

مروری بر کنترل NO_x توسط زئولیت‌های طبیعی و سنتزی

رسول یارامدی^۱، سیدباقر مرتضوی^۲، مسن اصیلیان^۳، علی فوائین^۳، عباس رضائی^۳

۱- دانشجوی بهداشت حرفه ای مقطع Ph.D دانشگاه تربیت مدرس - گروه بهداشت حرفه ای

۲- دانشیار و مدیر گروه بهداشت حرفه ای دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار گروه بهداشت حرفه ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

این مقاله تمام جنبه های احیاء گزینشی NO_x را با کمک هیدروکربنها (HC-SCR) توجه داشته است. تاکید این مقاله روی زئولیت‌های پایه فلزی و مقایسه عملکرد راندمان قابلیت احیاء و تصفیه کنندگی آنها در حین عبور جریان هوای حاوی آلودگی NO_x ($NO+NO_2$) میباشد. از دیگر مواردی که در این بررسی به آن توجه شده کاربرد ترکیبی فلزات و ملاحظات مکانیسم تصفیه گاز خروجی فرایندها و وسایل تقلیه درون سوز می باشد.

این گازها در فرایندهای تولید اسیدنیتریک، فرایند احتراق سوخت، عملیات جوشکاری، تصفیه سطحی فلزات، مهماتسازی و فرایندهای انفجاری دارای اهمیت ویژه می باشند. انتشار اکسیدها نیتروژن در محیط کار و محیط زیست با توجه به ویژگیهای سم شناسی آن می تواند بر انسان، محیط، اکوسیستم، اثرات مخرب و غیرقابل جبران بر جای بگذارد لذا در صنایع و فرایندهای مولد این خانواده از آلودگی لزوم کنترل آن کاملاً ضروری می باشد.

کلمات کلیدی: احیاء گزینشی، زئولیت، کاتالیزوری، اکسیدهای نیتروژن، هیدروکربنها

مقدمه

عمده آلاینده ها در گازهای خروجی موتورهای درون سوز، دی اکسید کربن، منواکسید کربن، هیدروکربنها، اکسیدهای نیتروژن، دی اکسید گوگرد و ذرات معلق ($0.1\mu m-0.001$) میباشد. (۳) در حال حاضر مهمترین مشکل حذف اکسیدهای نیتروژن می باشد که بشکل بارانهای اسیدی، دود و اوزن در سطوح پایین زمین پخش و خودش رانشان میدهد. بنابراین مقررات و اقداماتی مورد نیاز هست تا انتشار NO_x را بطور جدی محدود کند. روشهای کاتالیتیکی برای حذف گازهای خروجی در طبقات زیر تقسیم می شود (۱).

۱- احیاء غیرانتخابی

۲- احیاء انتخابی

۳- ترکیبی از دومورد بالا

مبدلهای کاتالیتیکی سه گانه برای تصفیه انتشارات موتورهای درون سوز نمونه ای از احیاء و غیرانتخابی می باشد. گاز خروجی (اکسیدهای نیتروژن) دودکش ها و موتورهای درون سوز در غیاب اکسیژن و باکمک H.C حذف می گردد. بنابراین کاتالیست های سه گانه در دود کش ها و خروجی هائی که دسترسی به اکسیژن دارند قادر به تصفیه NO_x هستند و تنها کاتالیست های انتخابی در حضور هیدروکربنها و در غیاب اکسیژن قادر خواهند بود تا NO_x را تصفیه کنند.

معمولاً هیدروکربنها به اندازه کافی در دسترس نیستند تا بتوانیم به منظور حذف یا کاهش NO_x در حضور کاتالیست ها استفاده کنیم. بنابراین ساده ترین و کم هزینه ترین روش برای حذف NO_x ها از جریان های گازی ، تجزیه کاتالیکی آن و ادامه راه تا رسیدن به هدف نهائی میباشد (۴).

تجزیه NO_x ها به N_2 و O_2 در دمای پایین تر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد به طور ترمودینامیکی انجام می گیرد . این دما برای عملکرد مطلوب کاتالیست ها مناسب نیست . آقای Iwimoto و همکارانش در سال ۱۹۸۶ گزارش دادند که Cu/ZSM-5 قابلیت بالائی برای تجزیه NO_x دارد . بهر حال شرایط واقعی برای کارآمد بودن زئولیت فوق در غلظت پایین NO_x ، O_2 ۵٪ و سرعت پایین جریان اتفاق افتاد . در این فرآیند بخارات آب و SO_2 به عنوان عامل مزاحم و سموم کاتالیست مورد بحث بود .

قطرات ریز در تبدیل NO احتمالاً مربوط به اکسیداسیون سریع H.C می باشد . دمای حداکثر تبدیل NO به ماهیت کاتالیست ، نوع و غلظت H.C ، زمان و سرعت جریان عبوری متکی میباشد . باافزایش غلظت عامل احیاء کننده H.C تبدیل و احیاء NO_x افزایش پیدا کرد .

افزایش غلظت O_2 (۲٪) سرعت تبدیل NO را به المانهای اصلی اش تسریع می کند. فاکتور بعدی میزان مس و سطح تبادل آن در زئولیت می باشد که میزان فعالیت آن با نسبت میزان مس به آلومینیوم افزایش پیدا می کند. (1-0.5 ncu/nAl). واگر میزان مس در زئولیت کاهش پیدا کند تشکیل قطرات در بستر زئولیت افزایش پیدا می کند . اگر چه تجربیات پژوهشگران و محققان حاکی از اثرات مداخله ای و مزاحمت بخارات آب در سیستم جذب زئولیت هاست ولی عمده تحقیقات در شرایط خشک اتمسفریک انجام می گیرد . محدوده دمای احیاء تبدیل NO_x بالاتر از 300°C میباشد در حالیکه دمای گازهای خروجی اگزوز کمتر از 300°C در دمای متوسط گازهای خروجی معمولاً 120°C میباشد لذا این در کنترل NO_x مناسب نیست .

مهمترین مسائل ، مشکلات احیاء NO_x روی بستر Cu-ZSM-5 با کمک واکنش HC-SCR عبارتند از :
نوسان سرعت فضای در زئولیت ، غلظت های واکنش ، ترکیب گاز یا آلانیدهای وارده ، انرژی اکتیواسیون ، بار فلز بکار رفته (۱۵ و ۱)

واکنشهای احیاء کاتالیزوری گزینشی روی زئولیتها با پایه پلاتینیوم

پلاتینیوم در مقایسه بامس در دمای پایین تر عمل می کند و برای تبدیل واکسید H.C ها قابلیت بیشتری دارد (۹ و ۱) اگر از پروپن (C_3H_6) بعنوان احیاء کننده واکنش احیاء کاتالیتیکی استفاده شود در دمای بالا با راندمان ۱۰۰٪ گاز پروپن به CO_2 و CO و H_2O تبدیل می شود (۱۴)

حضور اکسیژن به احیاء گاز NO در دمای پایین بطور معنی داری سرعت میدهد ولی تبدیل نهائی گاز NO در غیاب اکسیژن و در دمای بالا اتفاق می افتد .

احیاء NO به N_2O در حضور O_2 با افزایش دما افزایش پیدا می کند و در دمای بالای 350°C این میزان ۱۰۰٪ می رسد در این شرایط مصرف تمام H.C دلیلی بر احیاء کامل NO یعنی تبدیل N_2O به N_2 می باشد .

پیشنهاد شده که NO روی بلوک ها دمای پائین جذب و عامل اکسیداسیون H.C ها گردد.
بالای دمای حداکثر، زمانی که احیاء روی NO_x انجام می شود مقدار NO_2 در راکتور تشکیل می شود و باید در ارائه نتایج حاصل احیاء اکسیداسیون دقت کرد که تمام NO به N_2 و N_2O تبدیل ولی NO_2 نمی تواند به N_2 و N_2O تبدیل شود . شکل زیر تبدیل NO را به N_2 و N_2O روی زئولیت Pt/Na-ZSM-5 با $\text{npt/nAl}=0.5$ با استفاده از مدل گاز خروجی نشان می دهد .

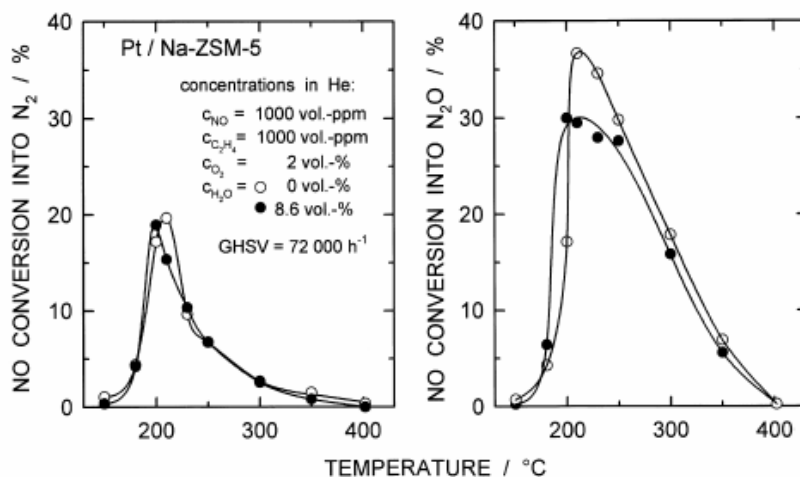


Fig. 2. Effect of water on the NO conversion into N₂ and N₂O on Pt/Na-ZSM-5 ($n_{Pt}/n_{Al} = 0.49$) after Shin et al. [20].

شکل ۱: اثر آب روی تبدیل NO_x به N₂ و N₂O با کمک زئولیت Pt/Na ZSM-5.

با اضافه کردن 300ppm از گاز SO₂ 4% از تبدیل NO به N₂ و N₂O کاهش یافت (۷ و ۱) آزمایشات بعدی نشان داد که با اضافه کردن فلزات دیگر با پلاتینوم، با کاهش پلاتینوم تبدیل NO و N₂ افزایش در مقابل NO به N₂O کاهش یافت.

سرعت فضای آلودگی داخل زئولیت و دما از عوامل مؤثر بعدی در تبدیل NO به N₂ و N₂O می باشند افزایش سرعت فضا باعث کاهش تبدیل و افزایش دما در محدوده حداکثر دمای انتخاب احیاء NO_x باعث تبدیل سریع به N₂ می گردد.

در دمای ثابت واکنش با دو برابر کردن نسبت C/N تبدیل NO_x نیز ۲ برابر شد. از طرفی افزایش اتان باعث بالارفتن غلظت N₂ در خروجی اگزوز شد (تشکیل N₂O به آرامی افزایش یافت) همچنین اکسید اسیون هیدروکربنهای اتان و متان در دمای بالا 400°C در حضور اکسیژن نیز تسریع پیدا می کند. بنابراین، اولاً زئولیت محتوی پلاتینوم بنظر یک کاتالیست با پتانسیل وسیع و دقیق میباشد. ثانیاً قابلیت گزینشی Pt/NaZSM-5 به N₂O باعث شد تا یک عامل مخرب برای لایه ازون در استراتوسفر بعنوان یک مشکل حذف گردد.

آقای Wunsch و همکارانش پی بردند که اکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می تواند قدرت تبدیل و احیاء NO_x را در زئولیت با پایه Pt افزایش دهد. اضافه کردن CeO₂ به کاتالیست Pt/ZSM-5 (mceO₂/mpt=4) حداکثر تبدیل NO₂ از ۴۸٪ به ۵۹٪ بدون تغییر دما افزایش پیدا کرد و این در حالی بود که قابلیت انتخابی NO₂ از ۶۲٪ به ۴۴٪ کاهش یافت (۱۴).

واکنشهای احیاء کاتالیزوری گزینشی روی زئولیتها با پایه کبالت:

کاتالیست محتوی کبالت دارای قابلیت احیاء NO_x در حضور متان می باشد (۱۵) از طرفی کاربری متان در احیاء کنندگی NO_x وابسته به اکتیواسیون، باند C-H در دمای بالای واکنش میباشد. در مقابل متان در تمام دنیا در دسترس و یک عامل احیاء کننده گزینشی مناسب میباشد.

این پدیده در موتورهای درون سوز با سوخت گاز طبیعی کاربردی بوده بویژه اینکه $\text{CH}_4\text{-SCR}$ یک جزء اصلی از گازهای خروجی اکزوز بوده و مؤثر و مفید بودن (Cost-Effective) این گاز دلیل مکمل موضوع می باشد. این پدیده باعث می شود خروجی اکزوز موتورهای درون سوز دوده، H-C, CO, SO_2 بعنوان آلاینده منتشر نمی شود اولین گزارش در مورد خاصیت کاتالیتیکی زئولیت با پایه کبالت توسط آقایان لی و آمور^۱ روی CO/Na-ZSM-5 اعلام شد آنها مشاهده کردند که با افزایش دما واکنش تا 400C افزایش تبدیل NO به N_2 با افزایش غلظت CH_4 ممکن می باشد و این در حالی هست که کاتالیست با پایه پلاتینیوم در این شرایط درخروجی سیستم CO و N_2O مشاهده شد.

آقایان بورچ و اسکيو^۲ در آزمایشات خود با کاتالیست، ثابت کردند که مکانیسم و سرعت احیاء NO به N_2 در غیاب اکسیژن نسبت به حضور اکسیژن مطلوب تر میباشد و احتیاج به دمای بالا هم ندارد. حداکثر ظرفیت تبدیل NO روی بستر کاتالیست کبالت قادر بود 80% از کل متان را اکسید کند. در مقایسه، CO/H-ZSM-5 در مقایسه، CO/Na-ZSM-5 فعالیت کاتالیستی گزینشی قوی تری از خودش نشان میدهد. در دماهای پایین تر از 500C ، SO_2 و بخارات آب ایجاد مسمومیت و مداخله در کاتالیست پایه کبالتی ایجاد می کند. مطالعاتی قیاسی بین زئولیتها و مواد احیاء کننده کاتالیست با پایه کبالت در حضور پروپان نسبت به متان و سایر H.C ها در دمای پایین تر از 350C حداکثر قابلیت تبدیل NO به N_2 از خودش نشان داده است.

Y. Traa et al. / Microporous and Mesoporous Materials 30 (1999) 3-41

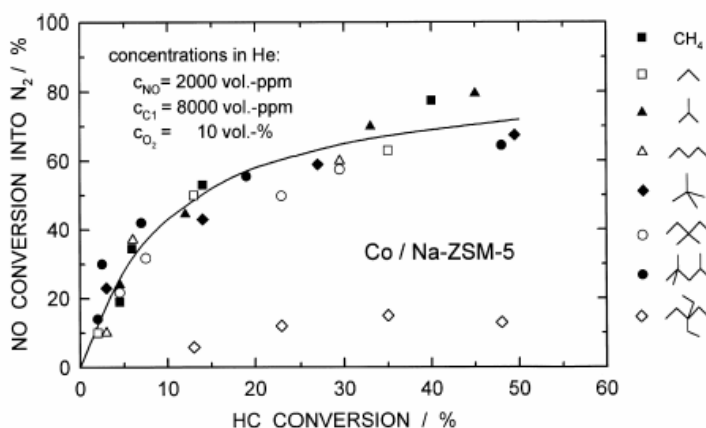


Fig. 5. Effect of the nature of the hydrocarbon on the NO reduction selectivity on Co/Na-ZSM-5 ($n_{\text{CO}}/n_{\text{AL}}=0.18$) after Witzel et al.

شکل ۲- اثر طبیعت H.C روی امیای گزینشی NO در مضمور Co/Na ZSM-5 (با نسبت $n_{\text{CO}}/n_{\text{AL}}=0.18$)

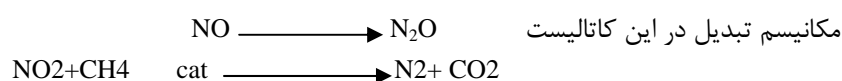
تستهای بعد آمده روی کاتالیست با پایه کبالت از جمله شرایط 1000ppm گاز NO و 300ppm از $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ و 10% O_2 و $0-10\%\text{H}_2\text{O}$ و سرعت فضای بسته 1000 h^{-1} و دمای 500C نشان داد راندمان تبدیل NO به N_2 85% میباشد.

¹ - Li and Amor
²-Burch and Scire

در این آزمون غلظت SO_2 و CO نقش مداخله ای در احیاء NO نشان نداد. در نتیجه کبالت در پایه یک کاتالیست می تواند یک مبدل خوب برای NO و NO_2 باشد ولی دمای بالای نیاز دارد. از طرفی حساسیت SO_2 و بخارات آب و بایستی در شرایط واقعی توجه کرد.

واکنشهای احیاء کاتالیزوری گزینشی روی زئولیت‌های با پایه پالادیوم:

زئولیت‌های با پایه پالادیوم در دمای $475^{\circ}C$ دارای حداکثر راندمان 70% تبدیل NO به N_2 می باشد حداکثر تبدیل N_2O به N_2 به میزان 7% ارزیابی شده است.



Y. Traa et al. / Microporous and Mesoporous Materials 30 (1999) 3–41

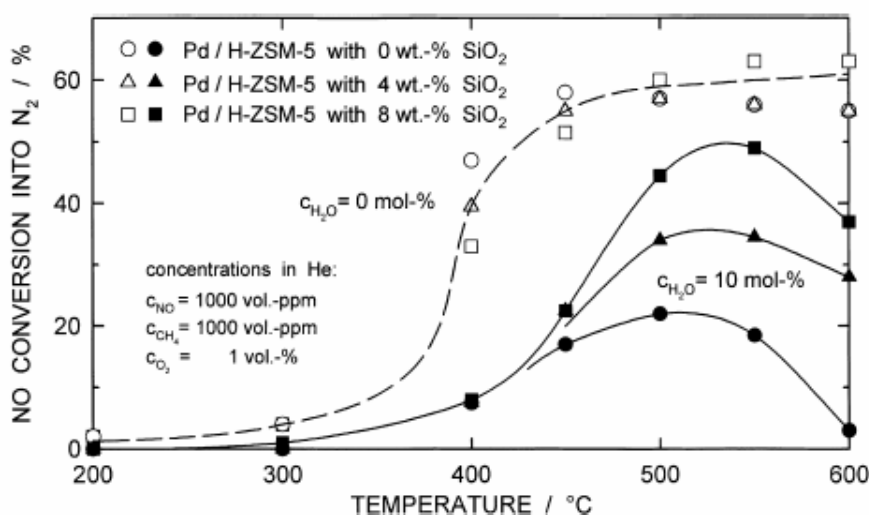


Fig. 7. Enhanced water tolerance of Pd/H-ZSM-5 by chemical vapor deposition of silica after Suzuki et al. [147].

شکل ۳: نوسانات غلظت NO با تغییرات درجه حرارت روی بستر پالادیوم علاوه بر متان از سایر $H.C$ دیگر با نوسانات غلظت C_3H_8 ، C_2H_6 و... استفاده می شود در نتیجه بنظر می رسد سیستم کاتالیتیکی پالادیوم از سیستم کبالت مزیتی ندارد. اگر چه کبالت نسبت به پالادیوم دسترسی به آن قدری مشکل هست تا بتوانیم به اندازه کافی در سافتمان از زئولیت‌های مصنوعی مصرف کنیم.

واکنشهای احیاء کاتالیزوری گزینشی روی زئولیت‌های با پایه گالیم:

فلزات گالیم و ایندیوم نیز از متان بعنوان عامل احیاء کننده در تبدیل NO به N_2 استفاده می کنند. در محدوده دمای $300-600^{\circ}C$ کاتالیست $Ga/HZSM-5$ با راندمان 60% در حضور متان پروپان عمل می کند قدرت و راندمان احیاء و تبدیل NO و NO_2 روی زئولیت با پایه گالیم کندتر ایندیوم بود.

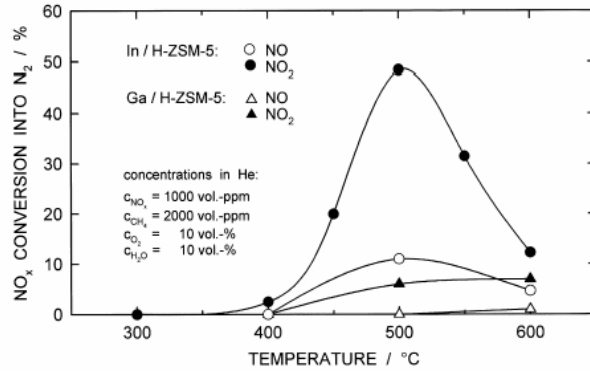


Fig. 8. Effect of the NO_x reactant on the NO_x conversion on In/H-ZSM-5 ($n_{\text{In}}/n_{\text{Al}}=0.31$) and Ga/H-ZSM-5 ($n_{\text{Ga}}/n_{\text{Al}}=0.32$) in a wet feed after Kikuchi and Yogo [162].

شکل (۱۴) : کاتالیزور واکنش NO_x روی کاتالیست های Ga/H ZSM-5 در شکل بالا آمده است In/H-ZSM-5

احیاء کاتالیزوری گزینشی روی زئولیت‌های با پایه سزیموم :

مطالعات مربوط به زئولیت‌های با پایه سزیموم اولین بار توسط میسونو^۳ و همکارانش انجام شد (۲ و ۱) بهترین مبدل NO به N_2 با راندمان ۸۴٪ در دمای ۳۰۰C روی کاتالیست Ce/Na-ZSM-5 در جریان هوای ۱۰۰۰ppm از NO و ۵۰۰ppm از C_3H_6 و ۲٪ O_2 و سرعت فضای گاز 1000h^{-1} میباشد. در یک نمونه آزمایش کاتالیست با ۶۰٪ یون سزیموم در دمای ۱۵۰C و ۴ بار فشار داخل اتوکلاو در خروجی سیستم NO_2 و N_2O کشف نشد. Ce/Na ZSM-5 در واکنش‌های کاتالیتیکی در حضور H.C سرعت واکنش متوسط، H.C و سرعت بالای در تبدیل NO از خود نشان میدهد.

نتیجه گیری اینکه Ce/Zeolites با $\text{C}_3\text{H}_6\text{-SCR}$ نسبت به زئولیت‌های Cu، H، In، فعالیت تبدیل احیاء NO_x حداکثر دارد بهر حال این آزمایشات در غیاب آب انجام گرفته است و کاربرد این تحقیقات در اجرا به سختی ممکن است اگر چه از نظر تئوری و مباحث ایده آل از دقت و صحت بالای برخوردار میباشند.

ملاحظات و نکات قابل توجه

در قسمت‌های قبلی در زمینه مکانیسم عمل زئولیت‌ها به اختصار توضیح داده شد. در این قسمت مرور کلی بر مطالعات بعمل آمده و تقسیم بندی مکانیسم احیاء NO_x در سه گروه تقسیم بندی می شود (۲).
اولین گروه از مکانیسم سه گانه I تجزیه NO به N_2 و جذب اکسیژن در یک مرحله مهم میباشد. و پس H.C با مصرف اکسیژن فلز فعال (پایه زئولیت) اکسید می شوند. II گروه دوم مرحله ای است که NO به NO_2 اکسید می شود به واسطه به قابلیت احیاء فلز دارد (NO توسط فلز اکسید میشود). در مرحله بعدی این گروه NO_2 با H.C واکنش و N_2 شکل می گیرد. این واکنش معمولاً در بستر اسیدی زئولیت اتفاق می افتد. گروه سوم عمل جذب و پذیرش میباشد. H.C بطور جزئی توسط O_2 یا NO و مواد دارای اکسیژن نظیر سیانید و نیترو اکسید می شوند. و سپس NO_x به N_2 و CO_2 و H_2O تبدیل می گردد.

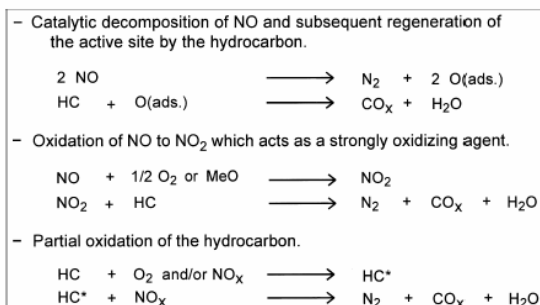


Fig. 12. Schematic overview of reaction mechanisms in HC-SCR.

شکل ۵ : مروری بر شماتیک و مکانیسم در HC-SER

عقیده بر این است که مرز تخصصی بین انواع مکانیسم های ذکر شده وجود ندارد و عملاً ترکیبی از سه گروه ذکر شده ممکن اتفاق بیافتد .

بمٹ و نتیجہ گیری

تلاشهای زیادی برای کنترل آلودگی NO_x بعمل آمده که این نمایشگر پیچیدگی سیستم می باشد. کاتالیستی که انتخاب می گردد باید توانایی وقابلیت جذب و احیاء آلودگی را در دبی بالا ، محدوده دمایی بالا، و مخلوطی از آلودگی داشته باشد . بعلاوه کاتالیست مورد نظر باید تاثیر و کارآمدی خود را در طول عمر وسیله نقلیه یا منبع آلودگی مورد نظر داشته و تاثیری در غیر فعال کردن (پایین آوردن راندمان) موتور یا منبع تولید گرما نداشته باشد . (۱)

روند حرکت به سمت کاتالیستهای غیرزئولیتی میباشد چرا که هم باعث کاهش راندمان و هم غیرفعال کردن سیستم می شوند . بنابراین ترکیبی از فلزات Pt/ Al_2O_3 با همدیگر میتواند بسیار مؤثر باشد . و یا در غیر اینصورت سنتر سوخت های مصنوعی مثل دی متیل اتر که حداقل آلودگی را منتشر می کند (بدون کاتالیست) . البته اینگونه سوختها بسیار گران و پرهزینه تولید و تهیه می شوند .

از نقطه نظر امروزی یک سؤال مطرح می شود و آن اینکه آیا با تمام پیچیدگی و نیازمندیهای کاتالیست مناسب برای تصفیه NO_x روی موتورهای دیزل یا منابع دیگر NO_x یک کاتالیست مطلوبی بر پایه زئولیت در آینده ساخته و یا انتخاب خواهد شد یا نه ؟ این چشم انداز بعنوان راهی برای محققین و پژوهشگران در مطالعات آینده حائز اهمیت می باشد .

نکته دیگری که باید توجه داشت این است که : تبدیل و مکانیسم NO_x با کمک زئولیت با مکانیسم HC-SER از سرعت بالای برخوردار نبوده و عوامل مسموم کننده (فسفر SO_2^+ دربخارات آب) در سوختهای شیمیایی بویژه گازوئیل کیفیت تصفیه را تقلیل می دهد و شکل دیگر استفاده از H.C بعنوان احیاء کننده باعث تولید فاضلاب هیدروکربنهای آلیفاتیک (استون – الکل) میگردد (۱ و ۲)

لذا امروزه از روشهای پلاسما برای اکسیداسیون بدون تاثیر مداخله گرای شیمیایی دیگر در احیاء NO_x استفاده می شود که می توان بعنوان چشم انداز جدید و مدرن در کنترل عوامل شیمیایی بویژه NO_x به آن توجه داشت . بنابراین با توجه به مفاهیم جدید کنترل آلودگی NO_x (احیاء گزینشی ، احیاء غیرکاتالیتیکی و...) ، احیاء کاتالیتیکی با حضور پلاسما پیشنهاد میشود که در آن حذف گازهای سوختنی NO_2 و N_2O در راکتورهای SCR بطور معنی داری . مراحل یکسان دارد . (۱۲ و ۶)



