



سازمان جهاد دانشگاهی خراسان رضوی

عنوان طرح:

دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

عنوان مدرک:

گزارش دوم فاز دوم طرح تولید مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

مجری:

حسین امینی مشهدی

مهرماه ۱۴۰۰





فهرست مطالب

فصل اول: آشنایی با مبدل کاتالیستی و عملکرد آن	۵
۱-۱ - مقدمه	۶
فصل دوم: تئوری و مروری بر منابع	۱۰
۱-۲ - مفهوم کاتالیست	۱۱
۲-۲ - تاریخچه کاتالیزورهای خودرویی	۱۲
۲-۳ - فن‌آوری‌های امروزه کاتالیست جهت کنترل گازهای آلاینده	۱۶
۲-۳-۱ - جاذب‌های هیدروکربنی	۱۶
۲-۳-۲ - سیستم‌های کاتالیستی الکتریکی گرمایی	۱۷
۲-۳-۳ - سیستم کاتالیستی اکسید نیتروژن زدا	۱۷
۲-۳-۴ - جاذب‌های اکسیدهای نیتروژن	۱۷
۲-۳-۵ - جاذب ذرات	۱۸
۲-۴ - مبدل‌های کاتالیستی پایه سرامیکی	۱۸
۲-۴-۱ - الزامات بستر کاتالیست	۱۹
۲-۴-۲ - فرایند تولید کاتالیست‌های سرامیکی	۱۹
۲-۴-۳ - سرامیک‌های لانه زنبوری پیشرفته	۲۰
۲-۴-۴ - بارگذاری، طراحی و ارزیابی دوام کاتالیست‌های سرامیکی	۲۰
۲-۵ - مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی	۲۱
۲-۵-۱ - اجزاء مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی خودرو	۲۳
۲-۵-۲ - پایه فلزی	۲۴
۲-۵-۳ - زیرلایه	۲۷



- ۲- ۵ - ۴ - لایه واش کوت ۲۹
- ۲- ۵ - ۵ - فرایند کاتالیزوری با استفاده از فلزات خانواده پلاتین (PGM) ۳۳
- ۲- ۶ - احتراق داخلی موتور و گازهای خروجی آن ۳۴
- ۲- ۶ - ۱ - هیدروکربن‌ها ۳۴
- ۲- ۶ - ۲ - کربن منوکسید ۳۴
- ۲- ۶ - ۳ - اکسیدهای نیتروژن ۳۵
- ۲- ۷ - مبدل‌های کاتالیستی بدون فلزات گروه پلاتین Low-PGM و یا با مقادیر پایین از آن‌ها
Non- PGM ۳۶
- فصل سوم: اقدامات انجام شده ۳۸
- ۳- ۱ - خرید تجهیزات و مواد اولیه ۳۹
- ۳- ۲ - تهیه نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی ۴۰
- ۳- ۳ - مهندسی معکوس نمونه مرجع و استخراج مشخصات آن ۴۲
- ۳- ۳- ۱ - تعیین جنس پوشش، ذرات کاتالیستی و ضخامت پوشش ۴۲
- ۳- ۴ - اقدامات صورت گرفته ۴۴
- ۳- ۴ - ۱ - عملیات حرارتی ورق فلزی ۴۴
- ۳- ۴ - ۲ - نشانیدن زیرلایه بر روی ورقه فلزی ۴۵
- ۳- ۴ - ۳ - نشانیدن لایه واش کوت گاما-آلومینا بر روی ورقه فلزی ۴۷
- ۳- ۴ - ۴ - نشانیدن لایه واش کوت سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورقه فلزی ۴۸
- ۳- ۵ - اقدامات آتی ۵۰
- ۳- ۵ - ۱ - نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی ۵۰
- ۳- ۵ - ۲ - واش کوت شده مونولیت یا بستر کاتالیست ۵۱



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

۳- ۵- ۳- طراحی و ساخت دستگاه پوشش‌دهی مونولیت ۵۲

فصل چهارم: جمع‌بندی ۵۴

منابع ۵۶



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل اول:

آشنایی با مبدل کاتالیستی و عملکرد آن

۱-۱- مقدمه

در دنیای کنونی آلاینده‌های موجود در محیط زیست از مهمترین مشکلات بشر به شمار می‌رود که در بین آن‌ها آلودگی هوا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مبحث آلودگی هوا فی الواقع در مورد مواد و ترکیباتی است که از منابع مختلف طبیعی و مخصوصاً ساخته دست بشر و فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌گردد و باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی اتمسفر می‌گردد. آلودگی هوا یعنی وجود یک یا چند آلوده‌کننده مانند گرد و غبار، گازها، بو، دود و بخارات در هوای آزاد با کمیت‌ها، خصوصیات که برای زندگی انسان، گیاه یا حیوانات خطرناک، و برای وسایل و تجهیزات مضر باشد و یا بطور غیر قابل قبولی مخل استفاده مناسب و بهینه از زندگی گردد. از عوامل آلودگی هوا می‌توان به پیشرفت صنایع و فناوری، توسعه شهری، افزایش و تراکم جمعیت، افزایش وسایط نقلیه موتوری، ازدیاد مصرف فراورده‌های نفتی و در برخی موارد شرایط خاص اقلیمی و توپوگرافی منطقه اشاره کرد [۱].

آلاینده‌های متعددی در شهرها تولید می‌شود مثل منوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، ازن و غبار. این آلاینده‌ها عمده ترین آلاینده‌های هوا هستند. طبق بررسی‌های آماری سهم خودروها در آلوده کردن هوا تقریباً ۶۰٪ و سایر آلاینده‌ها حدود ۴۰٪ می‌باشد. از آنجائی که این آلاینده‌ها تاثیر مخربی روی سلامت انسان، حیوان، گیاه، ابنیه و... داشته و باعث ابتلا به انواع امراض مانند سرطان، بیماری‌های چشمی، اختلالات تنفسی، جهش‌ژنتیکی، تولید باران‌های اسیدی، تشکیل ازن در سطح تروپوسفر و غیره دارند. بنابراین یکی از اقدامات مهم و موثر به منظور کنترل کیفیت هوا، کاهش انتشار آلاینده‌ها از خودروها است. یکی از ابزارهای مفید برای نیل به کاهش انتشار آلاینده‌ها از خودروها، استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری است. اگر میزان مواد خروجی از اگزوز انواع خودروهایی که دارای مبدل کاتالیزوری هستند، با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه کنیم، درمی‌یابیم مقدار هیدروکربن‌های مشتعل نشده به میزان ۹۷٪، انواع اکسید کربن ۹۶٪ و انواع اکسید ازت ۹۵٪ کاهش می‌یابد [۳-۱].

مبدل کاتالیستی در محل خروجی اگزوز خودرو قرار می‌گیرد و طی واکنش‌های شیمیایی با تبدیل گازهای سمی حاصل از احتراق به گازهای بی‌ضرر، از آلودگی هوا جلوگیری می‌کند. این مبدل‌ها در دو نوع فلزی و سرامیکی ساخته می‌شود (شکل ۱) [۴].



(a)



(b)

شکل ۱-۱- نمایی از مبدل‌های کاتالیستی: (a) سرامیکی و (b) فلزی [۴].

مبدل‌های کاتالیستی از سه بخش اصلی تشکیل می‌شوند:

الف- هسته کاتالیست: این هسته، بستری از جنس سرامیک یا فلز است که در بیشتر مواقع ساختار لانه زنبوری دارد.

ب- لایه اکسیدی: جنس این لایه از آلومینا، سیلیکا یا تیتانیا است که وظیفه آن ایجاد چسبندگی لازم برای اتصال فاز فعال کاتالیستی به هسته کاتالیست و همچنین توزیع کننده فاز فعال کاتالیستی است.

ج- ماده فعال کاتالیستی: اصلی‌ترین جزء مبدل‌های کاتالیستی است که از فلزات گران‌قیمتی همچون پالادیوم، رنیوم، پلاتین، طلا، کادمیوم یا ترکیبی از آنها تشکیل شده است [۵].

هسته مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی معمولاً از فاز کوردریت با فرمول شیمیایی $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ تشکیل شده‌اند. این مبدل‌ها معمولاً به روش اکستروژن تهیه می‌شوند که پس از عملیات پخت، یک ساختار مستحکم لانه زنبوری که در حدود ۷۰ درصد ناحیه آزاد دارد، تشکیل می‌شود [۶].

مبدل‌های فلزی به علت ارایه خواص بالاتر نسبت به کاتالیست‌های سرامیکی برتری خود را اثبات کرده‌اند. این برتری‌ها عبارتند از داشتن سلول‌های دارای حجم زیاد و دیواره نازک، کاهش افت فشار گاز داخل سلول‌ها و داشتن سطح بیشتر جهت انجام واکنش کاتالیزوری، مقاومت در برابر ضربه و عوامل مکانیکی، گرم شدن سریع و آغاز واکنش از اولین لحظات استارت. به همین دلیل نیز صنایع مدرن اتومبیل‌سازی در فناوری و طراحی جدید از این نوع مبدل‌ها جهت کاهش چشمگیر گازهای مضر حاصل از سوخت خودروها استفاده می‌کنند. این مبدل‌ها شامل یک یا دو استوانه مشبک (مونولیت) فلزی هستند که روی سطح ورقه آن به ضخامت ۳۰ تا ۶۵ میکرومتر یک لایه آلومینای متخلخل پوشانیده شده است و داخل حفرات آلومینا نیز ذرات فلزات فعال قرار گرفته است [۷].

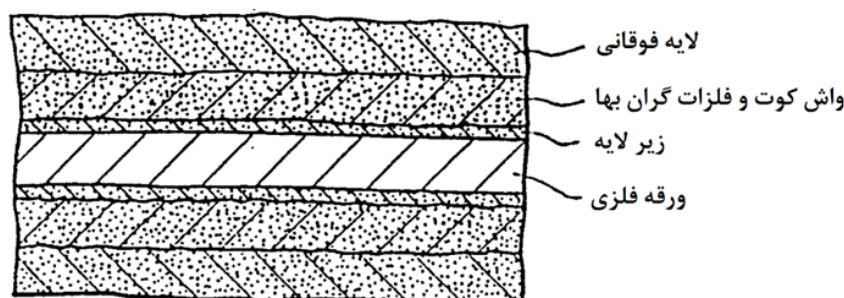
عملکرد مبدل کاتالیستی به شدت تحت تأثیر فرآیند پوشش‌دهی مونولیت فلزی توسط بستر و ذرات فعال کاتالیستی قرار دارد. هر چه میزان چسبندگی بستر و ذرات فعال کاتالیستی بر روی مونولیت بیشتر باشد و ذرات با یکنواختی بیشتری بر روی مونولیت فلزی قرار گرفته باشند، طول عمر کاتالیست بیشتر بوده و مبدل عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین به منظور بهبود عملکرد فعالیت کاتالیستی مبدل، یک سری مواد افزودنی نیز به آن اضافه می‌شود [۱۱]. پوششی که بر روی ورقه فلزی قرار می‌گیرد خود از ۴ بخش مجزا تشکیل می‌شود:

۱- زیر لایه: باعث بهبود اتصال لایه واش کوت بر روی ورقه فلزی می‌گردد. برای ساخت آن از بوهامیت 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 سرب اکسید (CeO_2) و زیرکونیوم اکسید (ZrO_2) تشکیل شده است. این اکسیدهای فلزی زمانی که غلظت اکسیژن در اگزور 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 [۸].



شکل ۱-۲- لایه های مختلف مبدل کاتالیستی فلزی.

معمولاً در ساخت مبدل‌های کاتالیستی از فلزات گروه پلاتین شامل پلاتین و پالادیوم به عنوان ذره فعال کاتالیستی استفاده می‌شود. اما این فلزات بسیار گران قیمت هستند لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی صورت گرفته است تا فلزات دیگری را جایگزین آن‌ها نمایند یا این‌که مقدار آن‌ها در مبدل تا حد امکان کم



شود تا قیمت مبدل کاتالیستی کاهش یابد. مبدل‌هایی که مقدار فلزات گروه پلاتین در آنها تا حد امکان کاهش یافته و از مقدار آنها در مبدل‌های رایج بسیار کمتر است،^۱ Low PGM گفته می‌شوند و مبدل‌هایی که در ساخت آنها از فلزات گروه پلاتین استفاده نشده است، non-PGM یا PGM-free اطلاق می‌شوند [۹].

در این طرح با توجه به نیاز بالفعل بازار، تولید مبدل کاتالیستی پایه فلزی با مشخصات فنی محصول نهایی به شرح ذیل مدنظر می‌باشد. گفتنی است، تولید مونولیت یا بستر خام فلزی مبدل کاتالیستی در فاز قبلی طرح با موفقیت و مطابق با مشخصات فنی که در جدول ۱-۲ آورده شده است، انجام شد. در ادامه این طرح، دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مورد نظر می‌باشد. گزارش حاضر به منظور ارائه اقدامات انجام شده در این خصوص تهیه شده است.

جدول ۱-۱- مشخصات فنی مبدل کاتالیستی پایه فلزی تولید شرکت داینکس

Substrate	
Shape	RACE TRACK
Cross dimension	75 * 95 mm
Length	120 mm
Total volume	0.710 dm ³
Cell density	500 ± 10% cpsi ^۲
Total surface area	3.08 m ²
Wight, uncoated	690 ± 10% g
Foil	
Grade	1.4767
Thickness	0.05 mm
Washcoat	
Grade	DFI-EURO-4
Basic weight	45 ± 10% g/m ²
Precious metals	
Precious metals	Pd:Rh
Ratio	16:1
Loading, NOMINAL	2.83 g/dm ²
Loading, MIN	2.63 g/dm ²
Total amount	2.006 g
Weight	
Total unit weight	740 ± 10% g

^۱ Low Platinum Group Material

^۲ Cpsi: cells per square inch



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل دوم:

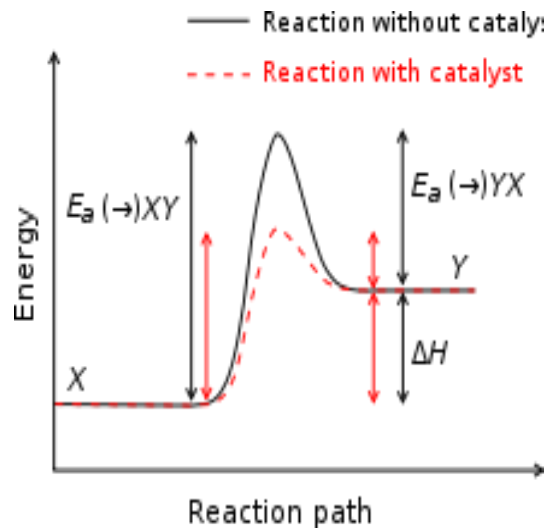
تئوری و مروری بر منابع

۱-۲ - مفهوم کاتالیست

بهتر این است که در ابتدا به بررسی چند مفهوم پایه‌ای که در تمام این گزارش به آن اشاره خواهد شد بپردازیم. از مفهوم کاتالیزور شروع می‌کنیم. در بحث واژه شناسی به مانند بسیاری از واژگان علمی دیگر کاتالیزور ریشه ای لاتین (یونانی) دارد. اما ریشه شناسی این واژه چیست؟ همانگونه که بیان شد این کلمه از زبان یونانی برداشت شده و مفهوم شخص یا چیزی را می‌دهد که باعث تغییر در فرایندی گردد. واژه katalúein به معنای حل کردن در این زبان است. گام بعدی دانستن مفهوم کاتالیزور (کاتالیست) است. واژه گان کاتالیزور و کاتالیست هر دو به یک معنا هستند با این تفاوت که کاتالیزور ریشه فرانسوی و کاتالیست ریشه انگلیسی این لغت است. پس هر کدام از این کلمات که به کار برده شوند از نظر بار معنایی تفاوتی ایجاد نخواهند کرد. در این گزارش ما از هر دو واژه استفاده می‌نماییم. ساده‌ترین تعریفی که برای کاتالیزور بیان شده است عبارت است از: هر گونه ماده‌ای که باعث افزایش سرعت واکنش شود بدون اینکه خود دچار تغییر گردد را کاتالیزور می‌گویند. واکنشی که در آن از کاتالیزور استفاده شده است را واکنش کاتالیز شده می‌گویند. در جهان امروزه و با سرعت چشمگیر صنایع، کاتالیزور ها نقش حیاتی در تعیین سرنوشت یک صنعت را ایفا می‌کنند و چه بسا خطا در طراحی یا به کارگیری کاتالیزور باعث ضرر جبران ناپذیر اقتصادی برای صنعت باشد. در سیستم‌های زنده نیز کاتالیزورها نقش مهمی را ایفا می‌کنند و اصولاً کاتالیزورهایی که در محیط‌های بیولوژیک فعال هستند را آنزیم می‌نامیم. حال سوالی که مطرح می‌شود این است که اصولاً کاتالیزورها چگونه باعث افزایش سرعت در انجام یک واکنش شیمیایی می‌شوند؟ برای پاسخ به این سوال به توضیح مختصری در انجام یک واکنش شیمیایی می‌پردازیم. در مسیر انجام یک واکنش شیمیایی مواد اولیه از یک قله انرژی عبور می‌کنند تا پس از آن به محصولات عمل تبدیل شوند. به عبارت ساده‌تر مواد اولیه پس از بال رفتن از شیب تپه به قله می‌رسند و پس از پایین آمدن از این شیب به محصولات تبدیل می‌شوند. بدیهی است، هر چه شیب بیشتر و طولانی‌تر باشد زمان رسیدن به قله نیز طولانی‌تر خواهد بود. انرژی لازم برای رسیدن به قله تپه را انرژی فعال‌سازی^۱ می‌گویند. نقش کاتالیزور در واقع کاهش شیب تپه با استفاده از روش‌ها و مکانیسم‌های ویژه است. هر چه شیب تپه کمتر باشد، زمان رسیدن به قله تپه کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت واکنش افزایش خواهد یافت. نکته اساسی در مورد کاتالیزور در یک واکنش این است که استفاده از کاتالیزور باعث تغییر در سطح انرژی کل واکنش نخواهد شد. شکل ۱-۱ نمایی از یک واکنش بدون استفاده از کاتالیزور و با استفاده از کاتالیزور را نشان می‌دهد. خط ممتد سیاه واکنش بدون کاتالیست و نقطه چین قرمز با کاتالیست است. همانگونه که نمودار نشان می‌دهد

¹ Activation Energy

تغییری در میزان انرژی واکنش در حضور یا عدم حضور کاتالیزور به وجود نیامده است (یعنی میزان ΔH مقدار ثابتی است).



شکل ۱-۲: نمایی از نمودار انرژی فعال سازی یک واکنش در حضور (قرمز) و عدم حضور (سیاه) کاتالیست.

۲-۲ - تاریخچه کاتالیزورهای خودرویی

کاتالیزورهای مربوط به خودرو اولین بار به صورت رسمی در سال ۱۹۷۴ در ایالات متحده مورد استفاده قرار گرفتند در حالی که در کشورهای اروپایی از سال ۱۹۸۵ معرفی شدند. در سال ۱۹۹۳ اتحادیه اروپا در راستای کاهش آلودگی هوا قوانین جدیدی را برای خودروها وضع نمودند که بر اساس آنها اصولاً تمامی وسایل نقلیه بایستی دارای کاتالیزورهای کاهنده آلودگی باشند. امروزه بالغ بر ۸۵ درصد از خودروهای تولیدی در سطح جهان مجهز به کاتالیزورهایی هستند که اکسیدهای نیتروژن، هیدروکربن‌های نیم‌سوز و یا نسوخته و دیگر گازهای آلاینده را به خروجی‌هایی کم‌ضررتر تبدیل می‌کنند. همچنین نه تنها کاتالیزورها را برای خودروهای سواری بلکه برای خوروهای نقلیه سنگین، موتور سیکلت‌ها و وسایل نقلیه‌ای ورزشی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰].

لازم به ذکر است که اتحادیه اروپا برای آلاینده‌های اکسید نیتروژن نیز دستورالعمل‌های ویژه‌ای را در سال ۲۰۰۸ مصوب کرد که از آن زمان در حال اجراست [۱۱]. بر اساس همین دستورالعمل‌ها و نتایج حاصل

از جلساتی که اتحادیه اروپا برگزار کردند، برای کاهش میزان آلاینده‌های خروجی خودروها پیشنهادات زیر مطرح شد که کماکان اجرایی و در حال ارتقاء است. این موارد عبارتند از:

الف- کاهش آلاینده‌های گازهای خروجی موتور به وسیله بهینه‌سازی موتور و یا بهینه‌سازی سوخت.

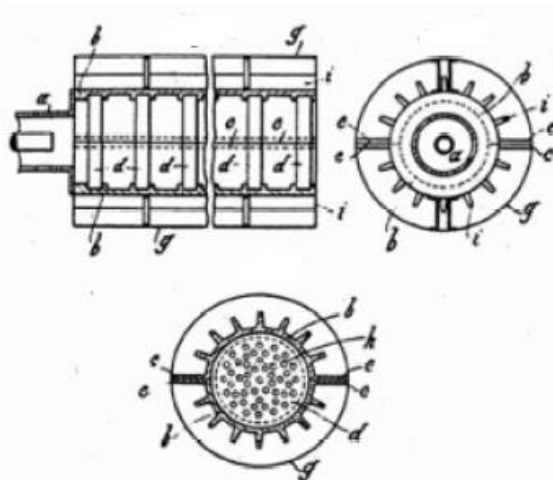
ب- تجهیز خودرو به کاتالیست (در صورت نبود آن) و یا بهینه‌سازی کاتالیست‌های موجود با روش‌های جدید.

پ- کاهش مدت زمان ماندگاری کاتالیست بر روی خودرو (که مشتری پسند نیست زیرا باعث هزینه‌های جدید برای مصرف کننده می‌شود).

ت- افزایش میزان بازدهی کاتالیست.

اهم کارهایی که برای کاهش میزان آلاینده‌های خودروها می‌توان انجام داد به قرار فوق بود. البته تک تک موارد بالا را می‌توان تغییرات فراوانی داد و بهینه‌سازی نمود.

تا اینجا تاریخچه مختصری از استفاده کاتالیست‌ها مطرح شد. اما اگر بخواهیم اندکی بیشتر در این باره بررسی کنیم باید بگوییم که، نخستین مقاله اختصاصی در مورد مبدل‌های کاتالیستی در سال ۱۹۰۹ توسط شیمیدان فرانسوی به نام مایکل فرنکل چاپ شد [۱۲]. در این کاتالیست از کاتولین به همراه فلز پلاتین به عنوان کاتالیست استفاده شده است. شکل ۲-۲ نمایی از این کاتالیست را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: نخستین مبدل کاتالیستی طراحی شده در ۱۹۰۹ میلادی.



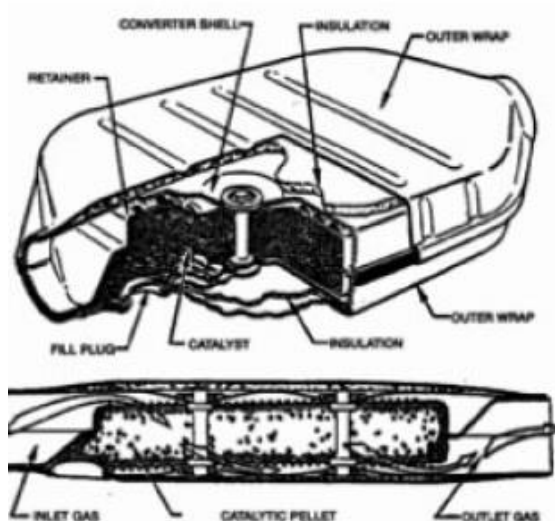
کاتالیست نمایش داده شده در شکل ۲-۲ در واقع برای از بین بردن بوهای نامطبوع مورد استفاده قرار می‌گرفته است. البته لازم به ذکر است که اصولاً استفاده از کاتالیست در آن سال‌ها چندان عمومیتی نداشته است زیرا میزان آلاینده‌ها آنقدر پایین بوده که نیازی به استفاده از کاتالیست نبوده است.

تلاش بعدی برای طراحی مبدل‌های کاتالیستی در شرکت جنرال موتور و دهه ۲۰ قرن بیستم انجام شد. در اینجا نیز کاتالیست مجموعه‌ای از سیم‌های مسی بود که شبکه‌ای را تشکیل داده بودند و این شبکه توسط فلز پلاتین پوشیده شده بود. در مرحله اول آزمایش این کاتالیست تا حد سرخ‌شدگی پیش رفت و البته نتایج خوبی را نیز به همراه داشت اما در مرحله دوم دچار ازهم‌گسیختگی در شبکه گردید و کارایی مطلوبی از خود نشان نداد [۱۳]. طراح این کاتالیست که یک مهندس آلمانی بود علت از کار افتادن کاتالیست را مسمومیت در اثر وجود سرب بیان نمود.

شاید بتوان پدر نسل نوین مبدل‌های کاتالیستی را یک مهندس فرانسوی که در آمریکا به فعالیت می‌پرداخت دانست. ایگن هادری^۱ اولین مبدل کاتالیستی خود را برای فرآیند شکست میعانات نفتی طراحی کرد و پس از جنگ جهانی دوم و توسعه روزافزون جوامع صنعتی و مخصوصاً ایالات متحده تغییرات فراوانی را در طراحی کاتالیست به وجود آورد و آنرا برای استفاده در خودروها که معتقد بود به شدت به محیط زیست آسیب خواهد رسانید تغییر داد.

مبدل کاتالیستی جدید بر مبنای فلزات خانواده پلاتین طراحی شده بودند که بر روی یک بستر سرامیکی مونولیتی یا لانه زنبوری قرار گرفته بودند [۱۴]. البته لازم به ذکر است که در ابتدا از این گونه کاتالیست‌ها در بسترهای گلوله‌ای (گرانولی) در صنعت برای فرایندهای مختلف استفاده شد. از اوایل سال ۱۹۷۴ در ایالات متحده و ژاپن از هر دو گونه کاتالیست‌های گلوله‌ای (شکل ۲-۳) و مونولیتی (شکل ۲-۴) استفاده شد. بعدها با طراحی راکتورهای صنعتی کارایی چنین مبدل‌های کاتالیستی افزایش چشمگیری یافت.

¹ Eugene Houdry



شکل ۲-۳: نمونه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی گلوله‌ای



شکل ۲-۴: نمونه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی مونولیتی اولیه

در دهه ۷۰ قرن بیستم میلادی نسل تازه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی بر پایه فلز معرفی شدند و برای اولین مرتبه در مرکز تحقیقات هسته‌ای هارول^۱ جهت بسته‌بندی اورانیوم ۲۳۵ مورد استفاده قرار گرفت. فلز استفاده شده چون آلیاژی از آهن (Fe) و کروم (Cr) بود با نام (Fecralloy) معرفی شد. در ساختار این آلیاژ، فلزات دیگری مانند آلومینیوم (Al) و ایتريوم (Y) نیز به مقدار کمی وجود داشت. پوسته آلومینا (Al_2O_3) باعث می‌شود که کاتالیست بتواند دماهای بالا را به خوبی تحمل کند و از خوردگی آن نیز جلوگیری گردد.

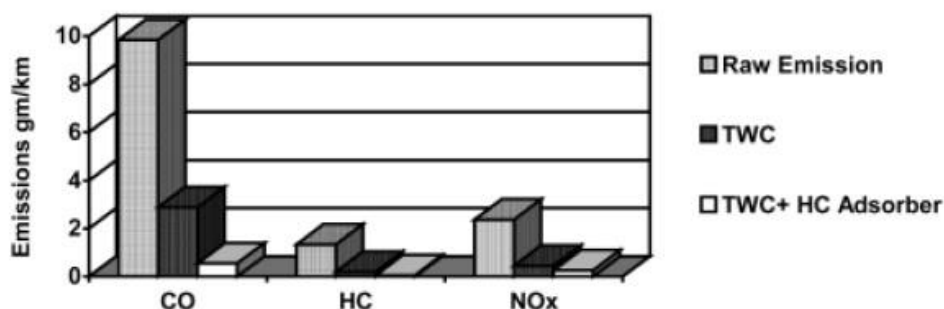
¹ Harwell

۲-۳ - فن آوری‌های امروزه کاتالیست جهت کنترل گازهای آلاینده

کاتالیست‌های اکسید کننده توانایی تبدیل گازهایی نظیر کربن منواکسید (CO) و هیدروکربن (HC) به کربن دی اکسید (CO_2) را دارا هستند. اما اشکال کار در اینجاست که گازهای خروجی از اگزوز خودروها تنها محدود به این موارد نمی‌شوند بلکه اکسیدهای نیتروژن (NO_x) نیز از خروجی‌های اگزوز می‌باشند. اکسیدهای نیتروژن یکی از گازهای اصلی در فرایند ایجاد مه دود فتوشیمیایی هستند و بنابراین تبدیل آنها به گازهای بی اثر دارای اهمیت می‌باشد. برای رسیدن به این هدف از کاتالیست‌های سه راهی^۱ استفاده می‌شود. در اینگونه کاتالیست‌ها از حسگرهای اکسیژن استفاده می‌گردد و علاوه بر تبدیلات کربن مونوکسید و هیدروکربن به کربن دی اکسید و آب، اکسیدهای نیتروژن را نیز به گاز بی اثر نیتروژن (N_2) تبدیل می‌کنند. علاوه بر موارد ذکر شده در بالا از روش‌های دیگری نیز جهت کنترل گازهای آلاینده استفاده می‌شود که در زیر اشاره مختصری به آنها می‌نماییم.

۲-۳-۱ - جاذب‌های هیدروکربنی

در اینگونه موارد اگر در کاتالیست‌های سه راهی از مواد ویژه‌ای که جاذب هیدروکربن‌ها هستند مثل زئولیتها^۲ استفاده شود با رسیدن به دمای مناسب جاذب، از میزان هیدروکربن‌های خروجی به مقدار ۵۰ درصد کاسته خواهد شد [۱۵]. شکل ۲-۵ به‌بود شرایط میزان هیدروکربن‌های خروجی را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: مقایسه میزان هیدروکربن‌ها خروجی و NO_x در سه حالت بدون کاتالیست، کاتالیست سه‌راهی و کاتالیست.

^۱ Three-way catalyst

^۲ Zeolites

۲-۳-۲ - سیستم‌های کاتالیستی الکتریکی گرمایی

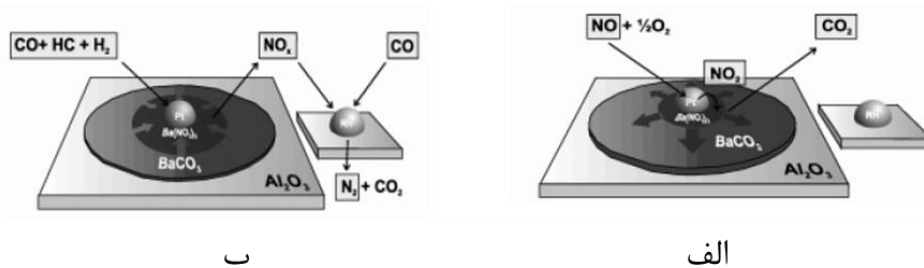
در این حالت از یک کاتالیست کوچکتر قبل از کاتالیست بزرگتر استفاده می‌شود. در این حالت جریان الکتریکی ایجاد می‌گردد که باعث گرم شدن سریعتر کاتالیست و افزایش بهره‌وری آن خواهد شد [۱۶].

۲-۳-۳ - سیستم کاتالیستی اکسید نیتروژن زدا

چنین سیستم‌های کاتالیستی بر مبنای ساختار بلوری جدید طوری طراحی شده است که اکسیدهای نیتروژن همزمان با هیدروکربن‌ها به گاز نیتروژن تبدیل شود. البته برای چنین سیستم‌هایی به واسطه استفاده از عناصر مختلف و جاگزینی آن‌ها با هم، فضا برای تحقیقات باز و زمینه بررسی فراوان وجود دارد.

۲-۳-۴ - جاذب‌های اکسیدهای نیتروژن

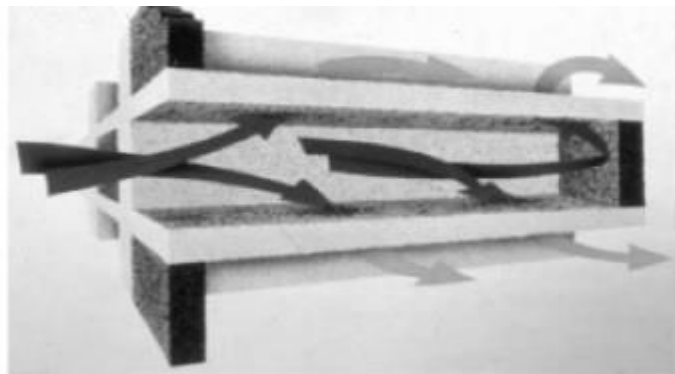
در این حالت از ترکیبات کاتالیستی استفاده می‌شود که به واسطه آن‌ها اکسیدهای نیتروژن به حالت کم ضررتر و در نهایت به گاز اکسیژن تبدیل شوند. به عنوان مثال گاز اکسید نیتروژن (NO) در اثر واکنش بر سطح کاتالیست به گاز دی اکسید نیتروژن (NO_2) که کم ضررتر است تبدیل می‌شود. البته لازم به ذکر است که با توجه به میزان اکسیژن در سطح کاتالیست محصول نهایی می‌تواند تا گاز نیتروژن نیز تبدیل گردد. شکل ۹ نمایی از چنین فرایندی را در بستر کاتالیستی نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۶: مراحل تبدیل اکسید نیتروژن در حالت الف) حضور اکسیژن و ب) کمبود اکسیژن.

۲- ۳- ۵- جاذب ذرات

در این حالت از ذرات مشخص با خلل و فرج فراوان جهت جذب ذرات تولید شده در گازهای خروجی اگزوز استفاده می‌شود. در این حالت گازها قابلیت عبور را دارا هستند اما ذرات در این بین به دام می‌افتند. شکل ۷-۲ نمایی از چنین کاتالیست‌هایی را نمایش می‌دهد.



شکل ۷-۲: نمایی از کاتالیست‌های جاذب ذرات (فلش تیره گاز خروجی با ذرات و فلش روشن گاز خروجی بدون ذرات است).

با توجه به مطالب بیان‌شده در مورد انواع حالت‌ها در این بخش، می‌توان نتیجه گرفت که بهترین و ایده‌آل‌ترین وضعیت برای طراحی کاتالیست ترکیبی از تمامی حالات است. در کنار این موضوع، طراحی‌های نوین موتورهای درون سوز و بهینه‌سازی آن‌ها و به حداقل رساندن آلاینده‌های خروجی نیز بایستی در نظر گرفته شود. این مطلب خود زمینه تحقیقاتی گسترده‌ای را شامل می‌شود.

۲- ۴- مبدل‌های کاتالیستی پایه سرامیکی

پس از مقدمه مختصری که در بخش قبل ارائه شد، به بررسی دو نوع مبدل کاتالیستی اصلی می‌پردازیم. مبدل‌های کاتالیستی پایه سرامیکی در این بخش و مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی در بخش بعدی مرور خواهند شد. سپس به بررسی نسل جدیدتری از مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی خواهیم پرداخت.

مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی لانه زنبوری در بیست سال گذشته بیشترین کاربرد را در صنایع و خودروها داشته‌اند. اولین نسل از اینگونه کاتالیست‌ها به شکل مونولیت طراحی شدند و در سال‌های اخیر



تبدیل حالت به لانه زنبوری داشته‌اند. از ویژگی‌های بارز این کاتالیست‌ها می‌توان به توان اجرایی بالای آن‌ها و مقاومت بالایشان در شرایط کاری اشاره کرد.

۲- ۴- ۱- الزامات بستر کاتالیست

فناوری کاتالیستی سه راهی یکی از بهترین روش‌ها برای کنترل گازهای آلاینده خودرو است. برای اینکه این فناوری بیشترین کارایی را داشته باشد مبدل کاتالیستی باید دارای ویژگی‌های مختلفی نظیر مقاومت حرارتی، پایداری حرارتی، یکپارچگی مکانیکی و افت فشار پایین باشد. پایه کاتالیست نیز بایستی در برابر اختلافات دمایی متفاوت مقاومت کامل داشته باشد و بتواند تحمل بالایی را از خود نشان دهد.

۲- ۴- ۲- فرایند تولید کاتالیست‌های سرامیکی

از سال ۱۹۷۵ کاتالیست‌های پایه سرامیکی مورد استفاده قرار گرفتند، ترکیب اصلی بستر این کاتالیست کوردیریت ($\text{Cordierite: } 2\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2$) می‌باشد. این ترکیب دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است که عبارتند از:

الف- انبساط حرارتی کم

ب- پایداری حرارتی بالا

پ- تخلخل مناسب

ت- مقاومت بالا در برابر اکسیدشدن

فرایند تولید کاتالیست‌های لانه زنبوری پایه سرامیکی دارای چهار مرحله است که عبارتند از:

الف- ساخت و آماده‌سازی مواد و ترکیبات اولیه

ب- تزریق مواد در قالب

پ- بررسی محصول در قالب از نظر شکل ظاهری و ضخامت

ت- آزمایش نهایی



در مرحله (الف) وجود ناخالصی‌های موجود در ترکیبات معدنی می‌توانند اثر نامطلوب در ساختار کوردريت داشته باشند، مثل جذب آب، ضریب انبساط حرارتی و مقاومت حرارتی. برای جلوگیری از این اتفاق ترکیبات دیگری به کوردريت اضافه می‌شود (البته در مورد ساخت کاتالیست‌های دیگر نیز این مرحله رعایت می‌شود). فرایند شکل‌دهی مواد (اکستروژن) دارای اهمیت فراوانی در ساخت کاتالیست‌های لانه زنبوری است زیرا، اولاً شکل و اندازه و ثانیاً میزان مقاومت حرارتی کاتالیست به نوعی به این مرحله وابسته است. قالب‌های مختلفی برای ساخت کاتالیست در شکل‌های مختلف وجود دارد اما دو شکل مربعی و شش وجهی بیشترین کاربرد را دارند [۱۷ و ۱۸].

۲- ۴- ۳- سرامیک‌های لانه زنبوری پیشرفته

شرکت‌های سازنده خودرو، در تلاش برای دستیابی به کاتالیست‌هایی هستند که در دمای پایین‌تر عمل کنند و مقاومت بیشتری در دمای بالا داشته باشند. این اهداف منجر به قدرت بیشتر موتور، سوخت اقتصادی‌تر و کاربری بیشتر خودرو خواهند شد. دیواره نازک، توده تراکم‌تر تأثیر مستقیم بر میزان گرمایش کاتالیست دارند. با کاهش تراکم توده کاتالیست و افزایش سطح هندسی آن، نه تنها بستر کاتالیست زودتر گرم می‌شود، بلکه افت فشار نیز کاهش خواهد یافت. امروزه از این روش برای ساخت کاتالیست‌هایی با بازدهی بیشتر استفاده می‌شود. چنین کاتالیست‌هایی دارای ضخامت دیواره حدود ۴ میلیمتر و چگالی سلولی بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ سلول در اینچ مربع (¹ cpsi) می‌باشند. چنین وضعیتی باعث می‌شود که حدود ۱۵ تا ۳۰ درصد از میزان تراکم سلولی کاسته شود. در مجموع می‌توان بیان داشت، هرچه میزان ضخامت دیواره سلولی کمتر و تراکم بیشتر باشد، میزان بازدهی کاتالیست افزایش خواهد یافت [۱۹].

۲- ۴- ۴- بارگذاری، طراحی و ارزیابی دوام کاتالیست‌های سرامیکی

قوانین سختگیرانه‌ای که در سال‌های اخیر برای کنترل انتشار گازهای آلاینده خودرو وضع شده‌اند، منجر به تولید سیستم‌های کاتالیستی دقیق‌تر و با قابلیت اجرایی بیشتر گردیده است. یکی از راه‌حل‌هایی که برای کنترل هر چه بیشتر گازهای خروجی موتور ارائه شده است، نصب کاتالیست در نزدیکترین نقطه ممکن به موتور خودرو است. علاوه بر این هر چه پایه سرامیکی کاتالیست دارای تراکم سلولی بیشتر و دیواره نازک‌تر

¹ cells per square inches



باشد، بازدهی کاتالیست افزایش خواهد داشت، زیرا چنین حالتی باعث افزایش حداکثر تراکم سلول‌های واکنش پذیر کاتالیست می‌شود. جدول ۱-۲ بخشی از این ویژگی‌ها را نمایش می‌دهد.

جدول ۱-۲: مشخصات فنی کاتالیست در مجاورت موتور (Closed-coupled catalyst) و با فاصله از موتور (Underfloor catalyst).

	Underfloor catalyst	Closed-coupled catalyst
Max. exhaust gas temperature	850 °C	1050 °C
Max. acceleration in flow-axis	< 15 g	~ 30 g
Max. can temperature	< 400 °C	up to 600 °C
Min. isostatic strength (monolith)	> 1.1 Mpa	> 0.7 Mpa

۲-۵ - مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

در کنار مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی، نسل دیگری به نام مبدل‌های کاتالیستی فلزی قرار دارند. در این نوع کاتالیست‌ها، ماده موثر در فرایند کاتالیزوری بر روی بستری از جنس فلز قرار می‌گیرد. فلز دارای ضخامتی حدود ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ میلیمتر است که به شکل کرکره‌ای در آمده است. مبدل‌های کاتالیستی فلزی به نسبت سرامیکی دارای مزایایی می‌باشد که عبارتند از:

الف- سلول‌هایی دارای تراکم بالا و دیواره نازک

ب- کاهش افت فشار گاز در داخل سلول‌ها

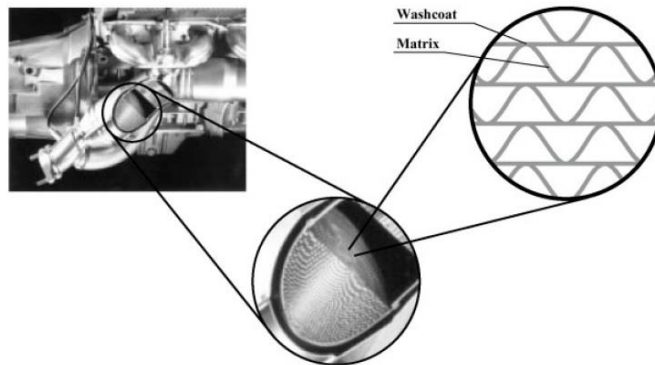
پ- داشتن سطح هندسی بیشتر جهت واکنش کاتالیستی

ت- مقاومت در برابر ضربه و عوامل مکانیکی

ث- گرم‌شدن سریع و انجام واکنش به محض روشن شدن موتور

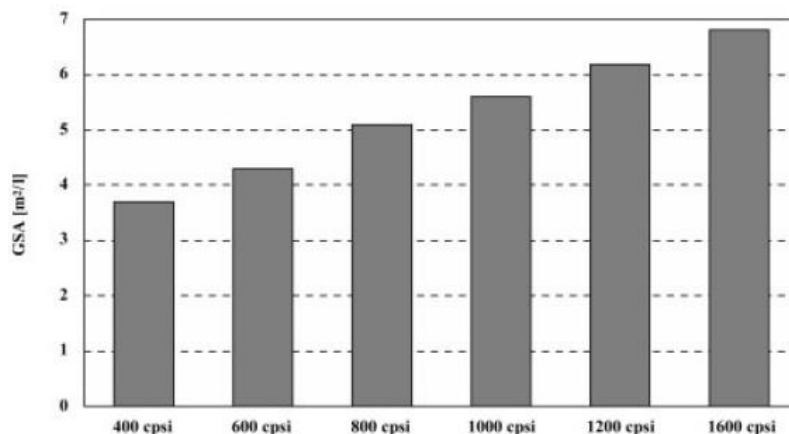
این مبدل‌ها به شکل استوانه‌های (مونولیت) فلزی طراحی می‌شوند. ضخامت بستر و کاتالیست حداکثر حدود ۶۰ میکرومتر است و توسط یک لایه آلومینای گاما پوشیده شده است. وظیفه این لایه به وجود آوردن بستر مناسب متخلخل جهت قرار گرفتن فلزات اصلی کاتالیزور است. فلزات اصلی جهت انجام واکنش‌های احیایی مانند رودیوم (Rh) و فلزات واکنش‌های اکسیدی مثل پلاتین (Pt) می‌باشند. این فلزات در بستر گاما

آلومینا با روش‌های خاص قرار داده می‌شوند و فرایند کاتالیست کردن را انجام می‌دهند [۲۰]. شکل ۸-۲ نمایی از یک کاتالیست پایه فلزی را که در مجاورت موتور یک خودرو نصب شده است نمایش می‌دهد.



شکل ۸-۲: نمایی از یک مبدل کاتالیستی فلزی در موتور خودرو (حالت کرکره‌ای فلز بستر قابل دیدن است)

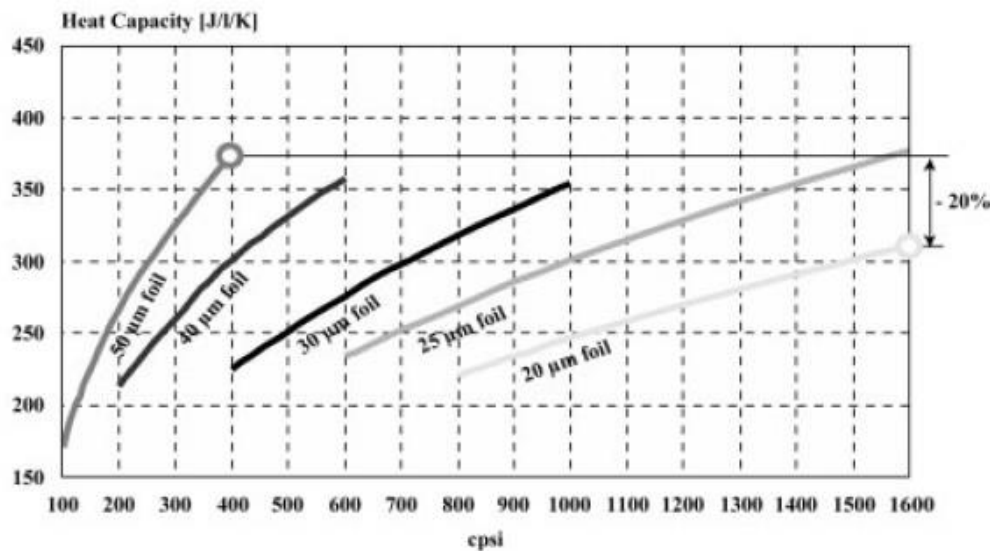
برای اینکه واکنش‌های کاتالیتیکی با بالاترین بازده انجام شوند، سطح مقطع زیادی لازم است. این سطح مقطع و تراکم سلولی مناسب را فلز به خوبی مهیا می‌کند به طوری که تراکم سلولی تا ۱۶۰۰ cpsi و سطح هندسی تا ۶/۸ مترمربع در لیتر به دست می‌آید. شکل ۹-۲ ارتباط معنا داری را بین سطح هندسی (GSA^1) و تراکم سلولی را نشان می‌دهد. همانگونه که دیده می‌شود با افزایش میزان تراکم سلولی به میزان سطح هندسی نیز افزوده شده است.



شکل ۹-۲: ارتباط میان سطح هندسی (GSA) در برابر تراکم سلولی.

¹ Geometric Surface Area

واکنش‌های کاتالیستی هیدروکربن‌ها، کربن مونوکسید و اکسیدهای نیتروژن در دماهایی حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد شروع می‌شوند. یکی از ایرادات این است که در ابتدای روشن شدن موتور به دلیل پایین بودن دمای گازهای خروجی، واکنش‌ها به درستی صورت نمی‌پذیرند. یکی از روش‌های برطرف کردن این مشکل، استفاده از کاتالیست‌های گرمایی الکتریکی است که با روشن شدن موتور به دمای مورد نظر در کمترین زمان ممکن می‌رسند. راه دیگر در این بین ظرفیت حرارتی فلز بستر کاتالیست و ضخامت سطح واکنش است. در ضخامت حدود ۵۰ میکرومتر و تراکم سلولی ۱۶۰۰ cpsi این هدف به دست می‌آید. شکل ۱۰-۲ توضیح مناسبی از افزایش تراکم سلولی و ظرفیت حرارتی است.



شکل ۱۰-۲: ارتباط میان تراکم سلولی و ظرفیت حرارتی.

همانگونه که شکل ۱۰-۲ نشان می‌دهد، با افزایش تراکم به ۱۶۰۰ cpsi ظرفیت حرارتی حدود ۲۰ درصد به نسبت ۴۰۰ cpsi کاهش یافته است. این مطلب بیان گر این است که در حالت سرد نیز با افزایش میزان تراکم سلولی می‌توان بازدهی کاتالیست را افزایش داد.

۲- ۵- ۱- اجزاء مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی خودرو

به طور کلی مبدل‌های کاتالیستی فلزی از یک لایه فلزی مقاوم در برابر حرارت ساخته می‌شوند که خود این لایه فلزی توسط چند لایه از اکسیدهای فلزی پوشش داده می‌شود.



پوششی که بر روی ورقه فلزی قرار می‌گیرد خود از ۳ 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. علاوه بر گاما آلومینا، به منظور ارتقاء عملکرد کاتالیست از اکسیدهای فلزی دیگر نظیر سریم اکسید (CeO_2) و زیرکونیوم اکسید (ZrO_2) نیز در ساخت لایه واش کوت استفاده می‌شود. سریم اکسید زمانی که غلظت اکسیژن در اگزور بالا است آن را جذب و زمانی که غلظت اکسیژن پایین است، اکسیژن را آزاد می‌سازد و از این طریق واکنش‌های اکسیداسیون و احیا را تسریع می‌نمایند. زیرکونیوم اکسید نیز مقاومت حرارتی کاتالیست را بهبود می‌بخشد.

۳ - فلزات گران‌بها: این فلزات نقش کاتالیزور برای تبدیل آلاینده‌های گازی به گازهای بی‌ضرر را ایفا می‌نمایند. عمدتاً از فلزات پالادیوم و رودیوم به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

۲- ۵ - ۲ - پایه فلزی

یکی از فاکتورهای مهم در ساخت مبدل‌های کاتالیزوری فلزی، انتخاب فلز مناسب جهت ساخت مونولیت می‌باشد که تاثیر زیادی بر مقاومت حرارتی و مکانیکی کاتالیزور، میزان چسبندگی فاز فعال بر روی مونولیت و عملکرد نهایی کاتالیزور دارد. فلزی که جهت ساخت مونولیت فلزی استفاده می‌شود معمولاً آلیاژی است که قسمت عمده آن از آهن تشکیل شده است و با نام فولاد فريتی شناخته می‌شوند. دیگر اجزایی که به فولاد اضافه می‌شوند شامل ۵ تا ۸ درصد وزنی آلومینیوم و ۱۷ تا ۲۲ درصد کروم است. جهت جلوگیری از اکسید شدن سریع آهن موجود در پایه، ترکیبات ضد اکسیداسیون اضافه می‌شود. علاوه بر این لایه آلومینا که بر روی سطح فلز بستر قرار می‌گیرد کمک فراوانی به جلوگیری یا کند کردن فرایند اکسیداسیون می‌نماید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، تشکیل یک لایه محافظ (آلومینا) در سطح فلز پایه نقش بسیار اساسی در افزایش طول عمر کاتالیست دارد [۲۲]. در تمامی آلیاژهایی که برای فلز بستر استفاده می‌شود، آلومینیوم نقش اساسی دارد زیرا وجود این فلز باعث بالا رفتن خاصیت مقاومت در برابر اکسید شدن می‌گردد. علاوه بر این وجود آلومینیوم باعث به وجود آمدن فازهای ترکیبی مختلفی در دماهای بالا کاتالیست می‌شود که این مطلب خود می‌تواند برای افزایش راندمان کاتالیست دارای اهمیت باشد. علاوه



بر این هرچه میزان تراکم سلولی فلز بالاتر و ضخامت لایه فلزی کمتر باشد، میزان راندمان افزایش قابل توجهی خواهد یافت. جدول ۲-۲ فهرستی از آلیاژهای مورد استفاده در ساخت کاتالیست‌های تجاری را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۲: نمایش ترکیب آلیاژی مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی مبدل خودرو

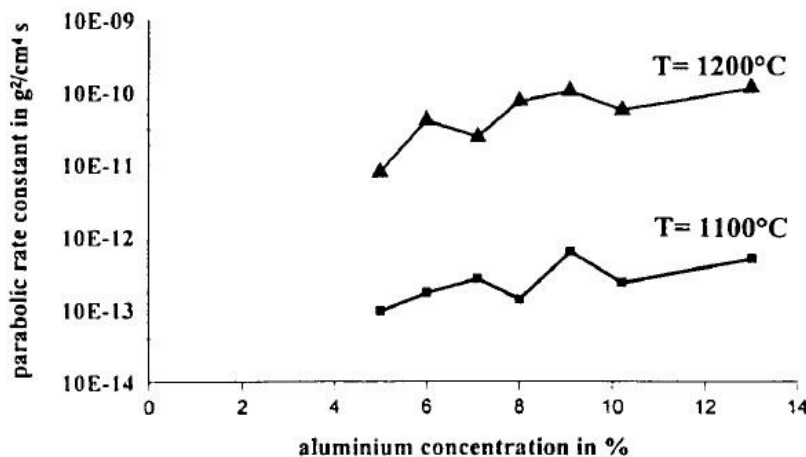
Alloy	Fe	Cr	Al	Ti	La	Zr	Y	Ce	Hf
Aluchrom	Bal.	20.6	5.4	.010		0.170	.006		
Aluchrom YHf	Bal.	20.3	5.6	.010		0.054	.046		.031
FeCrAlloy	Bal.	20.3	5.4	.084		0.080	.045		
FeCrAlloy JA13	Bal.	16.3	5.0	.010		0.050	.320		
Kanthal AF	Bal.	21.1	5.2	.094		0.058	.034		
Kanthal APM	Bal.	21.1	5.9	.026		0.110			
Nisshin steel	Bal.	19.9	5.0		0.120				
Ugine Savoie 12178	Bal.	19.9	5.0		0.009			0.019	
Ugine Savoie 12179	Bal.	20.0	5.0		0.014			0.030	

همانگونه که از جدول ۲-۲ مشخص است در تمامی آلیاژهای مورد استفاده برای پایه کاتالیست فلزی سه عنصر آهن، کروم و آلومینیوم وجود دارد. بنابراین در اینجا بحث بهینه سازی در آلیاژ آهن-کروم-آلومینیوم را مورد بررسی قرار می‌دهیم. تحقیقات در این زمینه روی سه بخش اصلی متمرکز است که در زیر به اختصار به بررسی آنها خواهیم پرداخت.

۲-۵-۱- افزایش ذخیره آلومینیوم به وسیله افزایش میزان آلومینیوم در آلیاژ

همانگونه که در جدول ۲-۲ مشخص است میزان آلومینیوم موجود در آلیاژهای مورد استفاده در مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی حدود ۵ و کروم حدود ۲۰ درصد است. افزایش میزان آلومینیوم در این آلیاژها منجر به مقاومت بیشتر آنها در برابر اکسید شدن و در نتیجه افزایش عمر کاتالیست خواهد شد. اما در مقابل آن اضافه کردن بیش از اندازه آلومینیوم منجر به اتفاقات ناخوشایندی نیز خواهد شد. مثلاً باعث کاهش ویژگی‌های مفید مکانیکی مثل شکل‌پذیری کاتالیست خواهد شد که این مساله منجر به ایجاد مشکل در شکل‌دهی به کاتالیست خواهد شد. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش میزان آلومینیوم از ۴/۵ درصد وزنی به ۵/۶ درصد منجر به افزایش طول عمر کاتالیست از ۴۳۰۰ ساعت به ۷۲۰۰ ساعت در ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و ضخامت دیواره ۱ میلی‌متر خواهد شد [۲۳]. شکل ۲-۱۱ میزان تغییرات ایستایی را در

آلیاژ آهن-آلومینیوم-کروم نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل ۲-۱۱ قابل برداشت است افزایش بیشتر از ۸ درصد در میزان آلومینیوم چندان اثر مثبتی در نتیجه کلی ندارد و حتی باعث کاهش اثر خواهد شد.



شکل ۲-۱۱: مقاومت آلیاژ آهن-آلومینیوم-کروم با افزایش میزان آلومینیوم در آلیاژ.

۲-۵-۲- افزایش مخلوطی از فلزات فعال

همانگونه که از جدول ۲-۲ مشخص است می‌توان علاوه بر آلومینیوم یا کروم از فلزات فعال دیگری که فرایند اکسیداسیون کاتالیست را به تعویق می‌اندازند استفاده کرد. از جمله این فلزات می‌توان به ایتريوم (Y)، لانتانیوم (La)، سریوم (Ce)، زیرکونیوم (Zr) و هافنیوم (Hf) اشاره کرد. البته باید توجه داشت که حداکثر میزان استفاده از این فلزات حدود ۰/۳ درصد وزنی باید باشد [۲۴]. در ادامه باید ذکر کرد که عنصر تیتانیوم (Ti) نیز به این لیست در حال اضافه شدن است. میزان اضافه شده برای فلز ایتريوم حدود ۰/۰۲ درصد وزنی است و تحقیقات نشان داده که این فلز در دمای حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد اکسید می‌شود و به آهستگی از محیط عمل خارج می‌گردد [۲۵]. آنچه مسلم است، ترکیبی از فلزات فعال ارائه شده در بالا با آلیاژ Fe-Al-Cr می‌تواند زمینه تحقیقاتی گسترده‌ای در مورد افزایش کاربری و بازدهی مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی باشد.

۲-۵-۲-۳- بر همکنش بین فلزات فعال و ناخالصی‌های آلیاژ

همانگونه که در بخش قبل در مورد فلزات فعال بیان شد، مقادیر فلزاتی مانند ایتريوم، زیرکونیوم و هافنیوم در آلیاژ بسیار پایین است، اما بایستی توجه داشت که همین مقادیر اندک از این فلزات به واسطه فعالیت زیاد آنها، می‌توانند با کربن و اکسیدهای نیتروژن وارد واکنش شوند که این واکنش با ناخالصی آلیاژ و همچنین با گازهای تولیدی موتور می‌باشد. همچنین عناصر دیگری نظیر کلسیم و فسفر می‌توانند در حکم ناخالصی آلیاژ عمل کنند و با این فلزات فعال وارد واکنش گردند که این اتفاق باعث کاهش عمر مفید کاتالیست و همچنین بازدهی آن می‌شود [۲۶].

۲-۵-۳- زیرلایه

به منظور ایجاد چسبندگی قوی‌تر میان لایه واش کوت و پایه فلزی در ابتدا یک لایه بسیار نازک از گاما آلومینا بر روی پایه فلزی نشانده می‌شود. معمولاً برای ایجاد این لایه نازک گاما آلومینا از مواد اولیه همچون آلومینیوم هیدروکسید (Aluminum hydroxide) و بوهمایت (Boehmite) استفاده می‌شود که بوهمایت رایج‌تر می‌باشد. این مواد پس از فرآیند کلسیناسیون به گاما آلومینا تبدیل می‌شوند و به صورت یک لایه با ضخامت ۱ تا ۵ میکرومتر بر روی ورقه فلزی محکم می‌چسبند. برای نشانیدن زیرلایه بر روی ورق فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی^۱ استفاده می‌شود. در این فرآیند ورقه فلزی با سرعت مشخصی وارد دوغاب بوهمایت شده و پس از آنکه مدت زمان مشخصی در دوغاب باقی ماند با سرعت مشخصی از دوغاب خارج می‌گردد. غلظت بوهمایت، pH دوغاب، مدت زمان پیرسازی دوغاب، سرعت بیرون آمدن ورق از دوغاب و زمان ماند ورق در دوغاب از جمله عوامل مهمی هستند که خصوصیات زیرلایه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. محلول دوغاب بایستی یک کلئید پایدار تشکیل دهد. بدین منظور از بوهمایت با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرومتر استفاده می‌شود.

کریستیان^۲ و همکارانش در مقاله‌ای که در سال ۲۰۰۷ به چاپ رساندند، تأثیر خصوصیات محلول دوغاب در آماده سازی زیرلایه بر روی پایه فلزی را مورد بررسی قرار دادند [۲۷]. آن‌ها مشاهده کردند برای تشکیل یک کلئید پایدار از بوهمایت، بایستی نسبت مولی آب به بوهمایت ($H_2O/AlOOH$) بیشتر از ۱۰ باشد. در نسبت‌های مولی پایین‌تر، بوهمایت رسوب خواهد داد که مناسب فرآیند غوطه‌ورسازی نیست.

¹ Dipping

² Cristiani

(جدول ۲-۳). pH محیط نیز تشکیل کلئید پایدار را تحت تأثیر قرار می‌دهد. کلئید پایدار در pH بالاتر از ۲/۵ تشکیل می‌شود. در pH کمتر از ۲/۵ بوهامیت رسوب خواهد داد (جدول ۲-۳).

جدول ۲-۳: تأثیر پارامترهای مختلف بر روی تشکیل کلئید بوهامیت مورد نیاز برای ایجاد زیر لایه

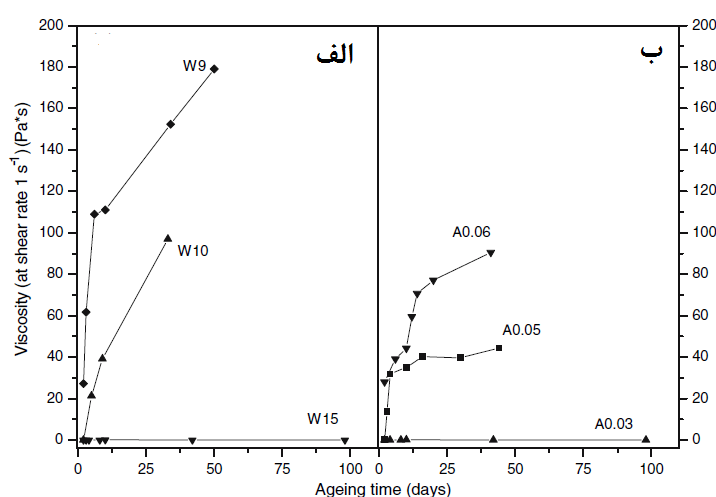
Series	AlOOH (mol)	H ₂ O/AlOOH (mol/mol)	H ⁺ /AlOOH (mol/mol)	Lab.	Final pH	Sites/nm ²	μ	Physical state	η ^a (Pa*s)	G' ^b (KPa)
Variable water	1	15	0.03	W15	4.0	2.3	3	Liquid	0.03	n.m
		10		W10	3.8				0.4	
		9		W9	3.7			Solid	27	0.3
		7		W7	3.5				189	
										4
Variable acid	1	15	0.03	A0.03	4.0	2.3	3	Liquid	0.03	n.m
			0.05	A0.05	2.5	2.9	5	Solid	1	0.2
			0.06	A0.06	1.2	3.0	15		28	
			0.07	A0.07	1.0	3.03	16		31	
										0.8

^aviscosity at shear rate = 1 s⁻¹.

^bG' at shear stress = 1 Pa.

μ = ionic strength; η = viscosity; n.m = not measurable.

از دیگر متغیرهایی که بر روی دوغاب و در نتیجه لایه زیرین اثرگذار می‌باشد، مدت زمان پیرسازی دوغاب بوهامیت است. کریستینانی و همکارانش نشان دادند که با افزایش زمان پیرسازی، مقدار ویسکوزیته دوغاب بوهامیت افزایش می‌یابد (شکل ۲-۱۲ الف). مقدار ویسکوزیته بر مقدار بوهامیت نشانده شده بر ورق فلزی اثر گذار است. همچنین ویسکوزیته در pH پایین‌تر، بیشتر خواهد بود (شکل ۲-۱۲ ب). آنها توانستند با تغییر پارامترهای ذکرشده، ضخامت‌های مختلفی در بازه ۳/۵-۰/۵ میکرومتر بر روی ورق فلزی بنشانند.



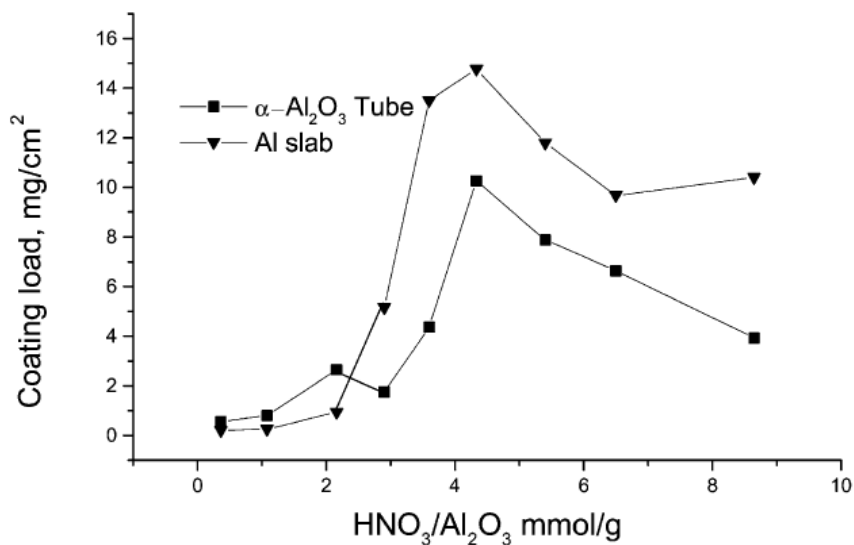
شکل ۲-۱۲: تأثیر زمان پیرسازی بر روی ویسکوزیته دوغاب بوهامیت.

۲- ۵- ۴- لایه واش کوت

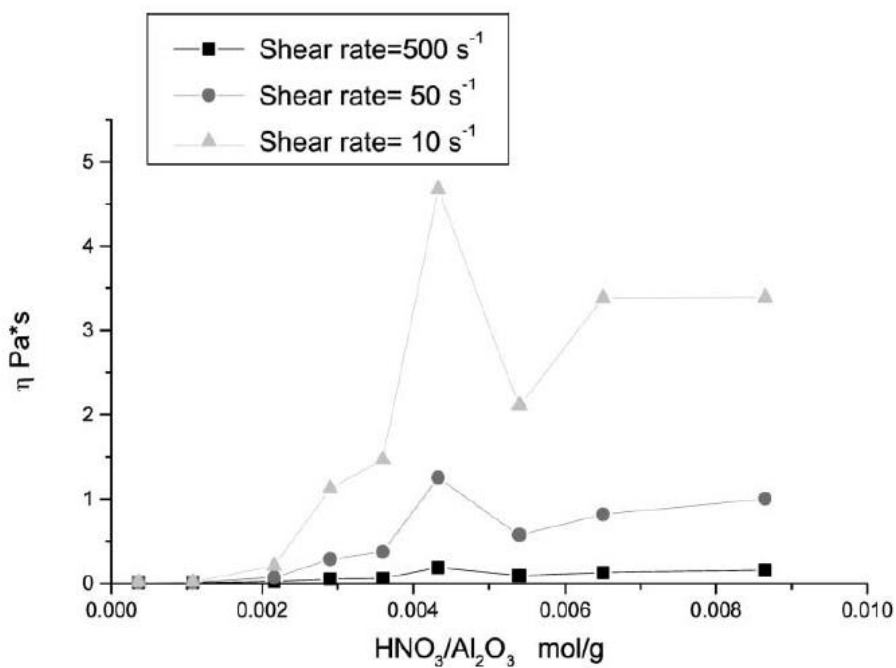
قسمت عمده لایه واش کوت از گاما آلومینا تشکیل می‌شود. لایه گاما آلومینا علاوه بر مقاومت حرارتی بالایی که دارد به دلیل سطح موثر بالا و حجم حفرات مناسب، به عنوان یک پایه برای نشانیدن فلزات فعال کاتالیستی عمل می‌نماید. برای نشانیدن لایه واش کوت بر روی پایه فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی استفاده می‌شود چرا که با این روش می‌توان یک لایه کاملاً یکدست بر روی پایه فلزی قرار داد. بدین منظور بایستی یک دوغاب از گاما آلومینا در آب تهیه شود. غلظت گاما آلومینا، pH دوغاب، مدت زمان پیرسازی دوغاب، سرعت بیرون آمدن ورق از دوغاب و زمان ماند ورق در دوغاب از جمله عوامل مهمی هستند که ضخامت و چسبندگی لایه گاما آلومینا بر روی پایه فلزی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

والنتینی^۱ و همکارانش در مقاله‌ای که در سال ۲۰۰۱ به چاپ رساندند، تأثیر خصوصیات محلول دوغاب در ایجاد لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی پایه فلزی را مورد بررسی قرار دادند [۲۸]. در این مقاله آنها تأثیر غلظت اسید و گاما آلومینا را بر روی ضخامت لایه واش کوت مورد ارزیابی قرار دادند. آنها ورق‌های فلزی را ابتدا توسط زیرلایه‌ای از بوهامیت پوشش دادند و سپس لایه واش کوت را بر روی آن قرار دادند. آنها مشاهده کردند که در نسبت‌های مولی پایین از $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ مقدار لایه واش کوت نشانده شده ناچیز خواهد بود. با افزایش این نسبت مولی به تدریج بر مقدار لایه واش کوت افزوده می‌شود و در محدوده نسبت مولی ۴، مقدار لایه واش کوت به بیشینه خود می‌رسد. سپس با افزایش نسبت مولی، مقدار لایه واش کوت مجدداً کاهش می‌یابد (شکل ۲-۱۳). آنها علت چنین اتفاقی را اینگونه توجیه نمودند که در محدوده نسبت مولی $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = ۴$ ، ویسکوزیته دوغاب به بیشینه مقدار خود می‌رسد (شکل ۲-۱۴).

¹ Valentini



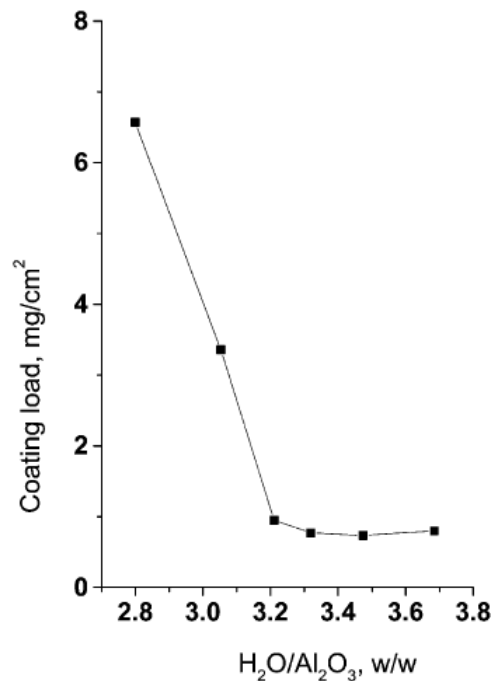
شکل ۲-۱۳: تأثیر نسبت مولی HNO₃/Al₂O₃ بر روی مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده.



شکل ۲-۱۴: تأثیر نسبت مولی HNO₃/Al₂O₃ بر روی ویسکوزیته دوغاب گاما آلومینا.

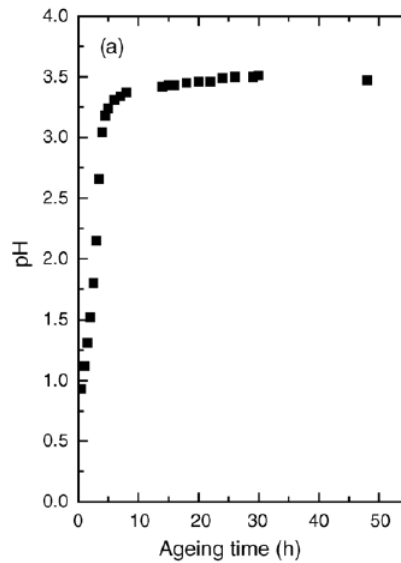
همچنین آنها مشاهده کردند که در نسبت‌های مولی H₂O/Al₂O₃ پایین‌تر، مقدار لایه واش کوت بیشتر خواهد بود و به تدریج با افزایش مقدار آب دوغاب، از مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده کم می‌شود و بعد

از نسبت مولی $H_2O / Al_2O_3 = 3/2$ ، مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده تقریباً ثابت باقی می‌ماند (شکل ۲-۱۵).



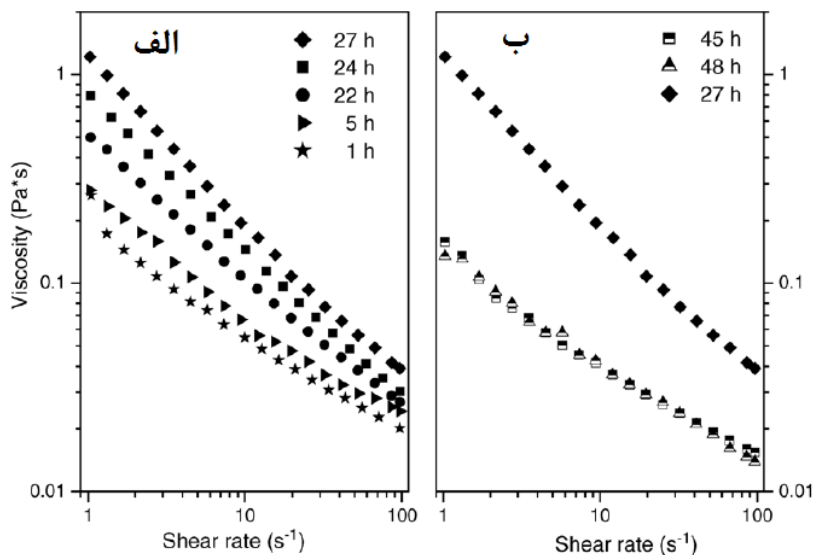
شکل ۲-۱۵: تأثیر نسبت مولی H_2O / Al_2O_3 بر روی مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده.

کریستینانی و همکارانش در مقاله دیگری که در سال ۲۰۰۵ به چاپ رساندند، تأثیر زمان پیرسازی محلول دوغاب گاما آلومینا در ایجاد لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی پایه فلزی را مورد بررسی قرار دادند [۲۹]. آنها دوغاب‌هایی از گاما آلومینا با زمان پیرسازی در بازه ۱-۵۰ ساعت تهیه کردند و از این دوغاب‌ها برای ایجاد لایه واش کوت استفاده کردند. آنها مشاهده کردند با افزایش زمان پیرسازی، به تدریج pH دوغاب کم شده و پس از تقریباً ۴ ساعت pH به بیشینه خود یعنی ۳/۵ رسیده و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند (شکل ۲-۱۶).



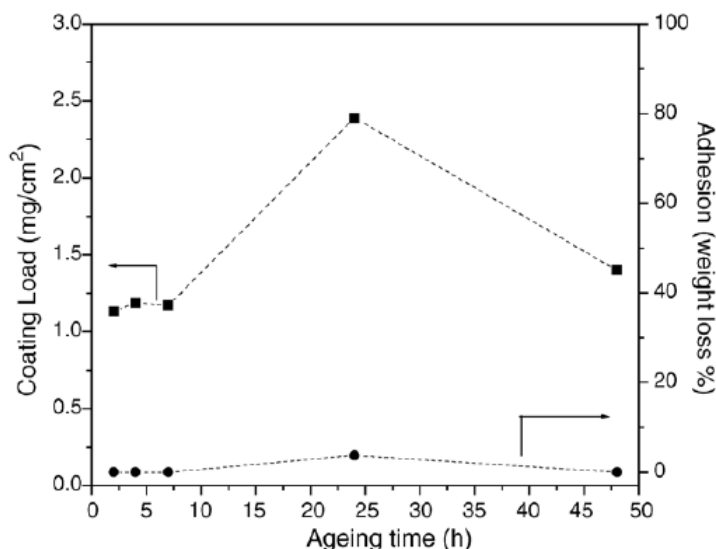
شکل ۲-۱۶: تاثیر زمان پیرسازی بر روی pH دوغاب گاما آلومینا.

همچنین ویسکوزیته در ابتدا با افزایش زمان پیرسازی، افزایش یافت تا اینکه در زمان پیرسازی ۲۷ ساعت به مقدار بیشینه خود دست یافت و سپس مجدداً با افزایش زمان پیرسازی ویسکوزیته کاهش یافت (شکل ۲-۱۷).



شکل ۲-۱۷: تغییرات ویسکوزیته دوغاب گاما آلومینا با زمان پیرسازی: در بازه ۱-۲۷ ساعت (الف)، در بازه ۲۷-۴۵ ساعت (ب).

آزمایشات آن‌ها نشان می‌داد که مقدار لایه واش‌کوت نشانده شده بر روی ورق فلزی در زمان پیرسازی ۲۷ ساعت به مقدار بیشینه خود می‌رسد که متناسب با ویسکوزیته دوغاب گاما آلومینا می‌باشد (شکل ۲-۱۸).



شکل ۲-۱۸: تأثیر زمان پیرسازی دوغاب گاما آلومینا بر روی مقدار لایه واش‌کوت نشانده شده بر ورق فلزی.

۲-۵-۵ - فرایند کاتالیزوری با استفاده از فلزات خانواده پلاتین (PGM^۱)

یکی از اولین مواردی که در آن از فلزات خانواده پلاتین استفاده شد، استفاده از آن در لامپ چراغ‌های معدن در قرن نوزدهم بود. اساس این اتفاق بر پایه مکانیسم لامپ دیوی^۲ بود به این ترتیب که لایه‌ای بافته شده از فلز پلاتین که حرارت داده شده است، وقتی در مجاورت گازهای متصاعده از زغال سنگ قرار می‌گیرد به شدت برافروخته می‌گردد و عمل کاتالیستی آن بر روی سایر گازها منجر به روشنایی چراغ می‌شود. این پدیده باعث می‌شود که بدون استفاده از گاز مخصوص برای روشن کردن چراغ، بتوان آنرا بر افروخته نمود [۳۰]. از زمان استفاده از این ویژگی فلزات گروه پلاتین (روتنیوم Ru، رودیوم Rh، پالادیوم Pa، اسمیوم Os، ایریدیوم Ir و پلاتین Pt) به عنوان کاتالیست در لامپ دیوی، تغییرات زیادی در کاربری آنها حاصل شده است. این دسته از فلزات ویژگی‌های بسیار جالبی را در خصوص مقاومت، طول عمر بالا و واکنش خاص در فرایندهای اکسایش و کاهش از خود نشان می‌دهند. مثلاً یکی از کاربردهای اصلی فلز

^۱ Platinum group metal

^۲ Davy lamp

رودیوم (Rh) در واکنشهای احیاء تبدیل اکسید نیتروژن (NO) به گاز نیتروژن (N_2) و گاز اکسیژن (O_2) است. همچنین پالادیوم (Pd) یکی دیگر از اعضا این گروه است که در مبدل‌های کاتالیستی استفاده می‌شود. این فلز در مبدل‌های کاتالیستی سه راهه وظیف تبدیل اکسیدهای نیتروژن، کربن مونوکسید و هیدروکربن‌ها را به عهده دارد. این فلز به دلیل نداشتن پایداری مکانیکی و شیمیایی کافی، به اندازه پلاتین کاربرد صنعتی ندارد. همچنین فلزات ایریدیوم و اوسمیوم نقش کاربردی در مبدل‌های کاتالیستی خودرو ندارند که به علت پایداری پایین آنهاست. جنبه مشترک تمامی این فلزات قیمت بالای آنهاست [۳۱].

۲-۶ - احتراق داخلی موتور و گازهای خروجی آن

تا اینجا، در مورد سه نوع گازهای خروجی از آگزوز خودرو صحبت شده است اما چرا وجود این گازها در طبیعت تا این حد دارای اهمیت است و پاکسازی آنها موضوع ویژه‌ای می‌باشد؟ شاید بتوان مهمترین علت آن را به بحث بیماری‌زا بودن و به عبارتی ضرر آنها برای انسان دانست. بهتر است بدانیم چگونه این گازها می‌توانند باعث بیماری شوند؟

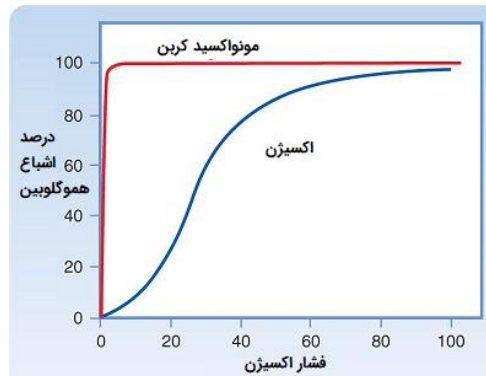
۲-۶-۱ - هیدروکربن‌ها

شاید بتوان کم ضررترین آلاینده خروجی آگزوز برای انسان را هیدروکربن دانست (به شرطی که از جنس آلکان‌ها باشد). این ترکیبات در اثر سوختن ناقص در موتور خودرو حاصل می‌شوند. دلیل اصلی آلاینده‌گی این ترکیبات محیط زیست است. محیط زیست به شدت تحت اثر این ترکیبات قرار می‌گیرند مخصوصاً که هیدروکربن‌های پیچیده نیز در گاز خروجی وجود داشته باشد (که اصولاً اینگونه است).

۲-۶-۲ - کربن مونوکسید

یکی از سمی‌ترین ترکیبات موجود در گازهای خروجی آگزوز است. این ماده دارای میل ترکیبی بسیار بالایی با هموگلوبین خون دارد که باعث ایجاد مسمومیت شدید و مرگ می‌گردد. علت مسمومیت ناشی از این گاز، کاهش شدید میزان اکسیژن خون است. میل ترکیبی این گاز با هموگلوبین حدوداً ۳۰۰ برابر بیشتر از اکسیژن با هموگلوبین است. شکل ۲-۱۹ نمودار میزان اشباع شدگی هموگلوبین را در مقایسه بین کربن مونوکسید و اکسیژن نشان می‌دهد. همانگونه که مشخص است، تمایل هموگلوبین به ترکیب با کربن

منوکسید بسیار بیشتر از اکسیژن است. این مطلب اهمیت جداسازی این گاز و یا تبدیل آنرا به گاز کم ضررتر به خوبی نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۱۹: تمایل هموگلوبین در ترکیب با کربن منوکسید و اکسیژن بر اساس درصد اشباع شدگی.

۲-۶-۳ - اکسیدهای نیتروژن

یکی دیگر از آلاینده‌های خروجی از آگزوز اکسیدهای نیتروژن هستند. این گازها در اثر واکنش میان گاز نیتروژن و اکسیژن در دمای بالای ناشی از احتراق تولید می‌شود. مهمترین دلیل آلاینده‌گی این گازها در تشکیل مه دود فتوشیمیایی^۱ است.

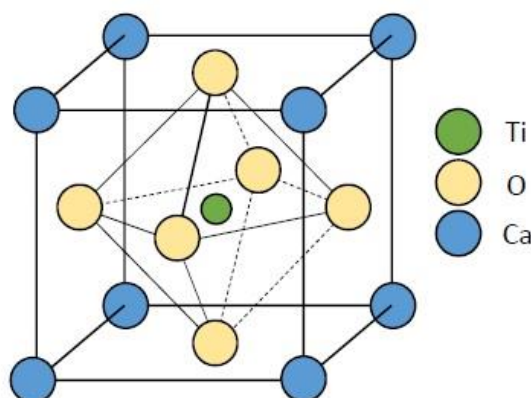
شاید بتوان ساده‌ترین حالت در زمینه آلاینده‌گی اکسیدهای نیتروژن به این طریق بیان نمود که در اثر رادیکال‌های آزاد موجود در مه دود ناشی از ترکیب گاز سمی اوزن با NO_2 ، خطر ابتلا به سرطان افزایش می‌یابد که شایع‌ترین آنها سرطان ریه است. این آلاینده‌ها از یک سو سبب تضعیف سلول‌های کشنده سرطانی و از سوی دیگر باعث به تاخیر انداختن مرگ منظم سلولی می‌شوند. اگر به دو عامل فوق عامل ژنتیک را اضافه کنیم، می‌توانیم ببینیم که آلودگی هوا و مه دود از طرق متفاوت باعث بروز سرطان می‌شود. همچنین، در روزهای آلوده و مه گرفته به دلیل تاریکی هوا و به ویژه در پاییز و زمستان که طول روز کوتاه و طول شب بلند می‌شود، میزان ترشح هورمون ملاتونین در بدن افزایش می‌یابد و در فرد ایجاد علائم خستگی و خواب آلودگی می‌کند و در بلند مدت موجب ابتلا به افسردگی می‌شود. بنابراین با توجه به مطالب بیان شده می‌توان به اهمیت حذف حداقل سه گاز آلاینده آگزوز خودرو پی برد.

¹ photochemical smog

۷-۲ - مبدل‌های کاتالیستی بدون فلزات گروه پلاتین Low-PGM و یا با مقادیر

پایین از آن‌ها Non-PGM

همانگونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، وجود عناصر خانواده پلاتین نقش موثری در طراحی مبدل‌های کاتالیستی دارند، اما در این بین و مخصوصاً در برخی از کشورهای ضعیف از نظر اقتصادی، استفاده از چنین مبدل‌های کاتالیستی مقرون به صرفه نیست. بنابراین محققین در زمینه کاتالیست، به شدت در حال بررسی هستند که میزان استفاده از عناصر گروه پلاتین را به حداقل مقدار ممکن برسانند. در این بخش قصد داریم در این زمینه و روش‌های تحقیقاتی آن صحبت کنیم. دسته‌ای از ترکیبات که در این بین می‌توانند جایگزین مناسبی برای فلزات گروه پلاتین باشند، اکسیدهای فلزی پرووسکیت^۱ می‌باشند. پرووسکیت‌ها دسته‌ای از ترکیبات هستند که از نظر ساختاری شبیه ترکیب اصلی پرووسکیت (CaTiO_3) می‌باشند. شکل ۲-۲۰ نمایی از ساختار پرووسکیت را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲۰: ساختار پرووسکیت.

ترکیبی از پرووسکیت و اکسیدهای فلزی بهترین الگو برای استفاده در مبدل‌های کاتالیستی می‌باشند و در حال حاضر از آنها استفاده می‌شود. پرووسکیت‌ها قابلیت دارا بودن ساختارهایی نظیر $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ و همچنین $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ را دارند زیرا ۹۰ درصد از اکسیدهای فلزی توانایی قرار گرفتن در این حالت ساختاری را دارند. خصلت کاتالیستی این ترکیبات از چینش غیر استوکیومتریک اتم‌ها در شبکه بلور و همچنین نقص تعداد اتم‌های اکسیژن در ترکیب ایجاد می‌شود. به این ترتیب می‌توان تعداد فضاهای خالی اکسیژن را

¹ Perovskite group of metal oxides

محاسبه نمود و به این ترتیب میزان قدرت کاتالیست را پیشگویی کرد. اصولاً فلزات مناسب جهت استفاده در این ساختار از رابطه معادله ۱-۲ پیروی می‌کنند [۳۲].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

(۲-۱)

در این رابطه r_A شعاع کاتیون A می‌باشد که میزان آن بایستی بیشتر از ۰/۰۹ نانومتر باشد. همچنین r_B شعاع کاتیون B است و مقدار آن بزرگتر از ۰/۰۵۱ نانومتر است. در این رابطه r_O شعاع یون اکسیژن است. معمولاً کاتیون A از گروه فلزات اول یا دوم و یا یک لانتانید است همچنین کاتیون B یک فلز واسطه مناسب می‌باشد. انحراف از ساختار مکعبی پرووسکیت با توجه به معادله ۱-۲ زمانی رخ می‌دهد که t مقداری کمتر و یا بیشتر از یک را به دست آورد. انحراف از ساختار مکعبی، به اندازه و حالت قرار گرفتن یون‌ها در شبکه پرووسکیت بستگی خواهد داشت، بطوری که هرگونه تغییر در بارالکتریکی یا اندازه یون‌ها، منجر به ایجاد انحراف در ساختار پرووسکیت می‌گردد. چنین تغییراتی در میزان بار و یا شعاع یون‌ها می‌تواند منجر به وجود آمدن نقص‌هایی در شبکه بلوری شوند و این نقص‌ها همانگونه که قبلاً اشاره شد می‌تواند منجر به ایجاد فضاهای خالی گردد که در نهایت به ویژگی‌های کاتالیستی ترکیب مورد نظر کمک خواهد کرد.

همانگونه که در فرمول پرووسکیت در حالت کلی اشاره شده است، می‌توان از فلزات مختلف با ترکیب‌های استوکیومتری و متفاوت جهت طراحی کاتالیست‌های مختلف استفاده نمود. همچنین در مبدل‌های کاتالیستی LPGM نیز همین حالت‌ها رعایت می‌شوند.

شاید بتوان بیان داشت که مهمترین بخش در کاتالیست‌ها، طراحی و ساخت آنها در آزمایشگاه است. چگونگی قرار گرفتن ترکیبات بر روی بستر پایه و ثابت ماندن (چسبندگی) آنها یکی از پر مشغله‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی است. بنابراین بهتر است اندکی در زمینه چگونگی آماده‌سازی بستر کاتالیست صحبت کنیم.



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل سوم: اقدامات انجام شده

۳-۱ - خرید تجهیزات و مواد اولیه

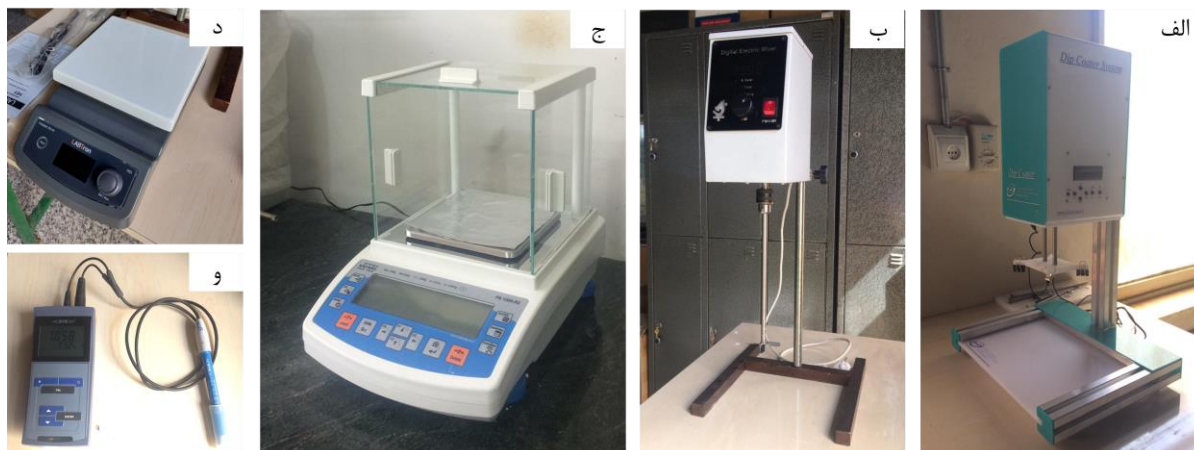
براش روع فعالیت‌های این طرح نیاز به تهیه برخی مواد اولیه و تجهیزات می‌باشد. مواد اولیه مورد نیاز که بخشی از آن‌ها در شکل ۳-۱ نیز قابل مشاهده است، از برندهای معتبر تهیه شد و برای دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی از آن‌ها استفاده می‌شود. مواد اولیه تهیه شده عبارت اند از: بوهامیت، Cerium (IV) Oxide, Zirconium (IV) Oxide, Lanthanum (III) Nitrate Dihydrate, Palladium (II) Nitrate Dihydrate, Rhodium (III) Chloride, Aluminum Oxide, Hydrate و



شکل ۳-۱- برخی از مواد اولیه تهیه شده.

علاوه بر این ۱۰۰ متر از ورق فولادی مورد نیاز جهت ساخت مونولیت فلزی (ورق فوق باریک با ضخامت ۵۰ میکرومتر و گرید (CrA 20 5) 1.4767 خریداری شد. همچنین، تجهیزاتی مانند دستگاه لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری (دپ کوتر^۱) 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 و ... تهیه شده‌اند. شکل ۳-۱ تصویر این تجهیزات را نشان می‌دهد.

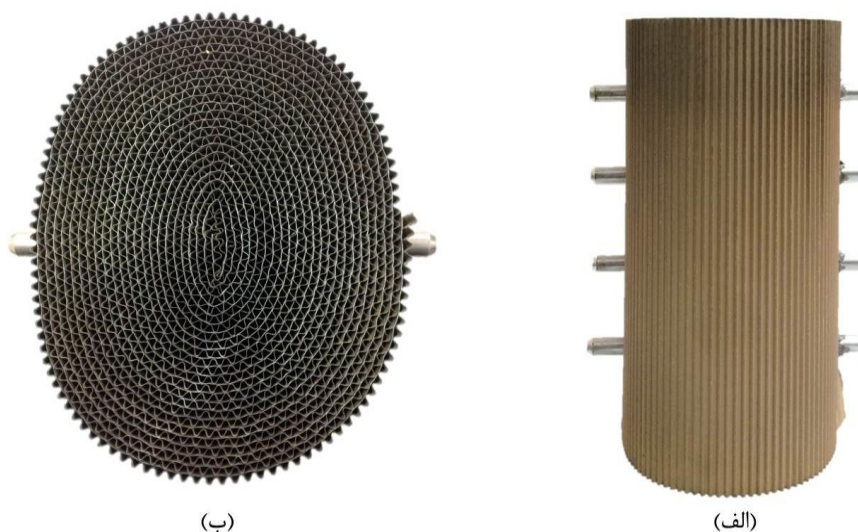
¹ Dip Coater



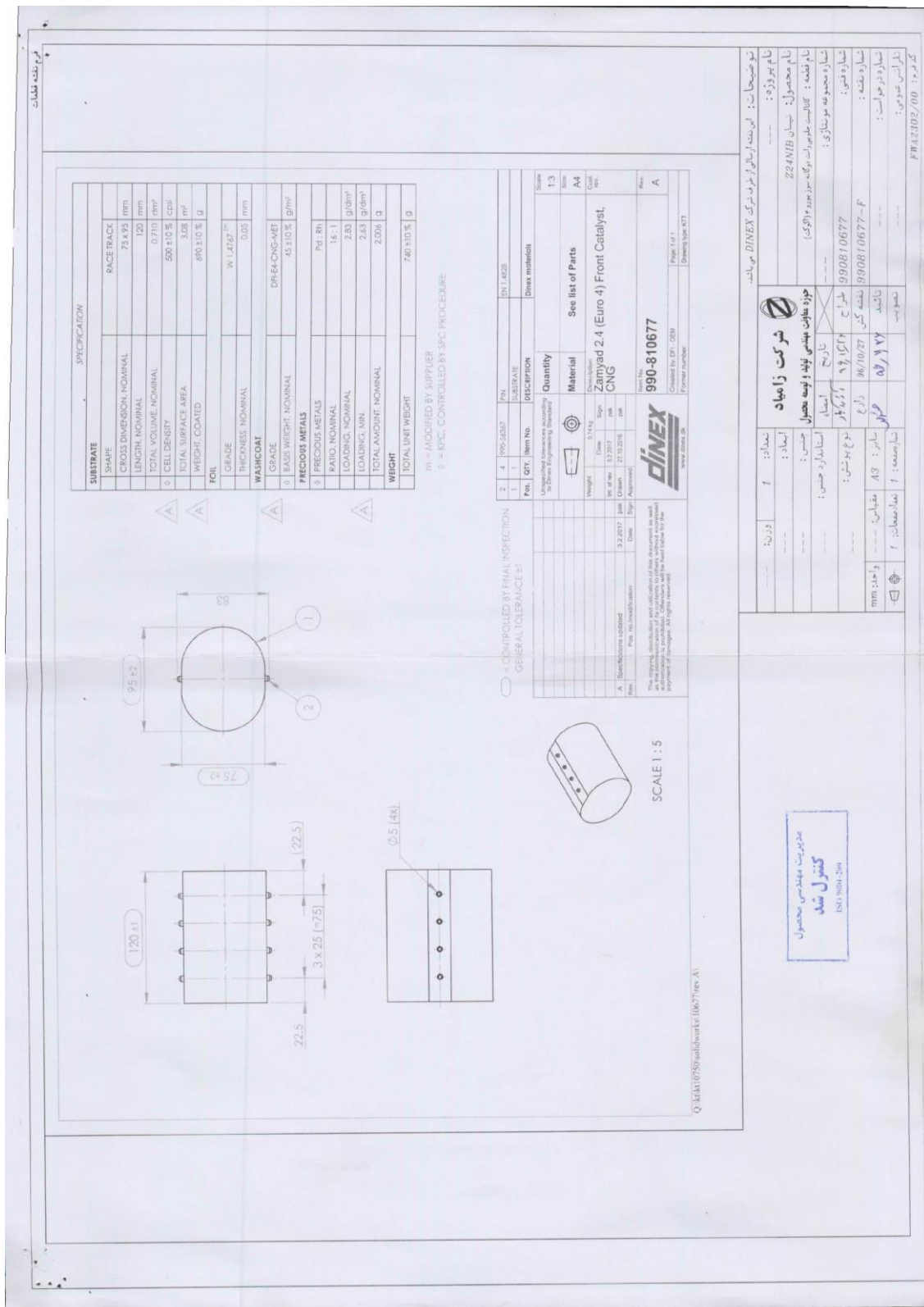
شکل ۳-۲- تصویر تجهیزات تهیه شده، (الف) دستگاه دیپ کوتر، (ب) دستگاه همزن مکانیکی، (ج) ترازو دیجیتال با دقت سه رقم اعشار، (د) دستگاه هیتر استیرر و (و) pH متر.

۳-۲ - تهیه نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی

در مرحله اول یک مبدل کاتالیستی فلزی نو از شرکت زامیاد به عنوان نمونه مرجع دریافت شد که تصویر آن در شکل ۳-۳ قابل مشاهده است. این مبدل کاتالیستی ساخت شرکت داینکس (Dinex) بوده و در وانت تکسوز یورو ۴ استفاده می‌شود. لازم به ذکر است این مبدل و تمام مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی مورد استفاده در کشور، وارداتی هستند. نقشه فنی این نمونه و ابعاد آن در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: تصاویر نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی دریافتی از شرکت زامیاد.



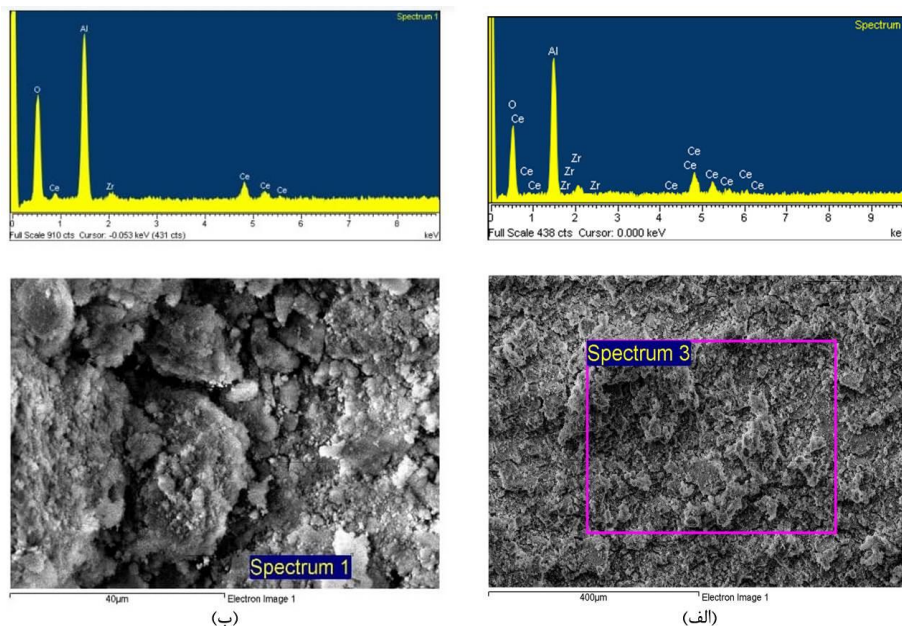
شکل ۳-۴: نقشه فنی نمونه مرجع دریافت شده از شرکت زامیاد.

۳-۳ - مهندسی معکوس نمونه مرجع و استخراج مشخصات آن

پس از دریافت نمونه مرجع، مهندسی معکوس و استخراج برخی مشخصات مهم آن انجام شد که نتایج آن در این بخش گزارش خواهد شد. با توجه به نتایج حاصل، برنامه‌ریزی‌های لازم برای انجام کارهای تحقیقاتی و آزمایشگاهی جهت دستیابی به دانش فنی تولید مبدل‌های کاتالیستی فلزی آغاز شد. در آخر نیز تمام مستندات مربوط به کل فرآیند تهیه و گزارش می‌شود.

۳-۳-۱ - تعیین جنس پوشش، ذرات کاتالیستی و ضخامت پوشش

به منظور تعیین جنس پوشش و ذرات کاتالیستی از آنالیز EDS و XRF استفاده شده است. شکل ۳-۵ تصویر SEM پوشش در دو بزرگنمایی مختلف و نتیجه حاصل از آنالیز EDS پوشش را نشان می‌دهد. با توجه به فراوانی عنصر آلومینیوم و سپس اکسیژن در طیف EDS حاصل، پوشش استفاده شده از جنس Al_2O_3 می‌باشد. پیک‌های مربوط به عناصر Ce (سریم) و Zr (زیرکونیوم) در طیف EDS مشاهده شده است. با توجه به مطالعات صورت گرفته، اکسیدهای مخلوط سریم و زیرکونیوم CeO_2-ZrO_2 به منظور بهبود عملکرد کاتالیزورها در پوشش به همراه Al_2O_3 بکار برده شده است. هیچ پیکی مربوط به ذرات کاتالیستی در نتایج مشاهده نشده است. دلیل این امر این است که مقادیر ذرات کاتالیستی مانند Pd و Rh اندک و کمتر از حد تشخیص توسط این روش می‌باشد.



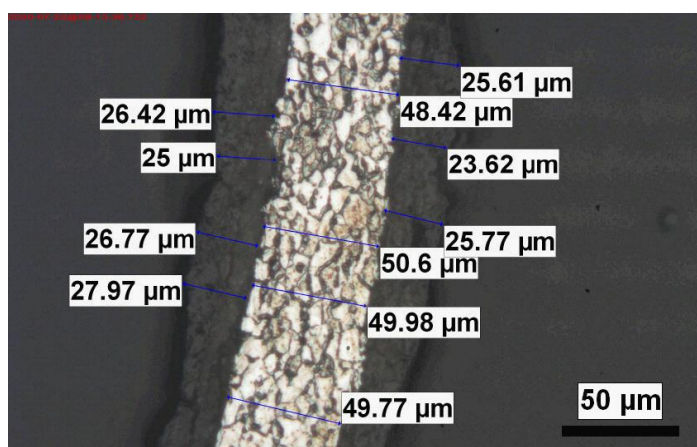
شکل ۳-۵: تصاویر SEM پوشش در دو بزرگنمایی به همراه طیف حاصل از آنالیز EDS بر روی نمونه مرجع.

به منظور بررسی بیشتر پوشش و تعیین ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، آنالیز XRF نیز بر روی آن انجام شد که نتیجه آن در جدول ۳-۱ آورده شده است. لازم به ذکر است تنها ترکیبات مهم و دارای درصد قابل توجه در این جدول آورده شده است. طبق این نتایج، قسمت عمده پوشش را ترکیب Al_2O_3 تشکیل می‌دهد. علاوه بر این، همانطور که در نتایج EDS هم مشاهده شد، اکسیدهای سریم (CeO_2) و زیرکونیم (ZrO_2) نیز در پوشش حضور دارند که موجب عملکرد بهتر کاتالیزورها خواهند شد. این تایید بیان‌کننده این نکته است که لایه واش کوت از Al_2O_3 ، CeO_2 و ZrO_2 تشکیل شده است. اکسیدهای باریوم و لانتانیم نیز که در نتایج آزمون XRF مشاهده شدند، به عنوان پایدارکننده سطح تماس آلومینا در پوشش حضور دارند. همچنین با توجه به حضور اکسید پالادیوم (PdO) و اکسید رودیوم (Rh_2O_3) در نتایج XRF و درصد این ترکیبات، می‌توان ادعان داشت که عناصر پالادیوم و رودیوم به عنوان کاتالیزور در بستر پوشش قرار دارند. شایان ذکر است که گزارش نتایج XRF در حالت اکسیدی به دلیل کالیبراسیون دستگاه XRF در این حالت می‌باشد.

جدول ۳-۱: نتایج آزمون XRF پوشش نمونه مرجع (اعداد بر حسب درصد)

$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	$\%PdO$	$\%La_2O_3$	$\%BaO$	$\%Rh_2O_3$
42.1	33.3	16.0	2.1	1.9	0.4	0.1

ضخامت ورق و پوشش آن نیز به کمک تصاویر میکروسکوپی اندازه‌گیری شد. شکل ۳-۶ نتیجه حاصل از این اندازه‌گیری را بر روی یک تصویر نشان می‌دهد. طبق این تصویر، ضخامت ورق بین ۴۸/۴۲ و ۵۰/۶۰ میکرومتر و ضخامت پوشش بین ۲۵ تا ۲۷/۹۷ میکرومتر می‌باشد.



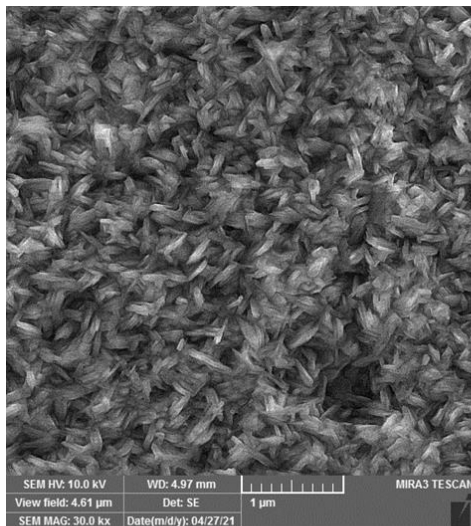
شکل ۳-۶: اندازه‌گیری ضخامت ورق و پوشش نمونه مرجع پس از حکاکی.

۳-۴- اقدامات صورت گرفته

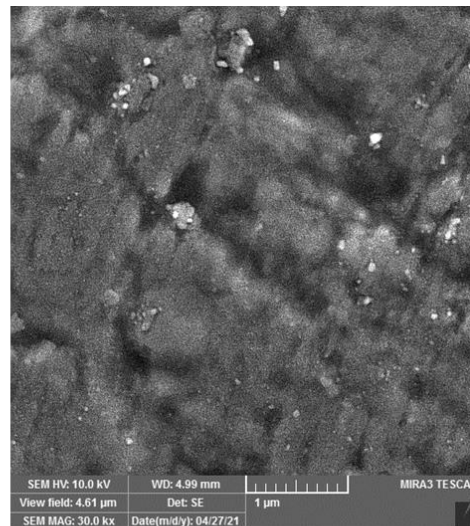
پس از بررسی‌های صورت گرفته بر روی نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی و همچنین مطالعات صورت گرفته، کارهای آزمایشگاهی به منظور ایجاد لایه واش کوت بر روی مونولیت فلزی آغاز شد. به منظور کاهش در هزینه‌ها و همچنین تسریع در زمان، در ابتدا ایجاد لایه واش کوت به جای مونولیت فلزی بر روی ورق فلزی در دستور کار قرار گرفت تا پس از بهینه‌سازی شرایط عملیاتی واکنش، ایجاد لایه واش کوت بر روی مونولیت فلزی مورد ارزیابی قرار گیرد. از اینرو ورق‌های فلزی با اندازه‌های 6×2 سانتی‌متر برش داده شد و بهینه‌سازی شرایط واکنش به منظور تشکیل لایه واش کوت بر روی این ورق‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۴-۱- عملیات حرارتی ورق فلزی

انجام عملیات حرارتی ورقه فلزی یا همان فرآیند آنیل^۱ سبب می‌شود که آلومینای موجود در آلیاژ فلزی به سطح مهاجرت کرده و در آنجا به صورت زائده‌های ریش ریش شده ظاهر شوند. این کار منجر به ایجاد یک سطح زبر و ناصاف بر روی ورقه فلزی می‌گردد و سبب بهبود چسبیدن زیر لایه بر روی ورقه فلزی می‌گردد. فرآیند آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ ساعت انجام می‌شود. در شکل ۳-۷، تصویر SEM سطح ورقه فلزی قبل و بعد از فرآیند آنیل نشان داده شده است.



ب



الف

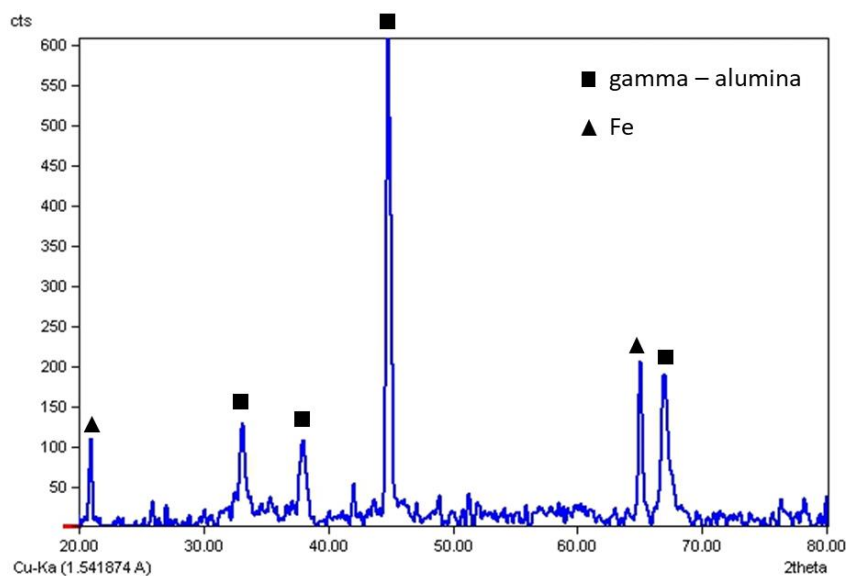
شکل ۳-۷: تصویر سطح ورقه فلزی قبل از فرآیند آنیل (الف) و بعد از فرآیند آنیل (ب).

¹ Annealing

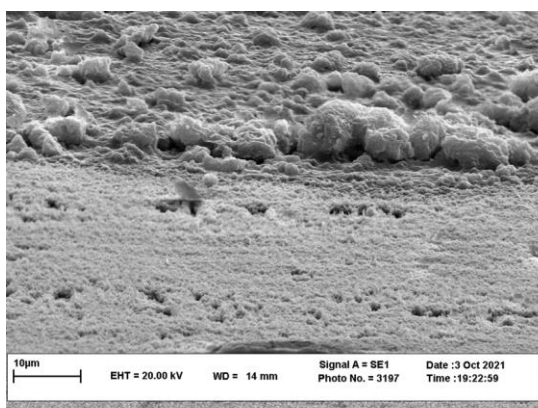
۳-۴-۲- نشانندن زیرلایه بر روی ورقه فلزی

برای ایجاد زیرلایه بر روی ورقه فلزی از پودر بوهمایت استفاده شد. بوهمایت ماده‌ای است که پس از فرآیند کلسیناسیون به گاما آلومینا تبدیل می‌شود و به صورت یک لایه با ضخامت ۱ تا ۵ میکرومتر بر روی ورقه فلزی محکم می‌چسبد. زیر لایه سبب می‌شود که اتصال میان لایه واش کوت و ورقه فلزی به طرز چشمگیری افزایش یابد. برای نشانندن زیرلایه بر روی ورق فلزی از دوغاب بوهمایت استفاده می‌شود. پودر بوهمایت مورد استفاده از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور تهیه شد که دارای اندازه ذرات کمتر از ۲۵ میکرومتر است. در این پروژه برای نشانندن زیرلایه بر روی ورق فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی (Dipping) استفاده شد. ابتدا دوغاب بوهمایت تهیه گردید. بدین منظور سوسپانسونی از بوهمایت در آب با غلظت ۱۰٪ وزنی تهیه گردید و توسط اسید نیتریک pH دوغاب به ۱/۵ رسانده شد. مخلوط به مدت ۴۸ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد تا دوغاب آماده شد. سپس ورقه فلزی با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب بوهمایت شده و سپس با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج گردید. ورقه آغشته به دوغاب در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه می‌شود. غلظت سوسپانسیون، pH محلول، زمان پیرسازی، سرعت ورود و خروج ورق به محلول پارمترهای مهمی بودند که بر روی پوشش ایجاد شده و مشخصات آن تاثیر گذار هستند، پس از انجام آزمایشات مختلف بهینه‌سازی شدند.

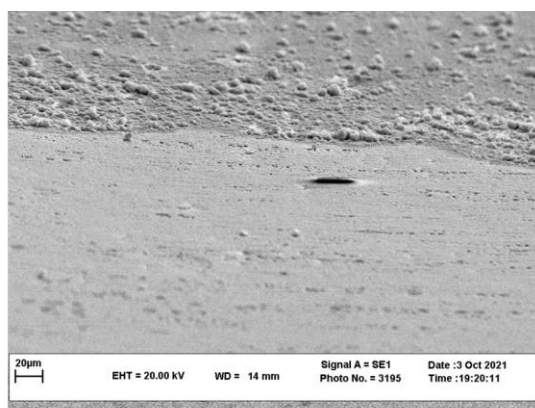
شناسایی فاز گاما آلومینا شکل گرفته توسط آنالیز XRD (شکل ۳-۸) و ساختار آن توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۹) صورت گرفت. همچنین، آنالیز EDS انجام شده نیز در شکل ۳-۹ ج آورده شده است. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به فاز گاما آلومینا مشاهده شده است. این یعنی تبدیل بوهمایت به گاما آلومینا در حین کلسیناسیون پوشش انجام شده است. همچنین نتایج آنالیز EDS نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش زیرلایه آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند. به منظور تعیین ضخامت زیر لایه فرآیند متالوگرافی و تصویربرداری SEM از مقطع عرضی در حال انجام است.



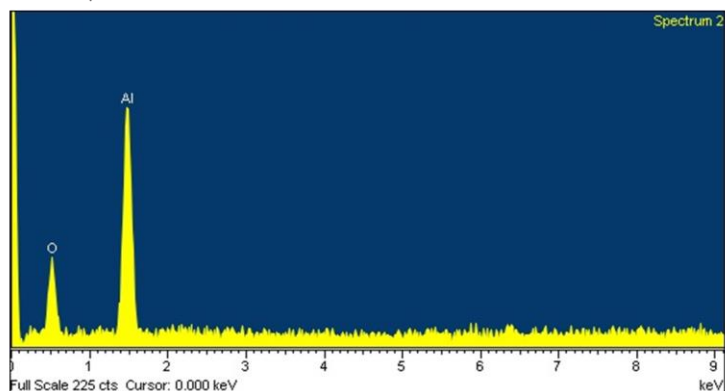
شکل ۳-۸: آنالیز XDR از زیرلایه تهیه شده.



ب



الف



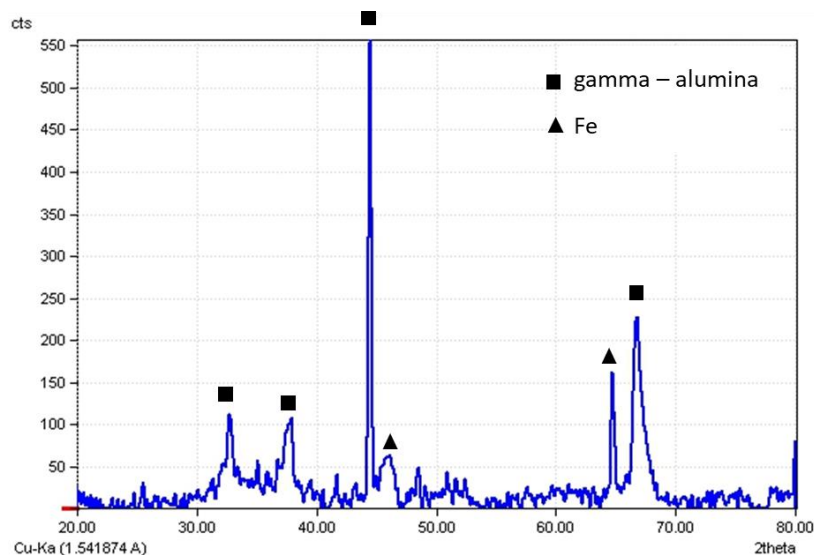
ج

شکل ۳-۹: الف و ب) تصویر ساختار زیرلایه در بزرگنمایی‌های مختلف میکروسکوپ SEM و ج) نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی زیرلایه.

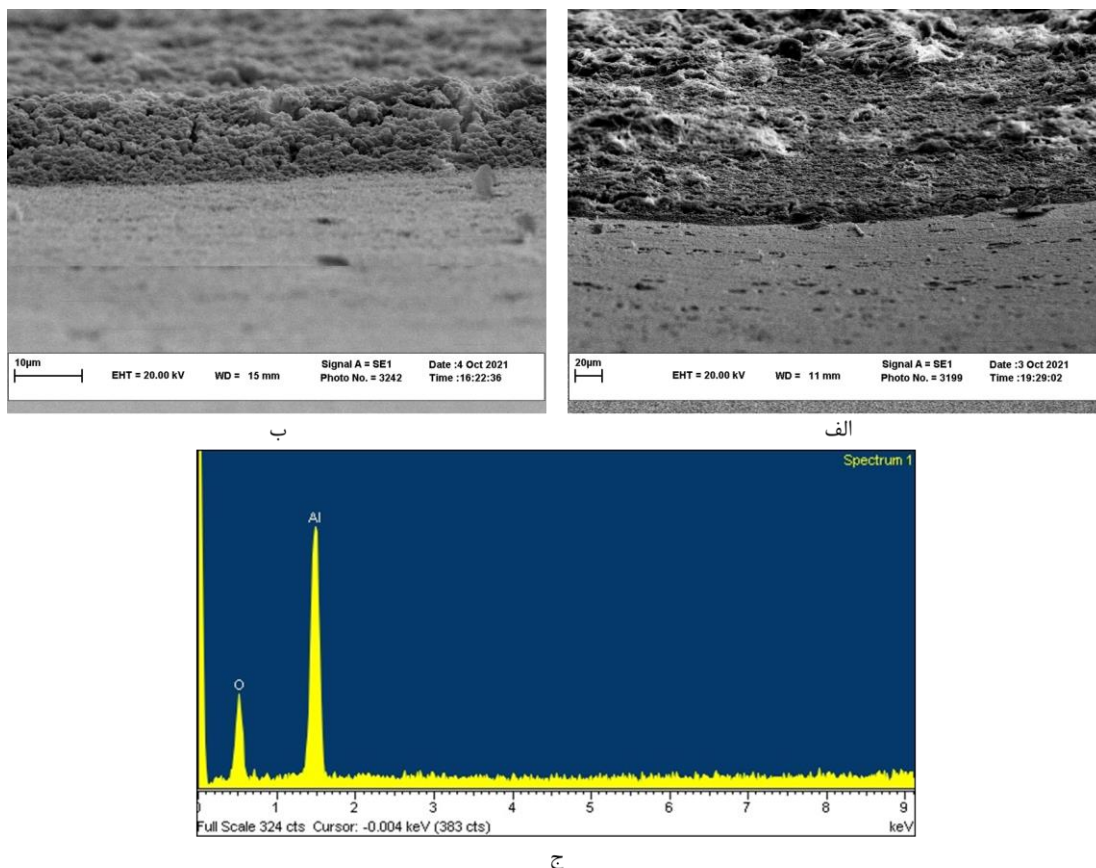
۳-۴-۳ - نشانیدن لایه واش کوت گاما-آلومینا بر روی ورقه فلزی

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 فرآیند غوطه‌ورسازی استفاده شد. بدین منظور سوسپانسونی از گاما-آلومینا در آب با غلظت ۳۰٪ وزنی تهیه گردید و توسط اسید نیتریک pH دوغاب به ۱/۵ رسانده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد تا دوغاب آماده شد. سپس ورقه فلزی با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب بوهامیت شده و مدت ۳۰ ثانیه در دوغاب باقی ماند و سپس با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج گردید. ورقه آغشته به دوغاب در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه می‌شود. طبق این فرآیند یک لایه واش کوت از گاما-آلومینا با ضخامت ۱۰-۱۵ میکرومتر بر روی ورق فلزی ایجاد شد.

شناسایی فاز گاما-آلومینا لایه واش کوت شکل گرفته توسط آنالیز XRD (شکل ۳-۱۰) و ساختار لایه واش کوت گاما-آلومینا توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۱۱) صورت گرفت. نتایج آنالیز XRD پیک‌های مربوط به فاز گاما آلومینا را نشان می‌دهد. همچنین نتایج آنالیز EDS (شکل ۳-۱۱-ج) نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند. به منظور تعیین ضخامت لایه اصلی نیز فرآیند متالوگرافی و تصویربرداری SEM از مقطع عرضی در حال انجام است.



شکل ۳-۱۰: آنالیز XRD از لایه واش کوت گاما-آلومینا تهیه شده.



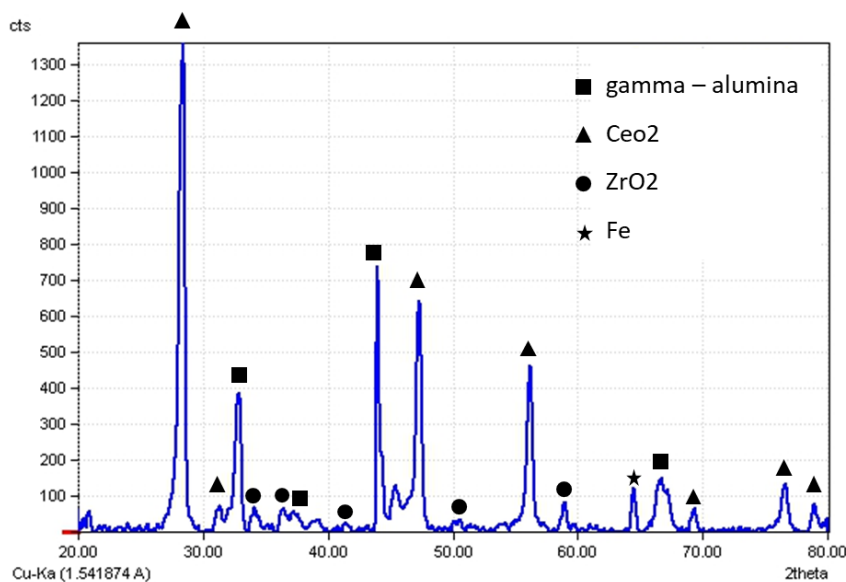
شکل ۳-۱۱: الف و ب) تصویر ساختار لایه واش کوت گاما آلومینا در بزرگنمایی‌های مختلف میکروسکوپ SEM و ج) نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی لایه واش کوت.

۳-۴-۴ - نشانندن لایه واش کوت سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورقه فلزی

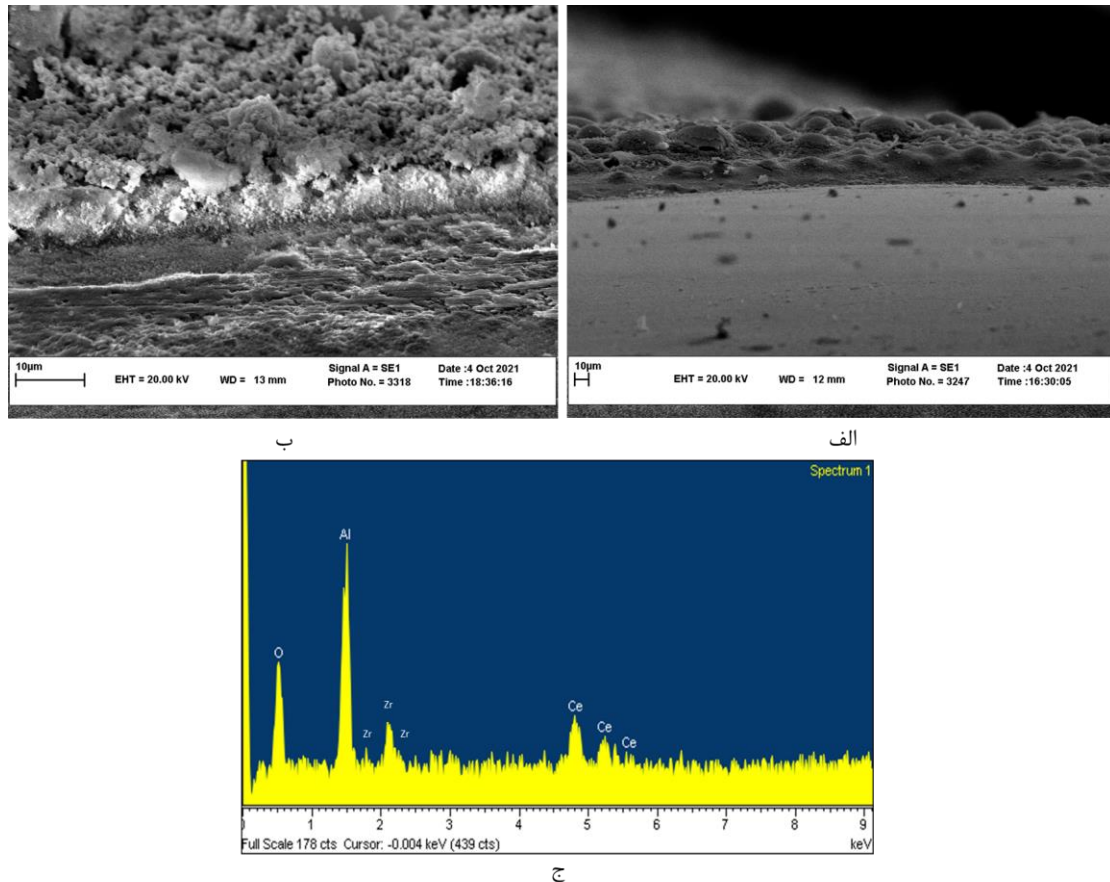
همانگونه که پیش از این اشاره شد، سریوم اکسید زمانی که غلظت اکسیژن در اگزور بالا است آن را جذب و زمانی که غلظت اکسیژن پایین است، اکسیژن را آزاد می‌سازند و از این طریق واکنش‌های اکسیداسیون و احیا را تسریع می‌نماید. همچنین زیرکونیوم اکسید نیز مقاومت حرارتی کاتالیست را بهبود می‌بخشد. در بررسی‌های صورت گرفته بر روی نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی نیز حضور این دو ترکیب در لایه واش کوت تأیید شد. در این پروژه نیز این دو ترکیب به عنوان بخش دیگری از لایه واش کوت بر روی ورق فلزی قرار گرفت. سریوم اکسید و زیرکونیوم اکسید از شرکت سیگما-آلدریج (Sigma-Aldrich) خریداری شد و اندازه ذرات آنها کمتر از ۵ میکرومتر بود. برای نشانندن لایه واش کوت سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورق فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی استفاده شد. بدین منظور سوسپانسونی از سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید در آب با غلظت ۳۰٪ وزنی تهیه گردید و توسط اسید نیتریک pH دوغاب به ۱/۵

رسانده شد. سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید با نسبت وزنی ۱:۲ مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد تا دوغ آب آماده شد. سپس ورقه فلزی با سرعت ۳ cm/min وارد دوغ آب بوهامیت شده و مدت ۶۰ ثانیه در دوغ آب باقی ماند و سپس با سرعت ۳ cm/min از دوغ آب خارج گردید. ورقه آغشته به دوغ آب در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه می‌شود. طبق این فرآیند یک لایه واش کوت از سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید با ضخامت ۱۰-۱۵ میکرومتر بر روی ورق فلزی ایجاد شد.

شناسایی فاز سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید لایه واش کوت شکل گرفته توسط آنالیز XRD (شکل ۳-۱۲) و تعیین ساختار لایه واش کوت سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۱۳) صورت گرفت. همچنین نتایج آنالیز EDS (شکل ۳-۱۳-ج) نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند. به منظور تعیین ضخامت این لایه نیز فرآیند متالوگرافی و تصویربرداری SEM از مقطع عرضی در حال انجام است.



شکل ۳-۱۲: آنالیز XRD از لایه واش کوت سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید تهیه شده.



شکل ۳-۱۳: الف و ب) تصویر ساختار واش کوت سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید در بزرگنمایی‌های مختلف میکروسکوپ SEM، ج) نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی لایه فوقانی.

۳-۵ - اقدامات آتی

۳-۵-۱ - نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی

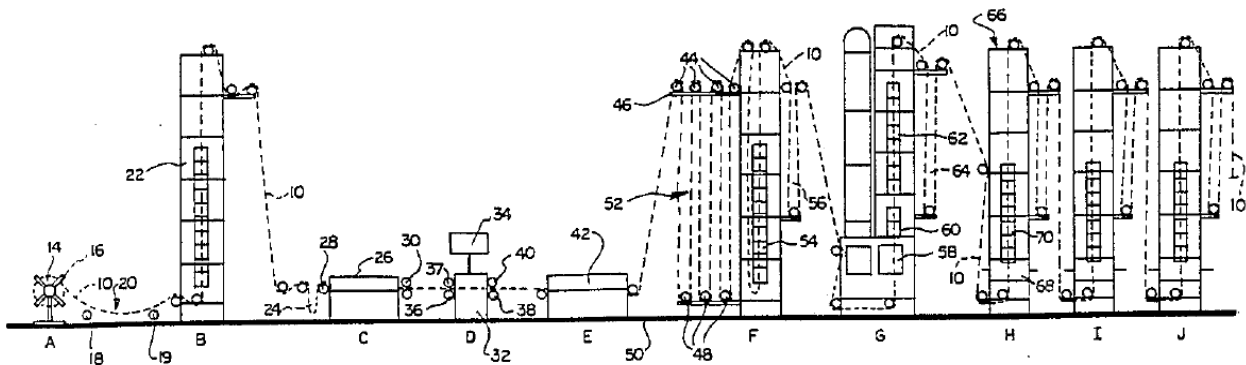
به جهت گران‌قیمت بودن اجزاء فعال کاتالیستی، نشانیدن این اجزاء بر روی پوشش تا اطمینان از ایجاد پوشش مطلوب و با خواص مورد نظر به تعویق افتاده است. اما در حال حاضر و پس از ایجاد پوشش در فاز آزمایشگاهی، نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی نیز در دستور کار قرار گرفته است. فاز فعال کاتالیستی از فلزات پلادیوم و رودیوم تشکیل شده است که نسبت مولی Pd:Rh در نمونه مرجع (مبدل کاتالیستی تجاری) برابر با ۱۶:۱ می‌باشد. آنالیز XRF لایه اکسیدی نشانده شده بر روی مبدل کاتالیستی تجاری نشان داد که از ۲٪ وزنی پالادیوم اکسید (PdO) و ۱٪ رودیوم اکسید (Rh_2O_3) 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. محلول به گونه ای ساخته می‌شود که نسبت ۱۶:۱ برای Pd:Rh رعایت گردد. همچنین غلظت محلول در حدود ۱ g/L در نظر گرفته می‌شود. برای بررسی مقدار فلز فعال کاتالیستی قرار گرفته بر روی لایه واش کوت از آنالیز XRF استفاده می‌شود. 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.

۳- ۵- ۲- واش کوت شده مونولیت یا بستر کاتالیست

بر اساس مطالعات صورت گرفته امروزه دو روش برای ایجاد لایه واش کوت بر روی مونولیت فلزی در دنیا استفاده می‌شود. در یک روش که توسط شرکت آمریکایی Grace نیز یک پتنت در این زمینه به چاپ رسیده است و به صورت متوالی انجام می‌گیرد، ورق فلزی ابتدا تحت فرآیند حرارتی (Annealing) قرار گرفته، موج‌دار شده و سپس وارد محلول‌های دوغاب می‌شود [۳۳]. ورق در هر مرحله که از دوغاب خارج می‌شود، وارد کوره‌های بلند می‌شود و با سرعت خاصی از آن عبور می‌کند. همچنین برای نشانیدن فلزات فعال کاتالیستی بر روی واش کوت، محلول حاوی نمک‌های فلزات گران‌بها بر روی لایه واش کوت اسپری می‌شود و سپس کلسینه می‌شود. در انتها ورق‌های واش کوت شده برش داده شده و با پیچیدن ورق‌ها به دور یکدیگر، مبدل کاتالیستی فلزی نهایی تهیه می‌گردد. به طور کلی این روش نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه بالایی دارد، چرا که بایستی از کوره‌های طویل 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. در شکل ۳-۱۴، نمایی کلی از این سیستم آورده شده است.



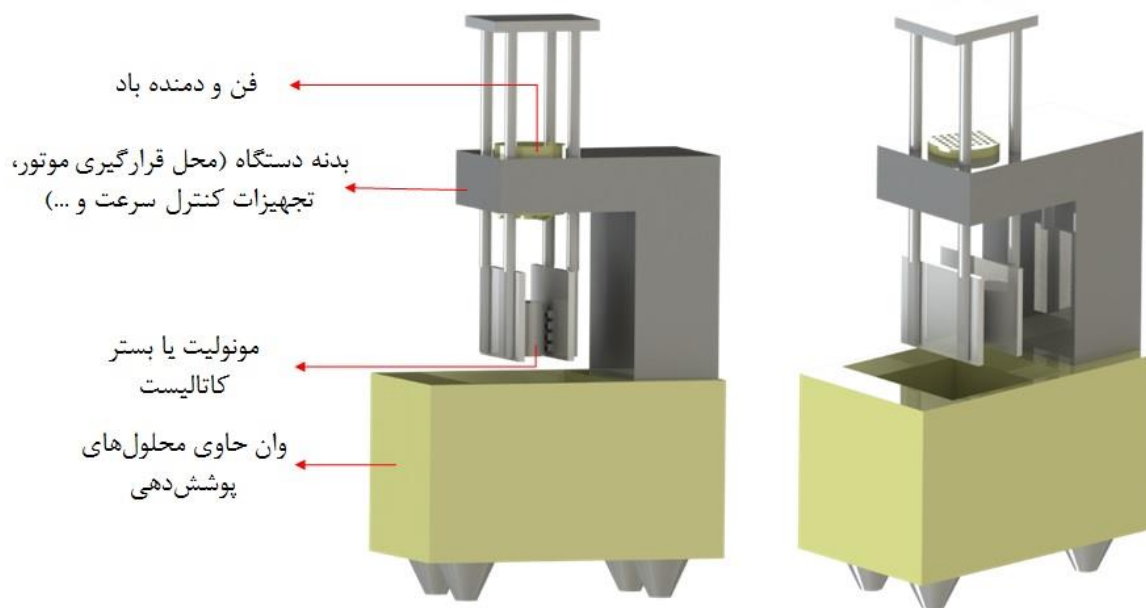
شکل ۳-۱۴: سیستم ارائه شده توسط شرکت Grace در زمینه آماده‌سازی مبدل کاتالیستی فلزی.

در روش دیگر که در دنیا استفاده می‌شود، 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 فرو بردن 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 این روش بوده و علاوه بر این به یک مجموعه ساختمانی بزرگ نیز نیازی نمی‌باشد. شرکت مزدا ژاپن ثبت اختراعی در این زمینه ارائه کرده است [۳۴]. در این پروژه از این روش برای پوشش‌دهی مونولیت استفاده خواهد شد.

۳-۵-۳ - طراحی و ساخت دستگاه پوشش‌دهی مونولیت

پس از موفقیت در پوشش‌دهی ورق فلزی در فاز آزمایشگاهی و انتخاب روش پوشش‌دهی مونولیت فلزی، طراحی اولیه دستگاه پوشش‌دهی مونولیت فلزی به روش غوطه‌وری انجام شده است. شکل ۳-۱۵ قابل مشاهده است، یک طراحی ساده و اولیه از دستگاهی که باید بدین منظور طراحی و ساخته شود را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل قابل مشاهده است، وان‌های حاوی محلول‌های پوشش‌دهی در پایین‌ترین قسمت این دستگاه قرار خواهند گرفت. با توجه به اینکه پوشش کاتالیست خود از چند لایه تشکیل شده است، امکان تعویض وان در این دستگاه برای اعمال هر لایه پوشش وجود دارد. همچنین در می‌توان توسط مکانیزم‌های مختلفی در کف وان قابلیت هم‌خوردن محلول‌های پوشش‌دهی را به جهت جلوگیری از عدم رسوب و حفظ یکنواختی ایجاد کرد. در این دستگاه مونولیت فلزی به کمک پین‌های نگهدارنده آن میان دو صفحه قرار خواهد گرفت و به کمک سیستم طراحی شده با سرعت قابل کنترل به میزان لازم به داخل محلول وارد خواهد شد. همچنین، زمان نگهداری مونولیت در محلول و سرعت خروج

آن نیز قابل کنترل خواهد بود. به جهت این که در حین بیرون آمدن مونولیت از محلول، حفرات توسط محلول بسته نشوند، یک جریان باد از بالا توسط فن و دمنده تامین می‌شود. اعمال این جریان باد در جهت و به میزان لازم یکی از پیچیدگی‌های موجود در طراحی و ساخت دستگاه می‌باشد. موتور، تجهیزات، تابلو برق و ... دستگاه نیز در قسمت بدنه آن نصب خواهد شد. همانطور که گفته شد، این یک طرح اولیه از دستگاه می‌باشد که کماکان در حال تکمیل است. پس از نهایی شدن طرح، اقدامات لازم به جهت ساخت آن نیز آغاز خواهد شد. همچنین، در صورت نیاز این امکان وجود دارد که به دستگاه پوشش‌دهی امکانی اضافه گردد که برای رسیدن به پوشش یک‌دست در تمام سطوح، مونولیت پس از خروج از محلول در جهات مختلف و حول محور مرکزی خود چرخش کند.



شکل ۳-۱۵: طرح اولیه دستگاه پوشش‌دهی مونولیت به همراه معرفی بخش‌های مختلف آن.



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل چهارم: جمع‌بندی



گزارش حاضر به منظور تشریح اقدامات صورت گرفته در طرح "دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی" تنظیم و ارائه شده است. این طرح پس از موفقیت در فاز قبلی، یعنی تولید مونولیت خام فلزی در راستای تکمیل دانش فنی ساخت مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی در دستور کار مجری قرار گرفته است. همانطور که در این گزارش به آن اشاره شد، پس از مطالعات گسترده و تامین مواد اولیه و تجهیزات، پوشش‌دهی ورق در مقیاس آزمایشگاهی به منظور تعیین پارامترهای بهینه و دسترسی به پوشش مطلوب انجام شد. در ادامه نیز، پوشش‌دهی مونولیت یا بستر کاتالیست توسط دستگاهی که بدین منظور باید طراحی و ساخته شود در دستور کار قرار دارد. امید است در زمان باقیمانده نیز تمام فعالیت‌ها مطابق برنامه‌ریزی انجام گردد.

منابع

۱. مدل سازی آلودگی هوای (مونوکسید کربن و اکسیدهای ازت) ناشی از خودروهای سواری در شهر مشهد در سال ۸۹، علی اصغر نجف پور، سمیه الهیاری، اله بخش جاوید، حبیب‌اله اسماعیلی، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، ۶(۲)، ۲۴۷-۲۵۷، تابستان ۱۳۹۳.
۲. تولید مبدل کاتالیستی برای خودروی دوگانه سوز روآ و مقایسه آن با مبدل‌های کاتالیستی وارداتی ایران خودرو، ارسیا خان فکر، مرتضی امرونی حسینی، زیارت علی نعمتی، کاوه ارزانی، مانی آزادمند، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره یازدهم، شماره دو، تابستان ۱۳۸۸.
3. S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, Method of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst, US patent 5208206, 1991.
4. S. Govender, H.B. Friedrich, Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, *Catalysts*, 7, 62 (2017).
5. O.H. Laguna, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors in: New Materials for Catalytic Applications, Elsevier, Pages 81-120 (2016).
6. I.H. Bode, Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters, Wiley-VCH, (2002).
۷. ساخت مبدل کاتالیزوری پایه فلزی، مرتضی امرونی حسینی، مانی آزادمند، کاوه ارزانی، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره شانزدهم، شماره یک، بهار ۱۳۹۳.
8. the deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts, Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* 69 (2001) 307-314.
9. Low and non-PGM materials for use in three-way catalytic converters in the treatment of gasoline exhaust, D. R. Watson, PhD thesis, Cardiff University, 2015.
10. Relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC, European Parliament, Council of the European Union Official, 1998.
11. B. Pešić Radivoje , L. Davinić Aleksnadar, A diesel engine performance measurement with diesel fuel and biodiesel, *Thermal Science*, 2019, 23, 1779-1788.
12. M. Frenkel, The catalytic converter, French Patent FR 402173, 1909.
13. B. I. Bertelsen, Exhaust Emission Catalyst Technology, *Platinum Metals Rev.*, 2001.
14. C. D. Keith, T. Schreuders, C. E. Cunningham, Apparatus for purifying exhaust gases of an internal combustion engine, US patent 3441381, 1996.
15. A. UĞURLU, C. GÖKÇÖL, A review on thermal energy storage systems with phase change materials in vehicles”, *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 2012.
16. F. J. Hanel, E. Otto, R. Brück, T. Nagel and N. Bergaul, Practical experience with the EHC system in the BMW ALPINA B12, SAE International, 1997.
17. S. Mochida, Ceramic honeycombs in the spotlight, *Chemical Engineering MOL*, 1984.
18. I. Lachman, R. Bagley, R. Lewis, Thermal expansion of extruded cordierite ceramics, *Ceramic Bulletin*, 1981, 60.
19. J. Cook, C. Fucinari, and C. Rahnke, Application of performance and reliability concepts to the design of ceramic regenerators, SAE International, 1977.
20. Papers presented at the international conference on metal supported automotive convertors, 1997, Wupperta, Germany.



21. R. Brück, Development status of metal substrate catalysts, in: *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters*, Wiley, 2002.
22. J. R. Nicholls, R. Newton, Development of a life prediction model for the chemical failure of FeCrAlRE alloys in oxidising environments: preliminary assessment of model extension to lower temperatures, *Materials at High Temperatures*, 2014, 429-438.
23. R. Brück, "The necessity of optimizing the interactions of advanced post-treatment components in order to obtain compliance with SULEV-Legislation, SAE International, 1999.
24. W. J. Quadakkers, T. Malkow, H. Nickel, A. Czyrska-Filemonowics, 2nd Int. Conf on Heat Resisting Materials, ASM International, Ohio, USA, 1999.
25. J. Klower, A. Kolb-Telieps, Effect of aluminium and reactive elements on the oxidation behaviour of thin FeCrAl foils in Metal-Supported Automotive Catalytic Converters, Frankfurt, Germany, 1997.
26. H. Al-Badairy, G. Tatlock, H. E. Evans, G. Strehl, G. Borchardt, R. Newton, M. J. Bennett, J. R. Nicholls, D. Naumenko and W. J. Quadakkers, Mechanistic understanding of chemical failure for FeCrAl-RE alloys in oxidising environments in lifetime modelling of high temperature corrosion processes, EFC publication, IoM Communications, London, 2001.
27. C. Cristiani, A. Grossale, P. Forzatti, Study of the physico-chemical characteristics and rheological behavior of boehmite dispersions for dip-coating applications, *Topics in Catalysis*, 2007, 42-43, 455-459.
28. M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. *Catalysis Today*, 2001, 69, 307-314.
29. C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in γ -Al₂O₃ slurries for dip-coating, *Catalysis Today*, 2005, 105, 492-498.
30. P. F. Nelson and S. M. Quegley, *Atmospheric Environment*, 1984, 18, 79.
31. M. B. Gunther, R. Zhang and S. Kaliaguine, *Heterogeneous catalysis research progress*, Nova Science Publishers, New York, 2008.
32. D. R. Watson, Low and non-PGM materials for use in three-way catalytic converters in the treatment of gasoline exhaust, PhD Thesis, Cardiff University, 2015.
33. R. C. Cornelison, W. B. Retallick, Process for making metal substrate catalytic converter cores, US Patent 4711009, 1986.
34. S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, Method of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst, US Patent 5208206, 1990.