

تصفیه اکسید های نیتروژن از هوا توسط زئولیت ZSM_5 اصلاح شده

سید باقر مرتضوی^{۱*}

Sbmortazavi@yahoo.co.uk

رسول یاراحمدی^۲

محمد رضا امید خواه^۳

حسن اصیلیان^۴

علی خوانین^۴

پروین مریدی^۵

تاریخ پذیرش: ۸۶/۱۱/۱

تاریخ دریافت: ۸۶/۱۰/۵

چکیده

در این تحقیق اصلاح زئولیت های سنتزی به روش اشباع و تاثیر آن بر تبدیل اکسید های نیتروژن (NO_x) در هوا مورد بررسی قرار گرفته است. پایه های زئولیتی $ZSM_5, \gamma-Alumina, Alumina Silicate$ در نقش نگه دارنده لایه های فعال کاتالیستی روی بستری مونولیتی (*Honey Comb*) استفاده شده است. مرحله اول مخلوط فیزیکی با غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر از هر کدام از پایه های زئولیتی در آب مقطر دو بار یونیزه شده تهیه شد. مرحله دوم مخلوط فیزیکی از یک درصد وزنی از فلزات نادر پلاتینم و پالادیم و ۳٪ از اکسید های زیرکونیم و سریم به طور جداگانه آماده سازی و مورد استفاده قرار گرفت.

تبدیل و تصفیه آلودگی NO_x تحت تاثیر عوامل دمای گاز ورودی و نسبت مولی گاز احیاء کننده پروپان مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عوامل مورد مطالعه بر اساس طرح آزمایش در چهار سطح در امر تبدیل آلودگی انجام شد. نتایج حاصل نشان می دهد که از میان سه پایه زئولیتی اصلاح شده تنها ZSM_5 با سطح فعال اکسید های زیرکونیم و سریم راندمان تبدیل بهینه ای را نشان می دهد. (P value=0.05

همچنین مشخص شد که شرایط بهینه عوامل مورد بررسی در تبدیل اکسید های نیتروژن دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی گاز پرو پان به اکسید های نیتروژن معادل ۱/۵ با ضریب تبدیل ۸۳٪ می باشد.

واژه های کلیدی: اکسیدهای نیتروژن، مونولیت، اکسیدزیرکونیم، ضریب تبدیل، روش اشباع، زئولیت ZSM-5.

۱- دانشیار، گروه بهداشت حرفه ای دانشکده پزشکی ، دانشگاه تربیت مدرس* (مسئول مکاتبات)

۲- دکتری بهداشت حرفه ای -دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس

۴- استادیار، گروه بهداشت حرفه ای دانشگاه تربیت مدرس

۵- کارشناس ارشد، مدیریت محیط زیست ، دانشکده محیط زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

مقدمه

می یابد. افزایش غلظت O_2 سرعت تبدیل NO را به عناصر اصلی تسریع می کند

هدف اصلی این مقاله شناسایی، اصلاح و بهینه سازی متغیرها و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی به منظور تصفیه بهینه آلودگی اکسیدهای نیتروژن در گازهای ناشی از احتراق^۳ است. انتشار وسیع آلایندهای گازی در محیط کار و زیست سبب بروز اثرات جبران ناپذیری بر انسان ها، گیاهان، خاک و آب شده است. تعهد به الزامات ملی و بین المللی در قالب پروتکل ها و مصوبات کاهش آلایندهای منتشرشده باعث اهمیت دو چندان کنترل اکسیدهای نیتروژن به عنوان دومین آلاینده جوی پس از ذرات هواپرد^۴ شده است. از بین روش های های کنترل آلودگی اکسیدهای نیتروژن روش های احیای انتخابی، احیای غیر انتخابی، شیمیایی و حذف با کمک پلاسما هر کدام دارای مشخصات و قابلیت های خاص خود می باشد که به دلیل مداخله عوامل مزاحم در فرایند تصفیه و هزینه بالای تامین گازهای احیاء کننده واز طرفی نو بودن فن آوری جایگزینی فلزات سازگار با محیط زیست همچون زیرکونیم و سربم علاوه بر هزینه پایین آن ها به عنوان روش پیشنهادی برتر در امر تصفیه هوا در دهه اخیر، از اهمیت بالایی برخوردار است (۸-۳). در این ساختار مخلوطی از هوا، گاز احیا کننده پروپان و اکسیدهای نیتروژن پس از اختلاط توسط کوره گرم و روی راکتور شیمیایی کاتالیستی انتقال پیدا می کند. فرایند کاتالیستی انتخابی از نوع پوشش اشباع شده روی مونولیت لانه زنبوری^۵ می باشد. به منظور کنترل متغیرهای موثر بر راکتور شیمیایی، سرعت جریان متناسب با هواگذر و ابعاد راکتور به گونه ای انتخاب شده تا با زمان ماند کافی فرصت مناسب واکنش تجزیه^۶ و ترکیب همزمان مولکول ها و ترکیبات فعال فراهم شود. به دلیل رعایت ملاحظات فنی در امر طراحی ساختار و شکل هندسی راکتور شیمیایی، دو عامل کلیدی افت

عمده آلاینده ها در گازهای خروجی موتورهای درون سوز، دی اکسید کربن، منواکسید کربن، هیدروکربن ها، اکسیدهای نیتروژن، دی اکسید گوگرد و ذرات معلق -0.001 ($0.1\mu m$) می باشد. اکسیدهای نیتروژن در فرایندهای تولید اسیدنیتریک، فرایند احتراق سوخت، عملیات جوشکاری، تصفیه سطحی فلزات، مهمات سازی و فرایندهای انفجاری تولید و سپس وارد اتمسفر می گردند در حال حاضر مهم ترین مشکل حذف اکسیدهای نیتروژن می باشد که به شکل باران های اسیدی، دود و ازن در سطوح پایین زمین پخش و پیامد های انسانی و محیطی به جا می گذارد. به منظور حذف گازهای خروجی اکسیدهای نیتروژن روش های کاتالیستی به دو گروه عمده احیای غیرانتخابی و احیای انتخابی تقسیم می شود (۱)

مبدل های کاتالیستی سه راهه^۱ برای تصفیه انتشارات موتورهای درون سوز نمونه ای از احیاء غیرانتخابی می باشد. گاز خروجی (اکسیدهای نیتروژن) دودکش ها و موتورهای درون سوز در غیاب اکسیژن و با کمک $H.C$ حذف می گردد. بنابراین کاتالیست های سه راهه در دودکش ها و خروجی هایی که دسترسی به اکسیژن دارد قادر به تصفیه NO_x نیست و این در حالی است که کاتالیست های انتخابی در حضور هیدروکربن ها و در غیاب اکسیژن قادر به تصفیه NO_x خواهد بود. معمولاً هیدروکربن ها به اندازه کافی در دسترس نیست 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 کاتالیستی و توسعه روش های نوین تا رسیدن به هدف نهائی می باشد (۲)

تجزیه NO_x ها به N_2 و O_2 در دمای پایین تر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد به طور ترمودینامیکی انجام می گیرد. این دما برای عملکرد مطلوب کاتالیست ها مناسب نیست دمای حداکثر تبدیل NO به ماهیت کاتالیست، نوع و غلظت $H.C$ ، زمان و سرعت جریان عبوری بستگی دارد. با افزایش غلظت عامل احیا کننده $H.C$ تبدیل و احیای NO_x افزایش

3- Exhaust gases

4- Airborne

5- Honey comb

6- Recomponent, Decomposit

1- Three way catalyst

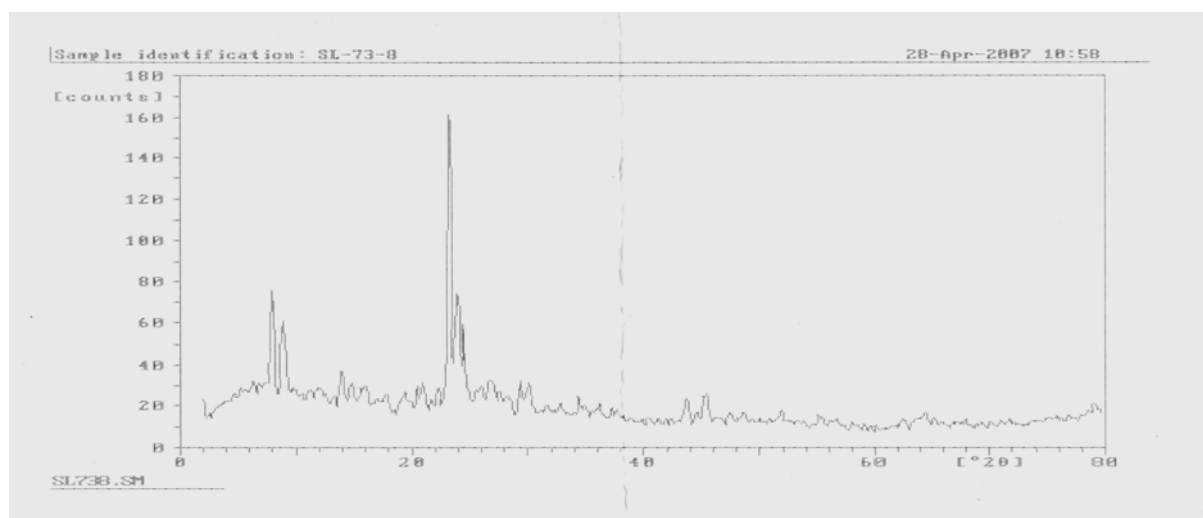
2- Hydrocarbons

فشار و حجم مرده به عنوان عوامل تاثیر گذار در کاهش بازده تصفیه به حداقل رسیده است (۹ و ۱۰). از جمله محصولات جنبی^۱ این روش تولید یون های نیترات و نیترو به عنوان یک ترکیب ناخواسته است که توسط تنظیم حجم تخلیه هوا به طور نسبی کنترل می شود. از این رو شناسایی و تعیین عوامل موثر بر تصفیه اکسید های نیتروژن، بررسی برهمکنش عوامل تاثیر گذار بر متغیر پاسخ "بازده تصفیه" با رویکرد بهینه سازی در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی مهم ترین محورهای این پژوهش است. (۱۱)

۲- روش بررسی

تحقیقات نشان می دهد که پایه کاتالیستی ژئولیت های سنتزی با پوشش لایه های فعال نظیر اکسید زیرکونیم و سریم در نقش مبدل های آلودگی اکسید های نیتروژن نتایج قابل قبولی به دست آمده است. بر اساس نتایج به دست آمده در سیستم های کاتالیستی، یکی از مهم ترین عوامل تاثیر گذار بر تبدیل و تصفیه اکسید های نیتروژن ژئومتری ساختار سطحی کاتالیست های مورد مطالعه بوده است. لذا اصلاح^۲ ساختار اولیه پایه های نگهدارنده کاتالیست^۳ در مجاورت لایه فعال کاتالیستی یک رویکرد فنی در بهینه سازی شرایط واکنش های تصفیه و افزایش بازده تبدیل در نظر گرفته شد. بر همین اساس ژئولیت های سنتزی تهیه شده شامل γ -ZSM-5, Alomina Silicate, Alomina به منظور تعیین مشخصات کمی و کیفی اجزای تشکیل دهنده قبل از عملیات پوشش دهی با کمک روش آنالیز XRF, XRD مورد آنالیز و بررسی قرار گرفت (شکل ۱ و جدول ۱).

-
- 1- By products
 - 2- Modification
 - 3- Catalyst supports



شکل ۱- ساختار و کریستالوگرافی ZSM-5 مورد مطالعه با XRD

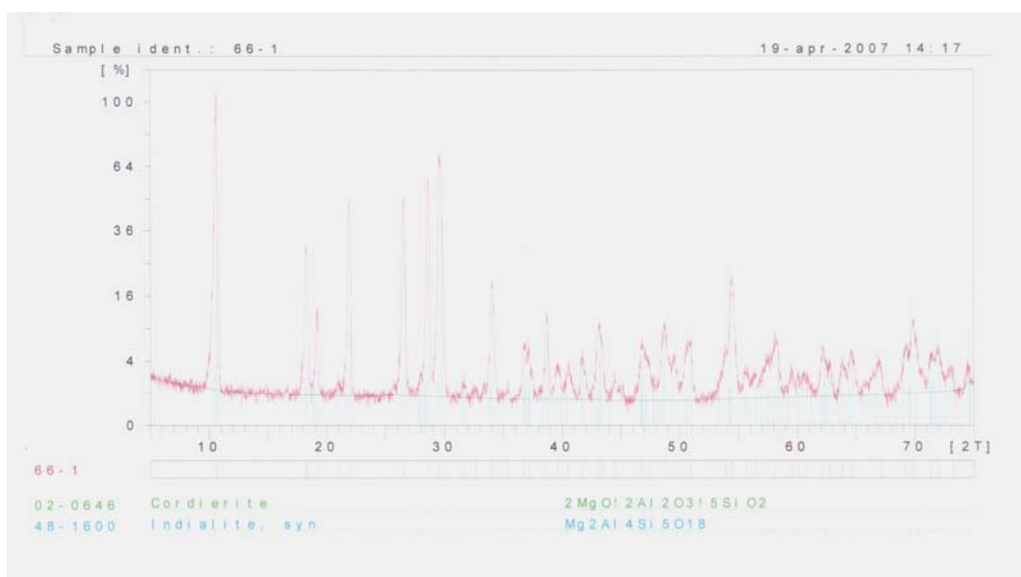
شناسایی عناصر تشکیل دهنده پوشش های کاتالیستی با کمک فلورانس اشعه X انجام یافت. نتایج آنالیز عنصری در سه پوشش مورد بررسی در جدول یک آمده است.

جدول ۱- تجزیه شیمیایی (درصد وزنی) پایه های زئولیتی

ملاحظات	Na ₂ O %	NO ₃ ⁻ %	Cl ⁻ %	(SO ₄) ⁻² %	Fe %	Zn %	Pb %	Si %	As %	Al %	پایه زئولیتی	ردیف
	۱۱	-	۰/۱	-	۰/۰۷	-	-	۸۵/۴۱	-	۳/۵۶	ZSM-5	۱
Al ₂ O ₃ ۹۹/۹	----	----	----	۰/۰۵	۰/۰۳	----	---	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵	----	γ-Al ₂ O ₃	۲
	----	----	---	<۰/۰۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	---	۹۷/۹۹	---	۲	Alumina Silcate	۳

دقیق اجزای شیمیایی تشکیل دهنده پایه راکتور انجام گرفته است. (شکل ۲ و جدول ۲)

همچنین آنالیز های کمی و کیفی از پایه مونولیتی توسط روش های XRD, XRF, SEM در جهت شناسایی



شکل ۲- آنالیز ساختار کریستالی مونولیت خام با XRD

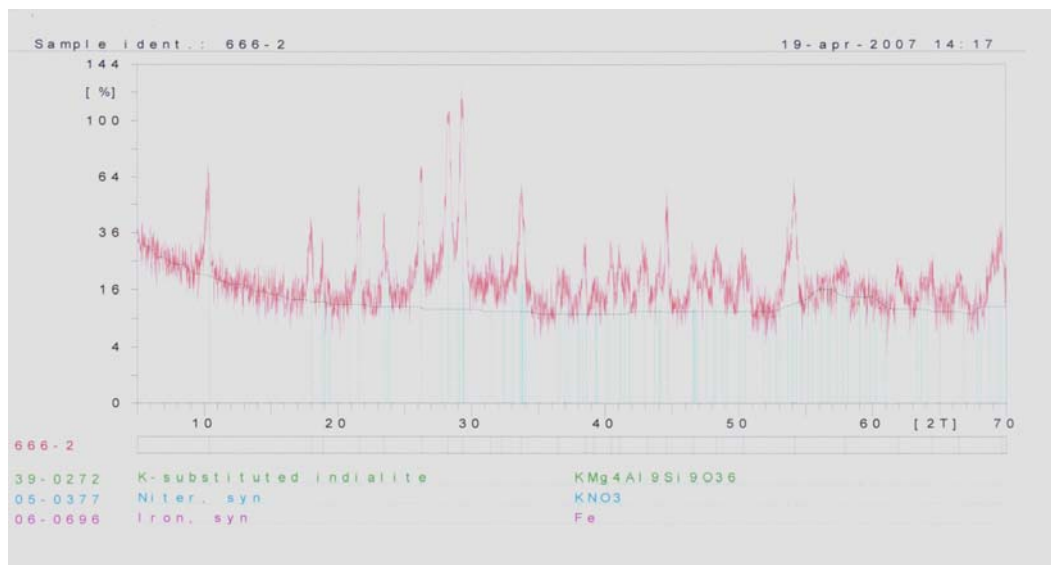
نشانی شدن به مقدار مورد نیاز، روی هر مونولیت عمل توزین انجام یافت. آنالیزهای کمی و کیفی عناصر لایه نشانی شده رو هر بستر توسط آزمایشهای SEM, XRF, XRD انجام گرفت (شکل ۳ و ۴، جدول ۲). در این مرحله مونولیت های پوشش دهی شده به منظور آزمایش های تصفیه و تبدیل آلودگی اکسیدهای نیتروژن در شرایط آزمایشگاهی با ماتریسی متشکل از ۹۰٪ گاز NO و ۱۰٪ NOx در حضور نسبت های مختلف از گاز احیاء کننده پروپان با هواگذر ۵ لیتر بر دقیقه در فشارجوی انجام یافت. در این تحقیق به دلیل دینامیک بودن سیستم آزمایشگاهی، سنجش و آنالیز آبی (سریع) نمونه های ورودی و خروجی راکتور ها به طور همزمان الزامی بود. لذا از دستگاه آنالیزور پرتابل مدل Various Plus ساخت شرکت MRU آلمان مجهز به دتکتورهای الکتروشیمیایی با حساسیت ۱ppm استفاده شد. اعتبار این روش (Real Time)، در آنالیز گازهای اندازه گیری شده مطابق روش های استاندارد ASTM 6522, EPA CTM 030 و تائید سازمان های مربوط می باشد.

عمل اصلاح با کمک روش اشباع و فروری^۱ به منظور تهیه فرم های مختلف کاتیونی و اسیدی تهیه شد. بر این اساس مقدار ۳۵۰ گرم از زئولیت های اصلاح شده در یک لیتر از حجم مفید مونولیت نگه دارنده با کمک ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار یونیزه شده به شکل مخلوط فیزیکی آماده سازی گردید. عمل همگن سازی مخلوط فیزیکی به مدت دو ساعت توسط دستگاه همزن برقی با دور ۲۵۰ بر دقیقه انجام یافت.

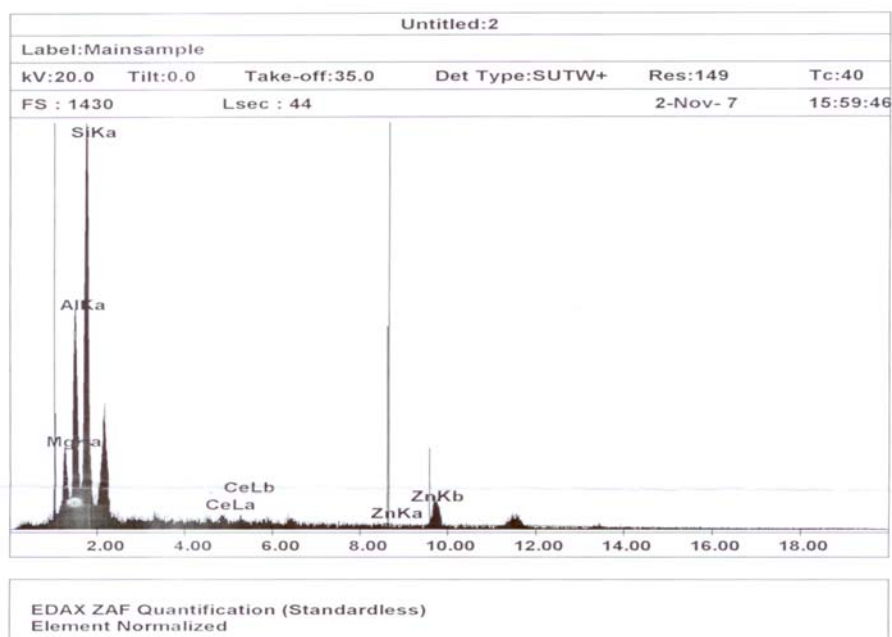
سپس عمل اشباع سازی و فروری مطابق دستور العمل ساخت و تهیه کاتالیست انجام گرفت. این فرایند تا زمانی که پوشش دهی لایه فعال به میزان حدود ۲۰۰ گرم بر لیتر از حجم مونولیت های لانه زنبوری برسد ادامه داشت. در کلیه آزمایش ها نسبت وزنی پایه نگه دارنده به لایه فعال کاتالیست ۱:۱۰۰ رعایت شده است، (۱۴، ۱۳ و ۱۲)

سپس مونولیت های آماده سازی شده به مدت ۲ ساعت در داخل کوره با نرخ ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تا ۵۵۰ درجه سلسیوس خشک و سپس به منظور تشکیل ساختار حفره ها بستر کانورتور و حذف مولکول های آلی عمل برشته شدن^۲ انجام گرفت. پس از دومرحله پوشش دهی و اشباع سازی پایه های نگه دارنده مجدداً جهت اطمینان از لایه

1- Impregnation and deeping
2- Calcinations



شکل ۳- آنالیز ساختار کریستالی مونولیت با پوشش مرحله اول از مخلوط فیزیکی با XRD



شکل ۴- آنالیز شیمیایی و ساختاری مونولیت لایه نشانی شده با پوشش مرحله اول و دوم مخلوط فیزیکی

شناسایی عناصر تشکیل دهنده پایه اصلی سیستم کاتالیستی (مونولیت) با کمک فلورانس اشعه X انجام شد. نتایج آنالیز عنصری در وضعیت بدون پوشش و با پوشش مخلوط فیزیکی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از تجزیه عنصری پایه مونولیت (گردوریت)

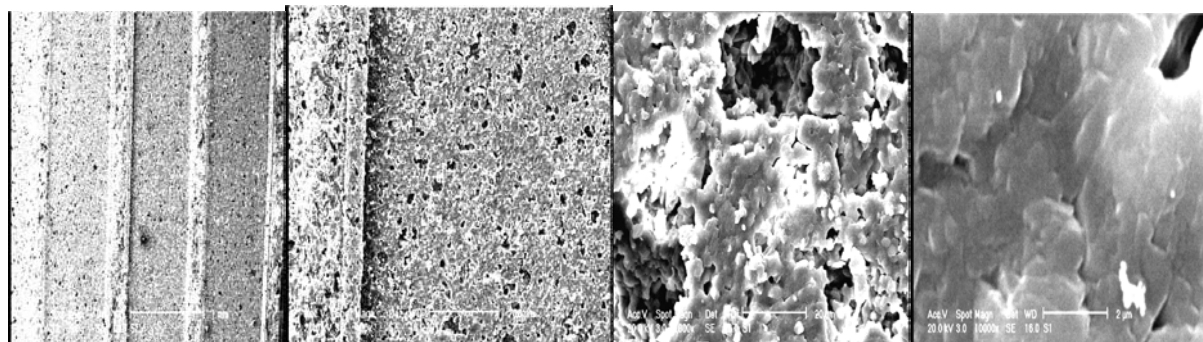
پایه نگهدارنده	در صد وزنی													۳	
	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳		
	Na ₂ O %	CO %	Se %	Ba %	Zr %	Fe ₂ O ₃ %	Ti %	CaO %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	MnO %	
مونولیت خام	-	-	-	-	۰/۰۰۹	۰/۵۸	۰/۳۶	۰/۰۹۱	۰/۰۵۸	۰/۰۱۸	۵۰/۸۴	۳۴/۷۳	۱۳/۰۳	-	
مونولیت لایه نشانی شده با مخلوط فیزیکی (فاز اول)	۰/۴۱	۱/۷	۳/۱	۵/۹	۰/۹۵	۷	۰/۴۸	-	۹/۶۵	-	۳۴/۸	۲۵/۱۲	۹/۵۷۷	۰/۵۷	
مونولیت لایه نشانی شده* (فاز اول + فاز دوم)**	ZrK	CeLi	SiK	AlK	MgK	در صد وزنی (WT%)									
	۱/۵۷	۵/۵	۵۹/۳۳	۲۵/۵۱	۸	در صد اتمی (AT%)									
	۰/۶۹	۱/۸۴	۶۱/۱۸	۲۷/۳۸	۹/۶										

* آنالیز دستگاهی توسط میکروسکوپ (SEM)

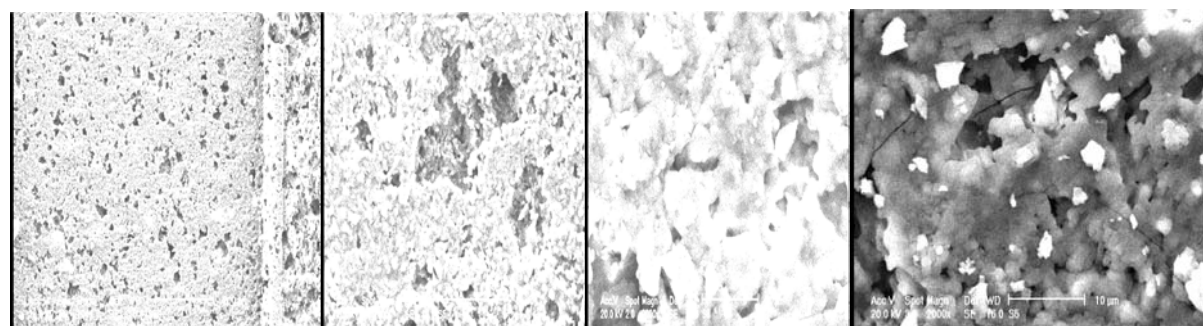
** پوشش دهی پایه زئولیت ZSM-5 در فاز اول و اشباع اکسیدهای Ce, Zr در فاز دوم انجام شده است.

به منظور تشخیص تفاوت‌های مورفولوژی سطح پایه زئولیتی حاصل از لایه نشانی فیلم نازک بر روی سطح پایه توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM, philips XL30) مورد بررسی قرار گرفت. این مورد برای نمونه های پوشش دهی با بزرگ نمائی یکسان تکرار شده است. دستگاه SEM مجهز به سیستم آنالیزور (Energy dispersive X-ray) مطابق فرمول ذیل انجام یافته است.

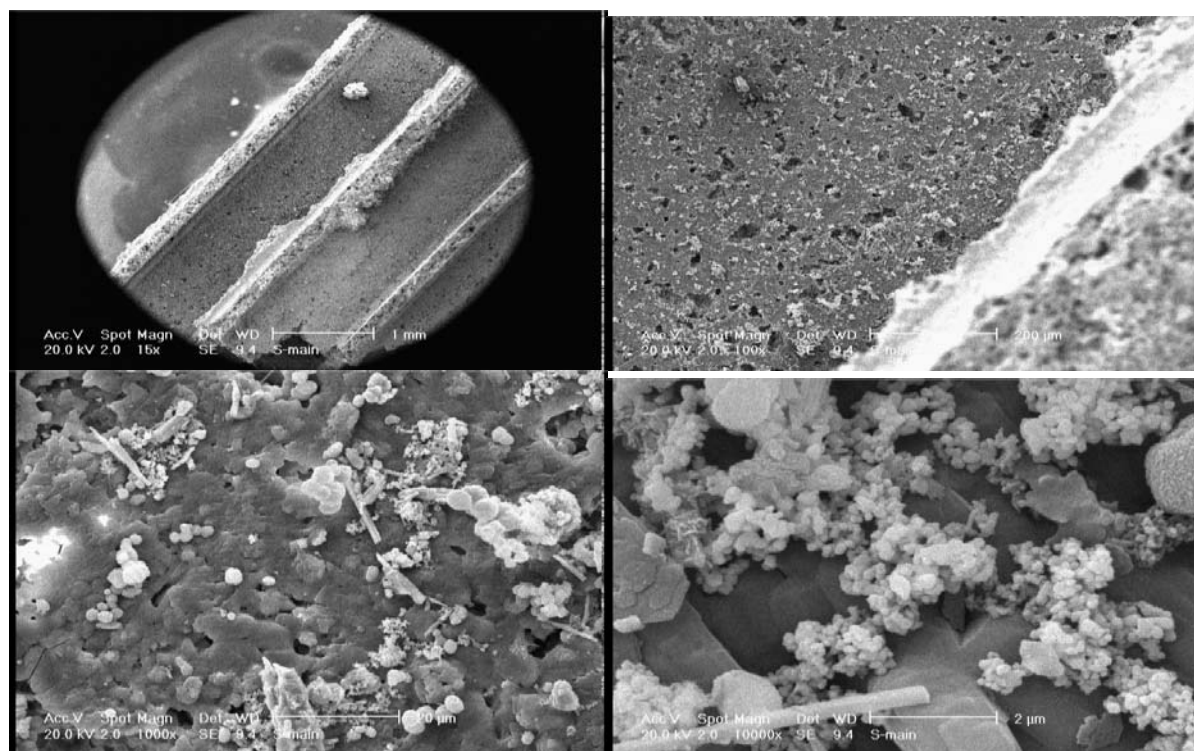
است که می تواند نمونه را از نظر ترکیب درصد عناصر آنالیز نماید. (شکل های ۵ تا ۹) در شکل های ۶ و ۷ ذرات و پایه های کاتالیستی قابل مشاهده می باشد. محاسبات مربوط به ضریب تبدیل اکسید های نیتروژن ($X_Conversion\ NO_x$) مطابق فرمول ذیل انجام یافته است.



شکل ۵- مورفولوژی سطح پایه نگه دارنده (بدون پوشش زئولیتی و لایه فعال)



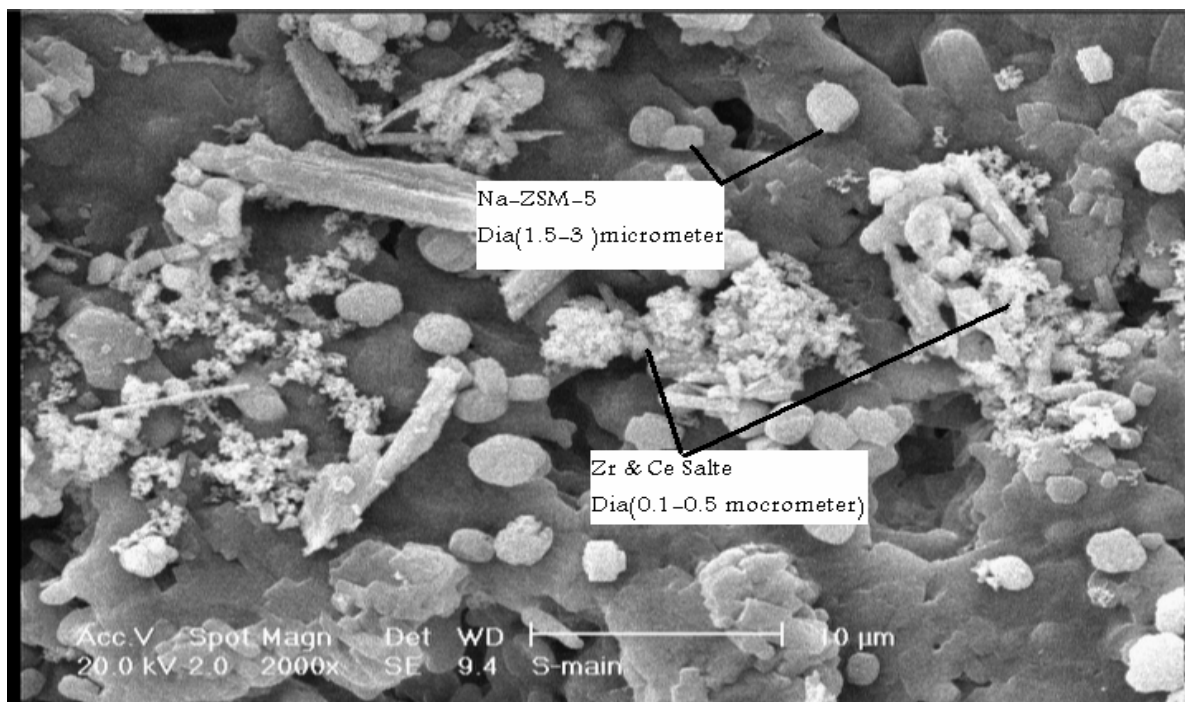
شکل ۶- مورفولوژی سطح پایه نگه دارنده با پوشش ZSM-5 و لایه فعال Pd, Pt



شکل ۷- مورفولوژی سطح پایه نگه دارنده با پوشش ZSM-5 و لایه فعال Zr, Ce



شکل ۸- SEM سطح کاتالیست فعال شده و ذرات Pd, Pt



شکل ۹- SEM سطح کاتالیست فعال شده و ذرات Zr, Ce

وزن مولکولی نسبی اکسیدهای نیتروژن

برابر رابطه ۳ محاسبه می شود

$$MW_{MIX} = \sum_{i=n} [Volume \cdot Ratio \times MW_{gr}] \quad (3)$$

ضرب تبدیل اکسیدهای نیتروژن به سایر محصولات دیگر غیر از NO_x مطابق رابطه ۴ محاسبه می شود.

$$NO_x \text{ Conversion}(\%) =$$

$$\frac{NO_{X,IN} - NO_{X,OUT} - N_2O_{out}}{NO_{X,in}} \times 100 \quad (4)$$

کلیه واحدهای ورودی و خروجی در روابط بالا بر حسب میلی گرم در دقیقه محاسبه شده است (۱۵).

بر اساس مطالعات انجام یافته میزان رطوبت و اکسیژن در فرایندهای شیمیایی معمولاً در حد ثابتی در واکنشهای تصفیه و تبدیل آلودگیهای اکسید نیتروژن موثر می باشد که بر همین مبنا میزان اکسیژن ۵٪ و رطوبت هوا ۱۰٪ در کلیه آزمایشها ثابت گرفته شده است (۱۶ و ۱۷)

در تمام مراحل تجزیه و تحلیل دادهها پس از جمع آوری و دسته بندی توسط نرم افزارهای SPSS vers11 و نرم

حجم مولی هر مولکول گاز در شرایط STP تحت تاثیر فشار و دما مطابق رابطه ۱ محاسبه می گردد.

$$V_1 = V_2 \times \frac{p_a}{760} \times \left(\frac{273.15}{273.15 + t} \right) \quad (1)$$

V_2 = حجم مولی گاز در شرایط اندازه گیری شده (T, Pa) بر حسب لیتر .

V_1 = حجم مولی گاز در شرایط STP (760, 273.15K) بر حسب لیتر .

P_a = فشار جریان سیال در سیستم بر حسب میلی متر جیوه

t = دمای جریان گاز در داخل سیستم بر حسب درجه سلسیوس، به منظور موازنه جرمی قبل و بعد از راکتور پلاسما،

کلیه غلظت های حجمی (PPM_v) مطابق رابطه زیر به غلظت جرمی تبدیل شده است.

$$Mg_{min} = [PPM_v \times MW_{gr}] \times \left[\frac{Q_{STP}}{1000} \right] \quad (2)$$

Mg_{min} = دبی جرمی بر حسب میلی گرم در دقیقه

PPM = غلظت حجمی آلاینده بر حسب قسمت در میلیون

M_w = وزن مولکولی آلاینده بر حسب گرم

Q_{STP} = دبی حجمی سیستم بر حسب لیتر بر دقیقه در شرایط استاندارد

نشان می دهد که پس از پوشش دهی مرحله اول نسبت های اولیه به طور متعادل نسبت به غلظت تهیه شده به شکل امولسیون اضافه شده است. همچنین در مرحله دوم پس از فرایند اشباع نمک های سریم و زیرکونیم با نسبت تهیه و لایه نشانی شده اضافه و جایگزین شده است. در بررسی مورفولوژی سطح پایه های تهیه شده در مراحل مختلف شامل مونولیت خام، پس از پوشش مرحله اول و دوم به ترتیب سطوح صاف و عاری از آلودگی و منافذ و حفره های یکنواخت جهت استقرار یون های حفره ساز سریم و زیرکونیم در تصاویر ۵-۹ مشاهده می شود. همچنین تجمع نمک های زیرکونیم و سریم روی پایه های زئولیتی در تصاویر موید قابلیت نگه داری مناسب لایه های کاتالیستی می باشد.

(ب) نتایج حاصل از تبدیل آلودگی در شرایط بهینه سازی شده راکتور شیمیایی ZSM-5 اصلاح شده .

مقایسه پوشش های کاتالیستی تحت برهمکنش دما و نسبت مولی پروپان در روند تبدیل آلودگی اکسید های نیتروژن در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج آنالیز داده ها با کمک آزمون تساوی واریانس ها (F-Test)، بر همکنش مثبت و همگرایی عوامل مورد مطالعه را بر تبدیل آلودگی اکسید های نیتروژن توسط راکتور شیمیایی M-5 آمده است. همچنین به منظور تعیین دمای بهینه در حضور عامل گاز احیاء کننده پروپان بر تصفیه اکسید های نیتروژن توسط آنالیز واریانس یک طرفه (Two Way ANOVA)، دمای C ۱۸۰ در مقایسه با سایر محدوددهای دمای مورد مطالعه، حداکثر محدودده موثر اعلام می گردد (Pvalue=۰/۰۱).

افزار Minitab 14 انجام گرفته به منظور آزمون فرضیه های تحقیق از آزمون های T-Test, Correlation, Paired T-Test, Two-Way –ANOVA و گراف های دو و سه بعدی Minitab استفاده شده است.

نتایج آزمایش ها :

الف) نتایج حاصل از تجزیه کمی - کیفی پایه های نگه دارنده سیستم کاتالیستی به روش XRF و XRD

شناسائی عناصر تشکیل دهنده پایه اصلی سیستم کاتالیستی (مونولیت) با کمک فلورانس اشعه X انجام یافت . نتایج آنالیز عنصری در وضعیت بدون پوشش در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه شده است.

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که بیشترین اجزاء تشکیل دهنده در بستر مونولیتی از ترکیبات معدنی سیلیکات آلومینا و و متناسب با پوشش کاتالیستی مورد نظر این تحقیق می باشد. بنابراین در انتخاب پایه نگه دارنده علاوه بر محاسن مقاومت مکانیکی و کاهش افت فشار در مقابل جریان هوا منافذ و حفره هایی با ژئومتری متناسب با ساختمان مولکول مهمان (NOx) ایجاد شده است .

همچنین به دلیل تعیین مشخصات شیمیایی و ساختاری در زئولیت های مورد بررسی Alumina Silicat, ZSM_5, γ Alumina با کمک نتایج شکل ۱ و جدول ۱ نسبت عنصر هر کدام از پوشش ها به ویژه نسبت سیلیکات به آلومینا در ZSM-5 مشاهده و تایید می شود. چرا که پوشش کاتالیستی می تواند در نقش عامل تصفیه کننده در کنار لایه فاعل کاتالیستی عمل نماید .

شکل های ۳ و ۴ آنالیز مونولیت خام، پایه کاتالیستی مرحله اول و لایه فعال مرحله دوم را به طور جداگانه نشان می دهد. نتایج

جدول ۳- نتایج آنالیز مقایسه میانگین ها بین راکتور های شیمیایی در ضریب تبدیل NOx.

P-value	انحراف معیار	میانگین ضریب تبدیل %	تعداد نمونه مورد آنالیز	نوع پوشش ننگه دارنده	راکتور شیمیایی	ردیف
۰/۸۱	۰/۲۲	۴۵	۸	Silicate	M_1	۱
	۰/۲۶	۴۲	۸		M_4	۲
۰/۰۵۱	۰/۱۹	۴۴	۸	ZSM_5	M_2	۳
	۰/۱۱	۶۰	۸		M_5	۴
۰/۶۹	۰/۱۹	۵۵	۸	γ _Alumina	M_3	۵
	۰/۱۵	۵۸	۸		M_6	۶

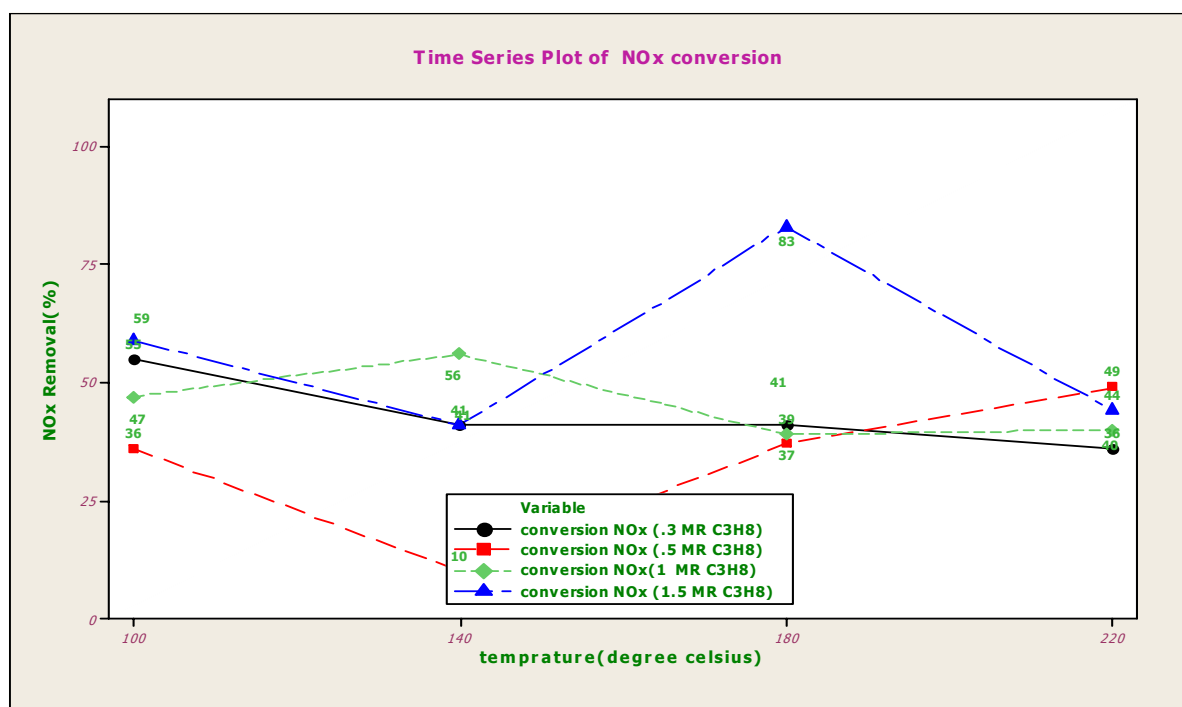
نتایج تاثیر بر همکنش عوامل دما و نسبت مولی گاز

پروپان بر تبدیل گاز های اکسید نیتروژن به شکل N_2, O_2 در

جدول ۴ آمده است

جدول ۴- نتایج اندازه گیری تاثیر عوامل دما و گاز پروپان بر تبدیل و احیای اکسید های نیتروژن در راکتور شیمیایی

Two-Way ANOVA Analysis	میانگین ضریب تبدیل	۱/۵	۱	۰/۵	۱/۳	C ₃ H ₈ / NO _x	محدوده دما
						ضریب تبدیل آلودگی	
Pvalue=۰/۰۱	۸۰	۷۶/۳	۷۶	۹۱/۴۳	۷۶/۳۶	NO ₂ -CONVERSION	۱۰۰ ° C
		۵۹	۴۷	۳۶	۵۵	NO _x -CONVERSION	
	۸۲	۸۸	۶۷/۵	۹۰	۸۵	NO ₂ -CONVERSION	۱۴۰ ° C
		۴۱	۵۶	۱۰	۴۱	NO _x -CONVERSION	
	۹۵	۹۶	۹۴	۹۴	۹۴/۸	NO ₂ -CONVERSION	۱۸۰ ° C
		۸۳	۳۹	۳۷	۴۱	NO _x -CONVERSION	
	۷۵	۹۶	۹۰	۱۰۰	۱۷	NO ₂ -CONVERSION	۲۲۰ ° C
		۴۴	۴۰	۴۹	۳۶	NO _x -CONVERSION	
Degree of Significant							راهنمای نتایج آنالیز تساوی واریانس ها (F-Test)
Not Significant	Possibly Significant	Significant	Highly Significant				
Probability% > ۱۰	Probability% ۵-۱۰	Probability% ۱-۵	Probability% < ۱				



شکل ۱۰- تاثیر بر همکنش گاز پروپان و دمای ورودی بر تبدیل NO_x در راکتور شیمیایی

آلودگی های NO₂ , NO_x فراهم نموده اند. نتایج جدول ۳ و ۴ همچنین شکل های ۳ و ۴ با سطوح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ تایید کننده این موضوع می باشند.

پیش بینی روند تاثیر عوامل موثر بر تبدیل NO_x ها توسط آزمایش ها در چهار سطح بررسی نتایج نشان می دهد که عوامل دما در محدوده بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتی گراد به دلیل تبدیل NO₂ به NO و همچنین سوختن هیدرو کربن های احیای کننده باعث کاهش تبدیل اکسید های نیتروژن می گردد (شکل ۱۰). افزایش مصرف گاز احیا کننده با تشکیل یون های نیتريد و نیتريت همراه می باشد که در نقش عوامل مداخله گر مثبت در آنالیز NO_x به شکل کاهش تبدیل NO_x نمود پیدا می کند (۱۸)

مهم ترین نتایج این پژوهش به شرح ذیل می باشد
 ۱- فرایند شیمیایی با کمک بستر زئولیت اصلاح شده ZSM-5 در تبدیل NO₂ در شرایط جوی و در حضور گاز احیا کننده پروپان با ضریب تبدیل ۰/۹۶ عمل می کند.

نتایج به دست آمده در شکل ۱۰ نشان می دهد که حداکثر ضریب تبدیل آلودگی در محدوده ۱۸۰ درجه سلسیوس (Pvalue=0.01) و نسبت مولی پروپان به اکسید های نیتروژن ۱/۵ اتفاق می افتد. (NO₂ Conversion%= ۸۳ و NO_x Conversion%=۹۶)

تفسیر نتایج

در این تحقیق اثرات متقابل دو عامل مهم و تاثیر گذار دما و نسبت مولی گاز احیای کننده پروپان بر تبدیل آلودگی اکسید های نیتروژن به طور همزمان بررسی و مطالعه شده است .

نتایج تجزیه و تحلیل داده ها در طرح آزمایش های تبدیل گاز NO_x نشان می دهد که شرایط بهینه به منظور تبدیل NO₂ به NO و N₂ و در دمای ۱۸۰°C و نسبت مولی ۱/۵ از گاز پروپان به اکسید های نیتروژن می باشد (X_conversion=0.96 Pvalue=0.05)

بنابراین می توان گفت عوامل اصلی دما و پروپان به طور معنی داری شرایط بهینه ای را جهت تبدیل و تصفیه

منابع

- 1- Gulijk.C, Heiszwof J, Akkee M (2001), "Selection and Development of a Reactor for diesel particulate filtration" chemical engineering science 56 pp 1705-1712.
 - 2- Sergio E, (2000), "Molty phase Catalysts for Selection Reduction of NO_x whit Hydrocarbons, Enschede" The Netherlands.M.S Thesis.
 - 3- Thomas H, Anders P, Magnus S, Edward J(2004)" Continuous lean NO_x reduction with hydrocarbons over dual pore system catalysts" Applied Catalysis B: Environmental 48 PP 95–100
 - 4- Krzysztof K, Micha M(2001) ,"Combined plasma-catalytic processing of nitrous oxide", Applied Catalysis B Environmental , Vol:3, No:3-4, p.233-245.
 - 5- Quality IDEMO,(2000), "Technical Support Document (TSD) for a Minor Source Operating Permit Renewal", *Operating Permit Renewal* VOL 6, P.P. 1-13.
 - 6- Palomares A.E, ´rquez F., Valencia S, (2000)" On the researching of a new zeolite structure for the selective catalytic reduction of NO The possibilities of Cu-exchanged IM5 " *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162_175–189.
 - 7- Miessner H, Francke K-P, Rudolph R, Hammer(2002)."The NO_x removal in excess oxygen by plasma- enhanced selective catalytic reduction", *Catalysis Today*, 75, p.325-330.
 - 8- Kanazawa T, (2004),"Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three way catalysts and NO_x storage –reduction
- ۲- در راکتور شیمیایی، فرایند مستقیم NO_x به N₂+O₂ در مقایسه با تبدیل NO₂ به دلایل ذیل با ضریب تبدیل ضعیف تر انجام می شود.
- واکنش اکسیداسیون و احیا به طور همزمان جهت تبدیل دو مولکول رادیکال با رفتار و ساختمان شیمیایی متفاوت.
- تفاوت زمان ماند مولکول های NO₂ و NO در حفره های بستر کاتالیستی در حجم راکتور شیمیایی.
- پایداری بیشتر رادیکال های NO در مقایسه با مولکول های فعال NO₂.
- ۳- تطابق و همگرایی روند تبدیل NO_x و NO₂ باعث شده تا در امر تصفیه مستقیم NO_x به مولکول های خنثی و غیر سمی N₂ و O₂ سیستم شیمیایی به عنوان یک سیستم تصفیه کننده جامع عمل کند.
- ۴- بر خلاف انواع دیگر فرایندهای شیمیایی به دلیل ساختار ژئومتری پوشش لایه نشانی شده کاتالیستی در راکتور، تولید عوامل مزاحم و محصولات جانبی (فرم آلدئید، ازن، منواکسید کربن) به حداقل رسیده است.
- ۵- به دلیل حداقل استفاده از تجهیزات، مواد و لوازم شیمیایی و مکانیکی در طراحی و ساخت راکتور ZSM-5 اصلاح شده و همچنین تولید گازهای غیر سمی (N₂, O₂, CO₂) با مصرف حداقل انرژی می توان از این روش به عنوان فن اوری پاک نام برد. در پایان به منظور توسعه هر بیشتر تصفیه اکسید های نیتروژن پیشنهادات ذیل ارایه می گردد.
- الف) بررسی قابلیت گاز پروپان صنعتی^۱ در احیاء و تبدیل NO_x در یک فرایند تلفیقی مشابه.
- ب) برپایی و اجرای طرح مشابه به منظور تعمیم روش تصفیه NO_x با مکانیسم پلاسما- شیمیایی با استفاده از یک منبع واقعی (خروجی خودروهای دیزلی یا بنزین سوز).

- 14- Avidan A, (1991),"Reducing NO_x Emission From A Circulating fluid bed combustor,"United States Patent NO 5055029
- 15- Jinhai Niu. XY., Aimin. Z., Lingling S., Yong Xu, b (2006),"Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₂ over Co-HZSM-5 catalyst" Communications,Volume 7(5)P.P. 297-301.
- 16- Dors JM. M, (2005)," Optimisation of streamer pulse repetition rate in a corona discharge used for NO_x removal , in center of plasma and laser engineering". *Polish Academy of Sciences*,Poland , P.P .1-4.
- 17- Jan Kašpar .PF, Hickey.H.(2003)," Automotive catalytic converters". *Catalysis Today* ,77,P.P. 419–449.
- 18- Hassouni K., (2000)," Consequences of soot particle on the plasma remediation of NO_x in the presence of hydrocarbons", In: *Engineering*, University of Illinois Department of Electrical and Computer Engineering . catalyst catalysis" Today] 96 pp 171-177.
- 9- Wen .T, Tian J, Queheillalt D.T (2006)" Forced convection in metallic honeycomb structures " *International Journal of Heat and Mass Transfer*" ,Volume 49, Issues 19-20, , Pages 3313-3324
- 10- Shukla S.P, Madhusoodana C.N(2006)" Honeycomb Supports, Filters and catalyst for cleaner Environment Key engineerin materials" vol 317-318 pp 759-764.
- 11- Rusanov.V.D., (1994)" Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry", *Pure & Appl Chem*66(6),P.P. 1267-1274.
- 12- Kasahara K, (2006),"Catalyst for Pouryfung Exhaust Gases"United States Patent NO 7084086B2
- 13- Kono M, (1997),"Method of Reducing NO_x Emission From lean-Burn Combustion Engine"United States Patent NO 5609022