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای مورد توجه سیاستگزاران کشور قرار گیرد لذا در راستای کاهش گازهای گلخانه‌ای به‌منظور حذف متان سوخته نشده در خودروهای گازسوز بایستی چاره‌ای اندیشیده شود. در این راستا توسعه فناوری‌های پاک و نوین و حمایت از پروژه‌های تحقیقاتی مرتبط از سیاست‌های راهبردی تدوین شده کشور در این خصوص بوده است.[12]

گاز طبیعی در مقایسه با سایر سوخت‌های فسیلی، سوختی پاک به شمار می‌رود و کمترین مقدار آلودگی را داراست با این وجود از آنجا که متان عمده‌ترین گاز تشکیل‌دهنده در این نوع سوخت می‌باشد و مولکول متان نسبت به سایر هیدروکربن‌ها سخت‌تر اکسید می‌شود، طی فرآیند احتراق در موتور خودروی گازسوز به خوبی نمی‌سوزد و بخشی از آن به‌صورت نسوخته در هوا منتشر می‌شود و یکی از معضلات استفاده از خودروهای گازسوز، انتشار همین متان سوخته نشده به محیط زیست می‌باشد که همراه با سایر آلاینده‌ها هزینه اجتماعی[13] قابل توجهی را به کشور تحمیل می‌کند که اطلاعات آن در جدول شماره 4 ارائه گردیده است.

[10]- ترازنامه هیدروکربوری، انتشارات موسسه مطالعات بین المللی انرژی وزارت نفت، 1390

[11] - Intergovermental Panel on Climate Change

[۱۲] - http:// hse.nigc.ir

[۱۳] - به مجموع پولی که بتواند صدمات ناشی از انتشار مواد آلاینده و گازهای گلخانه‌ای را جبران نماید، هزینه‌های اجتماعی گفته می‌شود.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول 4- سرانه و هزینه‌های اجتماعی بخش‌های انرژی کشور در سال 1390 به دلیل انتشار آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای براساس قیمت‌های سال 1381 (میلیارد ریال)

آلاینده	سرانه انتشار (کیلوگرم به‌ازای نفر)	هزینه‌های اجتماعی (میلیارد ریال)
مونوکسید کربن (CO)	25/43	۲،۶۶۹
اکسیدهای نیتروژن (NOx)	34/91	۸،۵۴۹
هیدروکربن‌های نسوخته (HC)	26/90	*
متان (CH4)	0/7	71

* اطلاعات موجود نبود.

بر مبنای اطلاعات ارائه شده در ترازنامه انرژی سال 1390، سرانه انتشار متان نیز 0/7 کیلوگرم بر نفر در سال بوده و در همین سال هزینه‌های اجتماعی به‌دلیل انتشار گلخانه‌ای متان در کشور ناشی از حمل و نقل و تردد وسایل نقلیه به‌ویژه خودروهای گازسوز در سال 1390 برابر 71 میلیارد ریال بوده است.

میزان انتشار متان حاصل از مصرف سوخت گاز طبیعی در کشور در سال 1390 ناشی از حمل و نقل جاده‌ای (وسایل نقلیه سبک و سنگین) معادل 42390 تن برآورد شده است. وسایل نقلیه در بخش حمل و نقل با تولید 79/7 درصد کل گاز گلخانه‌ای متان، بیشترین سهم را در انتشار این گاز در سال 1390 داشته‌اند.

با توجه به اثر گلخانه‌ای قابل توجه متان، ادامه روند افزایش انتشار این گاز در سال‌های آتی می‌تواند مشکلات غیرقابل جبران زیست‌محیطی را سبب شود.[14] از زمان معرفی اولیه خودروهای گازسوز در اواسط دهه 30 میلادی در کشور ایتالیا، فعالیت‌هایی در زمینه توسعه تولید این خودروها در کشورهای مختلف به تناسب زیرساخت‌های موجود در آنها انجام شده است. انتخاب استفاده از خودروهای گازسوز توسط دولت‌ها ناشی از انگیزه‌های زیست‌محیطی و اقتصادی بوده است. در سال‌های اخیر توجه به روند افزایش ساخت خودروهای گازسوز از نوع پایه بنزین‌سوز و نیز پایه گازسوز سبب حرکت صنعت خودروسازی کشور به سمت تولید سهمی از محصولات به‌صورت گازسوز شده است.

استفاده از مبدل‌های کاتالیستی مناسب به‌منظور کاهش گازهای آلاینده، راهکاری مؤثر می‌باشد. در خصوص خودروهای بنزین‌سوز از فلزات گران‌بها مانند پلاتین، پالادیوم و رودیوم 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

[14] - کتاب اطلاعات حمل و نقل و انرژی کشور، انتشارات شرکت بهینه سازی مصرف سوخت، 1390

Archive of SID

www.SID.ir

نظیر پروسکایت‌ها[15] به‌جای فلزات گران‌بها صورت گرفته است. در این میان ترکیب مخلوط اکسیدهای فلزی پروسکایت‌ها گزینه‌های قابل قبولی بوده‌اند و کاربرد پروسکایت‌ها به عنوان کاتالیست در حذف آلاینده‌های خروجی از خودروها مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته است. ترکیبات با ساختار نانواسپینل نیز از جهت بررسی فعالیت کاتالیستی در حذف آلاینده‌ها گزینه مناسبی به‌نظر می‌رسند.

یکی از ویژگی‌های نانوذرات که در تولید مبدل‌های کاتالیستی استفاده شده افزایش سطح تماس ذرات با کاهش اندازه آنها و افزایش تعدادشان به‌طوری که جرم کلی مجموعه ثابت بماند، می‌باشد. یک دسته از واکنش‌های شیمیایی روی سطح کاتالیست‌ها رخ می‌دهند و بنابراین سطح تماس بیشتر، کاتالیست فعال‌تری را موجب می‌شود. از این رو به‌کارگیری نانوذرات در مبدل‌های کاتالیستی منجر به تولید مبدل‌های مؤثرتر خواهد شد.

Archive of SID

[15] - ترکیبات اکسیدهای دوتایی با فرمول عمومی ABO_3 می‌باشند.

www.SID.ir

فصل دوم: منابع مطالعاتی،

موضوع و مبانی نظری پژوهش

Archive of SID

www.SID.ir

2-1- پیشینه پژوهش

2-1-1- پیشینه داخلی

در خصوص مبدل‌های کاتالیستی و به‌کارگیری نانوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌های گازی خروجی خودروها برخی پژوهش‌ها در قالب پایان‌نامه در داخل کشور صورت گرفته است که عبارتند از:

- پایان‌نامه تحت عنوان "مبدل کاتالیستی نوع پروسکایت برای کاهش آلودگی خودروهای بنزینی" سال 1383 (دانشجو: امیرعباس حامدمنفرد، استاد راهنما: عباسعلی خدادادی)
- پایان‌نامه با عنوان "تهیه و تست عملکرد پروسکایت‌ها به‌عنوان مبدل کاتالیستی برای کاهش آلایندگی موتورهای بنزینی" در سال 1381 (دانشجو: شهناز جوانپور، استاد راهنما: عباسعلی خدادادی)
- پایان‌نامه تحت عنوان "تهیه پروسکایت با سطح مخصوص بالا و نشاندن آن به روی پایه‌های مونولیتی به‌عنوان مبدل کاتالیستی خودروهای بنزینی" در سال 1384 (دانشجو: هیوا ربوبی، استاد راهنما: عباسعلی خدادادی)
- پایان‌نامه تحت عنوان "بررسی و کاربرد نانوکاتالیست‌ها در مبدل‌های موتورهای گازسوز" در سال 1388 (دانشجو: حسام ضیایی آزاد، استاد راهنما: عباسعلی خدادادی)
- پایان‌نامه تحت عنوان " اثر افزودن نانوذرات فلزات گران‌بها بر عملکرد مبدل‌های کاتالیستی نوع پروسکایت" در سال 1386 (دانشجو: سینا سرتیپی، استاد راهنما: عباسعلی خدادادی)

در این پایان‌نامه‌ها با استفاده از روش‌های مختلف، پروسکایت تهیه و به‌عنوان مبدل کاتالیستی به‌منظور کاهش گازهای آلاینده حاصل از احتراق اگزوز خودروهای بنزینی مورد آزمایش قرار گرفت.

در جهاددانشگاهی نیز پژوهش‌هایی به‌صورت طرح پژوهشی تاکنون انجام شده است که عناوین آنها عبارتند از:

- بررسی تدوین برنامه‌های راهبردی به‌منظور ساخت مبدل‌های کاتالیستی اگزوز موتورهای بنزینی (جهاد دانشگاهی واحد شریف)
- تحقیق و ساخت کاتالیست گوگردزدایی از نفت روی پایه کاتالیست داخلی در مقیاس بنچ (جهاد دانشگاهی واحد شریف)
- تحقیق و بازیافت فلزات گران‌بها از مبدل‌های کاتالیستی سه راهه پایه سرامیکی مستعمل در مقیاس آزمایشگاهی (جهاد دانشگاهی واحد شریف)

Archive of SID

www.SID.ir

- بازیافت فلزات گروه پلاتینیوم از کاتالیست‌های مستعمل خودرو به روش هیدرومتالوژی (واحد تربیت مدرس)
- مطالعه اجمالی پیرامون عوامل موثر بر کارکرد مبدل‌های کاتالیستی و نحوه کنترل آنها در صنایع (جهاد دانشگاهی واحد شریف)
- مطالعه بر روی انواع روش‌های ساخت و کاربردهای صنعتی پایه کاتالیست‌های سرامیکی مورد استفاده در صنعت پتروشیمی (جهاد دانشگاهی واحد یزد)

همچنین هم اکنون با توجه به موج رو به گسترش آلایندگی هوا لزوم شکل‌گیری تحقیقات منسجم و نه پراکنده در حوزه فناوری‌هایی که منجر به ارتقاء زیست‌محیطی سطح کیفی تولیداتی از قبیل خودروها می‌شود کاملاً حس می‌گردد.

در اخبار مربوط به صنعت خودروسازی سال 1394 تولید کاتالیست خودرو با استاندارد یورو 6 به منظور بهبود سیستم سوخت‌رسانی خودروها و کمک به حفظ محیط‌زیست عنوان شد.

به‌طور کلی پرداختن به موضوع کاتالیست خودرو آن‌هم از نظر پژوهش و تحقیق در همان گام‌های ابتدایی با مشکل روبروست و از سوی صنایع خودروسازی نیز چندان مورد استقبال قرار نمی‌گیرد.

در سال‌های اخیر به‌دلیل قیمت بالای فلزات با ارزش، تحقیقات در حوزه تهیه کاتالیست برای خودروها به سمت تهیه کاتالیست از اکسیدهای معدنی نظیر پروسکایت‌ها و اسپینل‌ها، سوق پیدا کرده است.

در خصوص سنتز و کاربرد نانوساختارهای اسپینل در ایران فعالیت‌های چندانی صورت نگرفته و لذا در رابطه با کاربرد نانوذرات کبالت کرومیت و آزمودن اثر کاتالیستی آن در حذف گاز متان سوخته نشده حاصل از خودروها در ایران گزارشی موجود نمی‌باشد. این در حالی است که پژوهش‌هایی در سایر کشورها در زمینه سنتز ساختارهای اسپینلی و همچنین بررسی فعالیت کاتالیستی آنها جهت کاربرد در مبدل‌های کاتالیستی صورت گرفته است. در ذیل به برخی از تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر اشاره می‌گردد.

در طرحی با عنوان "سنتز نانوکاتالیست کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) در مقیاس آزمایشگاهی و بررسی اثر کاتالیستی آن در حذف گاز متان" کد 2073 که پیش از این انجام شده بود اثر کاهشی نانواسپینل کبالت کرومیت روی گاز متان مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه مطلوبی داشت و در ادامه گزارش به آن پرداخته خواهد شد (kazemizadeh et al., 2015).

پس از تحقیق و انجام پروژه اشاره شده در پژوهشکده علوم پایه کاربردی، مقاله‌ای با عنوان "فعالیت کاتالیستی اسپینل‌های منیزیوم کرومیت و کبالت کرومیت تهیه شده به‌روش سل ژل، برای سوخت متان"

Archive of SID

www.SID.ir

توسط یک گروه محقق چینی در سال 2014 منتشر گردید که نشان از تداوم کار بر روی چنین موضوعی می‌باشد (Jiananet al., 2014).

2-1-2- پیشینه خارجی

در سال 2016 توسط یک گروه چینی دیگر میکروساختار کبالت کرومیت به‌منظور اکسایش دی کلرو متان مورد بررسی قرار گرفت (Jing-Di et al., 2016).

میکروساختار کبالت کرومیت به همراه آلیاژ پالادیوم و طلا نیز فعالیت بسیار بالایی در سوختن گاز متان نشان داده است (Zhiwei et al., 2017).

در سال 2001 اسپینل کبالت کرومیت توسط محققان کشور کره، به‌عنوان کاتالیست جهت اکسید کردن آلاینده تری کلرو اتیلن (TCE) معرفی شد. در طی فرآیند اکسیداسیون، TCE ابتدا به CO و سپس CO به CO_2 اکسید می‌شود، در اینجا کبالت کرومیت این امتیاز را دارد که TCE را مستقیماً به CO_2 اکسید می‌کند (Kim & Ihm, 2001).

در سال 2007 محققین ایتالیایی نانوساختار اسپینل کبالت کرومیت را از طریق روش احتراقی (SCS)[16] تولید نمودند. این روش شامل احتراق محلول اشباع آبی از نیترات‌های فلزی به‌عنوان پیش‌ماده و یک سوخت آلی مثل اوره در کروزه تحت دمای 600°C داخل آون بود تا اینکه سنتز انجام شود. این روش معمولاً برای ساخت پودرهای نانومقیاس مواد اکسیدی استفاده می‌شود و در پژوهش صورت گرفته توسط آنها سنتز به این ترتیب انجام پذیرفته است (Fino et al., 2007).

پژوهشگرانی از ترکیه نیز در سال 2012 کرومیت فلزات انتقالی (کبالت، مس، منگنز و نیکل) را به‌روش هیدروترمال سنتز نمودند. در طی این روش محلول‌های آبی از نمک‌های کلرید یا نیترات فلزی و نیترات کروم در فلاسک واکنش قرار می‌گیرند و محیط آن با سدیم هیدروکسید بازی می‌شود سپس در دمای 80°C به‌مدت 4 ساعت تحت رفلاکس قرار می‌گیرد و سوسپانسیون همگن حاصل به یک اتوکلاو سنتزی از جنس استیل ضد زنگ با پوشش پلی تترا فلوروواتیلن منتقل می‌شود و تحت دمای 180°C تا 200°C به‌مدت 11 تا 13 ساعت نگه داشته می‌شود و در پایان تا رسیدن به دمای محیط سرد می‌گردد، پیش ماده به‌دست آمده با هیدروکلریک اسید شسته شده و در آون در حرارت 90°C به مدت 6 ساعت قرار می‌گیرد تا خشک

[16] - Solution Combustion Synthesis

Archive of SID

www.SID.ir

شود، در نهایت برای رسیدن به محصول پودر خشک شده در کوره به‌مدت 4 ساعت تحت دمای 500˚C تا 850˚C کلسینه میشود تا کبالت کرومیت حاصل گردد (Durrani et al., 2012).

در سال 2011 محققان چینی کبالت کرومیت داپت شده با سریم را از طریق روش هم‌رسوبی تهیه نمودند. جهت انجام واکنش و تولید محصول از محلول‌های آبی نمک‌های نیترات کروم و نیترات کبالت و نیز محلول آمونیاک جهت بازی نمودن محیط واکنش استفاده می‌شود. پیش‌ماده حاصل نیز در دمای 700˚C تولید می‌شود (Chena et al., 2011).

در سال 2007 کاتالیست‌های سری اکسیدهای پروسکایت $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3$ (A=Sr, B=Fe or Co) توسط محققان ایتالیایی به‌روش SCS سنتز شدند و همراه با 1 درصد وزنی پالادیوم جهت بررسی اثر کاتالیستی در حذف گاز متان به‌منظور به‌کارگیری در موتورهای CNGسوز، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند (Fino et al., 2007).

بر اساس گزارشی که در مجله ساینس منتشر گردیده است، محققان کاتالیست جدیدی ساخته‌اند که می‌تواند با کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از اگزوز خودروهای دیزلی، خطرات بروز آلودگی زیست محیطی را کاهش دهد. این کاتالیست معدنی که در شرکت نانواستلار در کالیفرنیا تولید شده می‌تواند با هزینه بسیار کمتر و مناسب‌تری عملکرد بهتری نسبت به پلاتین داشته باشد. مولایت یک ماده معدنی سیلیکاتی است که در سال 1924 کشف شد. دمای ذوب این کانی 1840 درجه سانتی گراد است و همچنین مبدل های کاتالیزوری ساخته شده از آن 45 درصد انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتری نسبت به پلاتین دارند.

2-1-3- تحلیل پشینه پژوهش

پیش از پیشنهاد پروژه پیش رو، یک طرح پژوهشی 11-2073 انجام گرفت و نتایج آن گزارش گردید که بهترین مرجع به‌عنوان سابقه پروژه کنونی به‌حساب می‌رود. در آن پروژه سنتز به دو روش گرماکافت و هم‌رسوبی انجام شد. در ساخت نانوذرات با روش ترمولیز کمپلکس پلیمر- فلز، سنتز کبالت کرومیت در شرایط ملایم دمایی صورت گرفت. در این روش از کوپلیمر استایرن مالئیک اسید (SMA) به‌عنوان بافت پلیمری، دی متیل فرمامید (DMF)، نمک‌های کبالت کلرید 6 آبه و کروم کلرید 6 آبه استفاده گردید. شرایط بهینه در این سنتز pH=10/5 و دمای 80˚C می‌باشد، در انتها محصول به‌دست آمده را پس از خشک شدن داخل آون، جهت کلسینه شدن به‌مدت 4 ساعت تحت دمای 600˚C در کوره قرار دادیم تا نانوذرات کبالت کرومیت به‌رنگ سبز یشمی حاصل گردد (Li et al., 2006).

Archive of SID

www.SID.ir

در بخش بعدی نانواسپینل کبالت کرومیت به‌روش هم‌رسوبی در ملایم‌ترین شرایط سنتز می‌شود. سنتز در دمای محیط و با استفاده از حداقل مواد اولیه و حلال آب انجام شد.

بررسی‌های مورفولوژی SEM و TEM در هر دو روش نشان داد نانوذراتی با ابعاد کمتر از 50 نانومتر سنتز گردیده است. بررسی الگوهای XRD نیز خالص و تک‌فاز بودن محصول تولید شده را نشان می‌داد.

در پروژه انجام شده روش هم‌رسوبی به‌عنوان روش مناسب‌تر پیشنهاد شد. مزایای این روش عبارتند از:

- سنتز تک مرحله‌ای و ساده
- کنترل آسان استوکیومتری محصول نهایی
- شرایط ملایم و ایمنی در کنار استفاده از تجهیزات ساده تر
- بازده نسبتاً بالای سنتز به‌روش هم‌رسوبی که حدود 80 درصد بوده است.
- امکان افزایش مقیاس تولید با توجه به سادگی روش و ملایم بودن شرایط واکنش
- هزینه پایین و به‌صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی و نیز در دسترس بودن مواد اولیه
- نزدیک بودن روش سنتز هم‌رسوبی به شیمی سبز (Green Chemistry) با در نظر داشتن اینکه از آب به‌عنوان حلال استفاده می‌گردد.

2-1-3-1- آزمون‌های انجام شده جهت ارزیابی خصوصیات کاتالیستی

جهت تعیین مساحت سطح کل کاتالیست آزمون استانداردی انجام شد و در آن مساحت سطح ویژه[17] کاتالیست‌های سنتز شده به کمک آزمایش تخلخل‌سنجی (BET) توسط دستگاه BELSORP-mini II اندازه‌گیری گردید. سطح مخصوص نانوذرات سنتز شده $40/6\ m^2g^{-1}$ است.

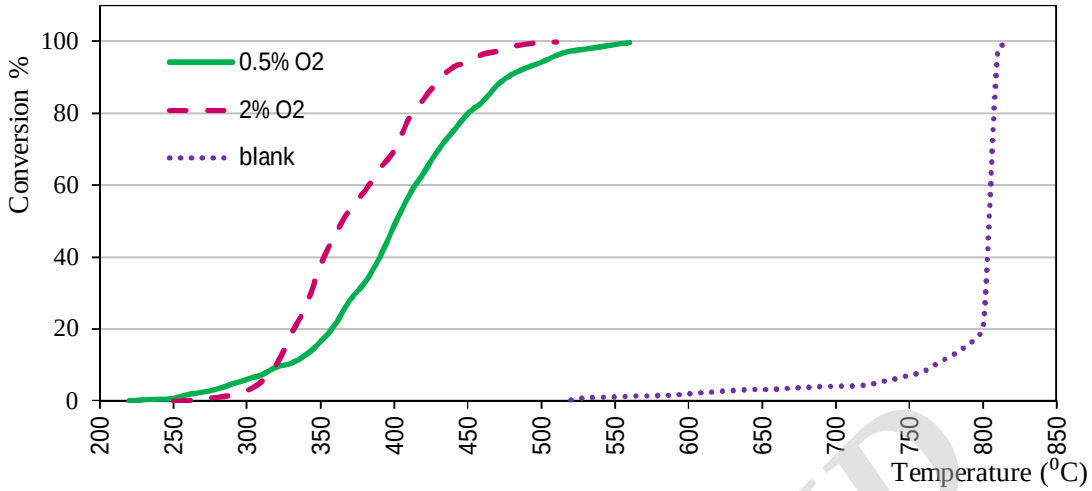
در مرحله بعدی در این بررسی، عملکرد نانوذرات کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) سنتز شده در محدوده دمایی $200^\circ C$ تا $560^\circ C$ و در حضور مخلوط گاز متان، اکسیژن وآرگون مورد ارزیابی قرار گرفت.

همان‌گونه که در نمودار نشان داده شده، احتراق کامل متان در غیاب کبالت کرومیت در دمای $815^\circ C$ و در شرایط استفاده از کاتالیست در دمای حدود از $440^\circ C$ می‌باشد. (نمودار 3)

[17] - Specific surface area (S_{BET})

Archive of SID

www.SID.ir



نمودار 3: منحنی تبدیل متان با درصدهای مختلف اکسیژن در حضور کاتالیست و مقایسه با شاهد در غیاب کاتالیست (در حضور O_2 2%)

خلاصه‌ای از نتایج مربوط به ارزیابی فعالیت کاتالیستی اسپینل کبالت کرومیت در جدول 5 ارائه گردیده است. ملاحظه می‌گردد که سطح مخصوص این نانوذره در مقایسه با سایر نانوذرات با ساختار مشابه اسپینل قابل‌توجه است. در پژوهش‌هایی که پیش از این انجام شده برای فریت کبالت و فریت منیزیوم در حضور اکسیژن با درصد حجمی ٪7/5، دمای تبدیل نیمی از متان به ترتیب 549°C و 580°C برآورد شده است. همچنین برای این ترکیبات سطح مخصوص نیز به ترتیب $10\ m^2g^{-1}$ و $34\ m^2g^{-1}$ گزارش شده است.

نانوذرات کبالت کرومیت که در این طرح سنتز نمودیم مطابق واکنش زیر در کاهش متان مؤثر است و می‌توان آن‌را از این جهت یک کاتالیست به‌حساب آورد.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

جدول 5- نتایج آزمون‌های فعالیت کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت ($COCr_2O_4$)

BET (m^2g^{-1})	**40/6**
$T_{50\%}$ (CH_4-0,5% O_2)	**~405**
$T_{50\%}$ (CH_4-2% O_2)	**~365**
$T_{90\%}$ (CH_4-0,5% O_2)	**~480**
$T_{90\%}$ (CH_4-2% O_2)	**~435**

Archive of SID

www.SID.ir

در خصوص آزمون شاهد در شرایط بدون کاتالیست[18] مخلوط متان و 2 درصد حجمی اکسیژن، دمای 50 درصد تبدیل متان حدود 805°C و دمای 90 درصد تبدیل متان 810°C تا 815°C می‌باشد.

از آنجا که میزان متان سوخته نشده حاصل از فرآیند احتراق در خودروهای گازسوز نسبت به خودروهای بنزین‌سوز و دیزلی بسیار بیشتر است، نانواسپینل $CoCr_2O_4$ می‌تواند گزینه‌ای مطلوب برای تست در مبدل کاتالیستی وسایل نقلیه گازسوز باشد اما به‌دلیل آنکه هنگام احتراق سوخت گاز طبیعی گازهای مونواکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربن‌های نسوخته نیز علاوه بر گاز متان تولید می‌شود، بهترین پیشنهاد در این خصوص می‌تواند به‌کارگیری کبالت کرومیت در کنار فلزات گرانبها در مبدل کاتالیستی خودروهای گازسوز و انجام آزمون‌های کامل آلایندگی و نیز انجام تست پیرسازی[19] باشد (Kazemizadeh et al., 2015).

در پروژه پیش رو هدف به اجرا درآوردن پیشنهاد مذکور می‌باشد ضمن آنکه کبالت کرومیت به‌تنهایی و به‌عنوان تنها ماده موثر در کاتالیست نیز در مبدل مورد آزمایش قرار خواهد گرفت.

[18]- Blank-without catalyst
[19] - aging

Archive of SID

www.SID.ir

فصل سوم: مواد و تجهیزات و روش‌های پژوهش

Archive of SID

www.SID.ir

3-1- روش‌های سنتز ترکیبات نانوساختار

به‌طور کلی انتخاب روش سنتز به عواملی نظیر اندازه ذرات، چگونگی توزیع اندازه ذرات، مورفولوژی ترکیب، خلوص، استوکیومتری و راندمان تولید محصول، شرایط سنتز (دما، فشار، pH محیط، سمی بودن مواد و...)، هزینه ساخت محصول و نوع کاربرد آن وابسته است.

از جمله روش‌های شیمیایی می‌توان به آب-گرمایی و حلال-گرمایی[20] و روش قالبی[21] اشاره کرد همچنین در روش‌های متفاوتی که تا به امروز برای سنتز نانوذره‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به‌روش‌هایی مانند هم‌رسوبی[22] و سل- ژل[23]، اشاره نمود (Cushing et al., 2011). از این میان، روش‌های هم‌رسوبی و سل- ژل رایج ترین و کاربردی ترین روش‌ها هستند

به‌طور اجمالی روش‌های سنتز نانوساختارها عبارتند از:

- روش هم‌رسوبی
- روش ترمولیز (گرماکافت)
- روش قالبی
- روش سل-ژل
- روش پچینی
- روش آب-گرمایی و حلال-گرمایی (هیدروترمال- سولوترمال)
- روش خشک کردن انجمادی
- روش مایسل معکوس
- روش تراکم بخار
- روش اسپره‌ای پیرولیز
- روش احتراقی
- روش شیمیایی- مکانیکی

در گزارش پروژه 11-2073 به‌طور کامل در خصوص روش‌های سنتز توضیح کامل داده شده بود. بسیاری از روش‌های شیمیایی به‌منظور تولید در مقیاس صنعتی توجیه اقتصادی دارند. از آنجا که در طرح نخست

[20] - Hydrothermal and solvothermal Processing
[21] - Templated Synthesis
[22] - Coprecipitation
[23] - Sol-Gel

Archive of SID

www.SID.ir

کبالت کرومیت به دو روش گرماکافت و هم‌رسوبی سنتز گردید، در این پروژه نیز به‌دلیل افزایش مقیاس تولید، از روش هم‌رسوبی برای تولید 20 گرم نانواسپینل کبالت کرومیت استفاده می‌شد.

یکی از معمول‌ترین روش‌های شیمیایی در سنتز ساختارهای اسپینلی، رسوب دادن آن‌ها از یک محلول است، به‌منظور تهیه یک جامد چند جزئی می‌توان از روش هم‌رسوبی یون‌ها در یک محلول استفاده کرد. از آنجایی که مواد متفاوت در شرایط یکسان رسوب نمی‌دهند پس باید واکنش‌ها به دقت کنترل شوند تا از همگنی شیمیایی و استوکیومتری فرآورده اطمینان حاصل گردد. واکنشگرها به حالت‌های جامد یا مایع، به‌صورت نمک یا ترکیب‌های آلی فلزی می‌توانند در یک حلال مناسب حل شوند. هنگامی که غلظت فرآورده در محلول‌ها به حالت فوق اشباع برسد، هسته‌زایی ذره‌ها صورت می‌گیرد. هسته‌زایی می‌تواند به حالت‌های همگن و ناهمگن اتفاق بیفتد. در فرآیند رشد ذره‌ها[24]، سرعت واکنش و سرعت انتقال، متأثر از عامل‌هایی همچون غلظت واکنشگرها، دمای واکنش، pH و روش افزودن و هم زدن واکنشگرهاست. ریخت‌شناسی ذره‌ها توسط عواملی چون فوق اشباع شدن، سرعت هسته‌زایی و رشد، بلورینگی مجدد و زمان ماند، تحت تأثیر قرار می‌گیرد. برای داشتن ذره‌هایی با پراکندگی یکنواخت و آگلومره نشده و با توزیع اندازه بسیار باریک، لازم است که تمام هسته‌ها در زمان‌های نزدیک به هم تشکیل شوند و رشد بعدی باید بدون هسته‌زایی مجدد و یا آگلومره شدن ذره‌ها باشد. فرآیند رشد ذره‌های رسوبی به پیچیدگی فرآیند هسته‌زایی است. گرادیان غلظت، عامل غالب در تعیین سرعت رشد ذره‌هاست به‌گونه‌ای که در طی این واکنش، مواد جدید به‌وسیله انتقال جرم از فواصل طولانی خود را به سطح ذره‌ها می‌رسانند.

دما تأثیر بسیار مهمی در سینتیک تشکیل محصول دارد. افزایش نامتعارف دما از یک طرف، رشد ذرات محصول و بزرگ شدن ابعاد ذرات را باعث می‌شود که مطلوب نمی‌باشد، از طرف دیگر کاهش بیش از اندازه دما باعث تشکیل محصول غیرکریستالی و آمورف می‌شود. انتخاب آب به‌عنوان حلال، خودبه‌خود دمای واکنش را در محدوده متعارف دمای محیط محدود می‌سازد. پارامتر بعدی برای بهینه‌سازی، غلظت مواد اولیه در نظر گرفته می‌شود. برای بهینه‌سازی غلظت مواد اولیه از غلظت‌های کمتر این مواد استفاده می‌شود. در غلظت‌های بالا از مواد اولیه، ذرات رشد کرده و میکروذرات تشکیل می‌شوند که مطلوب نمی‌باشد. همچنین pH دقیق واکنش مسأله‌ای است که باید در طی سنتزهای نانوذرات به‌دقت کنترل گردد.

در خصوص سنتز نانوذرات کبالت کرومیت، اخیراً مقالاتی به چاپ رسیده‌اند که طی آنها این نانوساختار اسپینلی از طریق روش‌های SCS[25]، آب-گرمایی (هیدروترمال)، و احتراقی ساخته شده‌اند. با توجه به اینکه هدف ما در سنتز نانوذرات ($CoCr_2O_4$)، به‌کارگیری تکنیک‌های ساده‌تر، تمیزتر، ایمن، کم هزینه‌تر با قابلیت

[۲۴] - Growth Process
[۲۵] - Solution Combustion Synthesis

Archive of SID

www.SID.ir

افزایش میزان تولید می‌باشد لذا در این پروژه برای تهیه نانوذرات کبالت کرومیت از روش هم‌رسوبی استفاده شد (Durrani et al., 2012).

3-1-3- روش‌های تعیین مشخصات ترکیبات نانوساختار

پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو مربوط به توانایی‌های جدید در زمینه اندازه‌گیری و کنترل ساختارهای منفرد در مقیاس نانو است. گسترش فزاینده ابزارهای جدید تعیین مشخصات مواد و فناوری ساخت آنها برای پیشرفت بیشتر در علم و فناوری نانو مهم و اساسی است. این ابزارها چشم‌ها را برای دیدن و انگشت‌ها را برای کنترل نانوساختارها توانا می‌سازند. با این توصیف احساس می‌شود که در آینده نزدیک بیشترین نیاز محققان و پژوهشگران این خواهد بود که آزمایشگاه‌هایی با وسائل اندازه‌گیری و ابزارهای ساخت مختلف در اختیار داشته باشند تا بتوانند به تحلیل‌های جدید در خصوص ساختار و مورفولوژی نانومواد دست پیدا کنند.

3-1-3-1- پراش پرتو ایکس (XRD)[26] و فلورسانس پرتو ایکس (XRF)[27]

پراش یکی از خصوصیات تابش الکترومغناطیسی است که باعث می‌شود تابش الکترومغناطیس در حین عبور از یک روزنه و یا لبه منحرف شود. با کاهش ابعاد روزنه به سمت طول موج اشعه الکترومغناطیسی اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. با استفاده از پراش اشعه ایکس، الکترون‌ها و یا نوترون‌ها و اثر برخورد آنها با ماده می‌توان ابعاد کریستالی مواد را اندازه‌گیری کرد. الکترون‌ها و نوترون‌ها نیز خواص موجی دارند که طول موج آن‌ها به انرژی آنها بستگی دارد. علاوه بر این هر کدام از این روش‌ها خصوصیات متفاوتی دارند، مثلاً عمق نفوذ نوترون از اشعه ایکس بیشتر و اشعه ایکس از الکترون بیشتر است. این روش‌ها شامل XRF و XRD می‌باشند (شکل 6).

موارد کاربرد الگوی پراش پرتو X عبارتند از:

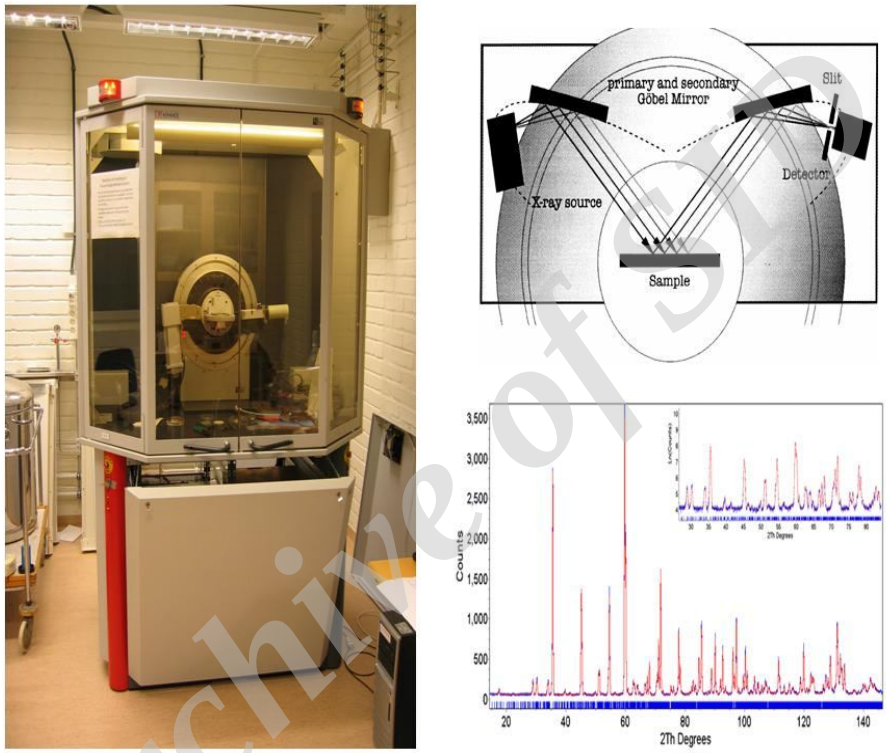
- اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌ها یا سری‌های اتمی
- تعیین موقعیت تک بلور یا دانه و ترتیب اتم‌ها
- تعیین ساختار کریستالی مواد ناشناخته
- با استفاده از رابطه شرر می‌توان در شرایط خاص اندازه دانه‌های نانومتری را تعیین کرد
- تشخیص فازهای کریستالی و موقعیت آنها (مرعشی، 1383).

[26] - X-ray Diffraction
[27] - X-ray Fluorescence

Archive of SID

www.SID.ir

روش فلورسانس پرتو X به ویژه به‌دلیل سرعت زیاد درشناسایی عنصری، برای برخی از صنایع، ضروری است. در این روش، پرتو ایکس به نمونه مجهول تابیده و با برانگیختن اتم‌ها باعث پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می‌شود سپس با تعیین طول موج یا انرژی پرتو ایکس ثانویه، عنصر یا عناصر مورد نظر را می‌توان شناسایی کرد (گلستانی، 1383).



شکل 6- شمای یک دستگاه XRD

3-1-1-2- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[28])

با استفاده از روش‌های میکروسکوپی تصویری با بزرگنمایی بسیار بالا از ماده به‌دست می‌آید. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به کمترین قدرت تمرکز اشعه تعیین می‌شود. به‌عنوان مثال قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های نوری در حدود 1 میکرومتر و میکروسکوپ‌های الکترونی و یونی با قدرت تفکیک بالا در حدود یک آنگستروم است. این روش‌ها شامل میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌باشند. در همه میکروسکوپ‌های الکترونی اساس کار شتاب‌دهی یک پرتو

[28] - Scanning Electron Microscop

Archive of SID
www.SID.ir

از الکترون‌ها به سمت نمونه و متمرکز نمودن آن در یک نقطه بسیار کوچک (معمولاً چند نانومتر) می‌باشد. این پرتو الکترونی با پیمایش سطح، تصویری از الکترون‌های ثانویه تولید شده از برخورد پرتو میکروسکوپ الکترونی روبشی یا الکترون‌های عبور کرده از نمونه میکروسکوپ الکترونی عبوری را ایجاد می‌نماید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی قابلیت بزرگ‌نمایی تا 10000 برابر با قدرت تفکیکی حدود 100-3 نانومتر را دارد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه نمونه‌های با ضخامت بالا می‌توان استفاده نمود. میکروسکوپ الکترونی روبشی هم برای تعیین ساختار، مورفولوژی سطح، تعیین سایز ذره و تصویربرداری از سطح به‌کار می‌رود. همانطور که گفته شد میکروسکوپ الکترونی روبشی وسیله‌ای است که برای تهیه عکس‌ها با بزرگ‌نمایی بالا که در آن به جای نور از الکترون استفاده می‌شود به‌کار می‌رود. یک پرتو از الکترون به‌وسیله تفنگ الکترونی در نوک میکروسکوپ تولید می‌شود. پرتو الکترونی از داخل یک میدان مغناطیسی و لنز که باعث متمرکز شدن پرتو بر روی نمونه می‌گردد، عبور می‌کند. به محض اینکه، اشعه به نمونه برخورد می‌کند، الکترون‌ها و اشعه ایکس از نمونه بیرون می‌روند و عبور می‌کنند. تشخیص دهنده، پرتو ایکس را جمع می‌کند، سپس تفرق الکترون‌ها و الکترون‌های ثانویه را ترکیب کرده و آن‌ها را به صورت یک سینگال به مانیتور فرستاده و به‌صورت تصویر در مانیتور نشان می‌دهد. این فرآیند تولید عکس نهایی است.

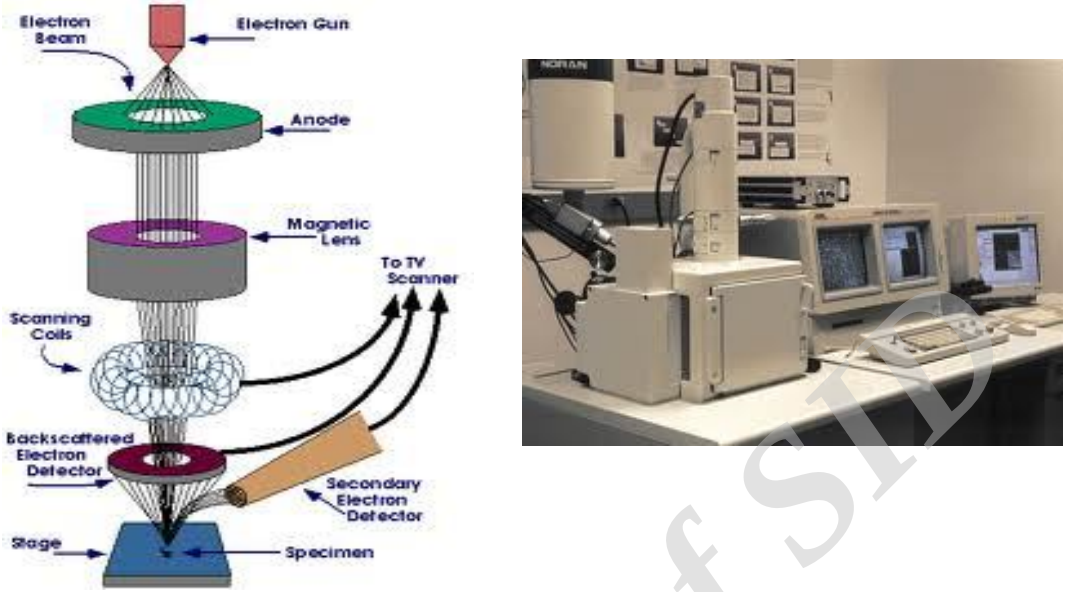
با استفاده از این میکروسکوپ می‌توان تصاویری حاصل از روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه به دست آورد.

توسط این روش تصاویر سه بعدی از ساختار نمونه به‌دست می‌آید. در SEM نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر 100 آنگستروم بمباران می‌شود. در اثر برخورد پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون‌های ماده برانگیخته می‌شوند و در هنگام بازگشت به مدار اصلی خود به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکارساز جمع‌آوری و آنالیز می‌شوند. این پرتوهای برگشتی از نمونه، برای مشخصه‌یابی خواص مختلفی از ماده نظیر ترکیب شیمیایی، پستی و بلندی سطح، کریستالوگرافی، خواص الکتریکی و مغناطیسی به‌کار می‌روند. درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر در SEM بستگی به تعداد الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه دارد که آن نیز شدیداً وابسته به کیفیت موضعی سطح است (شکل 7). در نوع ارتقاء یافته آن یعنی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)[29]، یک کاتد گسیل میدانی در یک تفنگ الکترونی میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک سری پرتوهای باریکتر را ایجاد می‌کند که باعث بهبود تفکیک پذیری فضایی آن می‌شود و در نتیجه بارگذاری نمونه بهتر شده و آسیب به آن کاهش یابد.

[29] - Field Emission Scanning Electron Microscop

Archive of SID

www.SID.ir



شکل 7- شمای یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

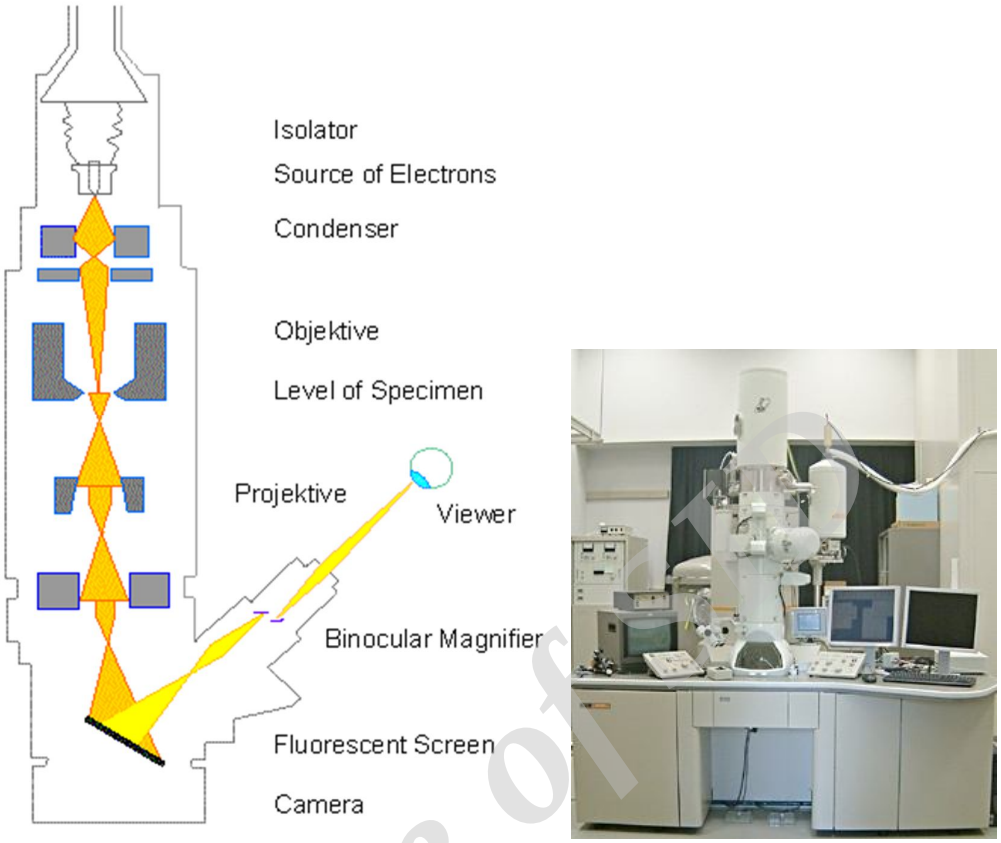
3-1-1-3- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)[30]

در میکروسکوپ الکترونی عبوری از پرتو الکترونی متمرکز عبوری برای به‌دست آوردن تصاویر استفاده می‌شود. در این میکروسکوپ، یک پرتو الکترونی مثل نور از درون نمونه عبور کرده و متأثر از ساختار درونی نمونه می‌شود. در واقع، هنگامی که الکترون‌ها در میکروسکوپ الکترونی عبوری از درون نمونه عبور می‌کنند، انرژی خود را از دست می‌دهند و از طرف دیگر نمونه خارج می‌شوند. الکترون‌های خروجی دارای توزیع خاصی از انرژی هستند که مختص عنصر یا عناصر تشکیل دهنده نمونه است. ساده‌ترین و قابل اعتمادترین روش برای اندازه‌گیری اندازه و شکل نانو ذرات، استفاده از TEM است. (شکل 8)

[30] - Transmision Electron Microscop

Archive of SID

www.SID.ir



شکل 8- شمای یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

3-1-1-4- آزمون تخلخل‌سنجی (BET)

متداول‌ترین روش اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه مواد متخلخل روش BET است. این روش در سال 1938 توسط سه دانشمند به نام‌های Edward **T**eller، Paul Hugh **E**mmett و Stephen **B**runauer ابداع گردید و با حروف اول نام آنان نام‌گذاری شد. تئوری BET از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد به‌دست آمده است.

در این روش سطح ویژه مواد متخلخل بر مبنای مقدار گاز جذب شده در تک‌لایه مولکولی سطح مواد و مساحت اشغال شده به وسیله مولکول جذب شده گاز اندازه‌گیری می‌شود. در این روش می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده نمود ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آنها کوچک باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شوند. گاز نیتروژن مناسب‌ترین انتخاب برای این منظور می‌باشد. قبل از اندازه‌گیری لازم است آب و دیگر گازهای

Archive of SID
www.SID.ir

موجود در ظرف اندازه‌گیری و روی سطح نمونه حذف شوند. این عمل با حرارت دادن نمونه در خلاء انجام می‌گردد. سپس تا دمای نیتروژن مایع خنک می‌شود. بعد نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. بر اساس میزان گاز جذب شده می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود (Kruk., 2001).

2-3- تولید نانوساختار کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$) و بررسی‌های ساختاری

نانوساختار اسپینلی کبالت کرومیت با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز گردید. روش هم‌رسوبی یکی از روش‌های مناسب تهیه نانو ذرات می‌باشد. تشکیل رسوب از یک فاز مایع همگن می‌تواند در اثر یک تغییر حالت فیزیکی مثل تغییر دما، تغییر حلال و یا تبخیر حلال صورت گیرد. اما در بیشتر موارد در اثر یک تغییر شکل شیمیایی مثل افزودن اسید یا باز و یا عوامل تشکیل کمپلکس اتفاق می‌افتد. در تهیه نانوذرات به روش‌های رسوبی، عوامل بسیاری بر اندازه و خواص نانو ذرات تاثیر می‌گذارند که از آن جمله می‌توان به نوع و مقدار مواد اولیه، نوع حلال، حضور ناخالصی‌ها، pH و دما اشاره کرد.

با توجه به لزوم تولید مقدار 20 گرم برای تهیه نانوذرات اسپینل کبالت کرومیت (در 5 مرحله 4 گرمی)، از روش هم‌رسوبی استفاده نمودیم تا محصول نانوذرات به‌صورت همگن، در دمای محیط و حلال آب و با راندمان بالا تولید شد و افزون بر این، روش انتخابی ما قابلیت افزایش میزان تولید نیز وجود داشت. در روش هم‌رسوبی همانگونه که پیش از این نیز بیان شد مواد اولیه ارزان به‌کار برده می‌شود و نیز این روش به شیمی سبز نزدیک تر بوده و حداقل آلودگی را تولید می‌کند. در طی سنتز انجام شده کلیه واکنشگرها و حلال‌ها از شرکت‌های Merck و Sigma Aldrich تهیه گردید که عبارت بودند از:

کروم نیترات 9 آبه خریداری شده از شرکت مرک (1,02481)

کبالت نیترات 6 آبه خریداری شده از شرکت مرک (1,02533)

محلول آمونیاک 25% خریداری شده از شرکت مرک (1,05432)

در این روش از نمک 6 آبه کبالت نیترات و کرم نیترات 9 آبه مواد اولیه به‌عنوان واکنشگر استفاده شده است. با توجه به نسبت 2 به 1 کروم به کبالت در اسپینل کبالت کرومیت، از نمک کروم نیترات با نسبت مولی 2 برابر کبالت نیترات استفاده شد. بر این اساس محلول 0/5 مولار نمک کبالت نیترات 6 آبه و به‌همین طریق محلول 1 مولار نمک کروم نیترات 9 آبه را تهیه گردید. پس از اینکه کروم نیترات توسط هم خوردن با همزن مغناطیسی خوب حل شد، آن‌را به ظرف واکنش حاوی محلول نمک کبالت نیترات اضافه کردیم و

Archive of SID

www.SID.ir

سپس مخلوط واکنش را در دمای محیط روی هم‌زن مغناطیسی قرار دادیم تا به مدت حدود 1 ساعت هم خورد و خوب یکنواخت شد. سپس ساعت قطره قطره آمونیاک 25 درصد را به ظرف واکنش افزودیم تا به مرور pH محیط قلیایی شده و همزمان رسوب ایجاد شد. روند بازی شدن را تا شرایط بهینه pH =9 ادامه دادیم. در این مرحله رسوب حاصل را صاف می‌کنیم و چندین بار با آب مقطر شستشو دادیم. رسوب به‌دست آمده را در آون تحت دمای 80°C قرار داده تا خشک گردید. در مرحله پایانی رسوب خشک شده را داخل یک کروزه گذاشته و جهت کلسینه شدن به کوره منتقل نمودیم تا به‌مدت 4 ساعت در دمای 600°C باقی ماند و یک محصول سبز یشمی به‌دست آمد. در انتها و پس از کلسینه شدن در این شرایط بازده محصول حدود 80 درصد بود.

3-3- ساخت نمونه آزمایشگاهی مبدل

مراحل ساخت نمونه آزمایشگاهی مبدل به قرار ذیل می‌باشد:

- تهیه مواد با نسبت‌های وزنی مناسب
- حل کردن مواد در آب با استفاده از همزن الکتریکی
- فرو بردن پایه کاتالیست درون محلول پوشش (اصطلاحاً دیپ کردن)
- پخش کردن بهتر مواد درون پایه کاتالیست و باز کردن سلول‌های گرفته شده به‌وسیله پمپ خلاء
- قرار دادن پایه کاتالیست درون خشک کن و سپس قرار دادن در کوره جهت کلسینه شدن

3-3-1- مواد مورد نیاز

- مونولیت سرامیکی لانه زنبوری با قطر 93 میلیمتر و ارتفاع 147/5 میلیمتر و حجم 1 لیتر
- نانواسپینل کبالت کرومیت ($CoCr_2O_4$)
- نمک‌های فلزات گرانبها شامل پالادیوم و رودیوم
- آلومینا (Al2o3) به‌عنوان نگهدارنده[31]
- سریا (CeO2) به‌عنوان بهبوددهنده[32]

[۳۱] - Support
[۳۲] - Promoter

Archive of SID

www.SID.ir

به‌منظور ساخت یک نمونه آزمایشگاهی از مبدل کاتالیستی ابتدا در یک ظرف مواد واشکوت آماده شد، بخش مهمی از مواد واشکوت به‌جز مواد کاتالیست، گاما-آلومینا (Al_2O_3) بوده است که به‌عنوان پایه کاتالیست مطرح گردید سپس مواد با نسبت وزنی مناسب شامل نانوذرات کبالت کرومیت به‌میزان 0/320 درصد وزنی معادل میزان پالادیوم همچنین نمک نیترات فلزات گرانبهای پالادیوم (0/320 درصد وزنی) و رودیوم (0/016 درصد وزنی) در آب حل شد و یک سوسپانسیون به‌دست آمد برای داشتن یک دوغاب همگن از مواد کاتالیست و به‌دلیل عدم انحلال نانوذرات کبالت کرومیت در آب، اولتراسونیک در کنار همزن مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت، در این میان pH اندازه‌گیری شد و با افزودن اسیدکلریدریک روی 3 تا 4 تنظیم گردید و همراه با سریا (CeO) به گاما-آلومینا اضافه شد و در نهایت یک دوغاب همگن و یکنواخت تهیه شد که اصطلاحاً همان واشکوت[۳۳] بود و بایست داخل روزنه‌های تعبیه شده در مونولیت را پوشش می‌داد بدین منظور مونولیت سرامیکی به‌عنوان سوبسترا در دوغاب محلول پوشش فرو برده شد و اصطلاحاً دیپ گردید. فرو بردن مونولیت در دوغاب به‌مدت 2 دقیقه صورت گرفت و سوسپانسیون در منفذهای مونولیت (400 cpsi) وارد شد، سپس به‌وسیله جریان هوا در آون با دمای $130°C$ به‌مدت 20 دقیقه مونولیت حاصل خشک گردید. پخش کردن بهتر و موثر مواد درون منافذ مونولیت و باز کردن سلول‌های گرفته شده به‌وسیله مکش پمپ خلاء انجام پذیرفت. لازم به تذکر است که ظرفیت پوشش‌دهی[۳۴] مواد واشکوت روی مونولیت 61/77 $g/ft3$ بوده است. این کار تا چند بار تکرار گردید تا تمام محلول واشکوت به درون مونولیت وارد شد. پس از خشک شدن، مونولیت‌ها به درون کوره انتقال داده شد دما تا $700°C$ تنظیم گردید و پس از رسیدن به این دما به‌مدت 2 تا 3 ساعت در آن ماند.

مشخصات نمونه کاتالیست ساخته شده قطر 1 اینچ و طول 7 سانتی‌متر، وزن 21/19 گرم و تراکم سلولی 400 cpsi بود که از طریق برش دادن مونولیت استاندارد اولیه به‌دست آمد. مونولیت استاندارد حجم یک لیتر و ابعاد 93 میلیمتر و 147/5 میلیمتر داشت که با مواد واشکوت پوشش داده شد.

3-4- انجام آزمون‌های Light off

آزمون‌های آلایندگی به‌منظور بررسی اثر استفاده از نانواسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان کاتالیست در مبدل کاتالیستی ویژه خودروهای گازسوز طراحی گردید از همین‌رو در شبیه‌سازی مخلوط گازهای اگزوز حاصل از احتراق، سوخت CNG[35] را در نظر داشت از این‌رو در مخلوط گاز خروجی از گاز متان (CH_4) که

[۳۳] - Washcoat
[۳۴] - Loading
[۳۵] - Compressed Natural Gas

Archive of SID

www.SID.ir

تشکیل‌دهنده اصلی سوخت CNG در خودروهای گازسوز است، به‌عنوان هیدروکربن نسوخته استفاده شد بدین ترتیب از مخلوط گازهای متان (CH_4)، اکسیدهای نیتروژن (NOx) و مونوکسیدکربن (CO) با به‌عنوان خوراک با فلوی 26/63 lit/min استفاده می‌شود.

3-5- شبیه‌سازی تست جاده در آزمایشگاه و بررسی عملکرد نانوکاتالیست

برای ارزیابی فعالیت کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت در حذف آلاینده‌های انتشار یافته از خودروها بایستی نانوذرات مربوطه در مبدل کاتالیستی به‌کار برده شود و سپس مبدل روی خودرو تست گردد که در این پروژه، مد نظر خودروی گازسوز است اما با توجه به هزینه بالای آزمون یک مبدل کاتالیستی در شرایط واقعی و انجام تست خودرو بر اساس سیکل‌های درون‌شهری، بهتر است ابتدا آزمون حذف آلاینده توسط نانوذرات ساخته شده با شبیه‌سازی تست خودرو انجام شود. آلاینده‌ها شامل هیدروکربن‌های نسوخته (متان)، مونواکسیدکربن و اکسیدهای نیتروژن می‌باشد.

به‌منظور ارزیابی حذف آلاینده و اندازه‌گیری دمای تبدیل 50 درصد آلاینده‌ها همان‌گونه که اشاره گردید در ابتدا از نانواسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان تنها کاتالیست و بدون حضور فلزات گرانبها استفاده می‌شود که در صورت اثبات عدم کارایی کبالت کرومیت به‌عنوان تنها کاتالیست، رویکرد به‌کارگیری پالادیوم و رودیوم نیز در کنار آن در پیش گرفته می‌شود بنابراین در طی ارزیابی ویژگی کاتالیستی نانواسپینل کبالت کرومیت به‌صورت ذیل عمل می‌شود:

آزمون شماره 1 : حذف آلاینده توسط نانواسپینل کبالت کرومیت به‌تنهایی و بدون فلزات گرانبها شامل پالادیوم و رودیوم از طریق انجام تست‌های مربوط به اندازه‌گیری دمای تبدیل 50 درصد آلاینده‌ها در آزمایشگاه

آزمون شماره 2 : حذف آلاینده توسط نانواسپینل کبالت کرومیت همراه با فلزات گرانبها، با نسبت مشابه نسبت پالادیوم

آزمون شماره 3 : پیرسازی[36] و انجام آزمون‌های حذف آلاینده پس از پیرسازی

بررسی آلایندگی در دو مرحله انجام شد و طی آن دمای 50 درصد تبدیل آلاینده‌های متان، اکسیدهای نیتروژن و مونواکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. در آزمون شماره 1 تنها از از نانواسپینل کبالت کرومیت

[36] - Aging

Archive of SID

www.SID.ir

به‌عنوان کاتالیست به‌همراه آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست و سریا به‌عنوان بهبوددهنده استفاده شد و بلافاصله ارزیابی عملکرد آزمون‌های آلایندگی light off انجام شد.

آزمون‌های light off توسط دستگاه آنالیزور گاز AVL و بر اساس استاندارد کره‌ای KEST-L499 انجام گردید.

در آزمون شماره 1، بررسی روی مونولیتی که بر اساس دستورالعمل ذکر شده از کبالت کرومیت به‌عنوان مواد کاتالیست پوشیده شده و به عنوان نمونه آزمایشگاهی از مبدل کاتالیستی شناخته می‌شد، انجام پذیرفت.

در آزمون شماره 2 حالتی بررسی گردید که در طی آن فلزات گرانبها شامل پالادیوم و رودیوم هم استفاده شد در اینجا نانواسپینل کبالت کرومیت هم اندازه پلادیوم به‌کار برده شد. در صورتیکه نانوذرات کبالت کرومیت بیش از میزان پالادیوم باشد احتمال خفه شدن پالادیوم در هنگام قرار گرفتن تحت دمای بالا به‌هنگام پیرسازی در طی آزمون شماره 3 وجود داشت.

آزمون شماره 3، نمونه مبدل پس از انجام آزمون عملکرد آلایندگی light off تحت فرآیند پیرسازی[37] قرار گرفت. در این فرآیند قالب کاتالیستی مربوطه به داخل کوره منتقل شد سپس تزریق گاز نیتروژن (N_2) با رطوبت (بخار آب) 10 درصد وزنی انجام شد و تحت فشار 1 اتمسفر، دما تا $980^{\circ}C$ بالا رفت و نمونه 4 ساعت در این دما ماند. روش آزمون پیرسازی بر اساس استاندارد D175367 متد A صورت گرفت.

[37] - Aging

Archive of SID

www.SID.ir

فصل چهارم: نتایج حاصل از پژوهش

Archive of SID

www.SID.ir

4- بررسی‌های ساختاری و آزمون‌های آلایندگی

تأثیر نانوذرات کبالت کرومیت در کاهش آلایندگی خودروهای گازسوز از طریق آزمون‌های استاندارد ارزیابی شد البته پیش از آن، مطالعات معمول نانوساختارها نظیر بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس و تهیه تصاویر میکروسکوپی و نتایج آزمون تخلخل‌سنجی ارائه گردید. در مرحله بعد از آن نتایج آزمون‌های آلایندگی موسوم به تست‌های Light off ارائه و تحلیل شد.

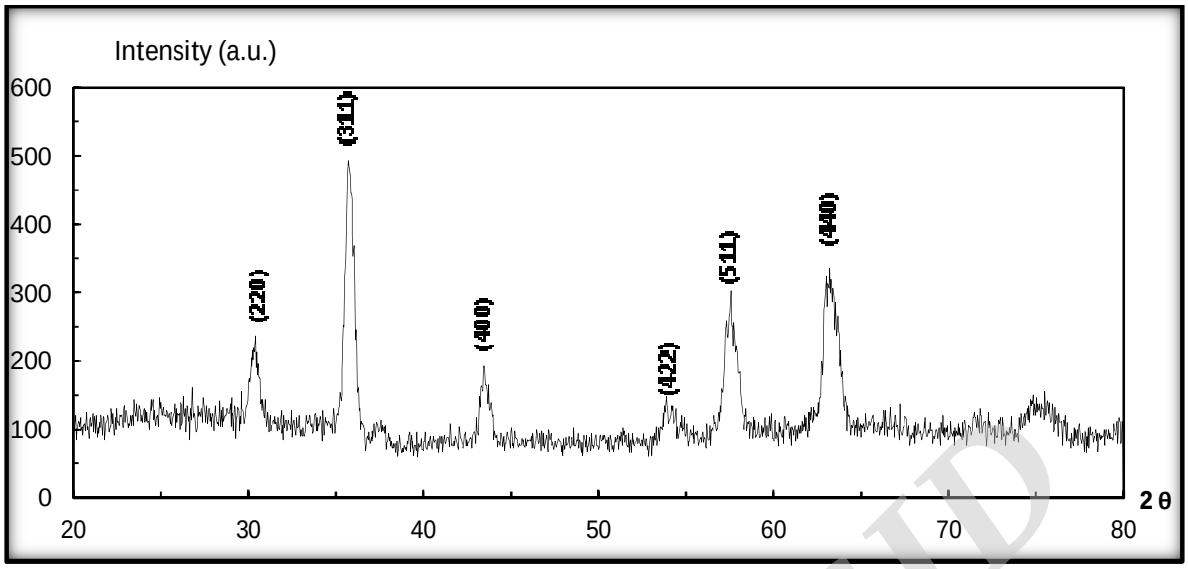
4-1- بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس(XRD)

در این قسمت مشخصات نمونه‌های تولید شده ارائه می‌گردد. الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوذرات $CoCr_2O_4$ سنتز شده از طریق هم‌رسوبی در با دستگاه پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت (شکل 9). طبق اطلاعات مربوط به کارت استاندارد نانوذرات $CoCr_2O_4$ موجود در نرم افزار دستگاه XRD، پیک‌های شاخص برای نانوذرات سنتز شده با ساختار اسپینل $CoCr_2O_4$ مطابقت دارد. بر اساس این الگوها، پیک‌های شاخص برای نانوذرات $CoCr_2O_4$ با اندیس‌های میلر[38] (Miller Indices) (220)، (311)، (400)، (422)، (511) و (440) مشاهده می‌شود. الگوهای XRD حاکی از آن است که نمونه سنتز شده خالص می‌باشد و با کارت استاندارد به شماره 22-1084 تطابق دارد. لازم به ذکر است که اساساً آنالیز XRD دقیقاً به همین منظور انجام می‌شود و مهمترین کاربرد این آزمایش اثبات خالص بودن و اثبات ساختار کریستالی نمونه ساخته شده است.

[38] - یک بلور ایده‌آل از تکرار دوره‌ای سلول بنیادی ایجاد می‌شود. معمولاً به‌دلیل این نظم دوره‌ای می‌توان یک سری صفحات در نظر گرفت که ساختار شبکه بلوری نسبت به آنها دارای تقارن است. جهت این صفحات در یک ساختار بلوری سه بعدی معین به کمک یک سری اعداد سه گانه به نام اندیس میلر بیان می‌شود.

Archive of SID

www.SID.ir



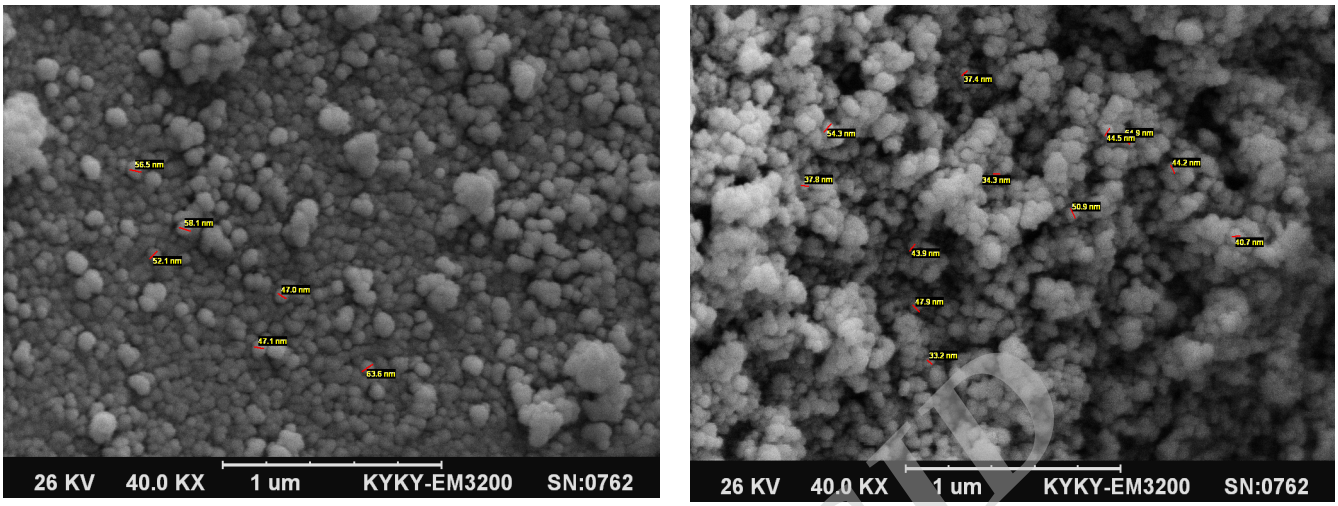
شکل ۹- طیف XRD کبالت کرومیت سنتز شده

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips DW1800 با تابش CuKα (λ=1,54 A°)، ولتاژ 40 kV، جریان 30 mA و در محدوده 2θ، 4 تا 74 با step size برابر 0/40 در شرکت کانساران بینالود تهیه گردید.

2-4- بررسی‌های مورفولوژی از طریق تصاویر میکروسکوپی

به‌منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM) با استفاده از میکروسکوپ KYKYS مدل EM3200 ثبت شدند. همچنین این تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری توسط میکروسکوپ (TEM) با مدل Philips CM-30 در دانشکده برق دانشگاه تهران تهیه گردید. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات به‌دست آمده کروی شکل بوده و از لحاظ ساختاری همگن هستند که این نکته را می‌توان از جمله مزایای روش مورد استفاده جهت تهیه این نوع نانوذرات دانست. بر اساس تصاویر میکروسکوپی SEM و TEM به‌دست آمده، در این روش‌ها قابلیت سنتز نانوذراتی با ابعاد بین 20 تا 50 نانومتر وجود دارد (شکل 10).

Archive of SID
www.SID.ir

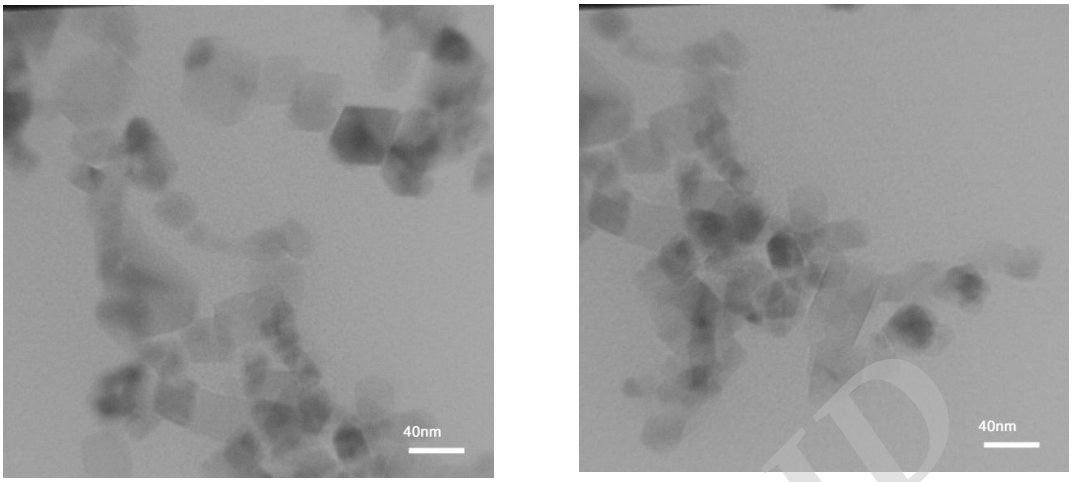


شکل 10- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانواسپینل کبالت کرومیت

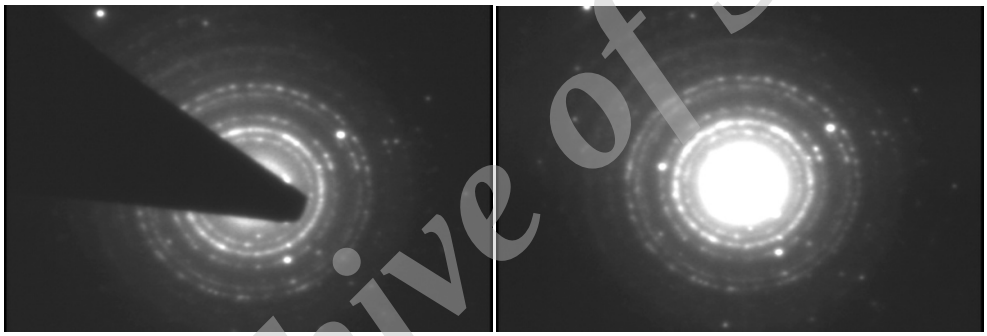
در بخش تکمیلی مربوط به بررسی‌های مورفولوژی نانوساختار سنتز شده به‌روش هم‌رسوبی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به‌همراه تصاویر مربوط به الگوی پراش[39] یا همان پراش الکترون از ناحیه انتخاب شده[40]، تهیه گردید. لازم به تذکر است که پراش الکترون یکی از مهمترین پدیده‌های است که در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) وجود دارد و در هنگام بررسی ساختارهای بلوری اتفاق می‌افتد و تأییدی بر ساختار بلوری نمونه مورد آزمایش می‌باشد و در نانوساختارهایی با خصوصیات مغناطیسی نظیر کبالت کرومیت نانوساختاری قابل مشاهده است (شکل‌های 11 و 12).

[39] - Diffraction Pattern
[40] - Selected area electron diffraction (SAED)

Archive of SID
www.SID.ir



شکل 11- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانواسپینل کبالت کرومیت



شکل 12- تصاویر پراش الکترون میکروسکوپ الکترونی عبوری نانواسپینل کبالت کرومیت

3-4- آزمون تخلخل‌سنجی (BET)

بسیاری از مواد از جمله کاتالیستها، ترکیبات بسیار پیچیده‌ای هستند که شرح رفتار آنها دشوار است. در این میان تعداد کمی روش استاندارد برای تعیین مساحت سطح کل کاتالیست وجود دارد. متداولترین روش اندازه‌گیری مساحت سطح که در مطالعات بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش BET می‌باشد که در سال 1938 توسط سه دانشمند ابداع شد و با حروف اول اسم آنها نام‌گذاری گردید[1] و در آن مساحت سطح ویژه[41] کاتالیست‌های سنتز شده به کمک آزمایش تخلخل سنجی (BET) توسط دستگاه BELSORP-mini II اندازه‌گیری می‌شود. در این روش می‌توان هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده نمود

[41] - Specific surface area (S_{BET})

Archive of SID
www.SID.ir

ولی برای یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به‌راحتی کنترل شود. گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب‌های مناسبی برای این منظور هستند. دسترسی به نیتروژن‌های مایع معمولاً راحت است. علاوه بر این میزان خلوص گاز نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است.

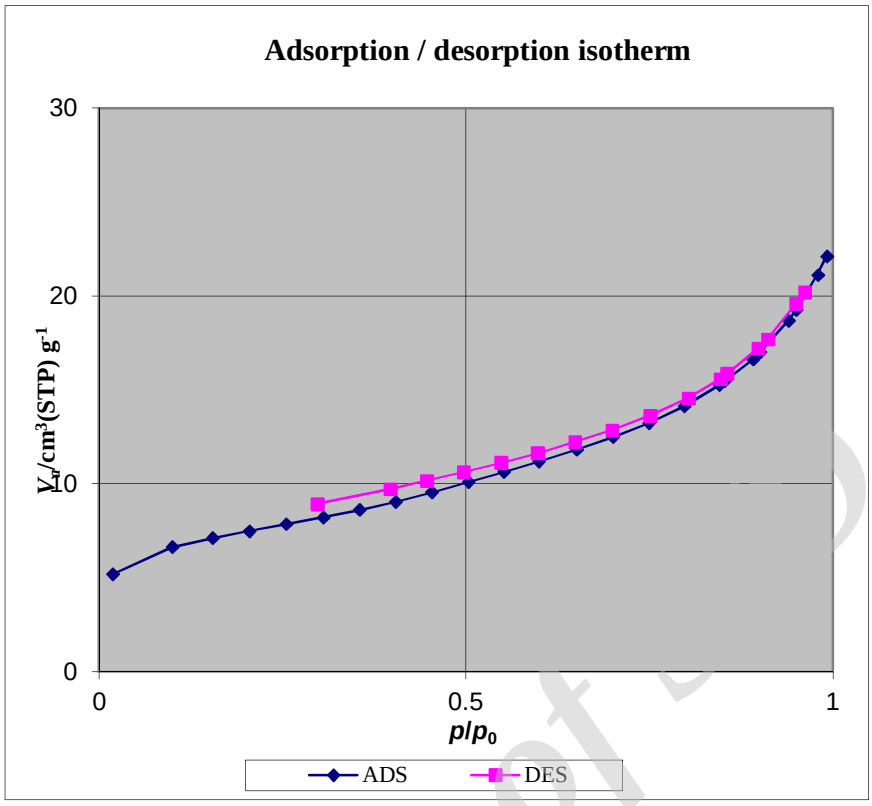
پیش از انجام آزمایش، ابتدا نمونه‌ها در معرض جریانی از نیتروژن با دبی 20 mL/min از دمای محیط تا دمای 300°C گرم شده و به‌مدت 2 ساعت در این دما قرار گرفتند. این مرحله اصطلاحاً گاززدایی[42] نام دارد و هدف آن حذف ناخالصی‌های احتمالی موجود در سطح کاتالیست (نظیر آب‌های سطحی و غیره) می‌باشد. سپس آنالیز BET توسط جذب سطحی گاز نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (196°C-)، و با استفاده از روش چندنقطه‌ای انجام گردید. لازم به توضیح است که جهت تعیین تعداد مول‌های نیتروژن جذب شده بر روی سطح، مقدار مشخصی نیتروژن (در سری آزمایش‌های انجام شده این مقدار 0/5 میلی‌لیتر انتخاب شد) به دستگاه تزریق و سطح زیر نمودار به‌دست آمده محاسبه شد آنگاه با استفاده از این سطح و سطح مربوط به منحنی واجذب کاتالیست و با فرض برقراری قانون گازهای کامل، تعداد مول‌های نیتروژن جذب شده بر روی سطح کاتالیست محاسبه شده و سپس با فرض کروی بودن ذرات کاتالیست مساحت سطح نمونه‌ها تعیین گردید.

در این نمودار محور افقی نشان دهنده اندازه شعاع حفرات و نمودار عمودی نمایی از فراوانی است. یعنی بلندترین پیک نشان دهنده آن است که بیشترین حفرات موجود در ساختار نمونه ما چه اندازه‌ای دارند (نمودارهای 4 و 5).

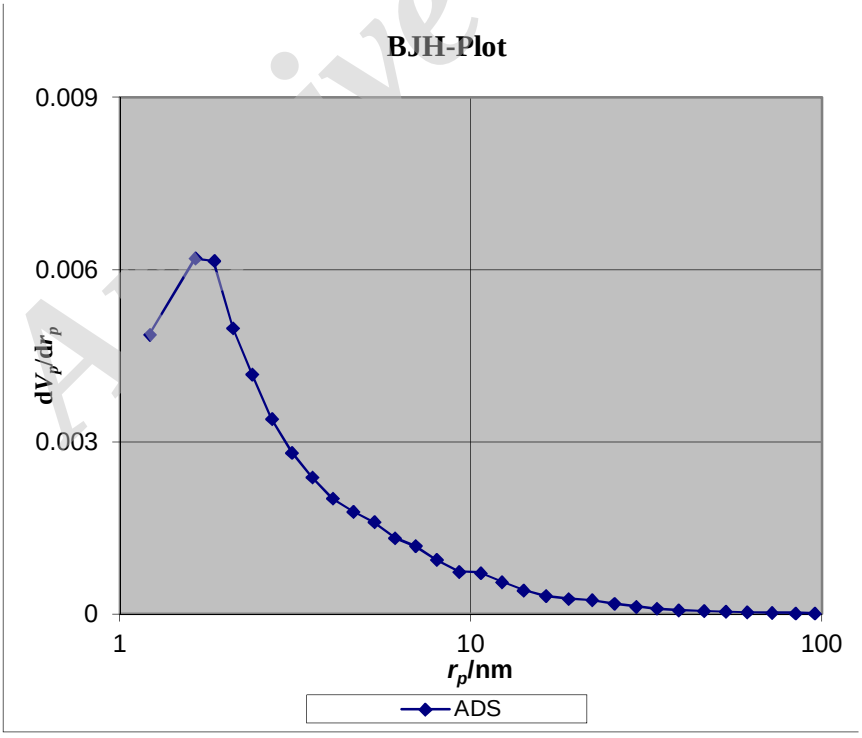
[42] - Degassing

Archive of SID

www.SID.ir



نمودار 4: نمودارایزوترم جذب و واجذب در خصوص نانوذرات کبالت کرومیت



نمودار 5: نمودار BJH مربوط به توزیع اندازه حفرات نانوذرات کبالت کرومیت

www.SID.ir

هر چه تعداد پیک‌ها کمتر و شدت آنها بیشتر باشد، به‌همان نسبت توزیع حفرات یکنواخت‌تر و ساختار سنتز شده از نظم بیشتری برخوردار است. نتایج به‌دست آمده در جدول شماره 6 خلاصه شده‌اند.

جدول 6- سطح مخصوص، قطر و حجم حفرات مربوط به نانوذره‌های $CoCr_2O_4$

(m^2g^{-1}) S_{BET}	25/8
(cm^3g^{-1}) Total pore volume	0/034
(nm) D_p	3/28

عدد گزارش شده در جدول برای قطر حفره‌ها (D_p) متعلق به بلندترین پیک است. نمونه‌های سنتزی دارای حفراتی با اندازه‌های متفاوت از مزوپور تا ماکروپور بوده و سطح مخصوص نانوذرات سنتز شده 25/8 m^2g^{-1} بوده است.

4-4- نتایج آزمون‌های آلایندگی (Light off)

همانگونه که در بند 3-5 توضیح داده شد، آزمون‌های استاندارد آلایندگی در آزمایشگاه به‌منظور ارزیابی کاتالیست پیشنهاد شده انجام گردید. در جدول شماره 7 نسبت آلاینده‌ها برای شبیه‌سازی گازهای اگزوز خودروی گازسوز مورد استفاده در آزمون Light off آورده شده است.

جدول 7- نسبت گازهای آلاینده مورد استفاده در آزمون Light off

گاز آلاینده	N_2	O_2	CO	CO_2	CH_4	NOx
	86	2/15	1/64	10	0/07	0/084

در آزمون شماره 1 نتیجه حاکی از بی‌اثر بودن نانوساختار کبالت کرومیت بدون فلزات گرانبها در نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی بود، هرچند که در طرح پژوهشی کد 11-2073 کبالت کرومیت به‌تنهایی و بدون پایه کاتالیست و بهبوددهنده تحت انجام آزمایش TPO[43] جهت بررسی فعالیت کاتالیست در تبدیل متان قرار گرفته بود که در آن تبدیل 50 درصد متان در محدوده دمای 365°C تا 405°C اتفاق افتاد.
البته یادآوری می‌گردد که در طرح کد 11-2073 تنها گاز گلخانه‌ای متان به‌عنوان آلاینده مورد آزمایش واقع شد.

[43] - Temperature Programmed Oxidation

Archive of SID

www.SID.ir

نتایج حاصل از آزمون آلایندگی شماره 2 یا همان Light off در جدول شماره 8 ارائه گردیده است که در آن دمای تبدیل 50 درصد آلاینده‌ها جهت ارزیابی تأثیر استفاده از نانواسپینل کبالت کرومیت در مبدل کاتالیستی ذکر شده است.

آزمون آلایندگی روی نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی با داشتن نانواسپینل کبالت کرومیت همراه با پالادیوم و رودیوم و مقایسه با نمونه شاهد در شرکت ایران دلکو نشان‌دهنده عملکرد مناسب و تأثیر مثبت حضور نانوذرات کبالت کرومیت در کاتالیست بود. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول شماره 8 و مقایسه دمای Light off نمونه کاتالیست ساخته شده با نمونه شاهد ایران دلکو که فقط مخلوطی از فلزات گرانبهای پالادیوم و رودیوم است نشان داد که هنگام استفاده از نانوذرات $CoCr_2O_4$ در کاتالیست، دمای تبدیل 50 درصد در مورد گاز متان (CH_4) و اکسیدهای نیتروژن (NOx) کاهش قابل توجهی داشته است به‌طوریکه در مورد گاز متان $48^{\circ}C$ و در خصوص اکسیدهای نیتروژن $22^{\circ}C$ کاهش دمای تبدیل رخ داده است هرچند در مورد مونوکسیدکربن (CO) با توجه به عدم قطعیت $\pm 6^{\circ}C$ تغییر چندانی در دمای تبدیل مشاهده نمی‌شود البته با توجه به اینکه CO جزء آلاینده‌های اصلی سوخت گاز طبیعی به‌شمار نمی‌رود در صورتیکه این کاتالیست برای خودروی گازسوز به‌کار برده شود این مسأله یک چالش محسوب نمی‌گردد هرچند باید توجه داشت تست‌های انجام شده کافی نیست و لازم است نمونه آزمایشگاهی مبدل در فرآیند پیرسازی تحت تنش دمایی قرار بگیرد.

در نمودارهای 6 تا 8 منحنی‌های light off گاز متان، اکسیدهای نیتروژن و مونواکسیدکربن ارائه گردیده است.

در مجموع با توجه به نتیجه این بررسی تا اینجا می‌توان استنباط کرد که به‌کارگیری نانواسپینل کبالت کرومیت در مبدل کاتالیستی یک خودروی گازسوز که حجم عمده آلایندگی آن به‌دلیل انتشار گاز گلخانه‌ای متان سوخته نشده می‌باشد، قابل توصیه است اما باید توجه داشت تست‌های انجام شده کافی نیست و لازم است نمونه آزمایشگاهی مبدل در فرآیند پیرسازی تحت تنش دمایی قرار بگیرد.

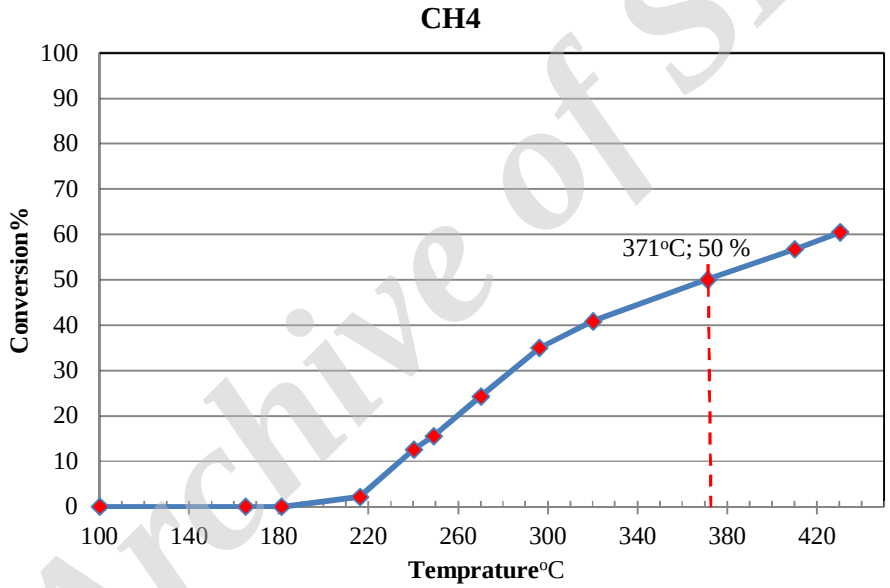
Archive of SID

www.SID.ir

جدول 8- آزمون Light off (دمای 50 درصد تبدیل) نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی (آزمون شماره 2)

Light off Temprature (°C)			
CH_4 (±8°C)	NOx (±10°C)	CO (±6°C)	
371	249	181	نمونه آزمایشگاهی مبدل
419	271	170	نمونه شاهد ایران دلکو

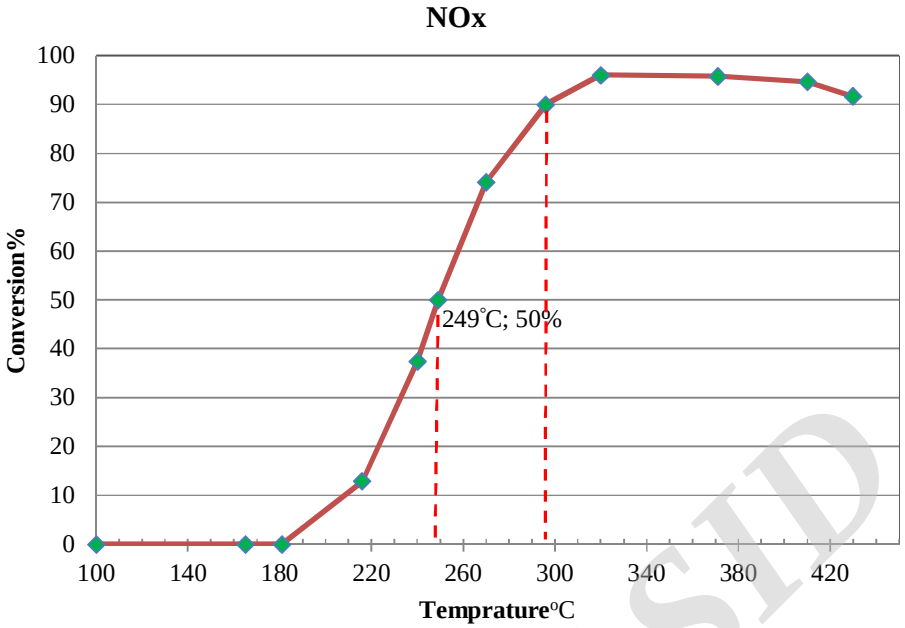
در نمودارهای 6 تا 8 نیز منحنی‌های تبدیل گازهای آلاینده مربوط به آزمون Light off ارائه گردیده است.



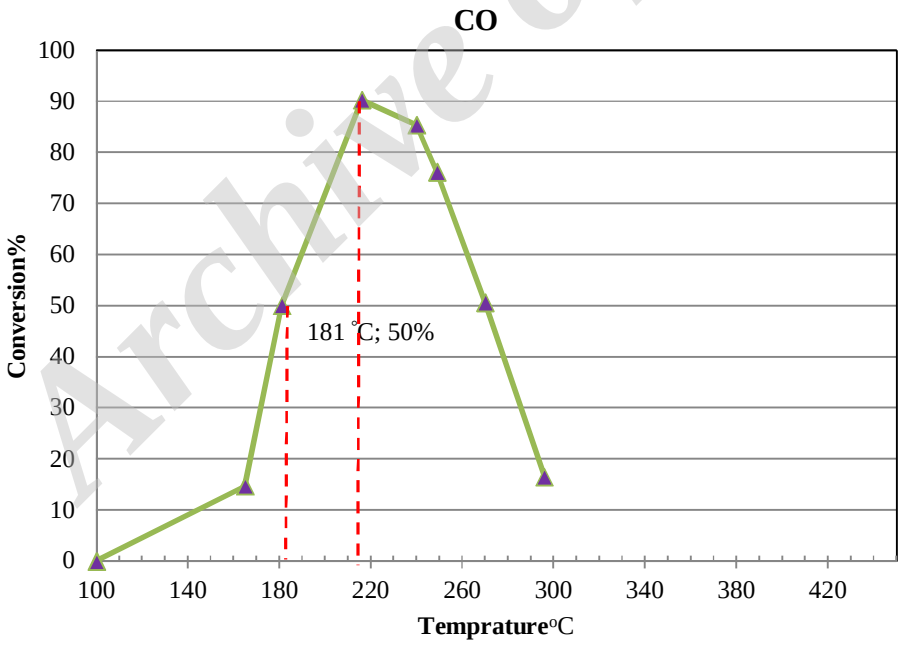
نمودار 6: منحنی دمای تبدیل (light off) گاز متان (CH_4) قبل از پیرسازی

Archive of SID

www.SID.ir



نمودار 7: منحنی دمای تبدیل (light off) اکسیدهای نیتروژن (NOx) قبل از پیرسازی



نمودار 8: منحنی دمای تبدیل (light off) گاز مونواکسیدکربن (CO) قبل از پیرسازی

Archive of SID

www.SID.ir

در مرحله بعد که بایستی پیرسازی انجام می‌شد نمونه مبدل کاتالیستی ساخته شده که در آزمون شماره 2 یک مرحله آزمون آلایندگی را پشت سر گذاشته به‌ترتیبی که در بند 3-5 ذکر گردید به‌مدت 4 ساعت در دمای 1000°C تحت تنش دمایی و فرآیند پیرسازی قرار گرفت و دوباره تمام آزمون‌های آلایندگی Light off پس از این فرآیند انجام پذیرفت (آزمون شماره 3) که نتایج در جدول شماره 9 ارائه شده است.

جدول 9- آزمون Light off (دمای 50 درصد تبدیل) نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیستی پس از پیرسازی (آزمون شماره 3)

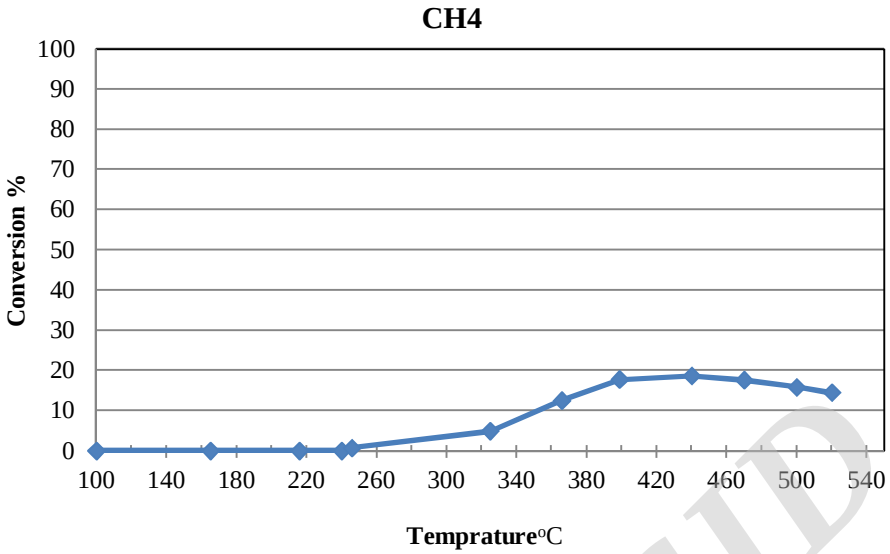
	Light off Temprature (°C)		
	CO (±6°C)	NOx (±10°C)	CH_4 (±8°C)
نمونه آزمایشگاهی مبدل پس از پیرسازی	216	366	-
نمونه ایران دلکو پس از پیرسازی	201	303	-

همان‌گونه که مشاهده می‌شود فرآیند پیرسازی اثر نامطلوبی بر عملکرد و کارایی نمونه آزمایشگاهی مبدل می‌گذارد به‌گونه‌ای‌که دیگر تأثیری بر کاهش دمای تبدیل 50 درصد ندارد و این مسأله در نتایجی که در جدول شماره 9 ارائه شده و همچنین در منحنی‌های نمودارهای 9 تا 11 کاملاً مشهود است و حتی باعث افزایش دمای تبدیل نیز می‌گردد.

در خصوص متان همانطور که در منحنی نمودار 9 شاهد هستیم پس از فرآیند پیرسازی تبدیل متان بین دمای 380°C تا 520°C به 20 درصد نیز نمی‌رسد این مسأله می‌تواند به‌دلیل کلوخه شدن و مسموم شدن کاتالیست روی دهد. در واقع نمونه کاتالیست وقتی تحت شرایط تنش دمایی بسیار بالا پیر می‌شود احتمال ترکیب شدن فلزات پالادیوم و رودیوم با کبالت و تشکیل آلیاژ در دمای بالا وجود دارد که عملاً فعالیت کاتالیستی مختل می‌گردد و به این فرآیند کلوخه شدن می‌گویند همچنین ممکن است مسموم شدن کاتالیست اتفاق بیفتد، زمانی که کاتالیست در معرض ترکیبات سمی که معمولاً در بنزین به‌عنوان افزودنی وجود دارد قرار بگیرد. این مسأله در هنگام تست مبدل زیر خودرو رخ می‌دهد و در محیط آزمایشگاه که تست خودرویی انجام نمی‌شود و عملاً کاتالیست در معرض ترکیبات سمی قرار نمی‌گیرد، این اتفاق روی نمی‌دهد.

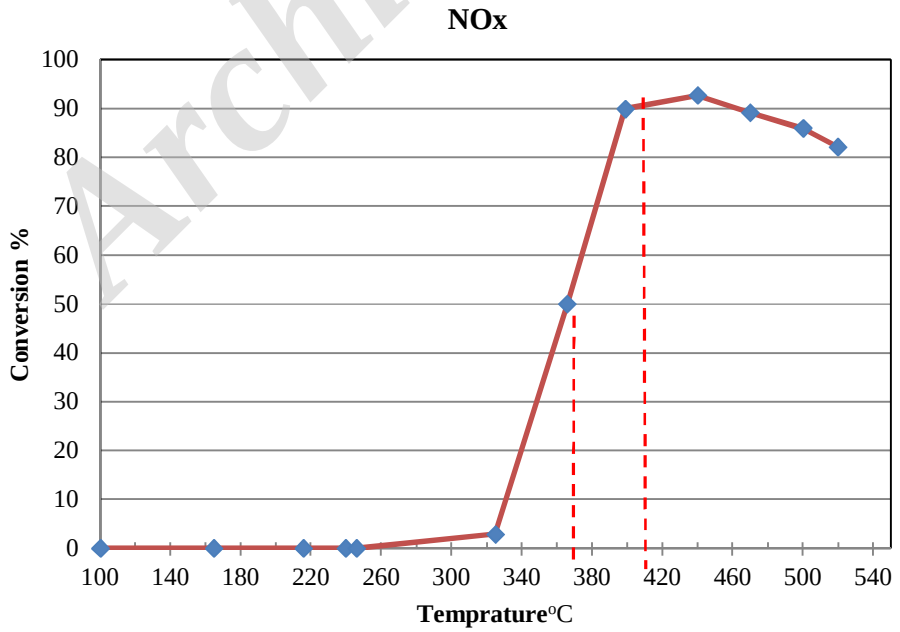
Archive of SID

www.SID.ir



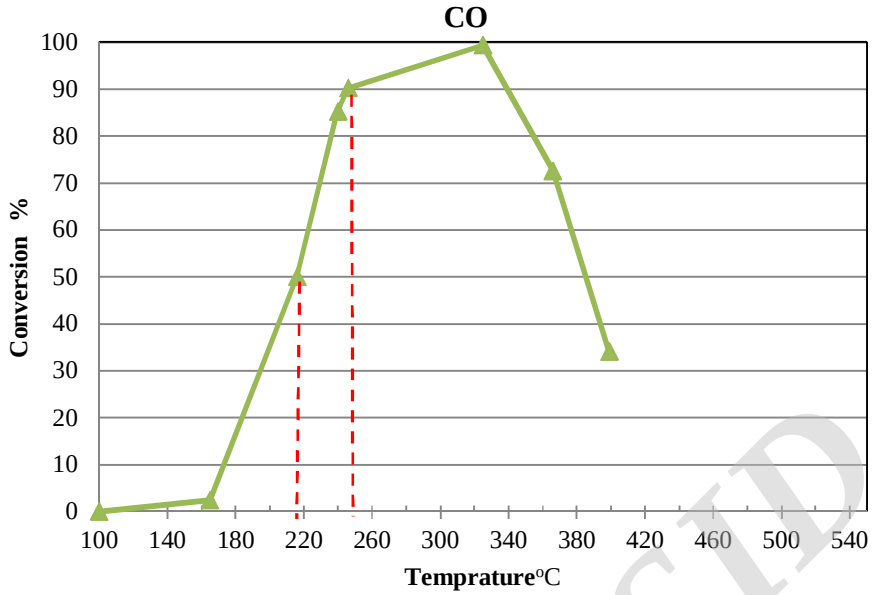
نمودار 9: منحنی دمای تبدیل (light off) گاز متان (CH_4) بعد از پیرسازی

در خصوص آلاینده NOx پس از پیرسازی کاتالیست دمای 50 درصد تبدیل به 366˚C و دمای 90 درصد تبدیل به دمای 410˚C رسیده است که در مقایسه با قبل از فرآیند پیرسازی افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد. در خصوص آلاینده CO هم دمای 50 درصد تبدیل 216˚C و دمای 90 درصد تبدیل حدود ˚C 250 می‌باشد که نسبت به نتایج آزمون light off قبل از پیرسازی، افزایش دمای تبدیل را نشان می‌دهد.



نمودار 10: منحنی دمای تبدیل (light off) اکسیدهای نیتروژن (NOx) بعد از پیرسازی

Archive of SID
www.SID.ir



نمودار 11: منحنی دمای تبدیل (light off) مونواکسیدکربن (CO) بعد از پیرسازی

Archive of SID

www.SID.ir

فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری

(تحلیل اقتصادی)

Archive of SID

www.SID.ir

طرح انجام شده مرحله دوم برنامه تحقیقاتی تولید کاتالیست با ساختار نانواسپینلی به‌منظور کاربرد در مبدل‌های کاتالیستی خودروهای گازسوز می‌باشد.

مرحله اول : طرح 11-2073 که طی آن میزان تأثیر نانوذرات کبالت برحذف متان بررسی گردید که دمای 50 درصد تبدیل متان کاهش قابل توجهی نشان داد و کاهش قابل ملاحظه متان به اثبات رسید (جدول شماره 5).

مرحله دوم : طرح کنونی براساس نتایج مطلوب پروژه 11-2073 پیشنهاد گردید و در طی آن نمونه‌ای آزمایشگاهی از یک مبدل کاتالیستی ساخته شد و تمام آزمون‌ها در شرکت ایران‌دلکو[44] روی آن انجام پذیرفت. در خصوص جمع‌بندی نتایج طرح در مرحله اول و قبل از پیرسازی با توجه به جدول شماره 8 عملکرد نمونه آزمایشگاهی مبدل کاتالیست در خصوص متان و اکسیدهای نیتروژن مثبت و تأثیرگذار ارزیابی گردید و بر روی مونوکسیدکربن با توجه به عدم قطعیت $\pm 6\ ^{\circ}C$ و اینکه مونوکسیدکربن آلاینده اصلی در خصوص سوخت گاز طبیعی فشرده (CNG) نمی‌باشد، مجموع نتایج تست آلایندگی light off مثبت ارزیابی گردید. سپس نمونه مبدل کاتالیستی در آزمایشگاه تحت فرآیند پیرسازی (aging) قرار گرفت دوباره تست‌های آلایندگی روی آن صورت گرفت. در اینجا خاطرنشان می‌گردد با توجه به اقتصادی بودن نانواسپینل کبالت کرومیت جهت استفاده از آن به‌عنوان کاتالیست در ادامه باید آزمون‌های تکمیلی صورت گیرد و در مرحله بعد هم به‌صورت یک مبدل کاتالیستی کامل زیر خودرو نصب گردد و تست‌های مربوط به سیکل‌های رانندگی ترکیبی روی آن انجام گردد که برای انجام آن نیاز به حمایت مالی وجود دارد.

قابل ذکر است گرفتن اطلاعات از خودروسازها چه به‌صورت رسمی و چه غیر رسمی و به‌شکل شفاهی تقریباً غیر ممکن بوده و معمولاً به‌سختی می‌توان از آنها اطلاعاتی در خصوص هزینه‌های تولید یا قیمت عرضه و یا حتی کیفیت انواع مبدل‌های کاتالیستی در خودروهای مختلف اخذ نمود.

نکته مهم دیگر در این‌خصوص این است که حتی هم اکنون برای برخی خودروها واردات مبدل کاتالیستی از کشورهایی نظیر ترکیه صورت می‌گیرد. بنابراین کمک به ارتقای کیفیت مبدل‌های کاتالیستی تولید داخلی و کاهش تولید هزینه‌های آنها کشور را از واردات این قطعه بی‌نیاز می‌کند.

گسترش روزافزون انواع شیوه‌های حمل و نقلی به‌ویژه در بخش خودروهای سواری و حمل و نقل عمومی، افزایش مصرف انواع سوخت‌های بنزین، دیزل و گاز طبیعی و انتشار آلاینده‌های (CO، NOx و HC) و

[44]- شرکت ایران‌دلکو به‌عنوان تولیدکننده مبدل‌های کاتالیستی و مجموعه اگزوز و طرف قرارداد داد کارخانه‌های خودروساز معتبر می‌باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

گازهای گلخانه‌ای (CO_2 و CH_4) را به‌دنبال داشته است. در سال 1390 بیشترین سهم در انتشار آلاینده‌های مونوکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن، هیدروکربن‌های نسوخته و SPM مربوط به بخش حمل و نقل می‌باشد. در سال‌های 1380 تا 1390 متوسط رشد سالانه انتشار اکسیدهای نیتروژن در بخش حمل و نقل 3/05 درصد و طی همین سال‌ها متوسط رشد سالیانه انتشار این آلاینده از تمام بخش‌های انرژی در کشور برابر 3/15 درصد بوده است. در بازه زمانی یازده ساله منتهی به سال 1390، متوسط رشد سالانه هیدروکربن‌های نسوخته در بخش حمل و نقل 2/97 درصد و در تمام بخش‌های انرژی در کشور معادل 2/98 درصد بوده است. در سال 1390، خودروهای سواری بیشترین سهم را در حمل و نقل جاده‌ای در انتشار این آلاینده با 47/03 درصد، داشته‌اند.[45]

بر اساس اطلاعات ارائه شده در ترازنامه هیدروکربوری وزارت نفت، در سال 1390 میزان 41/18 میلیون متر مکعب گاز طبیعی در بخش حمل و نقل کشور مصرف گردید. این مصرف در بازه زمانی یازده ساله منتهی به سال 1390 متوسط رشدی برابر 33/62 درصد داشته است.[46]

گاز طبیعی فشرده در مقایسه با سایر سوخت‌های فسیلی، سوختی پاک به شمار می‌رود و کمترین مقدار آلودگی را داراست با این وجود از آنجا که متان عمده‌ترین گاز تشکیل‌دهنده در این نوع سوخت می‌باشد و مولکول متان نسبت به سایر هیدروکربن‌ها سخت‌تر اکسید می‌شود، طی فرآیند احتراق در موتور خودروی گازسوز به خوبی نمی‌سوزد و بخشی از آن به‌صورت نسوخته در هوا منتشر می‌شود و یکی از معضلات استفاده از خودروهای گازسوز، انتشار همین متان سوخته نشده به محیط زیست می‌باشد که همراه با سایر آلاینده‌ها هزینه اجتماعی[47] قابل توجهی را به کشور تحمیل می‌کند که باید برای آن چاره‌ای اندیشیده گردد. بر اساس اطلاعات موجود که پیش از این در مبحث هدف و ضرورت اجرای طرح با ذکر جزئیات ارائه گردید، در سال 1390 مجموع آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای شامل مونوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، ذرات معلق، دی اکسید کربن و متان ۳۲،۲۹۳ میلیارد ریال هزینه اجتماعی به کشور تحمیل نموده‌اند. [1]

[45] - کتاب اطلاعات حمل و نقل و انرژی کشور، انتشارات شرکت بهینه سازی مصرف سوخت، 1390

[46]- ترازنامه هیدروکربوری، انتشارات موسسه مطالعات بین المللی انرژی وزارت نفت، 1390

[۴۷] - به مجموع پولی که بتواند صدمات ناشی از انتشار مواد آلاینده و گازهای گلخانه‌ای را جبران نماید، هزینه‌های اجتماعی گفته می‌شود.

Archive of SID

www.SID.ir

میزان انتشار متان حاصل از مصرف سوخت گاز طبیعی در کشور در سال 1390 ناشی از حمل و نقل جاده‌ای (وسایل نقلیه سبک و سنگین) معادل 42390 تن برآورد شده است. وسایل نقلیه در بخش حمل و نقل با تولید 79/7 درصد کل گاز گلخانه‌ای متان، بیشترین سهم را در انتشار این گاز در سال 1390 داشته‌اند.

با توجه به اثر گلخانه‌ای قابل توجه متان، ادامه روند افزایش انتشار این گاز در سال‌های آتی می‌تواند مشکلات غیرقابل جبران زیست‌محیطی را سبب شود.[48] استفاده از مبدل‌های کاتالیستی مناسب و ارتقاء انواع موجود در بازار به‌منظور کاهش گازهای آلاینده، راهکاری مؤثر می‌باشد.

بر اساس گزارش‌های موجود از مشاور شهردار وقت در امور محیط زیست، بالغ بر 80 درصد آلودگی فعلی هوای تهران که ناشی از منابع متحرک است را خودروهای ماقبل سال 82 تولید می‌کنند. در پایتخت حدود 3/5 میلیون خودرو در حال تردد هستند که حدود دو میلیون از آنها، دارای مبدل کاتالیستی مناسب نیستند. در عین حال با توجه به اینکه این خودروها 8 برابر خودروهایی که دارای مبدل کاتالیستی هستند تولید آلودگی می‌کنند، در واقع می‌توان گفت این تعداد به اندازه تردد 16 میلیون خودرو، تولید آلودگی در هوای تهران دارند.

مبدل‌های کاتالیستی عمر موثرشان تنها 2 تا 3 سال یا حدود 80 تا 100 کیلومتر پیمایش است و یک خودرو که مبدل کاتالیستی‌اش خراب شده و یا عمرش به پایان رسیده است 5 تا 10 برابر خودروی نو و استاندارد مبدل‌دار تولید آلاینده دارد. از این رو نصب مبدل کاتالیستی در خودروها ضروری می‌باشد. در واقع قطعه کاتالیست باید پس از 80 هزار کیلومتر پیمایش تعویض شود هرچند که اغلب دارندگان خودرو به دلیل هزینه بالای تعویض اقدام به تعویض مبدل نمی‌کنند بنابراین نداشتن قطعه کاتالیست سبب شده آلودگی هوای تهران بیش از حد استاندارد باشد.[49]

در مجموع خاطرنشان می‌گردد دستاورد اجرای طرح انجام شده یک محصول پر مصرف می‌باشد که سعی شده با به‌کارگیری نانوذرات اسپینلی محصولی نوآورانه تولید گردد که بتواند به حل بحران آلایندگی ناشی از بخش حمل و نقل در کلان‌شهرها کمک نماید دراین‌صورت این محصول مشتری‌هایی در قالب کارخانه‌های تولید مبدل کاتالیستی و خودروسازها خواهد داشت. در نهایت به‌عنوان مهمترین مسأله بایستی از نظر اقتصادی تولیدی مقرون به‌صرفه داشته باشد.

[48] - کتاب اطلاعات حمل و نقل و انرژی کشور، انتشارات شرکت بهینه سازی مصرف سوخت، 1390

[49] - www.yjc.ir

Archive of SID

www.SID.ir

در خصوص خودروهای بنزین‌سوز از فلزات گران‌بها مانند پلاتین، پالادیوم و رودیوم برای حذف آلاینده‌ها در مبدل‌های کاتالیستی استفاده می‌شود اما قیمت بالای این فلزات از یک سو و کاهش تدریجی منابع آن از سوی دیگر، استفاده از آنها را محدود می‌کند. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی به‌منظور پیشنهاد ترکیبات جایگزین نظیر پروسکایت‌ها[50] به‌جای فلزات گران‌بها صورت گرفته است. در این میان ترکیب مخلوط اکسیدهای فلزی پروسکایت‌ها گزینه‌های قابل قبولی بوده‌اند و کاربرد پروسکایت‌ها به عنوان کاتالیست در حذف آلاینده‌های خروجی از خودروها مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته است. ترکیبات با ساختار نانواسپینل نیز از جهت بررسی فعالیت کاتالیستی در حذف آلاینده‌ها گزینه مناسبی به‌نظر می‌رسند.

در حال حاضر و در این طرح به‌کارگیری نانوکاتالیست کبالت کرومیت به‌عنوان جایگزین فلزات گرانبهایی نظیر پالادیوم (Pd)، پلاتین (Pt)، رودیوم (Rh) و روتنیوم (Ru)، مد نظر بوده است. در خصوص این فلزات متذکر می‌گردد علاوه بر تحمیل هزینه‌های بالا که عملاً در بعضی اوقات و در خصوص برخی خودروها استفاده از آنها را محدود می‌کند، کاهش تدریجی منابع خود از مشکلات اتکا به آنهاست و از همین‌رو بایستی به دنبال معرفی جایگزین‌های مناسب بود. انجام برآوردهای مطالعات توجیه فنی و اقتصادی (FS[51]) پس از بررسی‌های کامل کاتالیست و انجام تست‌های تکمیلی روی خودرو به‌طور دقیق امکان‌پذیر می‌گردد.

در هر صورت برآورد اقتصادی اجمالی را می‌توان به شرح ذیل بیان نمود.

هم اکنون قیمت یک مبدل کاتالیستی خودرو (گازسوز یا بنزینی) که در ساخت آن از فلزات گرانبها استفاده می‌شود، برای خودروی سمند یا پژو 206 تیپ 5 حداقل 300 هزار تومان و برای سمند ef7 نیز 400 هزار تومان است. البته این قیمت به تناسب مدل و قیمت خودرو تغییر می‌کند به‌طور مثال قیمت مبدل کاتالیستی برای مگان 2000 در بازار حدود 1 میلیون تومان می باشد.

برای ساخت یک مبدل معمولی که در حال حاضر در بازار موجود است از پلاتین کلرید دو ظرفیتی و پالادیوم کلرید استفاده می‌شود که قیمت آنها به ازای هر گرم پلاتین کلرید دوظرفیتی ($PtCl_2$) بیش از 1,200,000 تومان و هر گرم پالادیوم کلرید ($PdCl_2$) نیز بین 600 تا 700 هزار تومان می باشد. در حالی‌که مواد اولیه در ساخت نانوذره کبالت کرومیت، کبالت نیترات 6 آبه (هر 250 گرم، حدود 300 هزار تومان یعنی هر گرم 1200 تومان) و کروم نیترات 9 آبه (هر 250 گرم 350 هزار تومان یعنی هر گرم 1400 تومان) می‌باشد همچنین روش سنتز کبالت کرومیت ساده، ارزان و با راندمان بالا می‌باشد.

[50] - ترکیبات اکسیدهای دوتایی با فرمول عمومی ABO_3 می‌باشند.

[51] - Feasibility Study

Archive of SID

www.SID.ir

غالباً به‌دلیل روغن‌سوزی موتور یا حتی کیفیت نامناسب سوخت، مبدل کاتالیستی زودتر از این که عمر طبیعی‌اش به پایان برسد، فرسوده می‌شود و از آنجا که از فلزات کمیاب و گران‌قیمتی نظیر طلا، پالادیوم یا رودیوم در مبدل کاتالیستی استفاده می‌گردد هزینه تعویض آن قابل توجه است. لذا برای اقتصادی کردن یک مبدل کاتالیستی، کاهش استفاده از فلزات گرانبها و جایگزین نمودن آنها با نانواسپینل کبالت کرومیت به‌عنوان نانوکاتالیست پیشنهاد گردید. در صورتیکه آزمون‌های آلایندگی محصول ساخته شده روی خودرو عملکرد موفق آن‌را در کاهش آلاینده‌ها نشان دهد، با توجه به قیمت مواد اولیه در تولید کبالت کرومیت با در نظر گرفتن هزینه‌های مربوط به سیستم تولید نانوذره می‌توان در نهایت به‌طور تقریبی مبدل کاتالیستی را با 30 تا 40 درصد کاهش هزینه تولید نمود.

Archive of SID

www.SID.ir

فهرست منابع

1. Kazemizadeh, Z., Bahrami, Z., Khodadadi, A. and Nazari, F., 2015. Catalytic Removal of Methane Over Cobalt Chromite ($CoCr_2O_4$) Nanospinels for CNG Vehicles. Int. J. Nanosci. Nanotechnol., 11: 275-280.
2. Jianan, H., Wenyan, Z., Ruisheng, H., Guiying, C.,Chun, L. and Lingjie, W., 2014.Catalytic activity of spinel oxides $MgCr_2O_4$ and $CoCr_2O_4$ for methane combustion. Mater. Res. Bull., 57: 268-273.
3. Jing-Di, L., Ting-Ting, Z., Ai-Pin, J., Meng-Fei, L. and Ji-Qing, L., 2016. The effect of microstructural properties of $CoCr_2O_4$ spinel oxides on catalytic combustion of dichloromethane. Appl. Surf. Sci., 369, 58-66.
4. Zhiwei, W., Jiguang, D., Yuxi, L., Huanggen, Y., Shaohua, X. and Zhixing, W., Hongxing, D., ۲۰۱۷.Three-dimensionally ordered macroporous $CoCr_2O_4$-supported Au–Pd alloy nanoparticles: Highly active catalysts for methane combustion. Catal. Today., 281: 467-476.
5. Kim, D. and Ihm, S., 2001. Application of Spinel-Type Cobalt Chromite as a Novel Catalyst for Combustion of Chlorinated Organic Pollutants. Environ. Sci. Technol., 35: 222-226.
6. Fino, D., Solaro, S., Russo, N., Saracco, G., and Specchia, V., 2007. Catalytic removal of methane over thermal-proof nanostructured catalysts for CNG engines. Top Catal., 42–43: 449-454.
7. Durrani, S.K., Hussain, S.Z., Yaqoob, K.S., Arif, M. and Ahmed, N., 2012. Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels. Turk. J. Chem., 36: 111-120.
8. Chena, J., Shia, W., and Li, J., 2011. Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts. Catal Today., 175, 216-222.
۹. Fino, D., Russo, N., Saracco, G. and Specchia, V., ۲۰۰۷. Supported Pd-perovskite catalyst for CNG engines' exhaust gas treatmens. Prog. Solid State Chem. ۳۵: ۵۰۱-۵۱۱.
10. Li, S., Zhao, G., Bi, H., Huang, Z., Lai, H., Gai, R., and Du, Y., 2006. J. Magn. Magn. Mate. 305: 448-451.
11. Kazemizadeh. Z., Bahrami, Z., and Hajesmaeili, A., 2019. Preparation of cobalt chromite nanoparticles as green pigments via co-precipitation method. *6th International congress on nanoscience & nanotechnology, Karaj 26-28 October 2016*

Archive of SID

www.SID.ir

12. Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., and Oconner, C.J., ۲۰۱۱. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. Chem. Rev. 104: 3893-3946.

13. مرعشی، پ.، 1383. میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو. انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.

14. گلستانی، ف. و همکاران، 1383. روش‌های شناسایی و آنالیز مواد. انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.

15. Kruk, M., and Jaroniec, M., 2001. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic–Inorganic Nanocomposite Materials. Chem. Mater. 13: 3169-3183.

16. امرونی حسینی، م.، آزادمند، م. و ارزانی، ک.، 1393. ساخت مبدل کاتالیزوری پایه فلزی. 16 (1) 39-48

17. خان فکر، ا.، امرونی حسینی، م.، نعمتی ز.، ارزانی، ک. و آزادمند، م.، 1388. تولید مبدل کاتالیستی برای خودروی دوگانه‌سوز روآ و مقایسه آن با مبدل‌های کاتالیستی وارداتی ایران خودرو. علوم و تکنولوژی محیط زیست. 11 (2) : 87-95

۱۸. Hamanaka, T., and Kotani, W., ۱۹۹۹, Production method of thin wall cordierite honeycomb structure, US Patent ۵۹۳۸۹۹۲

Archive of SID

www.SID.ir

Abstract

Target:

The purpose of this research is evaluation of cobalt chromite ($CoCr_2O_4$) nanospinel inorder to use in catalytic converters for natural gas vehicles (NGV). For this purpose, the effect of this nanospinel on methane gas removal, as the main part in compressed natural gas and other pollutants including nitrogen oxides and carbon monoxide, was investigated.

Methodology:

In this research, cobalt chromite nanospinel was synthesized in a high-efficiency manner. Cobalt nitrate hexahydrate, chromium nitrate nonahydrate and ammonia solution were used as raw materials. The oxide was calcined for ٤ hours at ٦٠٠° C and a green powder of chromite cobalt was obtained. Structural studies were carried out by X-ray diffraction, images of scanning electron microscopic (SEM), transmision electron microscop (TEM) and porosity tests (BET). Then cobalt chromite nanoparticles, precious metals (palladium and rhodium), gamma alumina (γ-Al_2O_3) and cerium oxide (ceria) as a slurry is used in laboratory sample catalytic converter. Finally, catalytic activity is evaluated by measuring the temperature of ٥٠٪ of the pollutant conversion.

Results:

Cobalt chromite ($CoCr_2O_4$) nanoparticles with spinel structure were produced purely and single- phase in ٥٠ to ٦٠ nm size. Light off test was performed before and after aging. For methane (CH_4) and nitrogen oxides (NOx), temprature of ٥٠٪ conversion declined and for carbon monoxide remained unchanged. In order to accurately feasibility study the of its the catalytic converter, furthur test and testing on the vehicle must be carried out and so The required cost should be provided.

Keywords: cobalt chromite, nanospinel, catalyst

Archive of SID

www.SID.ir

Final report (Title):

Employment of cobalt chromit ($CoCr_2O_4$) nanocatalyst in laboratory sample of catalytic convertor and catalytic activity assessment in order to CO, NOx and HC removal

Code: ۲۳۴۴

Name of Research Institute:
Research Institute of Applied Science

Research Department:
Physic

Principal Investigator:

Zahra Kazemizadeh

Date: August ۲۰۱۷

Archive of SID

www.SID.ir

Archive of SID

www.SID.ir