

تبدیل گازهای سمی آگزوز خودروی دوگانه سوز سمند به گازهای بی ضرر،

به وسیله مبدل کاتالیستی با ساختار پروسکایت $\text{La}(\text{Pd,Co, Ce, Fe, Mn})\text{O}_3$ و مقایسه آن با مبدل های کاتالیستی وارداتی ایران خودرو

ارسیا خان فکر (کارشناس ارشد مهندسی مواد سرامیک، دانشگاه علوم و تحقیقات) کاوه ارزانی (دکترای میرالوژی صنعتی- سرامیک، دانشگاه علوم و تحقیقات) زیارت علی نعمتی (دکترای مهندسی مواد-سرامیک، دانشگاه صنعتی شریف) مرتضی امرونی حسینی (دکترای شیمی فیزیک آلی، مرکز تحقیقات مواد ساپکو)

چکیده

و XRD برای بررسی فازهای موجود، فرستاده شد. نمونه نهایی مبدل کاتالیستی ساخته شده نیز جهت بررسی ریز ساختاری فرستاده شد. تصاویر SEM جهت بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل ها و ذرات و نتایج LINE SCAN و MAP نیز جهت بررسی میزان نفوذ ذرات از بدنه به پوشش و بلعکس، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مبدل کاتالیستی، منولیت، خودرو دوگانه سوز، آلودگی

E-mail address: arsia_khan@yahoo.com

Tel: 00980121948661

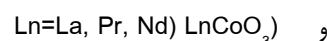
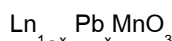
هوا.

تحقیق حاضر به تولید پروتوتایپ مبدل کاتالیستی برای خودروهای دوگانه سوز سمند می پردازد. در این پروژه با حذف فلزات گران بهای پلاتین و رودیم و تنها با استفاده از ۲/۶۴ گرم پالادیم، مبدل کاتالیستی با پروسه ساخت دستیابی به ساختار پروسکایت ABO_3 برای خودرو دوگانه سوز سمند تهیه گردید. پس از ساخت نمونه های اولیه در آزمایشگاه شرکت طراحی مهندسی و تهیه قطعات ایران خودرو (ساپکو) و انجام تست های میزان آلاینده (AVL)، با مقایسه نتایج تست آلاینده مبدل های کاتالیستی ساخته شده و مبدل های وارداتی همراه با فلزات گران بها توسط شرکت ایران خودرو، درصد آلایندهی بسیار کمتری در میزان NO_x ، HC و CO در حالت گاز سوز در نتایج حاصل از استفاده از کاتالیست ساخته شده، مشاهده گردید. ولیکن درصد آلایندهی در حالت بنزین سوز بهبود زیادی نداشت. جهت بررسی ریز ساختاری، در ابتدا نمونه منولیت (پایه مبدل کاتالیستی جهت پوشش مواد) وارداتی جهت انجام آزمایشات تصویر برداری SEM برای بررسی شکل، توزیع و اندازه ی تخلخل ها همچنین آزمایش های BET برای اندازه گیری سطح ویژه، XRF جهت بررسی ترکیبات موجود

مقدمه

طبق بررسی های آماری سهم خودروها در آلوده کردن هوای شهرها تقریباً ۶۰ و سهم سایر منابع آلاینده حدود ۴۰ می باشد. یکی از ابزارهای مفید به منظور نیل به کاهش انتشار آلاینده ها از خودروها، استفاده از مبدل کاتالیزوری است. اگر بخواهیم میزان مواد خروجی از اگزوز انواع خودروهایی که دارای مبدل کاتالیزوری هستند را با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه کنیم، می بینیم که میزان هیدروکربن های مشتعل نشده در این موتورها ۹۷، انواع اکسید کربن ۹۶ و انواع اکسید ازت ۹۵ کاهش پیدا می کند (۱). کاتالیست کنورتور قطعه ای متخلخل و به شکل استوانه در قسمت اگزوز خودرو می باشد، که در داخل سوراخ های آن لایه ای از مواد کاتالیزوری می نشاند. در حقیقت این مبدل ها، پروسسورهای شیمیایی کوچکی هستند که در کاهش مواد آلاینده ناشی از احتراق موتورهای درون سوز، نقش زیادی ایفا می کنند. امروزه استفاده از کاتالیست هایی که به طور همزمان عمل تبدیل هر سه نوع آلاینده را انجام دهند، مد نظر است. به این نوع کاتالیست ها، سه راهه یا (Three - Way catalysts) می گویند.

در سال ۱۹۷۲، Voorhoeve گزارش کرد، که اکسیدهای پروسکایت در تصفیه گازهای خروجی از اگزوز خودروها، فعالیت کاتالیستی قابل مقایسه با پلاتین پایه دار دارند (۲). استفاده از اکسیدهای پروسکایت به عنوان کاتالیست ابتدا توسط Meadowcroft در سال ۱۹۷۰ برای احیای الکتروشیمیایی اکسیژن گزارش شد. از هنگام گزارش Voorhoeve و همکارانش در مورد فعالیت های بالای کاتالیست های



در اکسیداسیون CO، تعداد وسیعی از مقالات در ارتباط با اکسیداسیون کاتالیستی با اکسیدهای نوع پروسکایت منتشر شده است. اکسیدهای پروسکایت به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنش ها از قبیل واکنش های زیر شرکت می کنند (۳-۵):

• تعادلات و تبادل اکسیژن؛

• احیاء NO و SO_۲

• تجزیه H_۲O و NO_۲

• اکسیداسیون کامل CO، هیدروکربن ها و ترکیبات اکسیژن دار

• اکسیداسیون H_۲ و NH_۳

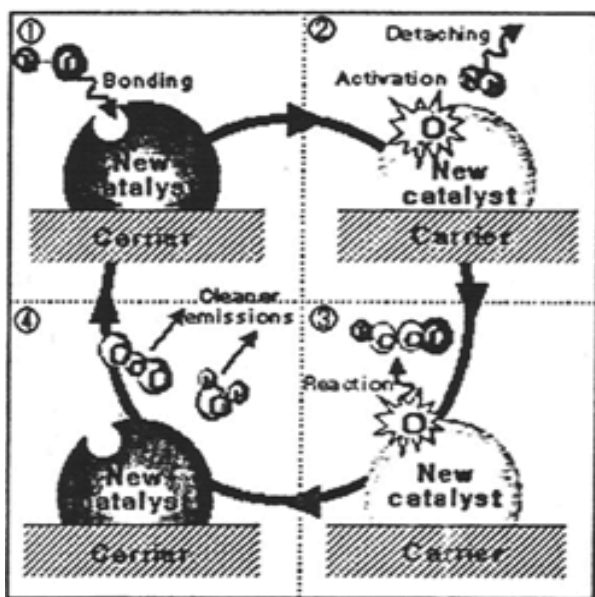
اکسیدهای پروسکایت ABO_۳ علاوه بر خواص کاتالیستی، دارای خواص بسیار متنوع مغناطیسی، الکتریکی و نوری می باشند، که در زیر به چند نمونه از کاربردهای آنها اشاره می شود:

• فرو الکتریک، BaTiO_۳ (۶ و ۷)

- فرو مغناطیس، SrRuO_۳, (Ca, La) MnO_۳; (۷ و ۶)
- سوپر کنداکتور، YBa_۲Cu_۳O_۷, Ba(Pb,Bi)O_۳; (۷ و ۶)
- سنسور LaFeO_۳, NOx; (۱۰ و ۸)
- هدایت کننده بالای حرارتی، LaCoO_۳; (۱۱)
- الکتروتد نسوز، LaCoO_۳; (۱۱)

همچنین امروزه از ترکیبات پروسکایت در تهیه نانولوله های کربنی، استفاده می گردد.

مطالعات اخیر نیز بیانگر کاربرد فراوان کاتالیست xO_۳-LaCo_xFe_۱ در خودرو های گاز سوز با گاز طبیعی متان می باشد. [۱۳-۱۵]. همچنین ورود کمی فلز گرانبه Pd به ساختار پروسکایت xO_۳-LaCo_xFe_۱ مانع زینترینگ ذرات پوشش کاتالیستی به یکدیگر و همچنین اکسیداسیون بهتر CO و HC می گردد. همچنین Pd نسبت به فلزات گرانبه Pt و Rh ارزان تر و به صرفه تر می باشد. [۱۶-۱۸]. در شکل های (۱) به طور ساده نوع عملکرد پروسکایت در دفع گازهای آلاینده مقایسه شده است.



شکل ۱. مکانیسم ساده عملکرد کاتالیست های پروسکایت در کاهش گازهای آلاینده [۱۹]

در حال حاضر در کشور کاتالیست های به کار رفته تنها برای خودرو های بنزین سوز می باشد که برای خودرو های گاز سوز نیز به کار می روند. با توجه به سیاست گذاری های اخیر کشور و تولید خودرو های دوگانه سوز و با توجه به گرانبه بودن کاتالیست های خودروهای دوگانه سوز وارداتی، در این پروژه سعی کرده ایم، به وسیله امکانات و سرمایه گذاری بزرگترین شرکت خودرو سازی داخلی، به دانش ساخت کاتالیستی مناسب برای خودروهای دوگانه سوز برسیم. همچنین تلاش گردید تا از فلزات گرانبه کاسته و با استفاده

به سیاست ارزان سازی جهت حذف و یا کاهش فلزات گران بهایی همچون پالادیم، پلاتین و رودیم اقدام به ساخت مبدل کاتالیستی بدون استفاده از فلزات گران بهای پلاتین و رودیم گردید. جهت ساخت نمونه کاتالیستی مواد را طبق جدول شماره (۱) آماده گردید.

پس از وزن کردن و جدا سازی پودرهای مورد نظر، آن ها را به ترتیب در یک بشر پلاستیکی به همراه ۳۳۰ CC آب مقطر ریخته و در زیر همزن الکتریکی با دور ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت سه ساعت قرار داده شد، تا مواد

از ترکیبات پروسکایت، کاتالیستی ارزان تر و مناسب با درصد آلایندگی کم تر تهیه نماییم.

آزمایشات

فلوچارت مراحل ساخت نمونه های مبدل کاتالیزوری به صورت زیر می باشد؛ جهت ساخت مبدل کاتالیزوری و پوشش دهی آن بر روی پایه منولیتی، با توجه

جدول ۱. آنالیز مخلوط پروسکایت تهیه شده در نمونه ساخته شده

اسید کلریدریک (CC)	آب مقطر (CC)	نیترات پالادیم (گرم)	کلرو آهن (گرم)	نیترات منگنز (گرم)	نیترات لانتانیم (گرم)	نیترات کبالت (گرم)	نیترات سریم (گرم)	هیدروکسید آلومینیم (گرم)
۲۲	۳۳۰	۲/۶۴	۸/۸۰	۸۷/۴۵	۲۷/۱۴۸	۷/۷	۵۵	۱۱۹/۶۸



جهت جلوگیری منولیت حاصل، به جای استفاده از پوشش مت خارجی از پوشش مت تهیه شده در ایران استفاده گردید (پوشش شرکت تارابگین) و سپس در کارگاه شرکت ساپکو، منولیت درون پوشش فلزی مناسب قرار داده شد. نمونه آماده شده پس از اتصال به لوله اگزوز خودرو رو بر زیر خودرو دوگانه سوز سمند نصب گردید. در نهایت آلاینده های حاصل از احتراق خودرو به وسیله دستگاه AVL شرکت ساپکو اندازه گیری شد.

نتایج

جهت دسته بندی مناسب نتایج، ابتدا به بحث و بررسی نتایج حاصل از تست AVL و میزان آلاینده های ناشی از احتراق خودرو که هدف اصلی این پروژه می باشد، پرداخته شده است. سپس به بررسی بیشتر ریز ساختاری نمونه های اصلی و بحث و بررسی آزمایشات SEM، LINE SCAN، MAP و XRD انجام شده بر روی آن ها پرداخته شد.

جهت مقایسه کاتالیست ساخته شده با کاتالیست مورد استفاده توسط شرکت ایران خودرو (این کاتالیست دارای استاندارد های Euro III، می باشد) به مقایسه تست های AVL پرداخته شد. تست AVL بر روی کاتالیست اصلی خودرو سمند به همراه فلزات گران بها انجام گردید. نتایج AVL حاصل از نمونه ساخته شده و کاتالیست وارداتی ایران خودرو بر روی منولیت خودروی

به خوبی حل گردیده و سوسپانسیون یک دستی تهیه گردد. همچنین به میزان ۱۰ وزنی مواد اسید سیتریک اضافه گردید تا از واکنش مواد با یکدیگر اطمینان حاصل گردد. در طول مدت هم زدن مواد pH محلول اندازه گیری شد، و جهت رسیدن به pH مناسب، به محلول فوق به وسیله پیپت CC22 اسید کلریدریک اضافه کردیم و pH را از ۶/۶ به ۳/۲۰ رسانده شد. سپس از منولیت استوانه ای شکل با قطر داخلی ۸، قطر خارجی ۱۷ و ارتفاع ۱۵ سانتی متر جهت پوشش دهی در خودرو سمند استفاده گردید. شناور کردن منولیت در محلول فوق به مدت ۲ دقیقه صورت گرفت و محلول واش کت در سلول های منولیت (با ۴۰۰ سلول در هر اینچ مربع) وارد گردید. به وسیله مکش پمپ خلا، محلول واش کت اضافه را برداشته، تا کلیه سلول های منولیت سرامیکی باز گردید. به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان هوا در آون ۱۳۴ درجه سانتی گراد منولیت حاصل خشک شد. این امر ۱۲ بار تکرار گردید تا کلیه محلول واش کت به درون منولیت وارد شد. پس از خشک شدن، منولیت به درون کوره انتقال داده شد و درجه حرارت با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه به ۷۶۰ درجه سانتی گراد رسانده شد و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شد تا نمک های به کار رفته کلسینه شوند. سپس به آرامی درجه حرارت کوره به ۵۰ درجه سانتی گراد (به مدت ۵ ساعت) رسانده شد. افزایش وزن منولیت قبل و بعد از پوشش دهی به وسیله واش کت به میزان ۸۲/۳ گرم صورت گرفت. نتایج در جدول (۲) قابل مشاهده است:

جدول ۲. وزن منولیت های خام و پوشش داده شده

شماره منولیت	وزن منولیت خام (گرم)	وزن منولیت پوشش داده شده (گرم)
۱	۴۱۴/۲۸	۴۹۴/۷۸

جدول ۳. مشاهده درصد آلاینده های خروجی از خودرو سمند دو گانه سوز در حالت گاز سوز؛ با استفاده از نمونه ساخته شده و کاتالیست وارداتی ایران خودرو در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو)

میزان خروجی	نمونه ساخته شده در حالت گرم	نمونه ساخته شده در حالت سرد	نمونه ایران خودرو در حالت گرم	نمونه ایران خودرو در حالت سرد
λ	۱/۳۰۳	۱/۳۱۱	۱/۹۷۶	۱/۹۸۳
CO	۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۱
CO _p	۱۶/۰۰	۱۵/۷	۱۱/۵	۱۱/۱
O _p	۷/۱	۸/۴	۱۵/۴	۱۶/۱
HC	۱۹	۲۵	۶۰	۶۵
NO _x	۳۳	۳۷	۳۵	۳۹

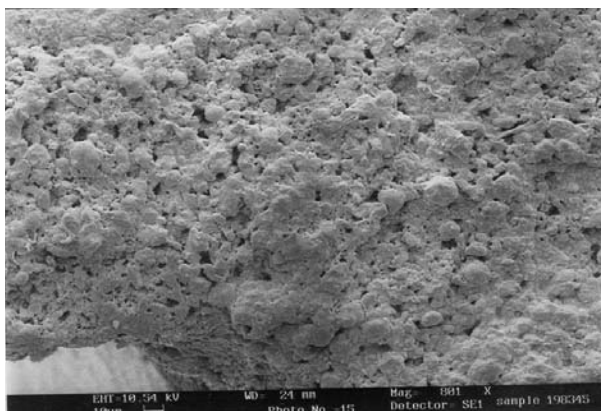
جدول ۴. مشاهده درصد آلاینده های خروجی از خودرو سمند دو گانه سوز در حالت بنزین سوز؛ با استفاده از نمونه ساخته شده و کاتالیست وارداتی ایران خودرو در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو)

میزان خروجی	نمونه ساخته شده درحالت گرم	نمونه ساخته شده درحالت سرد	نمونه ایران خودرو در حالت گرم	نمونه ایران خودرو در حالت سرد
λ	۱/۷۰۳	۱/۷۱۱	۱/۷۱۹	۱/۶۸۴
CO	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱
CO _۲	۱۵/۷	۱۵/۸	۱۵/۲	۱۵/۸
O _۲	۶/۱	۸/۴	۶/۶	۶/۴
HC	۱۵	۱۶	۱۵	۱۵
NO _x	۲۲	۲۴	۲۰	۲۳

صحت نتیجه ی حاصل از آنالیز XRD می باشد. هم چنین آزمایش BET بر روی پایه کاتالیست مرجع (وارداتی) صورت گرفت که بر اساس آن سطح ویژه ای برابر با ۲۳.۵۵۵۵ q.m/gr که مناسب برای لایه نشانی می باشد، اندازه گیری شد. تصاویر SEM گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی در آزمایشگاه متالوگرافی ساپکو با سه بزرگنمایی مختلف در شکل های (۲) و (۳) به خوبی نمایان گر توزیع، شکل و اندازه ی تخلخل ها در نمونه ی مونولیت کوردیریتی می باشد. این تصاویر نشان می دهد که تخلخل های ساختاری غیره کروی و با اندازه ی میانگین ۳ μm و توزیع تصادفی و تقریباً یکنواخت می باشند. همچنین اندازه ی بزرگ ترین تخلخل ها ۷ μm و ریزترین آنها حدود ۰/۵ μm می باشد.

تصویر SEM گرفته شده از پوشش داده شده در شکل (۴) ارایه گردیده است.

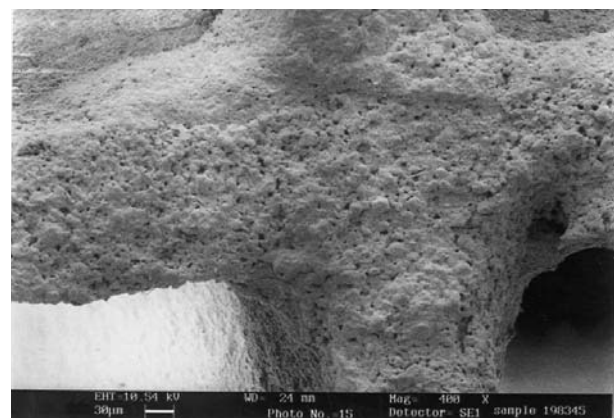
همان گونه که مشاهده می شود، در تصویر شماره (۴) تعداد تخلخل ها کم و اندازه آن ها بین ۵ تا ۵۰ میکرومتر می باشد و پوشش دارای یکنواختی مناسبی است. نتایج آنالیز عنصری EDX از نمونه ساخته شده در شکل (۵) آورده شده است.



شکل ۳. تصویر تقاطع دو دیواره ی مونولیت لانه زنبوری با بزرگنمایی ۸۰۰ برابر

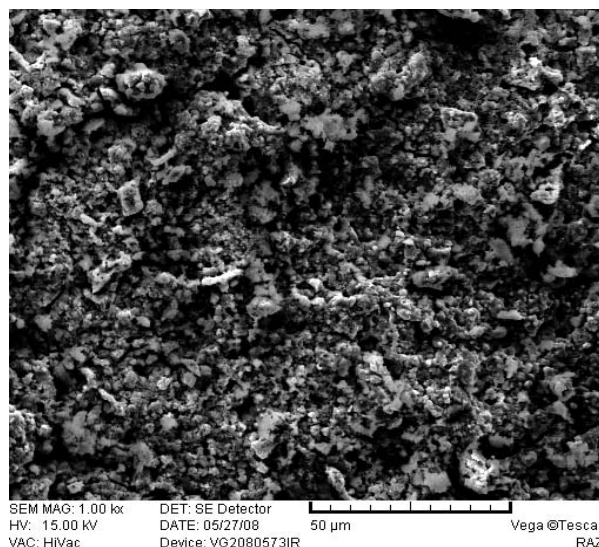
سمند در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو) در حالت گازسوز در جدول (۳) و در حالت بنزین سوز در جدول (۴) آورده شده است.

نتایج حاصل از آلاینده های نمونه ساخته شده و نمونه مبدل کاتالیستی ایران خودرو، در حالت گازسوز تفاوت چشم گیری را دارا می باشد و در حالت بنزین سوز نتایج بسیار نزدیک به هم می باشد. میزان آلاینده های خروجی با استفاده از مبدل کاتالیستی نمونه کاتالیستی تهیه شده در کلیه موارد در حالت گاز سوز از مبدل کاتالیستی مورد استفاده توسط ایران خودرو به همراه فلزات گران بها کمتر بوده و در حالت بنزین سوز بهبود چندانی ندارد. در کل می توان نتیجه گرفت که عملکرد کاتالیست ساخته شده بهتر می باشد. آنالیز XRD به عمل آمده از پایه کاتالیستی پوشش داده نشده، نشان می دهد که فاز اصلی موجود، فاز کوردیریت با فرمول $۲\text{MgO} \cdot ۵\text{SiO}_۲ \cdot ۲\text{Al}_۲\text{O}_۳$ می باشد و هیچ اثری از پیک فازهای فرعی دیده نمی شود. با توجه به ترکیبات موجود فاز فرعی ایجاد شده فاز مولایت می باشد. نتایج حاصل از آنالیز XRF نیز فاز $\text{Mg}_۲\text{Al}_۴\text{Si}_۵\text{O}_{۱۸}$ را نشان داد، که تاییدی بر



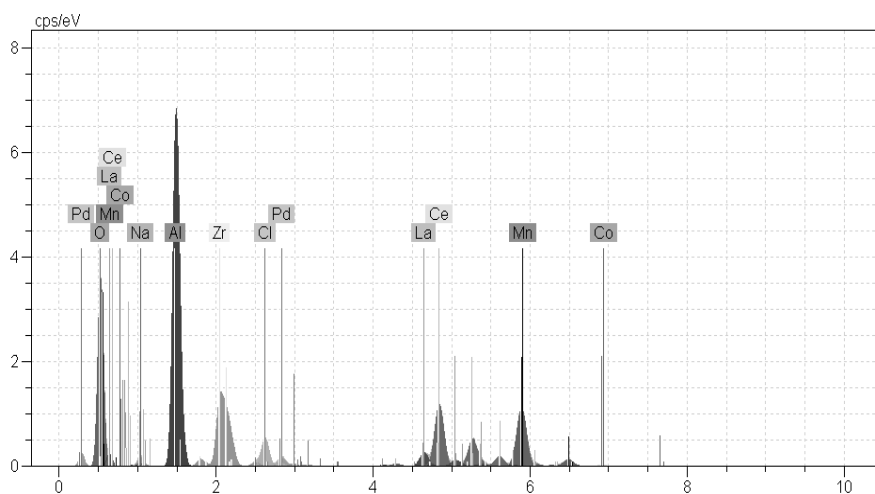
شکل ۲. تصویر تقاطع دو دیواره ی مونولیت لانه زنبوری با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Oxygen	K series	60.39	30.54	27.89
Sodium	K series	0.72	0.53	0.48
Aluminium	K series	19.71	16.81	15.36
Chlorine	K series	1.55	1.74	1.59
Manganese	K series	7.82	13.57	12.40
Cobalt	K series	0.03	0.06	0.05
Zirconium	L series	3.98	11.48	10.49
Palladium	L series	0.33	1.09	1.00
Lanthanum	L series	0.91	3.99	3.64
Cerium	L series	4.56	20.19	18.44



شکل ۴. تصویر شماره ۱، SEM گرفته شده از پوشش داده شده

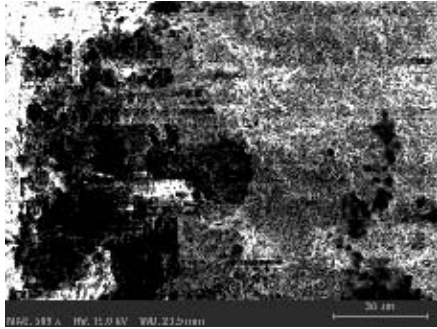
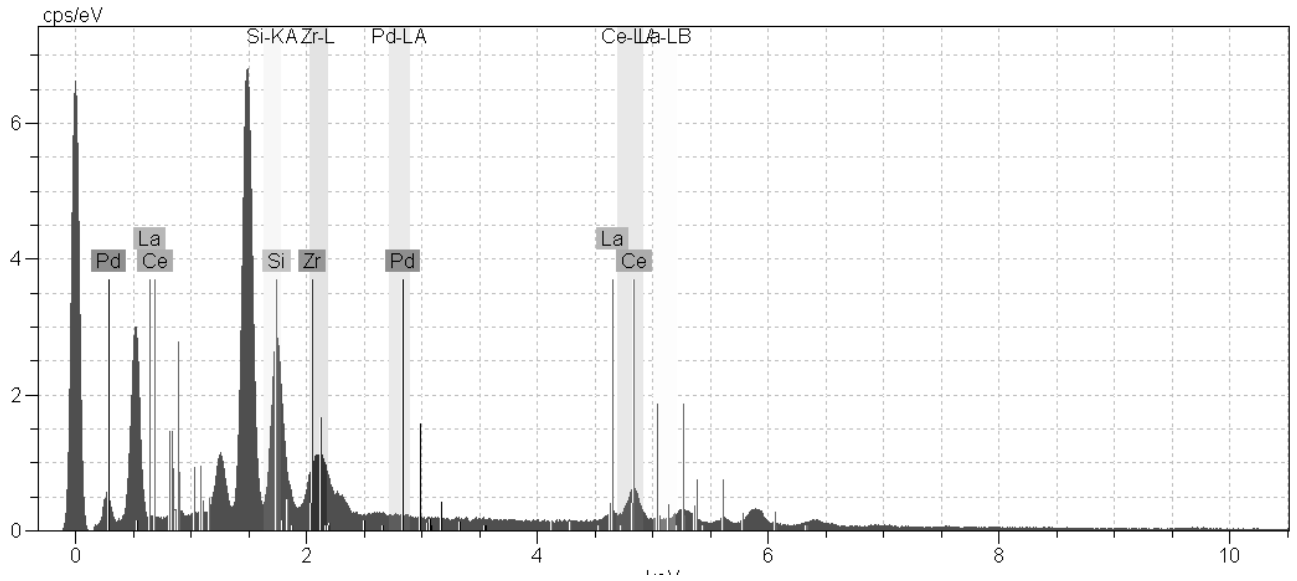
شکل ۵. آنالیز عنصری EDX از نمونه ساخته شده



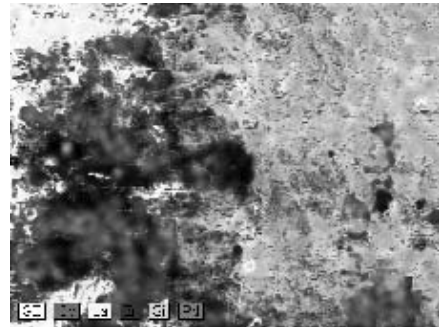
Spectra: Acquisition

قوانین Hume-Rothery (یعنی ساختار بلوری مشابه - اختلاف شعاع اتمی کمتر از ۱۵ تمایل ترکیبی عناصر و دور بودن آنها از یکدیگر در جدول تناوبی - ظرفیت اتمی متفاوت) به احتمال زیاد نفوذ از طریق تشکیل محلول جامد جانشینی صورت گرفته است. احتمال تشکیل محلول جامد بین نشین به دلیل عدم وجود عناصر کوچک در پوشش و بدنه بسیار کم می‌باشد.

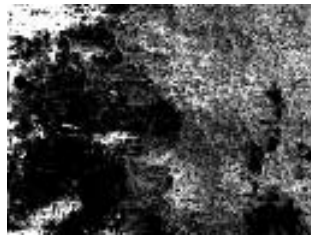
با توجه به نمودارهای MAP و LINESCAN در شکل های (۶) و (۷) به دلیل عدم رسیدن خطوط به تعادل و نبود خطوط صاف افقی در LINESCAN می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ از بدنه به پوشش و از پوشش به بدنه صورت گرفته است. با توجه به دیاگرام های دو فاز میانی عناصر سازنده کوردریت و عناصر بکار رفته در پوشش، کلیه فازها در زیر ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد اکثراً به صورت محلول جامد هستند و با توجه به



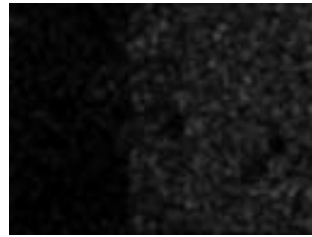
SEM image



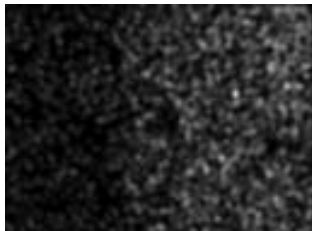
Map data



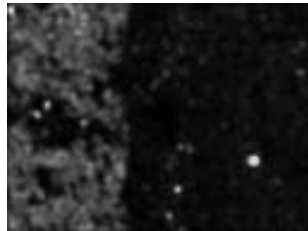
SE



Ce-LA



La-LB

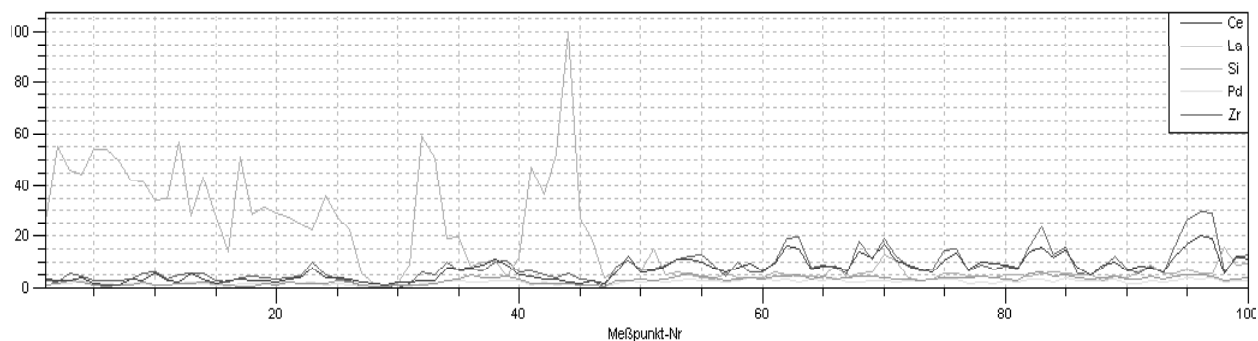


Si-KA



Pd-LA

شکل ۶. تصویر MAP گرفته شده از پوشش نمونه ساخته شده



شکل ۷. تصویر LINE SCAN گرفته شده از پوشش نمونه ساخته شده

منابع

- 12 . Royer, S.; Bérubé, F.; Kaliaguine, S. ,(2005 2—1)282), Applied Catalysis A: General, 273
- 13 . Royer, S.; Duprez, D.; Kaliaguine, S. J. ,(2005 2)234), Catal., 364.
- 14 . Royer, S.; van Neste, A.; Davidson, R.; McIntyre, S.; Kaliaguine, S. (18)43 ,(2004): Ind. Eng. Chem. Res., 5670.
- 15 . Goldwasser, M. R.; Rivas, M. E.; Lugo, M. L.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, J.; Cubeiro, M. L.; Griboval-Constant, A.; Leclercq, G. (2005), Catal. Today, 108—106,107.
- 16 . D.R. Rainer, M. Koranne, S.M. Vesecky, D.W. Goodman, J. 1997) 101) Phys. Chem. B 10774—10769.
- 17 . D.D. Beck, J.W. Sommers, C.L. DiMaggio, (1994) ,Appl. Catal. B 227—205 3.
- 18 . R. Van Yperen, D. Linder, L. Mussmann, E.S. Lox, T. Kreuzer, Stud. Surf. Sci. (1998) Catal. 116 60—51.
- 19 . J.L. Routborta , K.C. Gorettaa, R.E. Cooka, J. Wolfenstineb,(2000) 129) ," Deformation of perovskite electronic ceramics — a review", Solid State Ionics,62—53.
- ۱ . ارزانی کاوه، امرونی حسینی مرتضی، ۱۳۸۴، طراحی و ساخت نمونه مبدل کاتالیزوری پایه سرامیکی برای خودرو، مرکز تحقیقات مواد ساپکو
- 2 . Teraoka, Y., Zhang, H. M., Yamazoe, N., ,(1998 9th Internat. Congr. Catal. Calgary, 22-10.
- 3 . Tao, S. W.; Irvine, J. T. S. Chem. Mater., ,(2004 4116 :(21)16
- 4 . Leontiou, A. A.; Ladavos, A. K.; Pomonis, P. J. Applied Catalysis A: General, (133 :(2—1)241 ,(2003).
- 5 . Liu, Y.; Meng, M.; Yao, J. S.; Zha, Y. Q. Acta Phys(5)23 ,(2007). -Chim. Sin., 641
- 6 . Bi, Z. H.; Cheng, M. J.; Dong, Y. L.; Wu, H. J.; She, Y. C.; Yi, B. L. (8—7)176 ,(2005), Solid State Ionics, 655.
- 7 . Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Naumovich, E. N. J.(6)3 ,(1999): Solid State Electrochem., 303.
- 8 . Skinner, S. J. (33)4 ,(2001): Fuel Cells Bulletin, 6.
- 9 . Uhlenbruck, S.; Tietz, F. Materials Science and Engineering B, (277 :(3)107 ,(2004).
- 10 . Brosha, E. L.; Mukundan, R.; Brown, D. R.; Garzon, F. H.; Visser, J. H.; Zanini, M.; Zhou, Z.; Logothetis, E. M. (2—1)69 ,(2000) Sensors and Actuators B: Chemical, 171.
- 11 . Szabo, V.; Bassir, M.; van Neste, A.; Kaliaguine, S. (1)43 ,(2003), Applied Catalysis B: Environmental, 81.