



سازمان جهاد دانشگاهی خراسان رضوی



عنوان طرح:

دستیابی به دانش فنی تولید
مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

۱۴۰۰/۰۷/۲۰

سرفصل مطالب:

❖ فاز اول: دستیابی به دانش فنی تولید مونولیت خام مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

- تکمیل شده است.

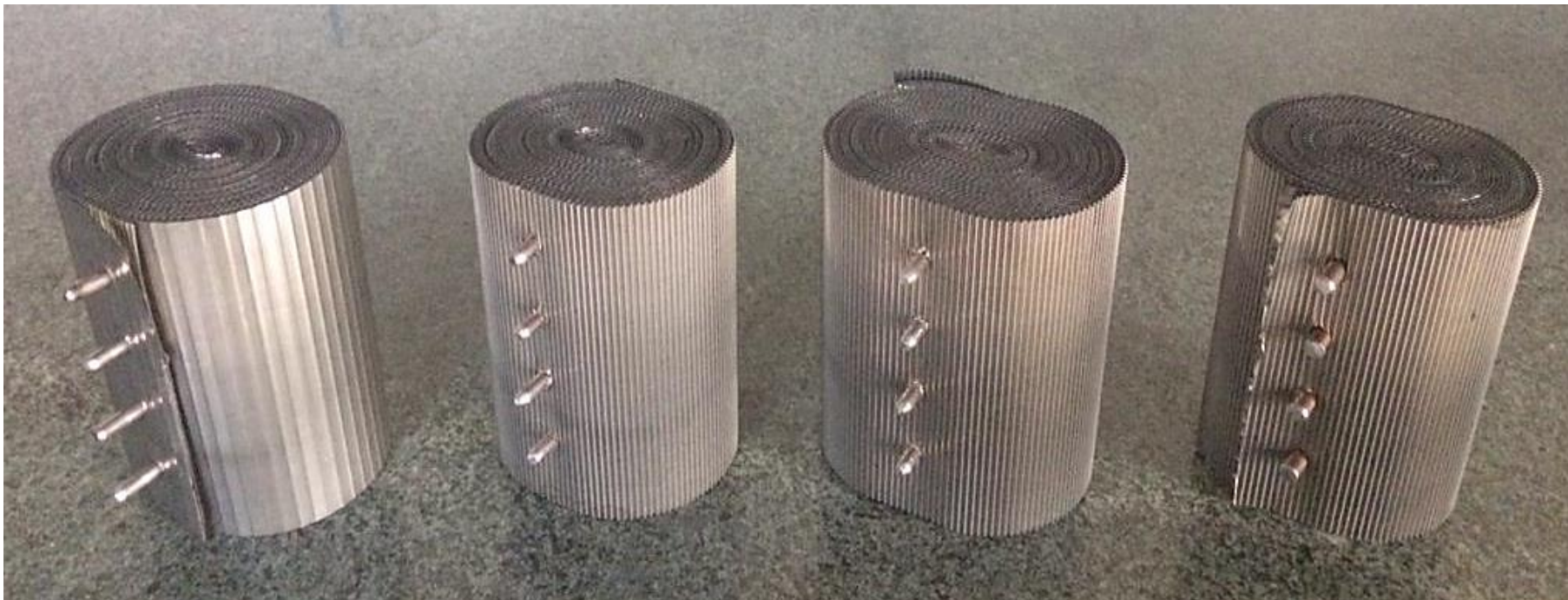
❖ فاز دوم: دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

- اقدامات صورت گرفته

- اقدامات آتی

- چالش‌های پیش‌رو

❖ کلیپ مستند فعالیت‌های انجام شده در فاز اول طرح (ساخت مونولیت فلزی خام)





❖ اقدامات انجام گرفته در فاز دوم طرح:

- مهندسی معکوس و بررسی مشخصات پوشش
- مطالعه و انتخاب روش پوشش‌دهی
- پوشش‌دهی در فاز آزمایشگاهی
- طراحی دستگاه پوشش‌دهی نیمه صنعتی مونولیت فلزی

❖ مهندسی معکوس و بررسی مشخصات پوشش

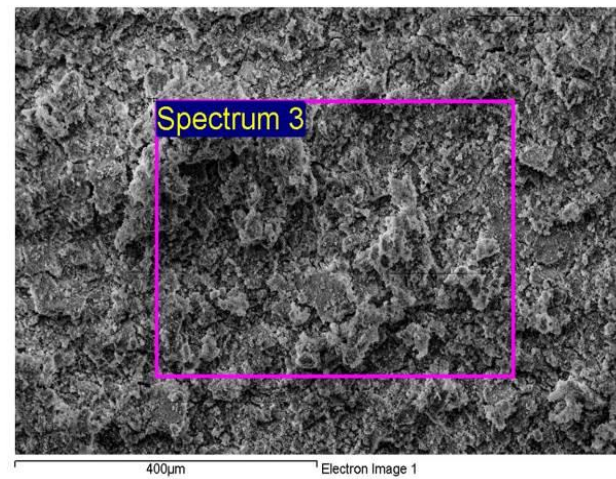
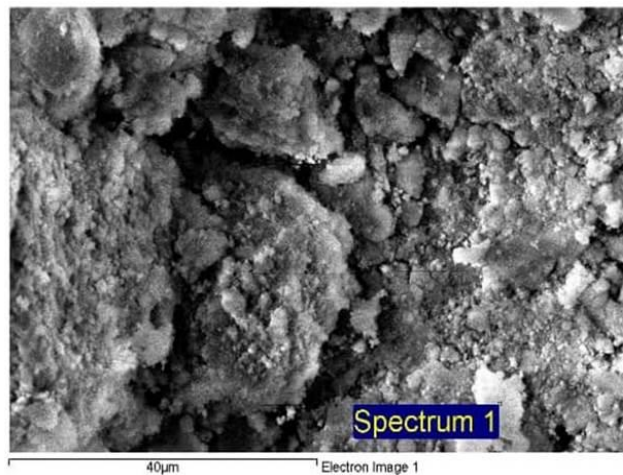
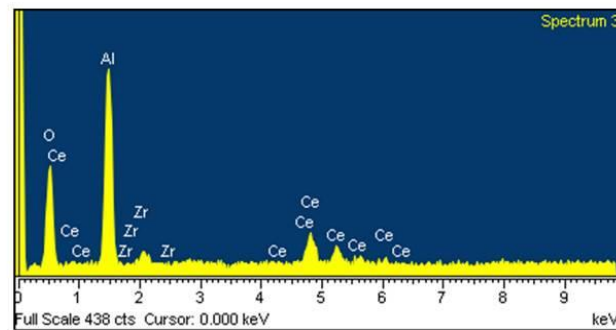
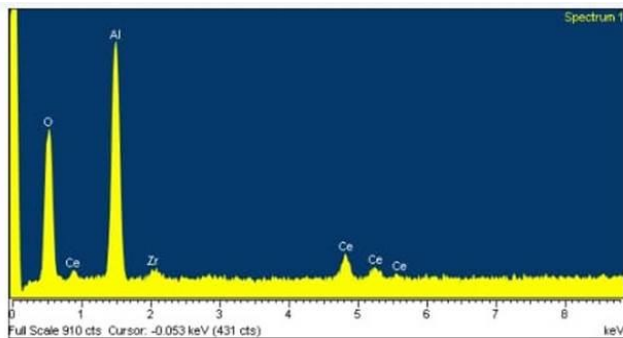
- تعیین جنس پوشش و ذرات کاتالیستی

✓ تایید حضور عناصری مانند Al, Zr, Ce و

اکسیژن در پوشش توسط آنالیز EDS

✓ تایید حضور عناصر، Pd, Rh به عنوان ذرات

کاتالیستی توسط آزمون XRF (در جدول زیر تنها عناصر مهم گزارش شده است).

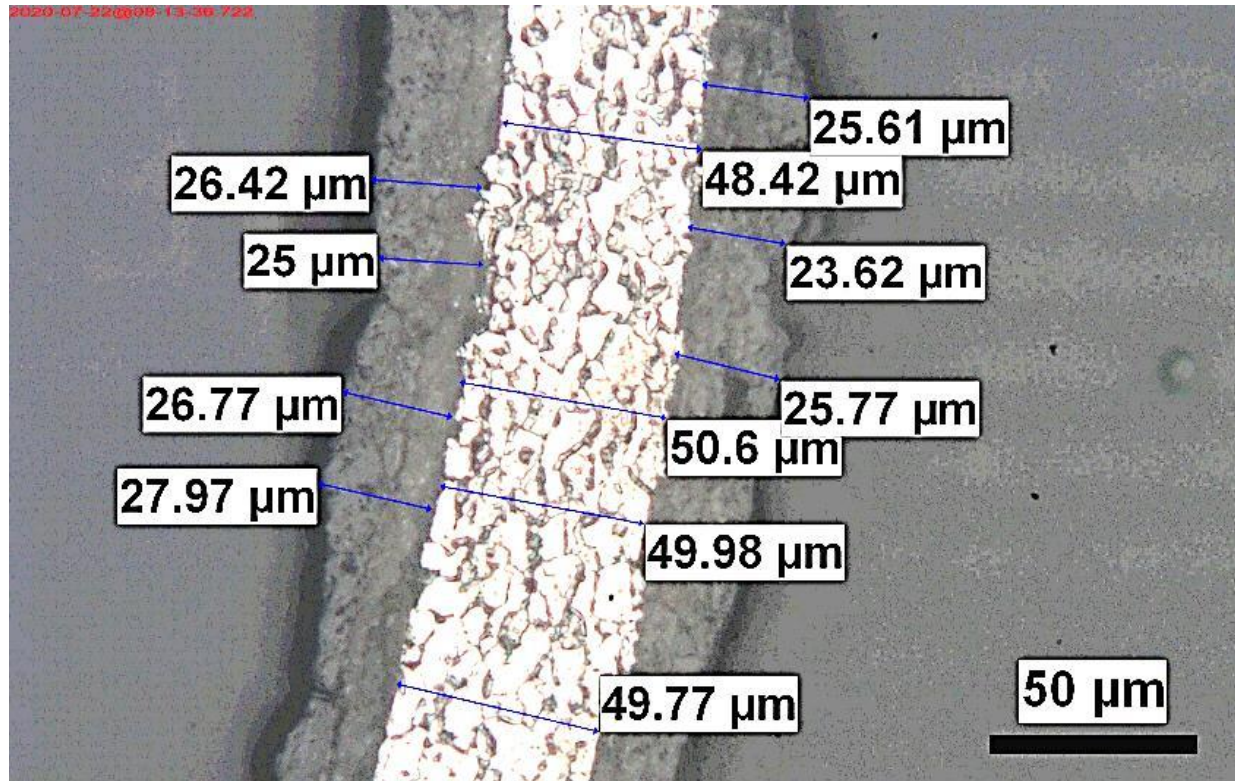


$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{CeO}_2\%$	$\text{ZrO}_2\%$	$\text{PdO}\%$	$\text{La}_2\text{O}_3\%$	$\text{BaO}\%$	$\text{Rh}_2\text{O}_3\%$
42.1	33.3	16.0	2.1	1.9	0.4	0.1

❖ مهندسی معکوس و بررسی مشخصات پوشش

- تعیین ضخامت پوشش

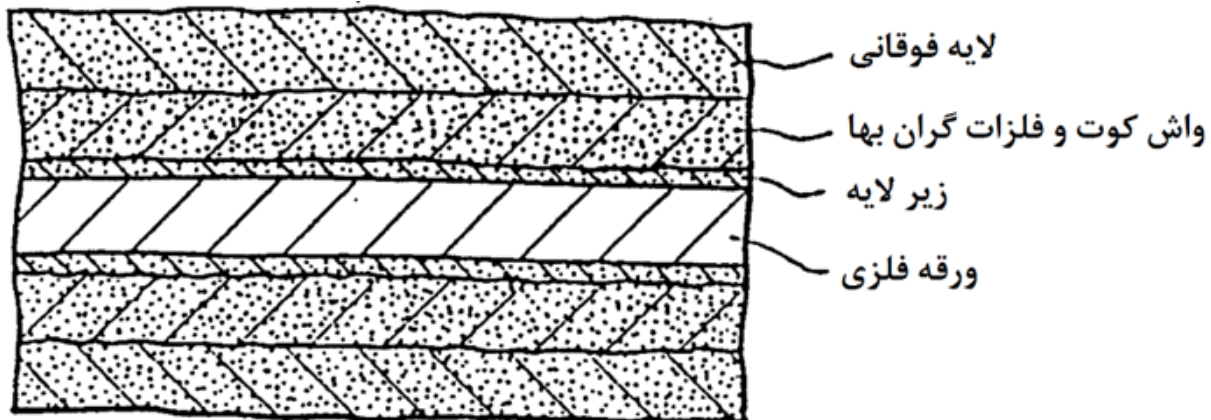
ضخامت پوشش در هر طرف ورق حدود ۲۵ میکرومتر می‌باشد.



❖ مطالعه و تعیین روند کار

پوششی که بر روی ورقه فلزی قرار می‌گیرد از چهار بخش مجزا تشکیل می‌شود:

- ۱- زیر لایه: باعث بهبود اتصال لایه واش کوت بر روی ورقه فلزی می‌گردد. برای ساخت آن از بوه‌مایت یا آلومینیوم هیدروکسید استفاده می‌شود.
- ۲- لایه واش کوت: به عنوان پایه برای نشانیدن فلزات گرانبها عمل می‌کند. از گاما آلومینا در ساخت لایه واش کوت استفاده می‌گردد.
- ۳- فلزات گرانبها: این فلزات نقش کاتالیزور برای تبدیل آلاینده‌های گازی به گازهای بی‌ضرر را ایفا می‌نمایند. از فلزات پالادیوم و رودیوم به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.
- ۴- لایه فوقانی: این لایه از اکسیدهای فلزی نظیر سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید تشکیل شده است. این اکسیدهای فلزی زمانی که غلظت اکسیژن در آگروز بالا است آن را جذب و زمانی که غلظت اکسیژن پایین است، اکسیژن را آزاد می‌سازند و از این طریق واکنش‌های اکسیداسیون و احیا را تسریع می‌نمایند.



❖ تهیه مواد اولیه مورد نیاز

مواد اولیه تهیه شده یک سری از اکسید های فلزی و فلزات نجیب :
بوهماییت، Zirconium (IV) Oxide, Cerium (IV) Oxide,
Lanthanum (III) Nitrate Dihydrate
Rhodium (III) Chloride Hydrate, Palladium (II) Nitrate Dihydrate
Aluminum Oxide

همچنین، ۱۰۰ متر از ورق فولادی مورد نیاز جهت ساخت مونولیت فلزی (ورق فوق باریک با ضخامت ۵۰ میکرومتر و گرید (CrAl 20 5) 1.4767) خریداری شد.



❖ تهیه تجهیزات مورد نیاز

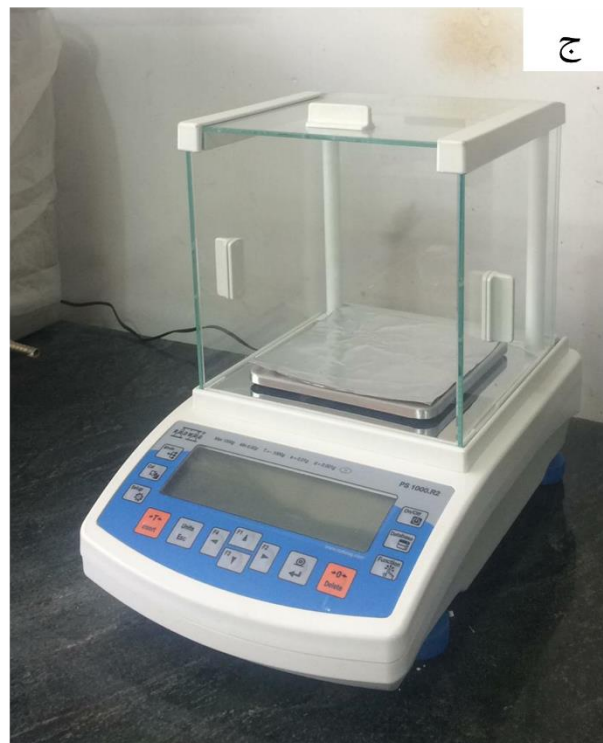
تجهیزاتی مانند دستگاه لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری (دپ کوتر) به منظور پوشش‌دهی کنترل شده ورق، دستگاه همزن مکانیکی و هیتر استیرر به منظور آماده‌سازی محلول‌های پوشش‌دهی، دستگاه PH متر دیجیتال به منظور کنترل PH محلول‌های پوشش‌دهی، ترازو دیجیتال با دقت سه رقم اعشار و ... تهیه شدند.



د



ه



ج



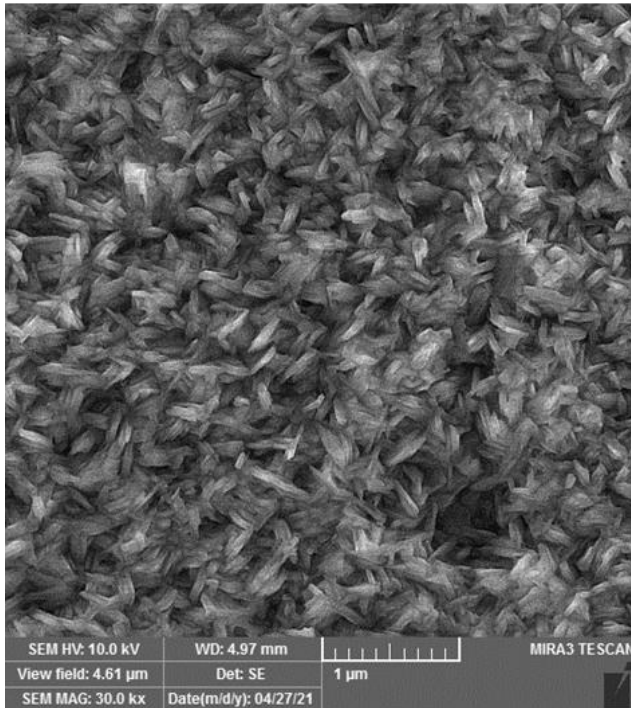
ب



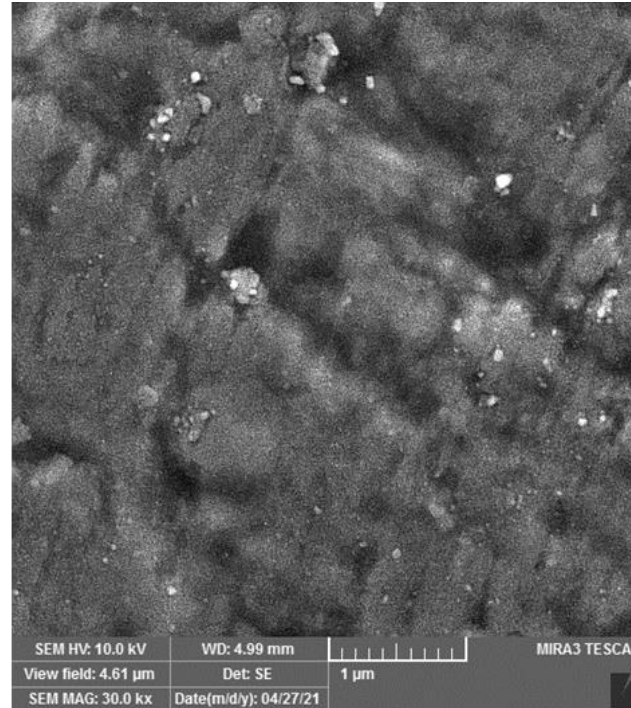
الف

❖ عملیات حرارتی ورق فلزی

- انجام عملیات حرارتی ورق فلزی یا همان فرآیند آنیل سبب می‌شود که اکسید آلومینیوم بر روی سطح ورق فلزی با مورفولوژی زبر (خشن) ظاهر شوند.
- این کار سبب بهبود چسبندگی زیر لایه بر روی ورقه فلزی می‌گردد.
- نتیجه، ایجاد سطحی زبر و ناصاف بر روی ورقه فلزی با تشکیل آلومینا به شکل زبر و خشن پس از آنیل می‌باشد.



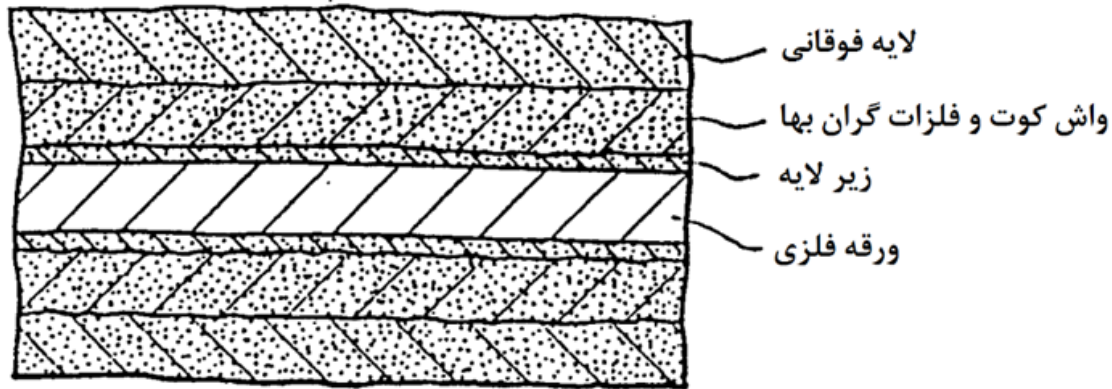
ب



الف

تصویر SEM سطح ورقه فلزی، الف) قبل از آنیل و ب) بعد از آنیل در ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت.

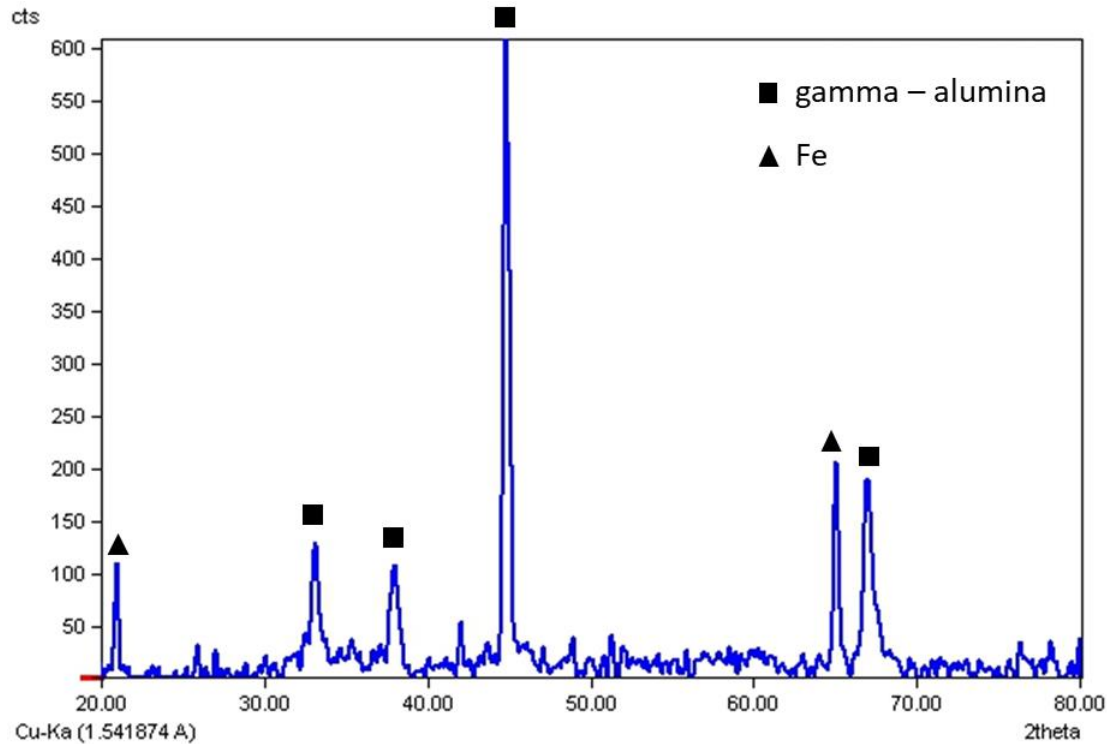
❖ اعمال زیرلایه



زیرلایه‌ی اعمال شده

- برای ایجاد زیرلایه بر روی ورق فلزی از بوهماییت استفاده شد. پودر بوهماییت مورد استفاده از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور تهیه شد که دارای اندازه ذرات کمتر از ۲۵ میکرومتر بود.
- بوهماییت ماده‌ای است که پس از فرآیند کلسیناسیون به گاما آلومینا تبدیل می‌شود و به صورت یک لایه با ضخامت ۲ تا ۵ میکرومتر بر روی ورقه فلزی می‌چسبد. (زیر لایه باعث می‌شود که اتصال میان لایه واش کوت و ورقه فلزی به طرز چشمگیری افزایش یابد).
- برای نشانیدن زیرلایه بر روی ورق فلزی، از دوغاب بوهماییت و روش غوطه‌وری استفاده گردید. (غلظت بوهماییت، PH دوغاب و مدت زمان پیرسازی از جمله عوامل مهمی هستند که خصوصیات زیرلایه را تحت تاثیر قرار می‌دهند)

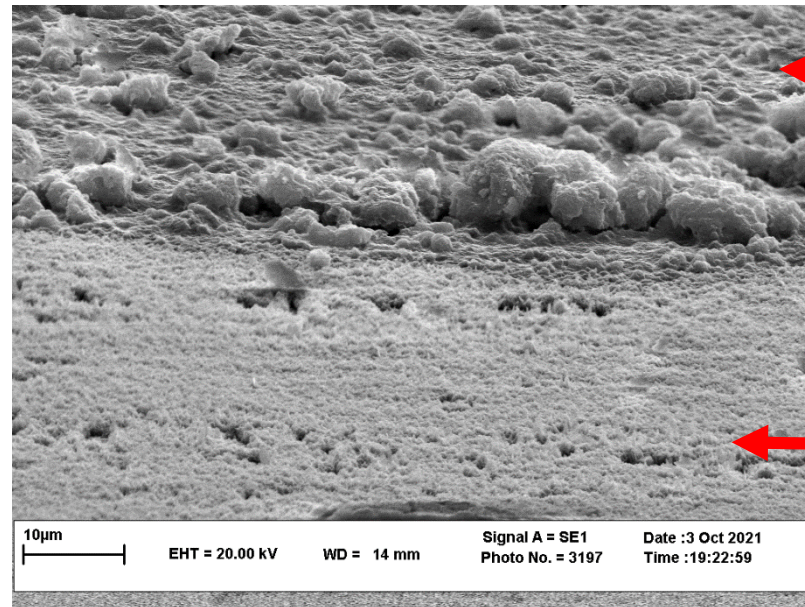
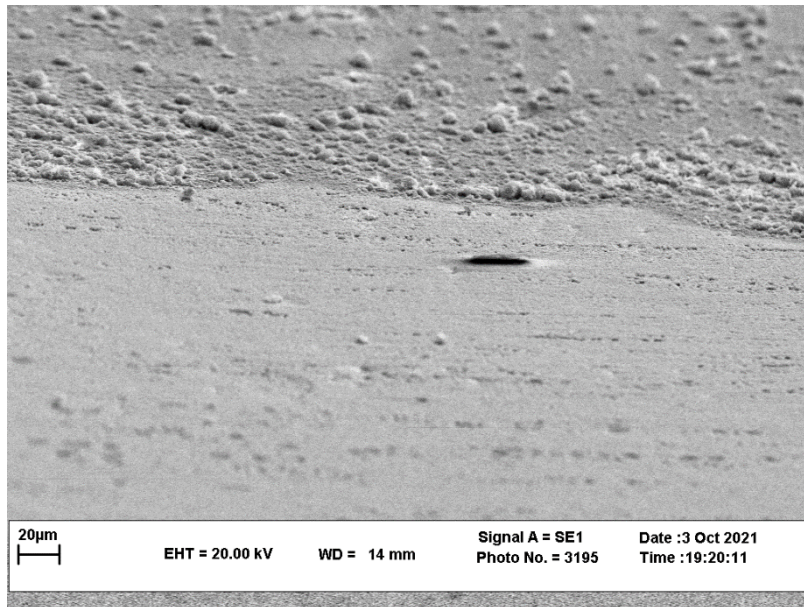
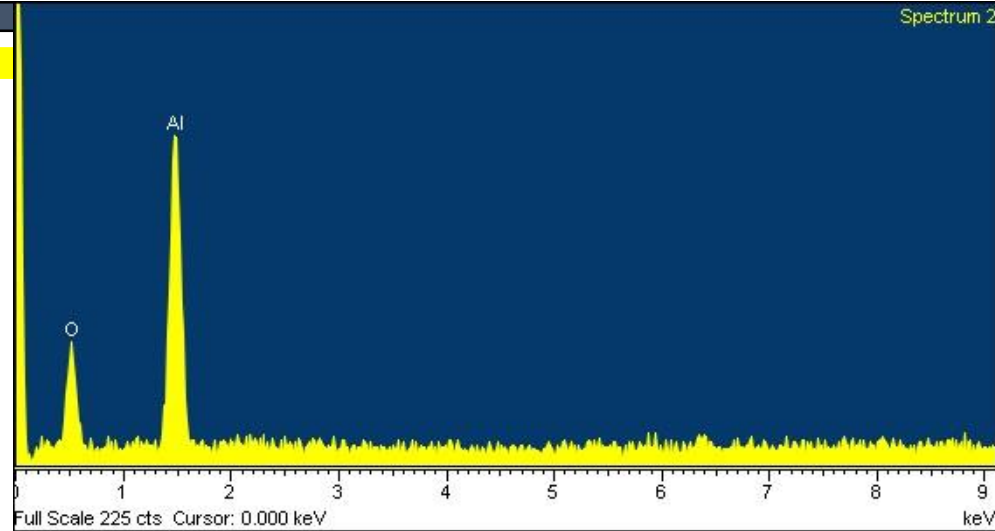
❖ مشخصه‌یابی زیرلایه



■ آنالیز فازی XRD نشان می‌دهد که تبدیل بوهمایت به گاما آلومینا در فرآیند کلسیناسیون انجام شده است و زیرلایه با فاز گاما آلومینا بر روی سطح تشکیل شده است.

❖ مشخصه‌یابی زیرلایه

- تصویر میکروسکوپ SEM ساختار پوشش را نشان می‌دهد.
- آنالیز عنصری EDS، نشان می‌دهد که عناصر غالب در زیر لایه آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند.



زیرلایه پوشش

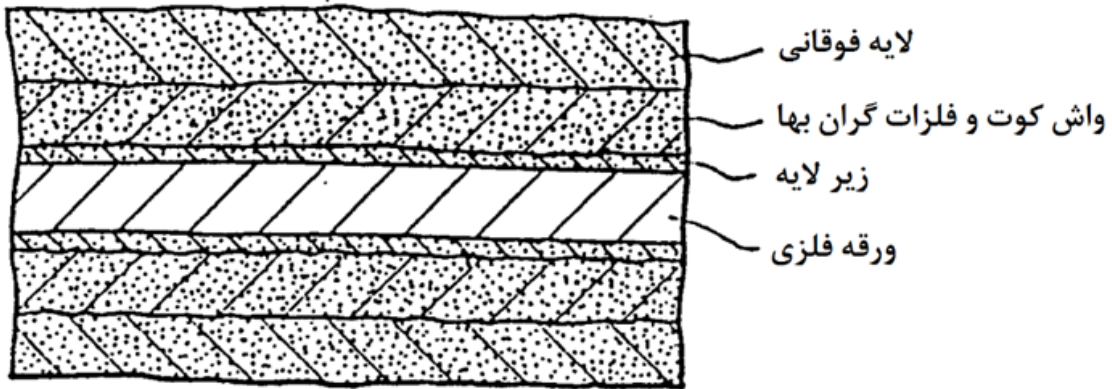
ضخامت زیرلایه

سطح ورق فلزی که به دلیل آنیل و تشکیل اکسید بر روی آن، زبر و خشن می‌باشد.

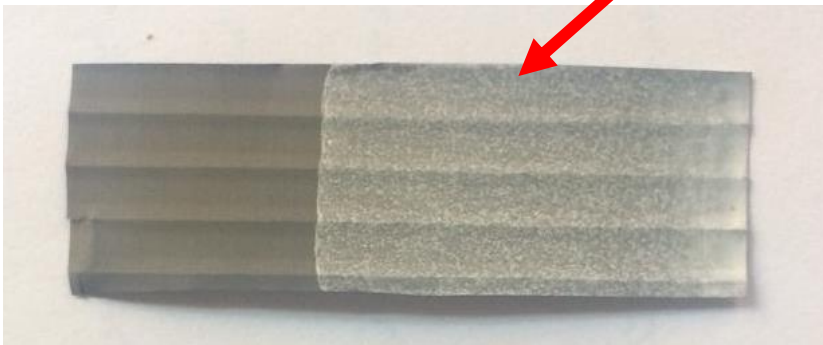
❖ اعمال لایه اصلی

■ برای ایجاد لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق فلزی از پودر گاما آلومینا استفاده شد. پودر گاما آلومینا مورد استفاده، تولید شرکت رایکا صنعت افرند اصفهان و دارای اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرومتر بود.

■ برای نشانیدن لایه واش کوت گاما-آلومینا بر روی ورق فلزی، از روش غوطه ورسازی استفاده شد. (غلظت، PH دوغاب و مدت زمان پیرسازی از جمله عوامل مهمی هستند که خصوصیات لایه اصلی را تحت تاثیر قرار می دهند).

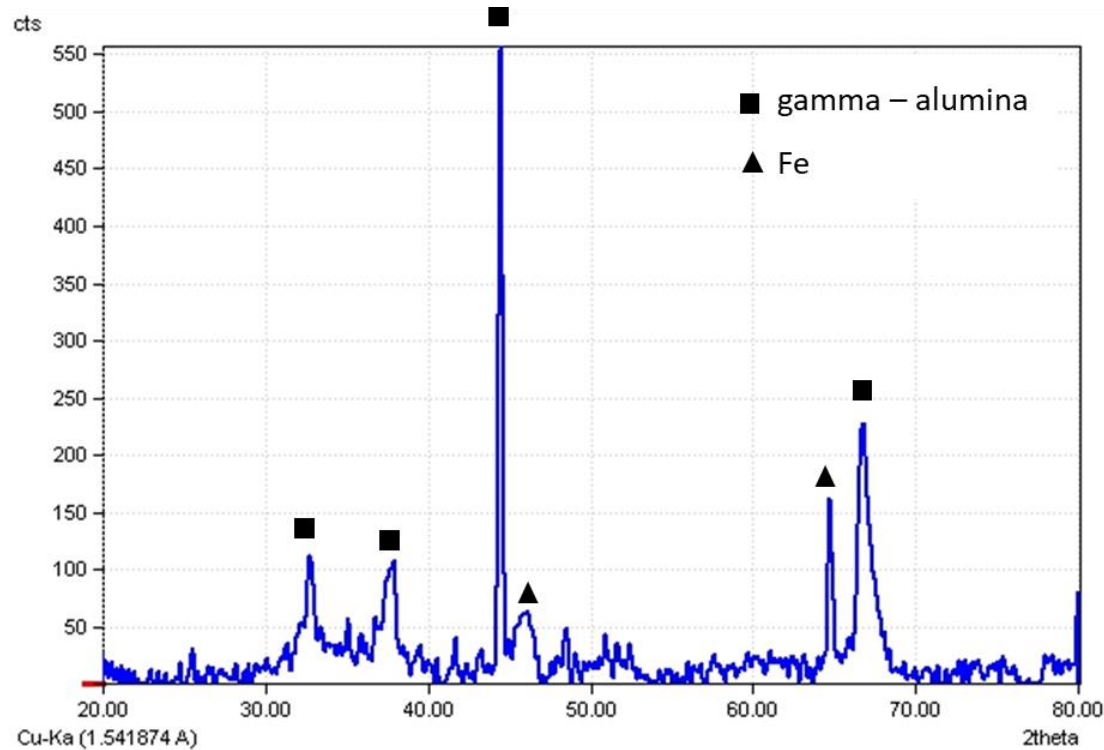


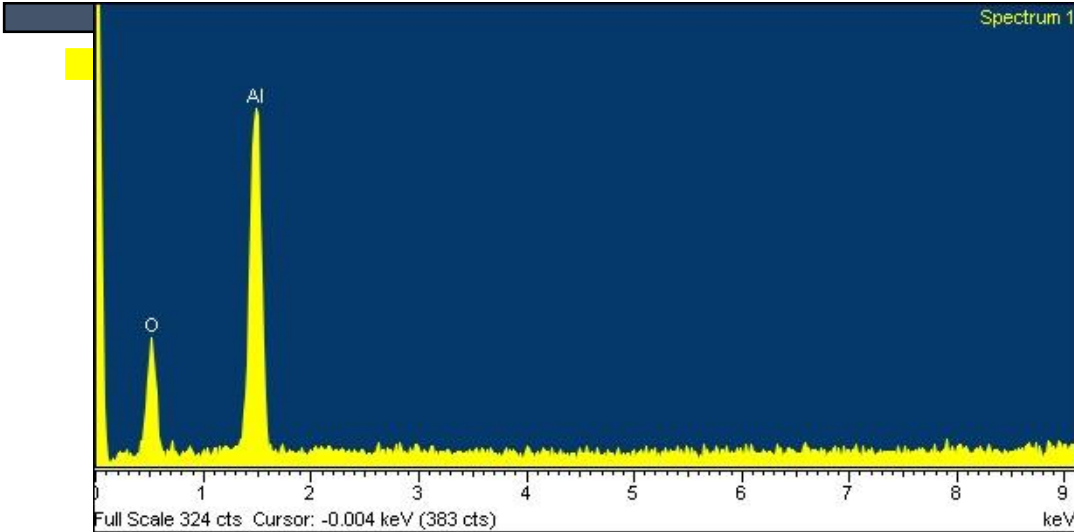
لایه نشانی دوم (لایه اصلی)



❖ مشخصه‌یابی لایه اصلی

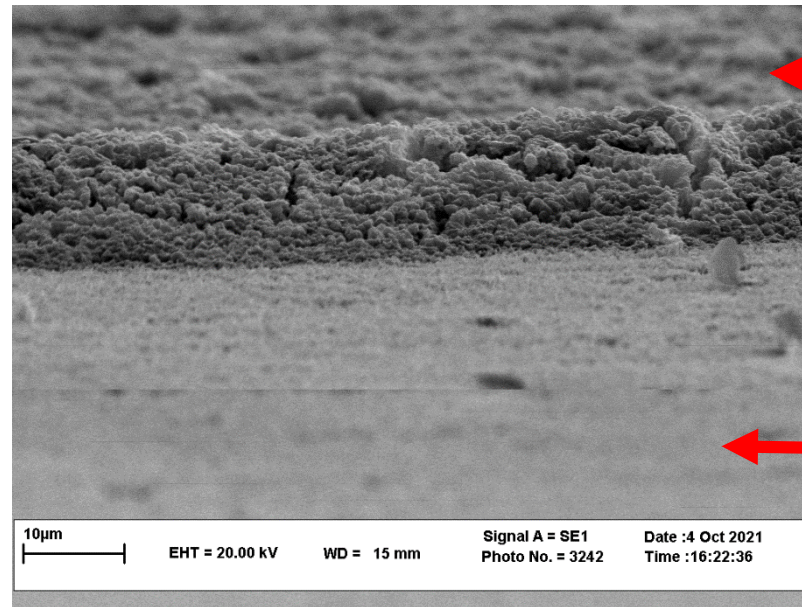
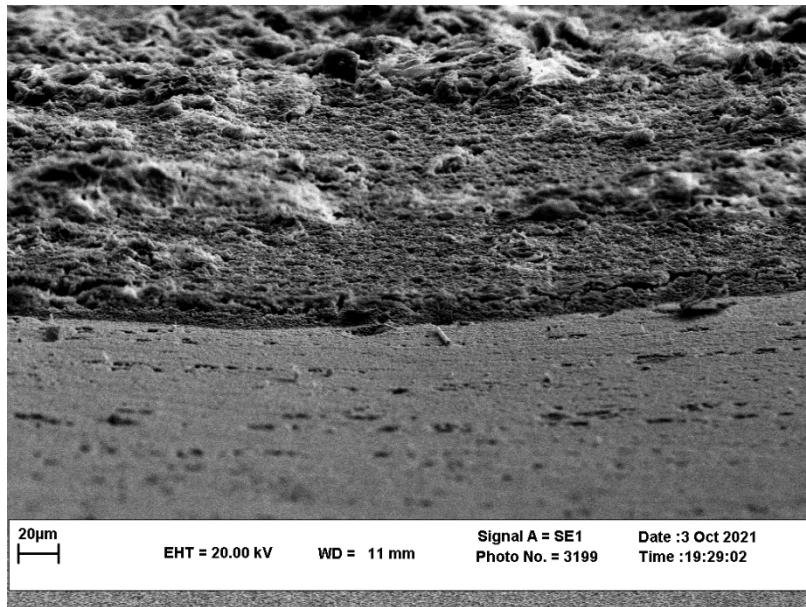
- آنالیز فازی XRD نشان می‌دهد که لایه اصلی با فاز گاما آلومینا تشکیل شده است.





❖ مشخصه‌یابی لایه اصلی

- تصویر میکروسکوپ SEM ساختار پوشش لایه اصلی را نشان می‌دهد.
- نتیجه آنالیز عنصری EDS، نشان می‌دهد که عناصر غالب در زیر لایه آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند.



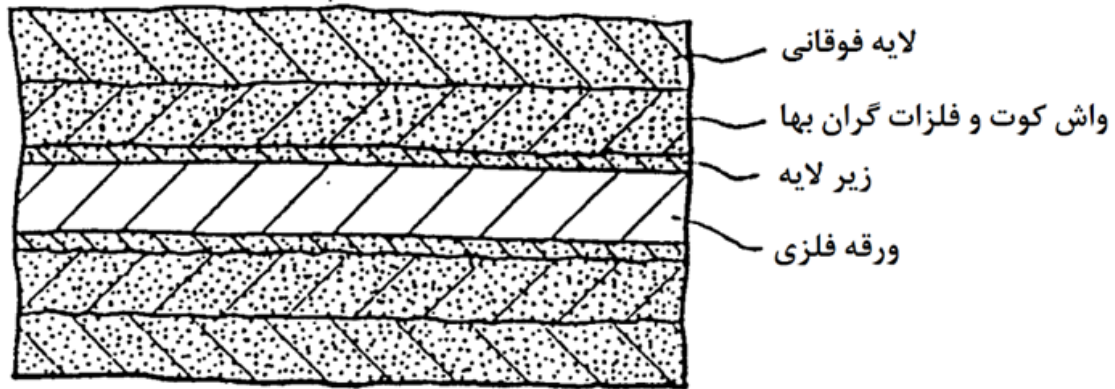
لایه اصلی پوشش

ضخامت زیرلایه و لایه اصلی

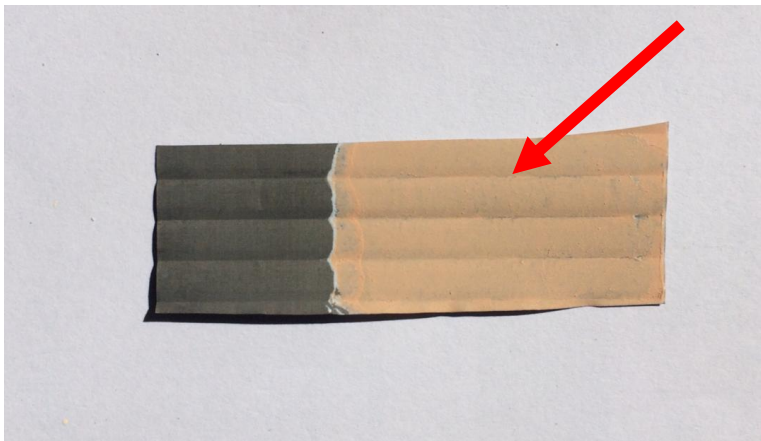
سطح ورق فلزی

❖ اعمال لایه فوقانی

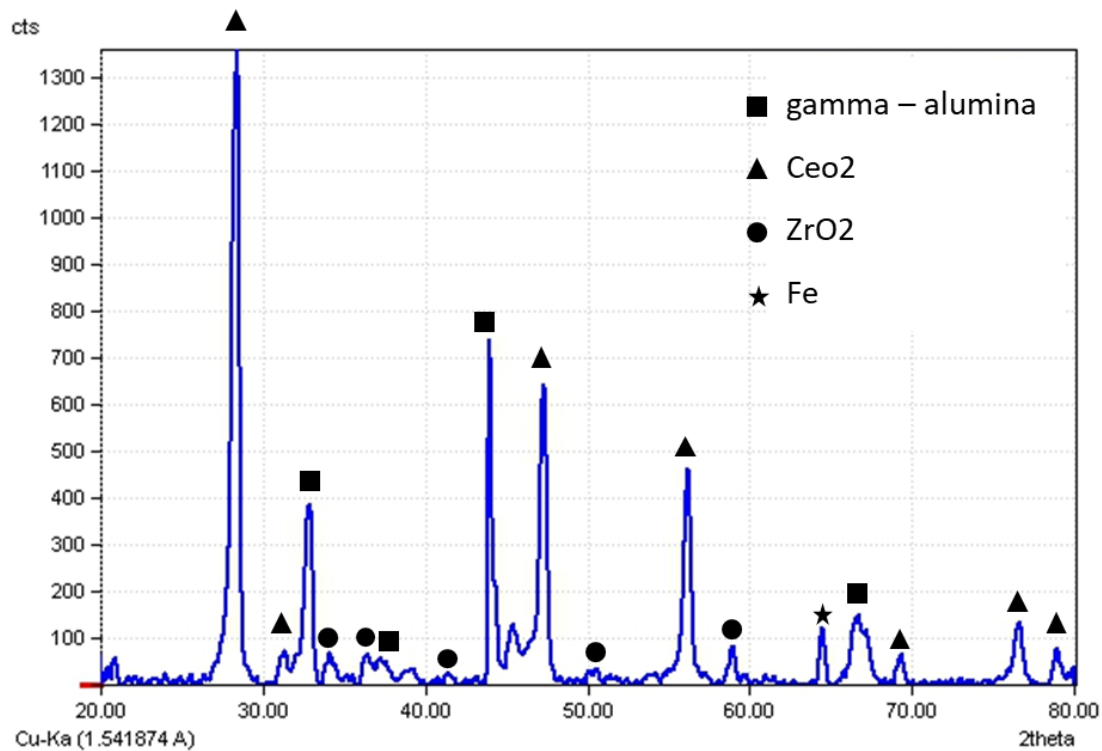
- سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید از شرکت Sigma-Aldrich با اندازه ذرات کمتر از ۵ میکرومتر تهیه شد. در این مرحله نیز نشانیدن لایه واش کوت سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورق فلزی از طریق فرآیند غوطه‌ورسازی بود (غلظت، PH دوغاب و مدت زمان پیرسازی از جمله عوامل مهمی هستند که خصوصیات لایه فوقانی را تحت تاثیر قرار می‌دهند).



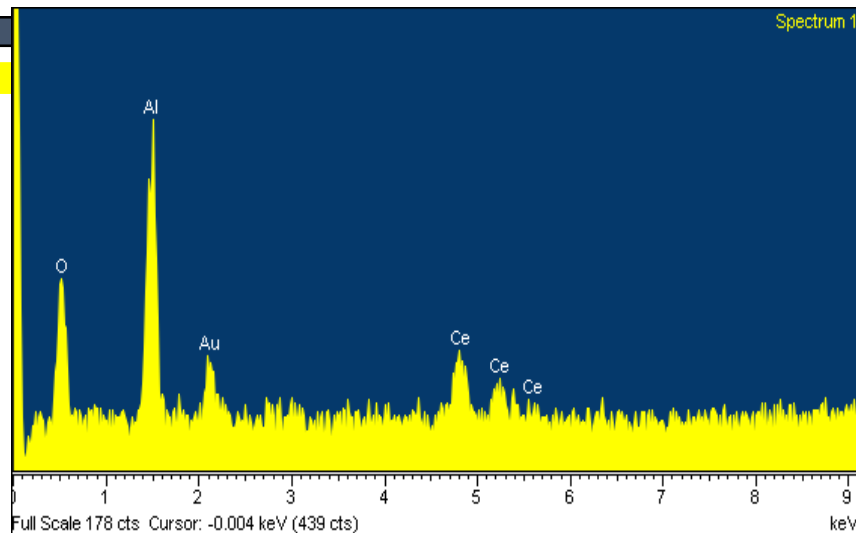
لایه نشانی فوقانی



❖ مشخصه‌یابی لایه فوقانی

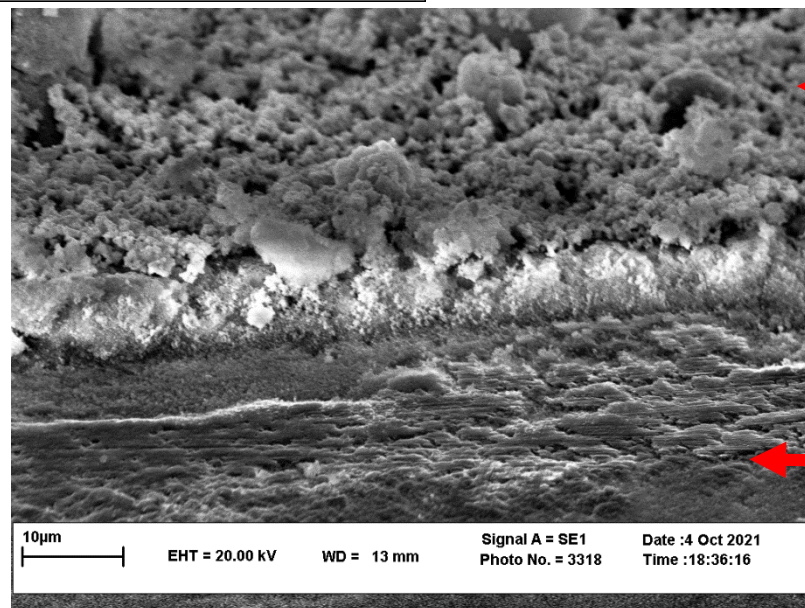
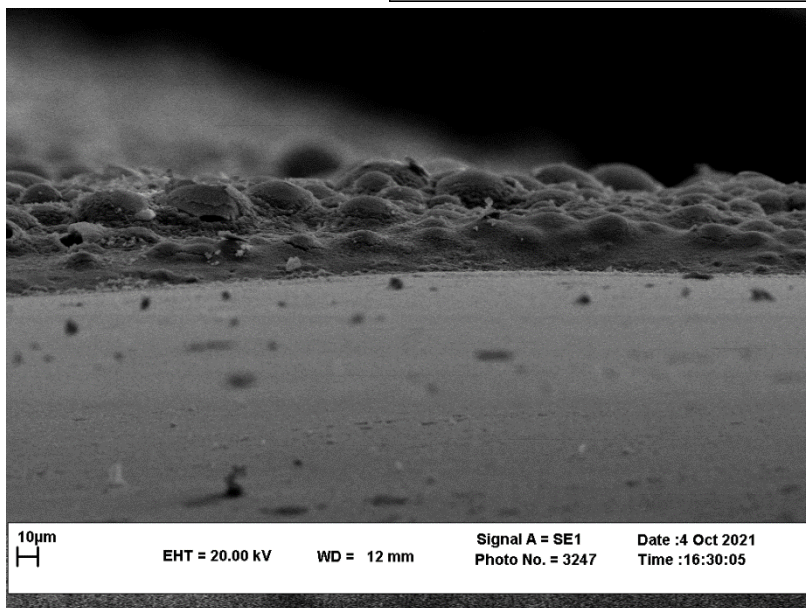


■ آنالیز فازی XRD نشان می‌دهد که لایه فوقانی دارای فاز گاما آلومینا، سربیم اکسید و زیرکونیوم اکسید می‌باشد.



❖ مشخصه‌یابی لایه فوقانی

- تصویر میکروسکوپ SEM ساختار پوشش لایه فوقانی را نشان می‌دهد.
- نتیجه آنالیز عنصری EDS، نشان می‌دهد که عناصر غالب در لایه فوقانی آلومینیوم، سریم، زیرکونیوم و اکسیژن می‌باشد.



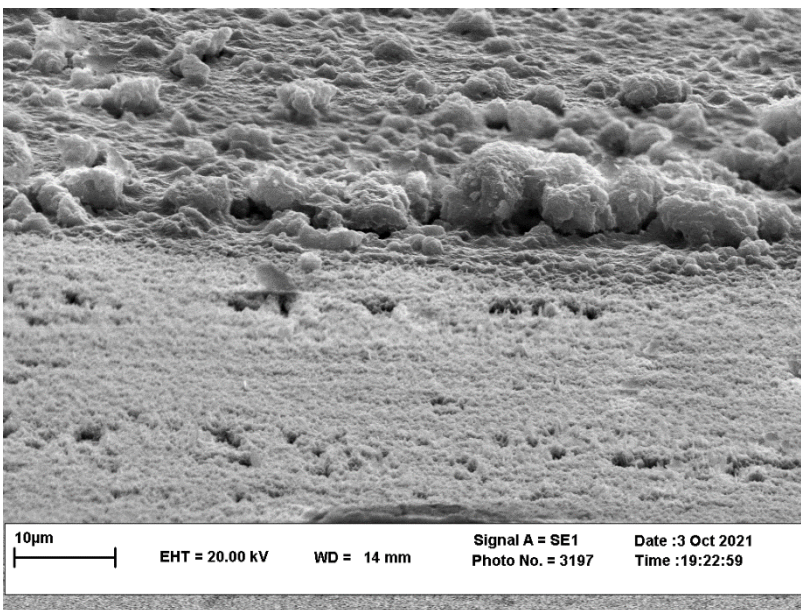
← لایه فوقانی پوشش

← ضخامت هر سه لایه

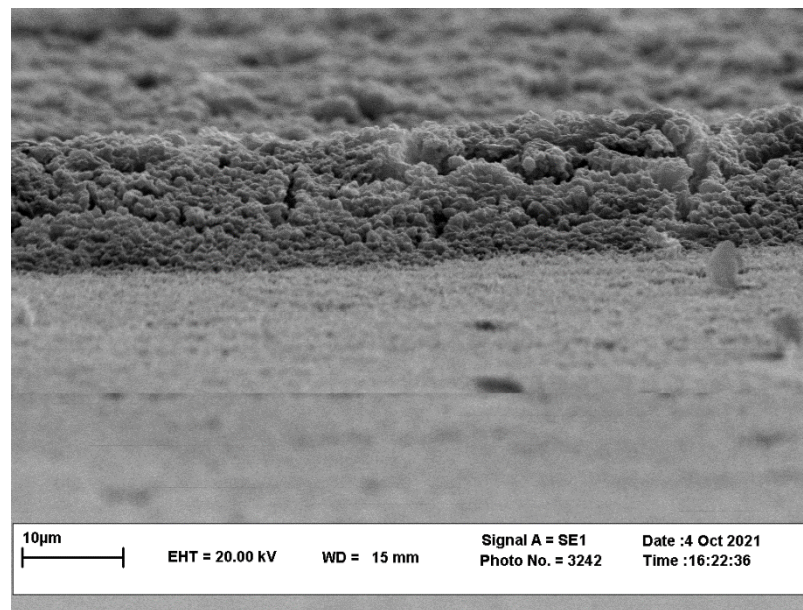
← سطح ورق فلزی

❖ مشخصه‌یابی ساختار پوشش ایجاد شده

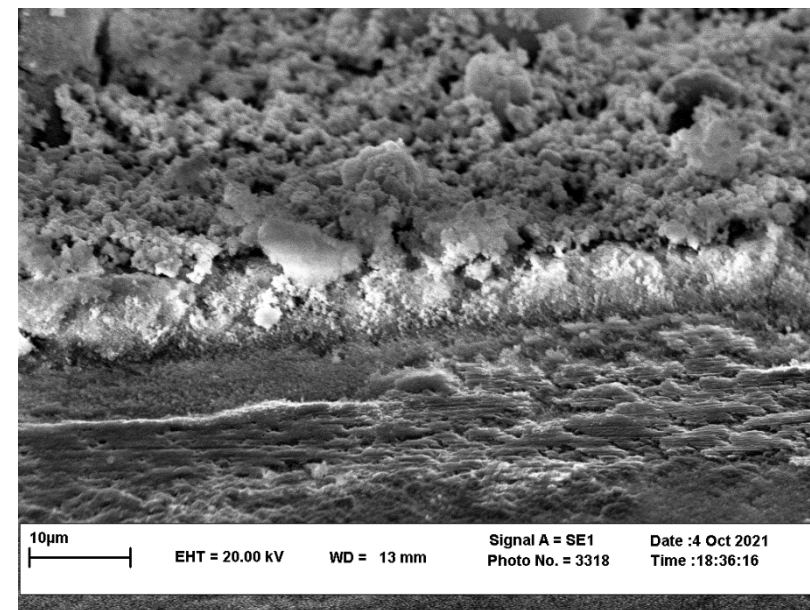
زیرلایه



زیرلایه + لایه اصلی



زیرلایه + لایه اصلی + لایه فوقانی



❖ اقدامات آتی:

• نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی

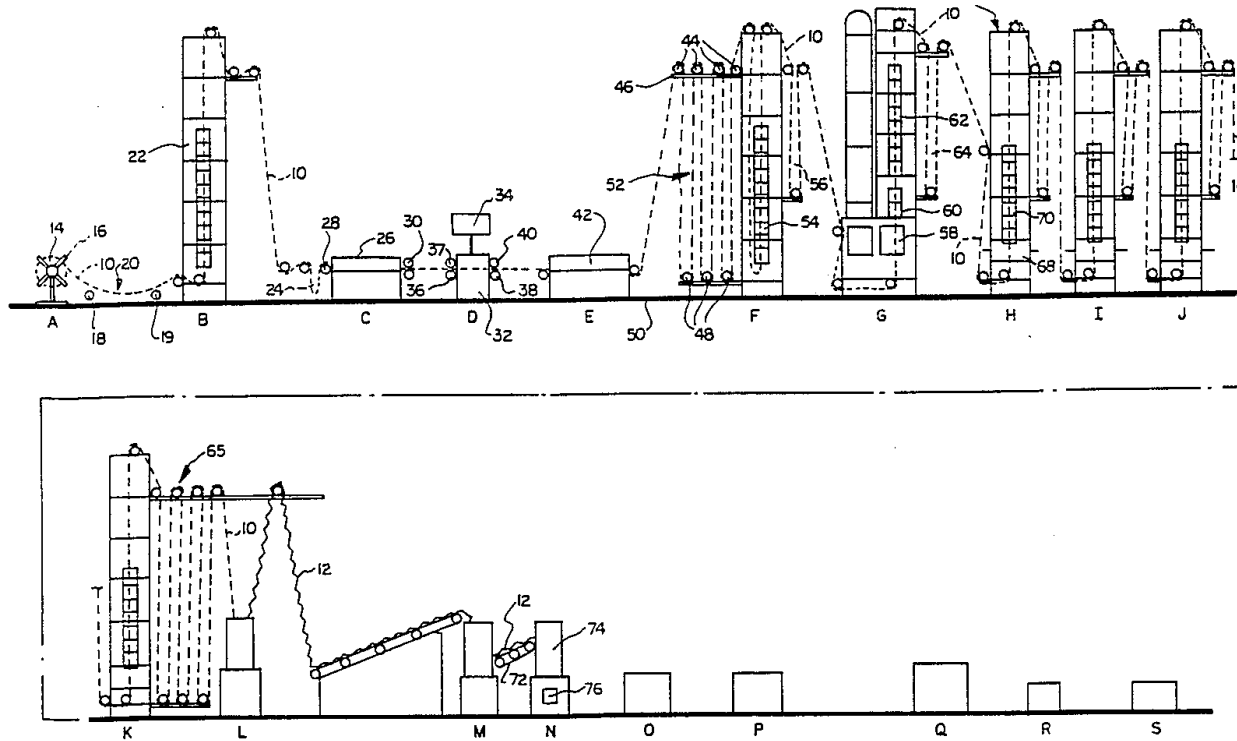
- به جهت گران‌قیمت بودن اجزاء فعال کاتالیستی، نشانیدن این اجزاء بر روی پوشش پس از اطمینان از ایجاد پوشش مطلوب و با خواص مورد نظر انجام خواهد گرفت.
- در حال حاضر پس از ایجاد پوشش در فاز آزمایشگاهی، نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی نیز در دستور کار قرار گرفته است.
- فاز فعال کاتالیستی از فلزات پلادیوم و رودیوم تشکیل شده است.
- برای نشانیدن فلزات فعال کاتالیستی بر روی لایه واش کوت از روش تلقیح استفاده می‌شود. در این روش ورق فلزی حاوی لایه واش کوت وارد محلولی از نمک‌های فلزات فعال کاتالیستی می‌شود و مدت زمانی اجازه داده می‌شود تا لایه واش کوت کاملاً به محلول فلزات فعال کاتالیستی آغشته گردد و سپس از محلول بیرون آورده می‌شود. با این کار محلول فلزات گران‌بها در داخل منافذ لایه واش کوت نفوذ می‌کنند. ورقه آغشته به محلول فلزات فعال کاتالیستی در دما و زمان مشخص ابتدا خشک خواهد شد و سپس کلسینه می‌شود. در اثر فرآیند کلسیناسیون، فلزات فعال کاتالیستی بصورت اکسید در آمده و پیوند قوی میان آن‌ها و لایه واش کوت ایجاد می‌گردد.
- برای تهیه محلول فلزات فعال کاتالیستی از نمک‌های محلول در آب آن‌ها همچون نمک‌های نیترات و کلراید استفاده می‌شود. برای بررسی مقدار فلز فعال کاتالیستی قرار گرفته بر روی لایه واش کوت از آنالیز XRF استفاده خواهد شد. البته از آنالیز EDX نیز می‌توان استفاده کرد ولی از دقت مطلوبی برخوردار نیست. چنانچه با یک بار تلقیح مقدار فلز فعال قرار گرفته به اندازه دلخواه نباشد، فرآیند تلقیح بایستی تکرار گردد.

❖ اقدامات آتی:

• واش کوت مونولیت یا بستر کاتالیست

روش شرکت Grace

- در این روش فرآیند به صورت متوالی انجام می‌گیرد. کلیه فرآیندهای آنیل ورق فلزی، شکل‌دهی آن، مراحل مختلف پوشش‌دهی آن، خشک شدن و کلسینه کردن پوشش در کوره بصورت پیوسته انجام خواهد شد. به طور کلی این روش نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه بالایی دارد، زیرا باید از کوره‌های با ارتفاع زیاد استفاده شود و نیاز به یک مجموعه ساختمانی با مساحت زیاد دارد. لذا در این پروژه نمی‌توان از این روش برای واحد پایلوت استفاده نمود.



روش شرکت مزدا

- در این روش ابتدا مونولیت فلزی آماده می‌شود و سپس مونولیت آماده شده وارد دوغاب واش کوت شده و پس از خروج از دوغاب وارد کوره می‌شود. نشانیدن فلزات گران بها بر روی لایه واش کوت نیز با غوطه‌وری مونولیت حاوی لایه واش کوت در محلول نمک فلزات گران بها انجام می‌شود. از مزایای این روش نسبت به روش قبلی، نیاز به سرمایه‌گذاری کمتر است. لذا در این طرح حاضر از این روش برای پوشش‌دهی مونولیت استفاده خواهد شد.

❖ اقدامات آتی:

- ساخت دستگاه پوشش‌دهی مونولیت

طراحی اولیه این دستگاه مطابق روش انتخابی انجام شده است. پس از جمع‌بندی و نهایی شدن طرح، ساخت این دستگاه آغاز می‌شود.

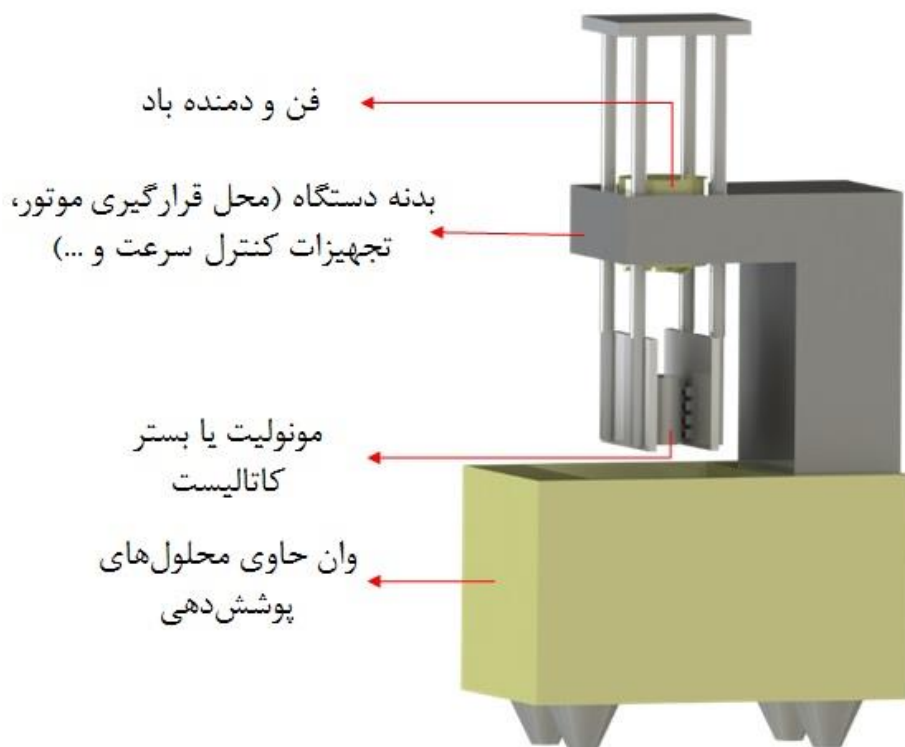
- نکات مهم که باید در طراحی و ساخت دستگاه لحاظ شود:

امکان تعویض وان‌های پوشش‌دهی

امکان هم‌زدن محلول‌های پوشش‌دهی

کنترل دقیق سرعت ورود، خروج و زمان ماندگاری مونولیت در محلول

ایجاد دمش هوا به منظور جلوگیری از بسته شدن حفرات مونولیت



❖ چالش‌ها:

۱- با توجه به هزینه‌های انجام شده برای تامین مواد اولیه و تجهیزات فاز دوم طرح، تامین به موقع منابع مالی پروژه مورد نیاز است.

۲- زمان بر بودن تامین مواد اولیه

- در برخی موارد مانند بوهماییت و گاما آلومینا چندین مورد از تولیدات داخلی و خارجی در دسترس تهیه شد که در آزمون‌های اولیه با این مواد نتیجه مطلوب حاصل شد. این امر از دست رفتن زمان را بدنبال داشت.

۳- زمان بر بودن خدمات آزمایشگاهی

۴- پیچیدگی‌های موجود در طراحی و ساخت دستگاه پوشش‌دهی مونولیت



❖ با تشکر از توجه شما



❖ فاز دوم: دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

❖ با تشکر از توجه شما



❖ فاز دوم: دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

❖ با تشکر از توجه شما

The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts

Michela Valentini*, Gianpiero Groppi, Cinzia Cristiani,
Marinella Levi, Enrico Tronconi, Pio Forzatti

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Piazza L. da Vinci 32, 20133 Milan, Italy

نمونه مرجع

نمونه پژوهش حاضر



وزن ورق بعد از اولتراسونیک – وزن ورق پیش از اولتراسونیک

$$\text{مقدار جدا شده } \% = \frac{\text{وزن ورق بعد از اولتراسونیک} - \text{وزن ورق پیش از اولتراسونیک}}{\text{وزن ورق پیش از اولتراسونیک}} \times 100$$

❖ بررسی چسبندگی

یکی از فاکتورهای مهم در آماده‌سازی لایه واش‌کوت، میزان چسبندگی آن به مونولیت فلزی است. به منظور بررسی این فاکتور، یک آزمایش استاندارد اشاره شده در مقالات و پتنت، انجام گرفت.

جزئیات این روش:

- خشک کردن ورق حاوی لایه واش‌کوت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و توزین
- قرار دادن ورق فلزی در یک ظرف در بسته حاوی پترولیوم اتر
- قرار دادن ظرف حاوی ورق درون محلول به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک
- خارج کردن و خشک کردن ورق فلزی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و توزین
- در نهایت طبق رابطه زیر، مقدار لایه واش‌کوت جدا شده که به صورت درصد وزنی بیان می‌شود، محاسبه می‌شود که معیاری از میزان چسبندگی لایه واش‌کوت به ورق فلزی است.