

## حذف کاتالیستی $\text{NO}_x$ در موتورهای احتراق داخلی با استفاده از نانو کاتالیست $\text{Pt-Rh} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

شهرام قنبری پاکدهی<sup>۱</sup>، فاطمه اوشنی<sup>۲</sup>، سجاد رضائی<sup>۲</sup>

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی  
sh350@yahoo.com

### چکیده

احتراق سوخته‌های فسیلی منجر به تولید و انتشار گازهای آلاینده محیط زیست می‌گردد. این گازها مضرات فراوانی برای انسان و محیط زیست دارند. یکی از محصولات احتراق در موتورهای احتراقی، اکسیدهای نیتروژن می‌باشند که به  $\text{NO}_x$  معروف هستند. در این مقاله، روشی نوین برای حذف  $\text{NO}_x$  حاصله از خودروها ارائه شده است. بر اساس این روش، تجزیه  $\text{NO}_x$  با بکاربردن کاتالیست فلزات واسطه در دیواره محفظه احتراق انجام می‌گیرد و به دلیل هزینه بالای کاتالیست، مقدار کمی از کاتالیست با نانوسایز کردن استفاده می‌شود. نتایج، کاهش گازهای آلاینده در شروع به کار موتور را نشان می‌دهد. همچنین تکنیک جدیدی برای بکاربردن نانوکاتالیست در دیواره محفظه احتراق ارائه شده است.

کلمات کلیدی:  $\text{NO}_x$  - موتور احتراق - نانوکاتالیست - تبدیل کاتالیستی - نانو کاتالیست Pt/Rh.

### 1- مقدمه

اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) یکی از مهمترین آلاینده‌های حاصل از احتراق در موتورهای احتراقی می‌باشند. مضرات تولید و انتشار این مواد برای انسان و محیط زیست عبارتند از [1-3]:

- ایجاد سرطان، امراض قلبی و ریوی، برونشیت، آسم و کاهش عمر متوسط
- باران‌های اسیدی و دود فتو شیمیایی
- گرم شدن زمین (اثر گلخانه‌ای)

اکسیدهای نیتروژن در فرآیند‌های متفاوتی از قبیل کوره‌ها، نیروگاه‌های برق و به ویژه خودروها تولید می‌گردند. حذف  $\text{NO}_x$  توسط تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی در اتومبیل‌ها در گزارشات متعددی آورده شده است. در این تبدیل‌کننده‌ها،  $\text{NO}_x$  به  $\text{N}_2$  و  $\text{O}_2$  تبدیل می‌گردد. این سیستم از کاتالیست احیا کننده‌گزینه پذیر (SCR) استفاده می‌نماید که کاتالیست مذکور از عوامل احیاکننده‌ای مانند آمونیاک یا اوره استفاده می‌کند تا  $\text{NO}_x$  را در اتمسفر غنی از اکسیژن احیا نماید [4].

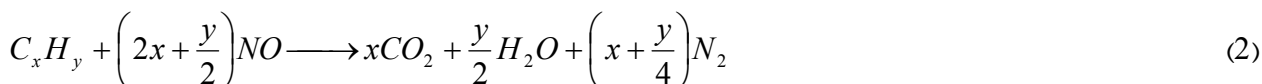
کاتالیست‌های متداول، فلزات نجیب مانند نقره (Ag)، پلاتین (Pt)، پالادیم (Pd)، رودیوم (Rh)، گالیم (Ga)، روتینم (Ru)، اکسید سریم ( $\text{CeO}_2$ ) یا مخلوطی از آن‌ها هستند. در میان آن‌ها Pt، Rh یا Pd به دلیل کارایی بالا و تحمل دمایی بالا به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند [4]. واکنشهای زیر در گازهای خروجی از موتور احتراق در اثر تماس موثر با کاتالیست مذکور صورت می‌گیرند [5-6]:

✉ - دکترای مهندسی شیمی

📖 - دانشجوی کارشناسی صنایع شیمیایی

## واکنش کاهش

پلاتین و رودیم کمک به کاهش انتشار  $NO_x$  می نمایند. هنگامی که مولکولهای NO یا  $NO_2$  با کاتالیست تماس پیدا می کنند، کاتالیست اتم نیتروژن را از اکسیژن جدا کرده و نگه می دارد و اکسیژن را به صورت  $O_2$  آزاد می کند. اتم های نیتروژن به دیگر اتم های نیتروژن که به سطح کاتالیست چسبیده اند متصل شده و  $N_2$  تشکیل می گردد.



## واکنش اکسایش

در این واکنش هیدروکربن های نسوخته و مونو اکسید کربن بوسیله اکسیداسیون بر روی پلاتین و پالادیم احیاء می شوند. این کاتالیست به واکنش CO و هیدروکربن ها با اکسیژن باقی مانده در گازهای خروجی کمک می کند.



امروزه این نوع کاتالیستها در خروجی از محفظه احتراق و در دستگاهی بنام مبدل کاتالیستی (Catalytic converter) بکاربرده شده اند. استفاده از این نوع کاتالیستها دارای مشکلاتی نظیر شروع سرد موتور (Cold start)، سینتر شدن کاتالیست در دماهای بالا و مسمومیت آن می باشد. با مطالعات صورت گرفته معلوم شده است که استفاده از کاتالیست در داخل محفظه احتراق (در داخل سیلندر)، مشکلات فوق را مرتفع ساخته که در نهایت منجر به کاهش مصرف سوخت و افزایش عمر موتور می گردد [7-8]. نظر به گرانی قیمت بودن کاتالیست مذکور، نانوسایز نمودن این کاتالیست باعث کاهش هزینه ها می شود. در این مقاله ابتدا نانوکاتالیست Pt-Rh بر روی پایه  $\gamma-Al_2O_3$  به روش میکرو امولسیون تهیه شده و سپس بر روی محفظه احتراق با روش رسوب سازی بخار شیمیایی نشانده شد. فرآیند رسوب سازی بخار شیمیایی آلی-فلزات<sup>3</sup> به شدت در صنایع به دلیل توانایی در ایجاد نانو سطوح مورد توجه می باشد. رسوب سازی بخار شیمیایی فلزات گروه پلاتین بدلیل مزیت های فراوان بسیار جذاب می باشد. همچنین اثر نانو سایز شدن کاتالیست مذکور بر روی راندمان تبدیل  $NO_x$  مطالعه شد.

## 2- بخش تجربی

### 2-1- تولید نانو کاتالیزور به روش میکرو امولسیون

نانوکاتالیست Pt-Rh /  $\gamma-Al_2O_3$  با استفاده از روش میکرو امولسیون به ترتیب زیر تهیه شد [9]. در این روش میکرو امولسیون آب در روغن، از محلول  $H_2PtCl_6$ ،  $RhCl_3$ ، پلی اکسی اتیلن<sup>4</sup> (n=15)، ستیل اتر<sup>5</sup> (C-15) و سیکلو هگزان آماده شد. نسبت مولی C-15 به اتم Pt-Rh به طور ثابت 118 نگه داشته شد. سپس محلول آمونیاک ( $23 \text{ mol l}^{-1}$ ) به میکرو امولسیون اضافه شد تا نانوذرات Pt-Rh تشکیل شوند. مقدار محلول  $NH_3$  اضافه شده به میکرو امولسیون به نسبت مولی  $NH_3/Pt-Rh=3$

<sup>3</sup> Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)

<sup>4</sup> polyoxyethylene

<sup>5</sup> cethyl ether

می باشد. نسبت مولی Pt-Rh به اتم های  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  از 9 تا 91 برای آماده سازی کاتالیست Pt-Rh بر روی  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  با مقادیر متفاوت Pt-Rh تغییر می کند. مقدار آمونیاک اضافه شده به میکرو امولسیون به نسبت مولی  $(\text{C}-15)/\text{H}_2\text{O}=23$  می باشد. رسوب با سه مرتبه شستشو توسط 2- پروپانل و خشک کردن در دمای حدودا 353K به مدت 12 ساعت بدست آمد. نمونه خشک شده با هوا، به مدت 2hr در 623K کلسینه شد. به منظور خارج کردن گونه های Pt-Rh که با  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  پوشیده نشده، نمونه با مخلوطی از اسید نیتریک و کلریدریک در دمای اتاق به مدت 1 hr (سه مرتبه) شستشو داده شدند. با این روش، تهیه نانو ذرات و اکسیدهای فلزات گوناگونی مانند Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni, Co, Pt, Rh میسر می باشد. تصاویر TEM از کاتالیست با JEM-200CX (200 kV) تهیه شده است. توزیع اندازه خلل و فرج  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در کاتالیست Pt-Rh با جذب آرگون در دمای 87 K تعیین شد.

## 2-2- نحوه نشان دادن کاتالیست بر روی محفظه احتراق

کمپلکس های هگزا فلورو استیل استونات  $\text{Rh}(\text{hfac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  و  $\text{Pt}(\text{hfac})_2$  به عنوان پیش ماده برای رسوب سازی بخار شیمیایی لایه های نازک Pt و Rh بکار برده شد. در دماهای پایین جذب بخش های  $\text{Rh}(\text{hfac})$  در چندین طریقه نسبت به سطح جهت دار شد. گرم کردن سطح بالای 100K سبب شد تا لیگاندهای hfac در یک ردیف به صورت ستونی نسبت به سطح باز چیده شوند. این جهت گیری با احیا پلاتین همراه می باشد. انتقال لیگاندها از کمپلکس ها به سطح در دمای 220K کامل شد. با بالا رفتن دما پیوند لیگاندهای hfac-سطح بیشتر تغییر شکل داد [10].

## 2-3- سیستم مورد استفاده برای ارزیابی نانو کاتالیستها

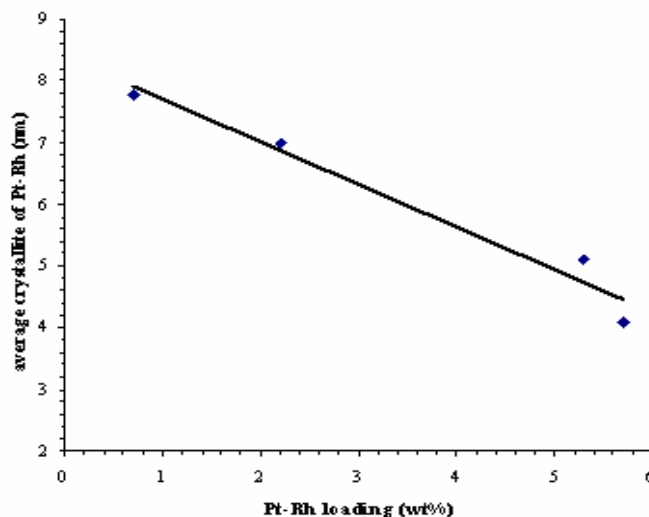
سیستم مورد استفاده، راکتور لوله ای است که با روش CVD، نانو کاتالیست Pt-Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  درون آن نشانده شده است و این لوله در یک کوره با دمای 1200°C قرار دارد، که با گذراندن محصولات احتراق ناشی از سوخت یک ترکیب نظیر هپتان نرمال از درون لوله اثر اندازه ذرات بر میزان تبدیل NO<sub>x</sub> بررسی شده است. طول لوله 15cm و قطر آن 5cm است که خروجی از این لوله به یک دستگاه GC کالیبره شده مجهز به دتکتور TCD (Perkin-Elmer 8420) متصل است.

## 3- نتایج بحث

### 3-1- نتایج حاصل از تعیین مشخصه کاتالیست

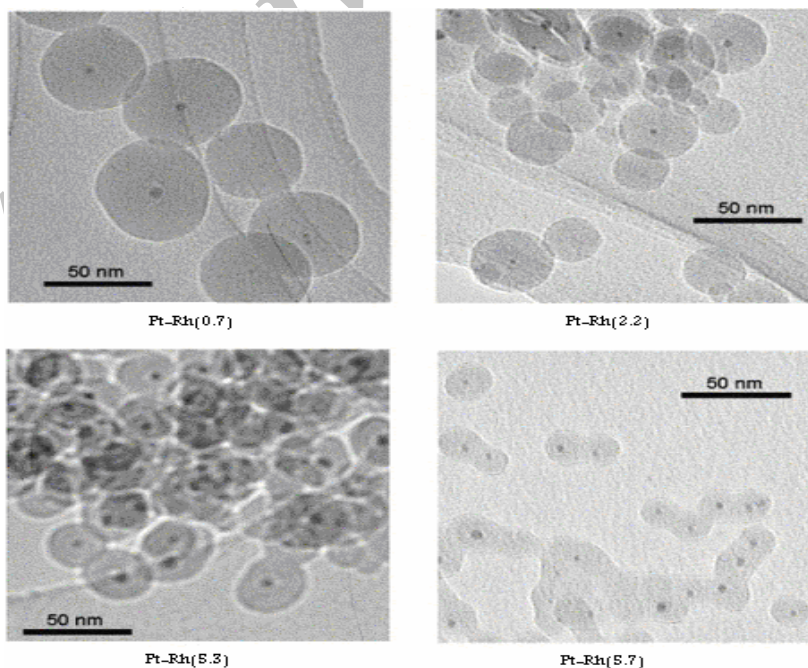
کاتالیست Pt-Rh با مقادیر متفاوت Pt-Rh بوسیله تغییر نسبت مولی  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  و  $\text{RhCl}_3$  در میکرو امولسیون تهیه شد. میانگین اندازه کریستال فلز Pt همانطور که در شکل (1) نشان داده شده است با تغییر مقدار کاتالیست Pt و Rh از 0.7 تا 5.7wt% تغییر چندانی نمی نماید. میانگین اندازه کریستال Pt-Rh در کاتالیست در حدود 6nm ننگه داشته شد. نتایج نشان می دهد که تهیه کاتالیست Pt-Rh با روش میکرو امولسیون منجر به تولید کریستال فلز Pt-Rh با متوسط اندازه حدودا 6nm می شود، که حتی مقادیر Pt-Rh به طور قابل توجهی بر آن موثر نخواهد بود.

<sup>6</sup> hexafluoroacetylacetonate



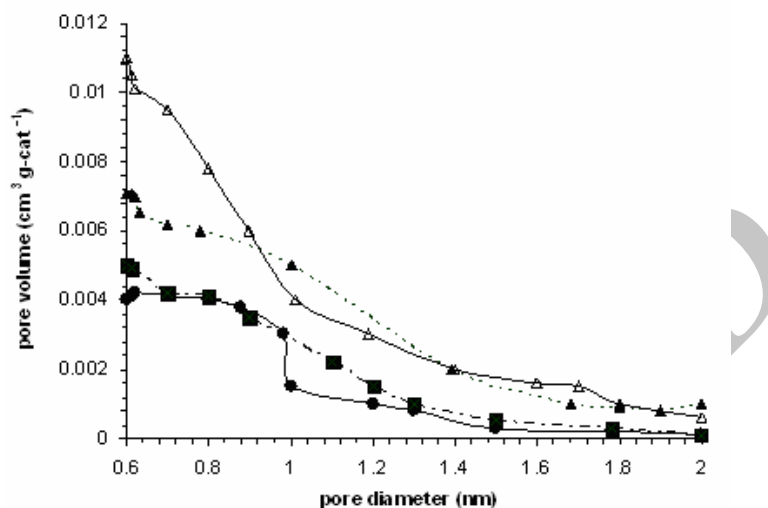
شکل 1: تغییر متوسط اندازه ذرات کریستالی فلز Pt-Rh در کاتالیست با مقادیر متفاوت Pt-Rh

تصاویر TEM از کاتالیست Pt-Rh با مقادیر متفاوت Pt-Rh در شکل (2) نشان داده شده است. در تصاویر TEM برای تمام کاتالیست ها، ذرات کروی با قطر (20-40nm) و نقاط تیره تر با قطر (5-20nm) قابل مشاهده می باشد. متوسط قطر ذرات فلز Pt-Rh و ضخامت لایه های  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در هر یک از کاتالیست های Pt-Rh در تصاویر TEM، 4 و 25nm برای کاتالیست Pt-Rh(0.7) و 5 و 17nm برای کاتالیست Pt-Rh(2.2)، 5 و 13nm برای کاتالیست Pt-Rh(5.3) و 5 و 12nm برای کاتالیست Pt-Rh(5.7) ارزیابی شده است (اعداد داخل پرانتز مقادیر درصد وزنی Pt-Rh می باشند). بعلاوه تصاویر TEM نشان می دهد که ذرات فلز Pt-Rh در کاتالیست به صورت تک لایه پراکنده شده اند. از این نتایج می توان استنتاج کرد که ذرات فلز Pt-Rh با قطر 5nm می توانند به صورت یکنواخت با لایه هایی از  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در ضخامت های متفاوت، با استفاده از روش میکرو امولسیون تهیه شوند.



شکل 2: تصاویر TEM از کاتالیست Pt-Rh با مقادیر متفاوت Pt-Rh

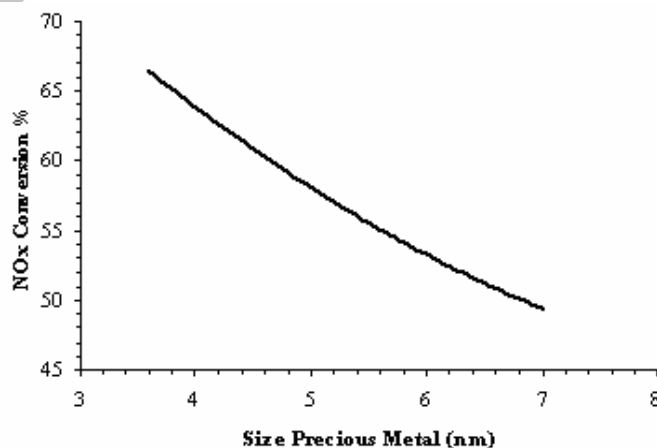
توزیع اندازه خلل و فرج کاتالیست Pt-Rh در شکل (3) نشان داده شده است. در تمامی کاتالیست ها میکرو خلل و فرج ها با قطر کمتر از 2nm قابل مشاهده است. توزیع اندازه خلل و فرج به مقدار Pt-Rh در کاتالیست وابسته می باشد یعنی ساختار خلل و فرج به تدریج با افزایش مقدار Pt-Rh بزرگ می شود. در کاتالیست با مقدار 5.3 و 5.7 wt% کسری از میکرو خلل و فرج ها با قطر کمتر از 1nm، به طور قابل توجهی افزایش می یابند، مقادیر Pt-Rh با 0.7، 2.2، 5.3، 5.7wt% در شکل (3) مقایسه شده است.



شکل 3: توزیع اندازه خلل و فرج در کاتالیست Pt-Rh با مقادیر متفاوت Pt-Rh. کاتالیست با [Pt-Rh (0.7)], [Pt-Rh (2.2)], [Pt-Rh (5.3)], [Pt-Rh (5.7)].

### 3-2- اثر سایز نانو کاتالیست Pt-Rh / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر راندمان تبدیل NO<sub>x</sub>

همانطور که در شکل (4) قابل مشاهده است هر چه اندازه ذرات نانو کاتالیست مذکور بیشتر شود راندمان تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می یابد. بطوریکه دیده می شود به ازای 3nm افزایش در سایز نانو کاتالیست، 15٪ راندمان تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می یابد. دلیل این امر این است که وقتی سایز نانو کاتالیست کاهش می یابد میزان سطح در دسترس و قابل ارائه برای تبدیل NO<sub>x</sub> افزایش می یابد. از اینرو سایت های فعال کاتالیست افزایش می یابد. از منظر دیگری می توان به این مسئله نگریست که هر چه دمای واکنش بالاتر رود، ذرات فعال نانو کاتالیست بیشتر به همدیگر چسبیده (سینتر شده) و مقدار سطح در دسترس کاهش یافته و در نتیجه راندمان واکنش تبدیل NO<sub>x</sub> کاهش می یابد.



شکل 4: تغییرات درصد تبدیل NO<sub>x</sub> با اندازه فلزات Pt و Rh

#### 4- نتیجه گیری

یک روش مناسب کاهش  $\text{NO}_x$  حاصل از احتراق در موتورهای احتراق داخلی، استفاده از احتراق کاتالیستی می باشد. برای این منظور از کاتالیست  $\text{Pt-Rh} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  استفاده شد. کاتالیست مذکور با روش میکرو امولسیون تولید شده و با روش TEM تعیین مشخصه شد. سپس با روش رسوب سازی بخار شیمیایی در محفظه احتراق نشانده شد. نتایج نانو سایز کردن کاتالیست حاکی از این موضوع می باشد که، با کاهش اندازه کاتالیست درصد تبدیل  $\text{NO}_x$  افزایش می یابد.

#### مراجع

- [1] Kampa, M., and Castanas, E., Environmental Pollution, In Press, Corrected Proof, Available online, 2007.
- [2] A.Hungate, B., Carbon Dioxide and Environmental Stress, pp. 265-285, 1999.
- [3] Uliasz, B.A., and Mokrzycki, E., Energy, Vol. 32, pp. 2370-2375, 2007.
- [4] Ganbari, P.S., Oshani, F., Rezaei, S., International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 23-26 October, 2007.
- [5] Koltsakis, G.C., Prog. A.M., Energy Combust, Vol. 23, pp. 1, 1997.
- [6] Heck, R.M., Farrauto, R.J., Appl. Catal. A, Vol. 221, pp. 443, 2001.
- [7] رضائی، س. نشانندن و نانو سایز کردن کاتالیست های احتراقی، پایان نامه کارشناسی صنایع شیمیایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید رجائی، 1386.
- [8] اوشنی، ف. بررسی کاتالیست های حذف  $\text{NO}_x$  در موتورهای احتراق، پایان نامه کارشناسی صنایع شیمیایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید رجائی، 1386.
- [9] Hori, K., Matsune, H., Takenaka, S., and Kishida, M., Science and Technology of Advanced Materials, Vol 7, pp 678-684, 2006.
- [10] L.Crane, E., You, Y., G. Nuzzo, R., and S.Girolami, G., J. Am. Chem. Soc, Vol 122, pp 3422-3435, 2000.

Archive of SID