



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 فاز دوم طرح تولید مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

مجری:

حسین امینی مشهدی

خرداد ۱۴۰۲





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 - فن آوری های امروزه کاتالیست جهت کنترل گازهای آلاینده	۱۶
۲-۳-۱ - جاذب های هیدروکربنی	۱۶
۲-۳-۲ - سیستم های کاتالیستی الکتریکی گرمایی	۱۷
۲-۳-۳ - سیستم کاتالیستی اکسید نیتروژن زدا	۱۷
۲-۳-۴ - جاذب های اکسیدهای نیتروژن	۱۷
۲-۳-۵ - جاذب ذرات	۱۸
۲-۴ - مبدل های کاتالیستی پایه سرامیکی	۱۸
۲-۴-۱ - الزامات بستر کاتالیست	۱۹
۲-۴-۲ - فرایند تولید کاتالیست های سرامیکی	۱۹
۲-۴-۳ - سرامیک های لانه زنبوری پیشرفته	۲۰
۲-۴-۴ - بارگذاری، طراحی و ارزیابی دوام کاتالیست های سرامیکی	۲۰
۲-۵ - مبدل های کاتالیستی پایه فلزی	۲۱
۲-۵-۱ - اجزاء مبدل های 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
- ۲- ۸ - آزمون‌ها و استانداردهای کیفیت و دوام کاتالیست ۳۷
- ۲- ۸ - ۱ - درصد چسبندگی لایه واش کوت ۳۸
- ۲- ۸ - ۲ - آزمون XRF ۳۹
- ۲- ۸ - ۳ - آزمون BET ۳۹
- ۲- ۸ - ۴ - آنالیز گازهای خروجی از خودرو ۳۹
- ۲- ۸ - ۵ - اندازه‌گیری دمای تبدیل پنجاه درصد آلاینده‌ها ۴۰
- ۲- ۸ - ۶ - آزمون پیرشدگی کاتالیست ۴۲
- فصل سوم: اقدامات انجام شده ۴۴
- ۳- ۱ - مراحل انجام کار ۴۵
- ۳- ۲ - خرید تجهیزات و مواد اولیه ۴۶
- ۳- ۲ - ۱ - مشخصات مواد اولیه ۴۸
- ۳- ۳ - تهیه نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی ۵۰
- ۳- ۴ - مهندسی معکوس نمونه مرجع و استخراج مشخصات آن ۵۲



- ۳- ۴ - ۱ - تعیین جنس پوشش، ذرات کاتالیستی و ضخامت پوشش ۵۲
- ۳- ۵ - اقدامات انجام شده ۵۴
- ۳- ۵ - ۱ - عملیات حرارتی ورق فلزی ۵۴
- ۳- ۵ - ۲ - نشانیدن زیرلایه بر روی ورقه فلزی ۵۵
- ۳- ۵ - ۳ - نشانیدن لایه واش کوت گاما-آلومینا بر روی ورقه فلزی ۵۸
- ۳- ۵ - ۴ - نشانیدن لایه واش کوت سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورقه فلزی ۶۳
- ۳- ۶ - بررسی خواص بافتی و چسبندگی پوشش ۶۶
- ۳- ۷ - اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های پوشش‌دهی ۶۷
- ۳- ۸ - پوشش‌دهی مونولیت فلزی ۶۸
- ۳- ۹ - اقدامات آتی ۷۰
- ۳- ۹ - ۱ - بهینه‌سازی فرآیندها ۷۰
- ۳- ۹ - ۲ - نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی ۷۰
- ۳- ۹ - ۳ - انجام آزمون‌های عملکردی ۷۱
- فصل چهارم: جمع‌بندی ۷۲
- منابع ۷۴



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 [۱-۳].

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 ۱-۱) [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 گران قیمتی 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].

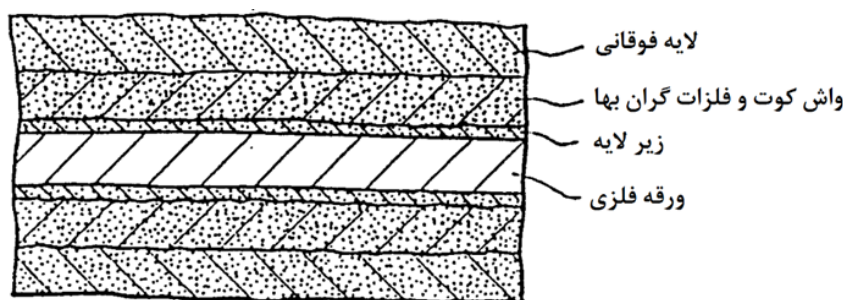
عملکرد مبدل کاتالیستی به شدت تحت تأثیر فرآیند پوشش‌دهی مونولیت فلزی توسط بستر و ذرات فعال کاتالیستی قرار دارد. هر چه میزان چسبندگی بستر و ذرات فعال کاتالیستی بر روی مونولیت بیشتر باشد و ذرات با یکنواختی بیشتری بر روی مونولیت فلزی قرار گرفته باشند، طول عمر کاتالیست بیشتر بوده و مبدل عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین به منظور بهبود عملکرد فعالیت کاتالیستی مبدل، یک سری مواد افزودنی نیز به آن اضافه می‌شود. 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 سریم 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 ۱-۱ 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

^۲Cpsi: cells per square inch



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

فصل دوم:

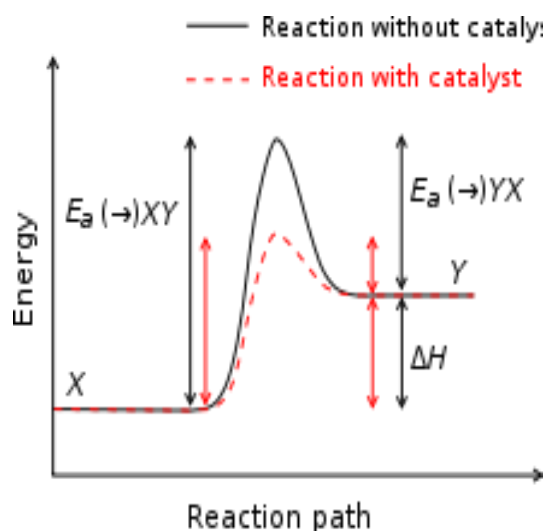
تئوری و مروری بر منابع

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 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

^۱Activation 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.

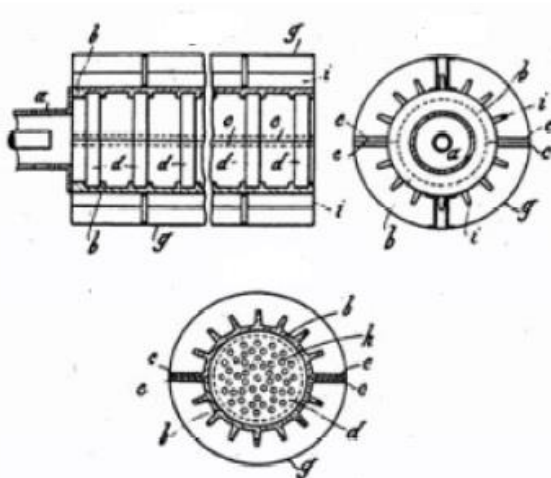
ب- تجهیز خودرو به کاتالیست (در صورت نبود آن) و یا بهینه‌سازی کاتالیست‌های موجود با روش‌های جدید.

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.



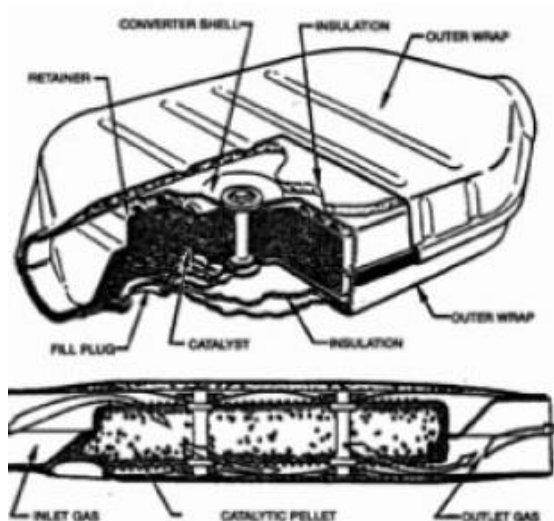
کاتالیست نمایش داده شده در شکل ۲-۲ در واقع برای از بین بردن بوهای نامطبوع مورد استفاده قرار می‌گرفته است. البته لازم به ذکر است که اصولاً استفاده از کاتالیست در آن سال‌ها چندان عمومیتی نداشته است زیرا میزان آلاینده‌ها آنقدر پایین بوده که نیازی به استفاده از کاتالیست نبوده است.

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.

^۱Eugene Houdry



شکل ۲-۳: نمونه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی گلوله‌ای.



شکل ۲-۴: نمونه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی مونولیتی اولیه.

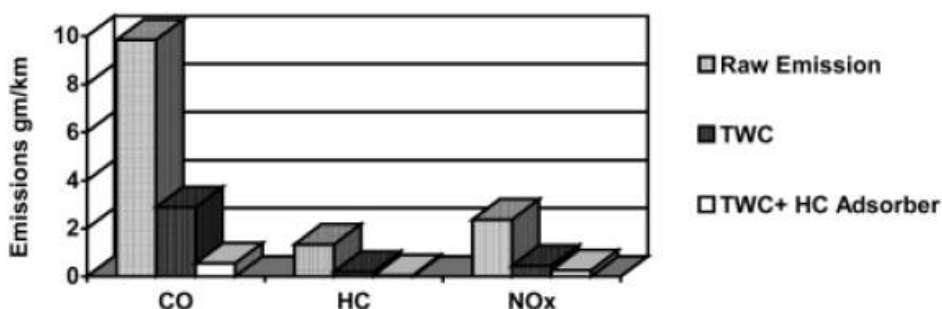
در دهه ۷۰ قرن بیستم میلادی نسل تازه‌ای از مبدل‌های کاتالیستی بر پایه فلز معرفی شدند و برای اولین مرتبه در مرکز تحقیقات هسته‌ای هارول جهت بسته‌بندی اورانیوم ۲۳۵ مورد استفاده قرار گرفت. فلز استفاده شده چون آلیاژی از آهن (Fe) و کروم (Cr) بود با نام (Fecralloy) معرفی شد. در ساختار این آلیاژ، فلزات دیگری 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.

۳-۲ - فن‌آوری‌های امروزه کاتالیست جهت کنترل گازهای آلاینده

کاتالیست‌های اکسید کننده توانایی تبدیل گازهایی نظیر کربن مونوکسید (CO) و هیدروکربن (HC) به کربن دی‌اکسید (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 بی‌اثر دارای اهمیت می‌باشد. برای رسیدن به این هدف از کاتالیست‌های سه‌راهی^۱ استفاده می‌شود. در اینگونه کاتالیست‌ها از حسگرهای اکسیژن استفاده می‌گردد و علاوه بر تبدیلات کربن مونوکسید و هیدروکربن به کربن دی‌اکسید و آب، اکسیدهای نیتروژن را نیز به گاز بی‌اثر 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.

۳-۲-۱ - جاذب‌های هیدروکربنی

در اینگونه موارد اگر در کاتالیست‌های سه‌راهی 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.

^۱Three-way catalyst

^۲Zeolites

۲- ۳ - ۲ - سیستم‌های کاتالیستی الکتریکی گرمایی

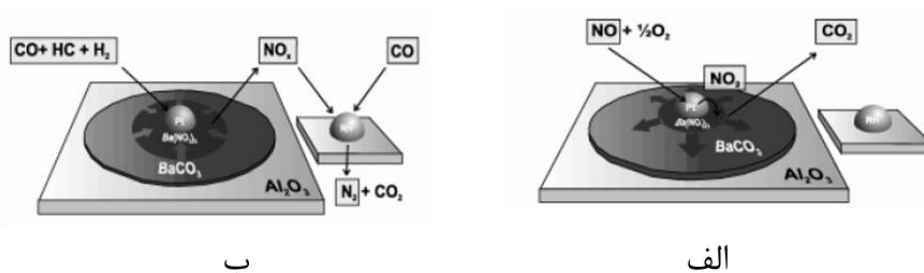
در این حالت از یک کاتالیست کوچکتر قبل از کاتالیست بزرگتر استفاده می‌شود. در این حالت جریان الکتریکی ایجاد می‌گردد که باعث گرم شدن سریعتر کاتالیست و افزایش بهره‌وری آن خواهد شد [۱۶].

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

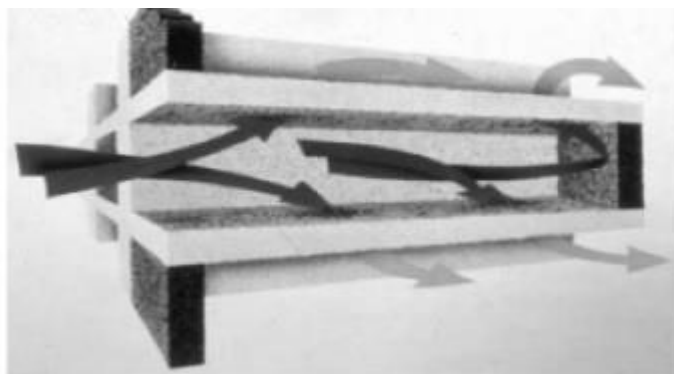
در این حالت از ترکیبات کاتالیستی استفاده می‌شود که به واسطه آن‌ها اکسیدهای نیتروژن به حالت کم ضررتر و در نهایت به گاز اکسیژن تبدیل شوند. به عنوان مثال گاز اکسید نیتروژن (NO) در اثر واکنش بر سطح کاتالیست به گاز دی اکسید نیتروژن (NO_2) که کم ضررتر است تبدیل می‌شود. البته لازم به ذکر است که با توجه به میزان 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 ۲-۷ از چنین کاتالیست‌هایی را نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۷: 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 (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



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

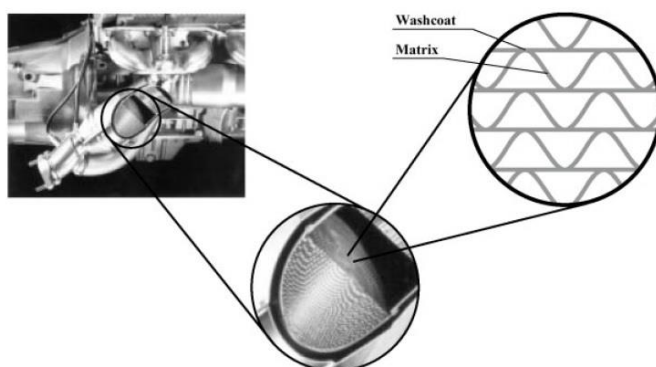
پ- داشتن سطح هندسی بیشتر جهت واکنش کاتالیستی

ت- مقاومت در برابر ضربه و عوامل مکانیکی

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

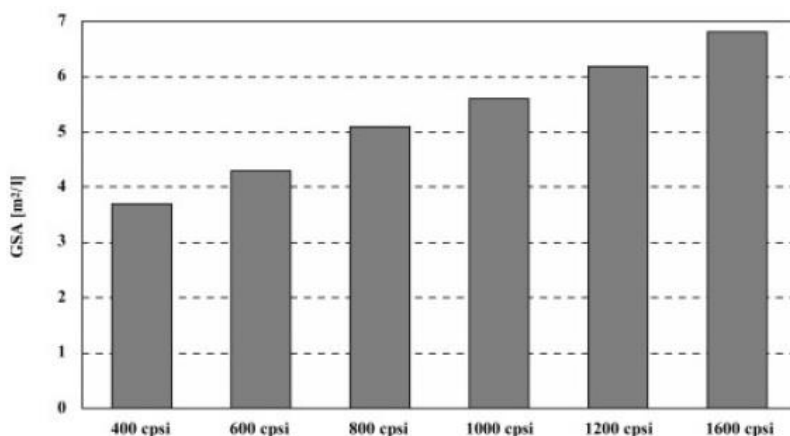
این مبدل‌ها به شکل استوانه‌های (مونولیت) فلزی طراحی می‌شوند. ضخامت بستر و کاتالیست حداکثر حدود ۶۰ میکرومتر است و توسط یک لایه آلومینای گاما پوشیده شده است. وظیفه این لایه به وجود آوردن بستر مناسب متخلخل جهت قرار گرفتن فلزات اصلی کاتالیزور است. فلزات اصلی جهت انجام واکنش‌های احیایی مانند رودیوم (Rh) و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



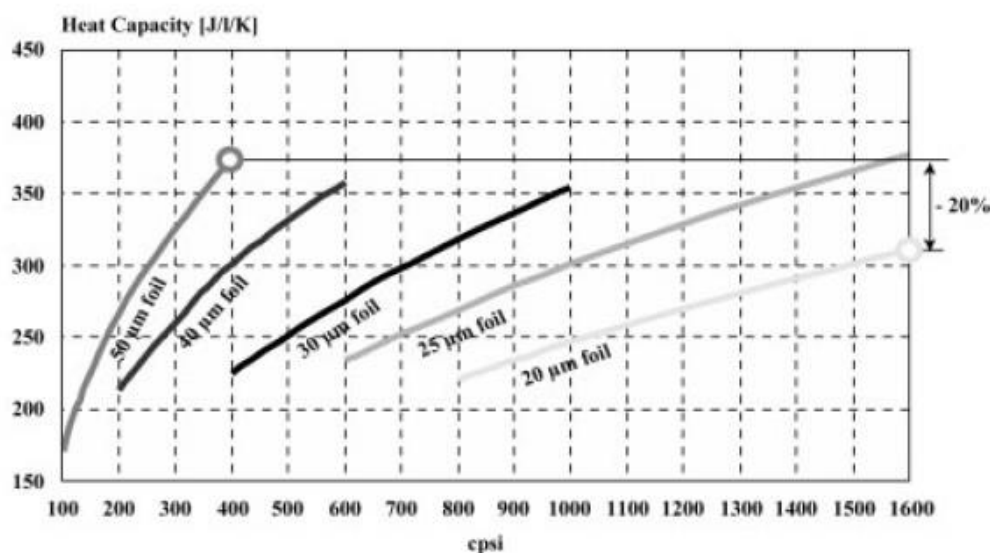
شکل ۸-۲: نمایی از یک مبدل کاتالیستی فلزی در موتور خودرو (حالت کرکره‌ای فلز بستر قابل مشاهده است).

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) 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.

واکنش‌های کاتالیستی هیدروکربن‌ها، کربن منوکسید 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 فیریتی 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

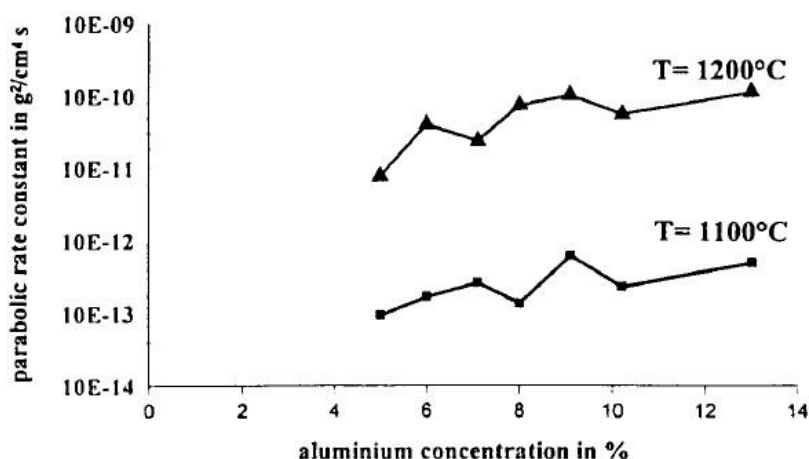
Alloy	Fe	Cr	Al	Ti	La	Zr	Y	Ce	Hf
Aluchrom	Bal.	20.6	5.4	.010		0.170	.006		
Aluchrom YHf	Bal.	20.3	5.6	.010		0.054	.046		.031
FeCrAlloy	Bal.	20.3	5.4	.084		0.080	.045		
FeCrAlloy JA13	Bal.	16.3	5.0	.010		0.050	.320		
Kanthal AF	Bal.	21.1	5.2	.094		0.058	.034		
Kanthal APM	Bal.	21.1	5.9	.026		0.110			
Nisshin 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.

۲-۵-۳- 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 بوهامیت (Boehmite) استفاده می‌شود که بوهامیت 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 بوهامیت شده و پس از آنکه مدت زمان مشخصی در دوغاب باقی ماند با سرعت مشخصی از دوغاب خارج می‌گردد. غلظت بوهامیت، 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 بوهامیت با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرومتر استفاده می‌شود.

کریستیان^۲ و همکارانش در مقاله‌ای که در سال ۲۰۰۷ به چاپ رساندند، تاثیر 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 بوهامیت، بایستی نسبت مولی آب به بوهامیت ($H_2O/AlOOH$) بیشتر از ۱۰

^۱Dipping

^۲Cristiani

باشد. در نسبت‌های مولی پایین‌تر، بوهمای رسوب خواهد داد که مناسب فرآیند غوطه‌ورسازی نیست (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 بوهمای رسوب خواهد داد (جدول ۲-۳).

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

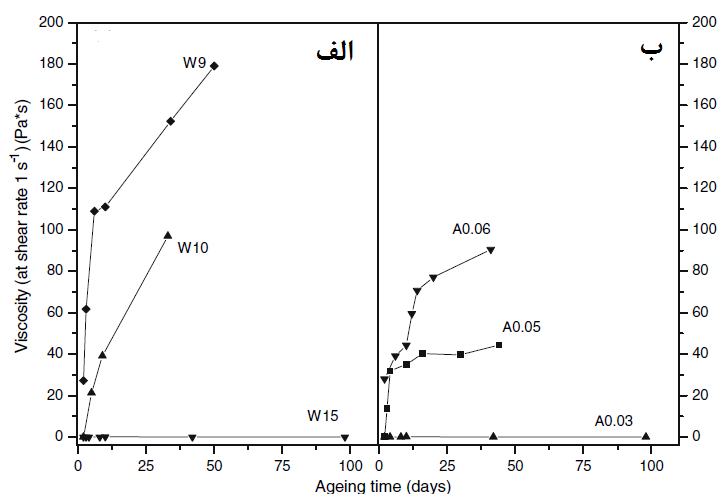
Series	AlOOH (mol)	H ₂ O/AlOOH (mol/mol)	H ⁺ /AlOOH (mol/mol)	Lab.	Final pH	Sites/nm ²	μ	Physical state	η^a (Pa*s)	G'^b (KPa)
Variable water	1	15	0.03	W15	4.0	2.3	3	Liquid	0.03	n.m
		10		W10	3.8			Solid	0.4	0.3
		9		W9	3.7				27	
		7		W7	3.5				189	4
Variable acid	1	15	0.03	A0.03	4.0	2.3	3	Liquid	0.03	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 بوهمای است. کریستینی و همکارانش نشان دادند که با افزایش زمان پیرسازی، مقدار ویسکوزیته دوغاب بوهمای افزایش می‌یابد (شکل ۲-۱۲ الف). مقدار ویسکوزیته بر مقدار بوهمای 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 ۰/۵-۳/۵ میکرومتر بر روی ورق فلزی بنشانند.



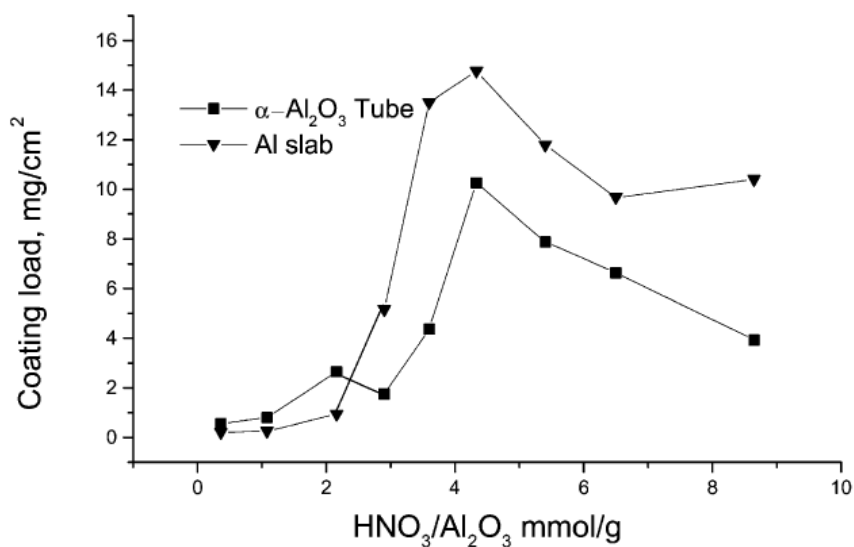
شکل ۲-۱۲: تأثیر زمان پیرسازی بر روی ویسکوزیته دوغاب بوهمای.

۲- ۵ - ۴ - لایه واش کوت

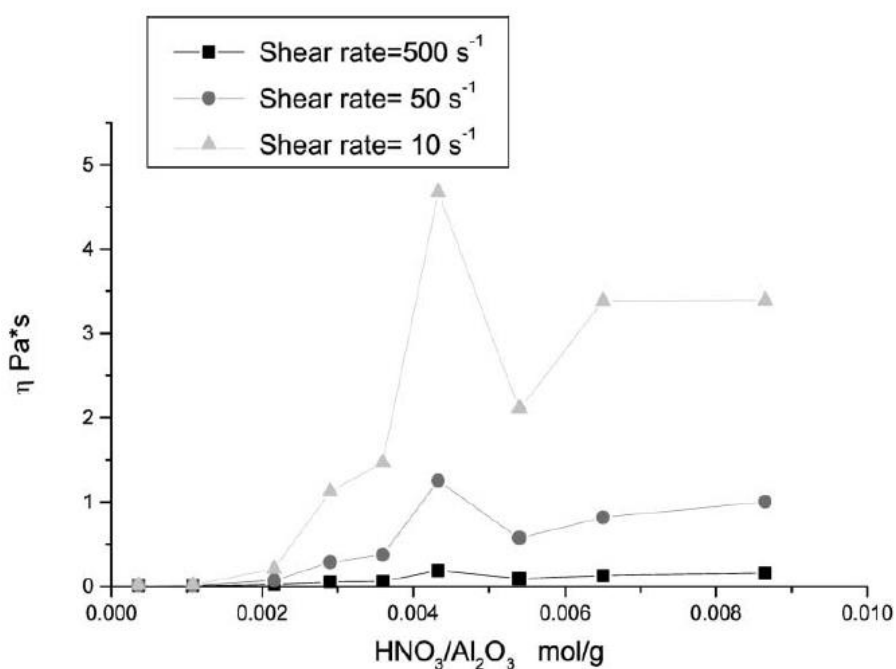
قسمت عمده لایه واش کوت از گاما آلومینا تشکیل می‌شود. لایه گاما آلومینا علاوه بر مقاومت حرارتی بالایی که دارد به دلیل سطح موثر بالا و حجم حفرات مناسب، به عنوان یک پایه برای نشانیدن فلزات فعال کاتالیستی عمل می‌نماید. برای نشانیدن لایه واش کوت بر روی پایه فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی استفاده می‌شود چرا که 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 بوهمایت 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 $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ ، ویسکوزیته دوغاب به بیشینه مقدار خود می‌رسد (شکل ۲-۱۴).

^۱Valentini



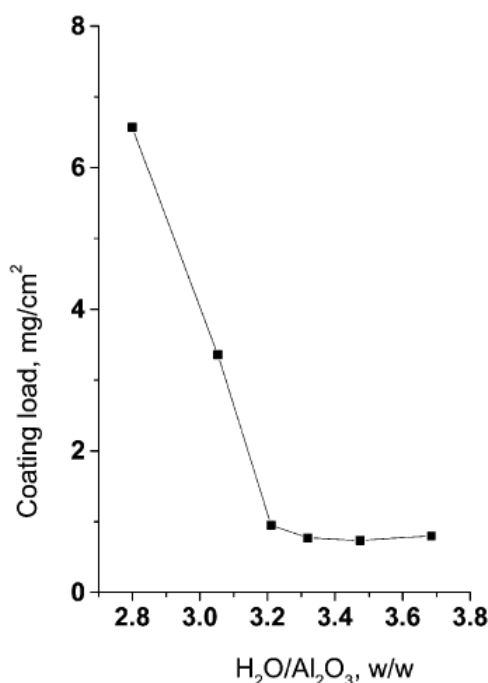
شکل ۱۳-۲: تأثیر نسبت مولی HNO₃/Al₂O₃ بر روی مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده.



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

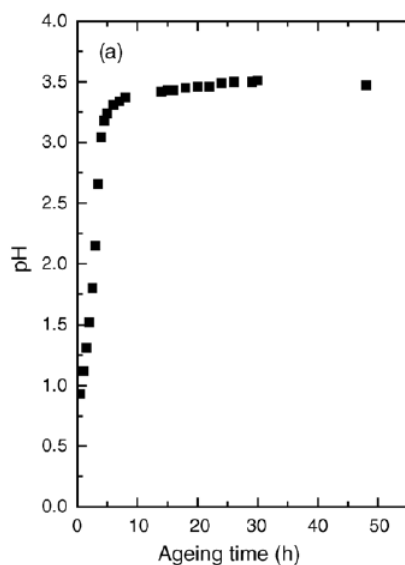
همچنین آنها مشاهده کردند که در نسبت‌های مولی H₂O/Al₂O₃ پایین‌تر، مقدار لایه واش کوت بیشتر خواهد بود و به تدریج با افزایش مقدار آب دوغاب، از مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده کم می شود و بعد

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



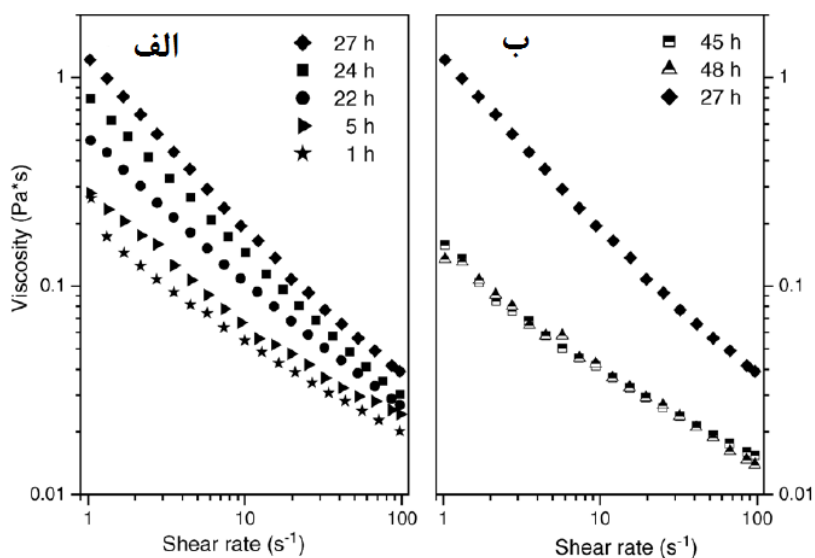
شکل ۲-۱۵: تأثیر نسبت مولی H_2O / Al_2O_3 بر روی مقدار لایه واش کوت بارگذاری شده.

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).



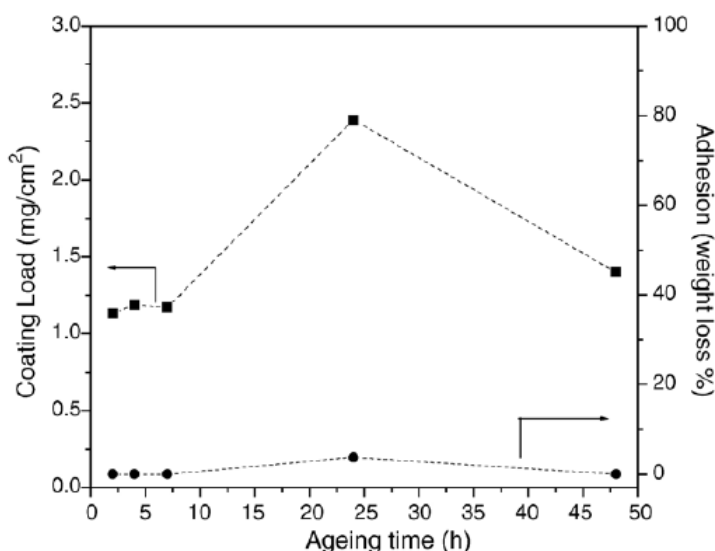
شکل ۲-۱۶: تاثیر زمان پیرسازی بر روی pH دوغاب گاما آلومینا.

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)

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^۱ بود به این ترتیب که لایه‌ای بافته‌شده 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

^۱Platinum group metal

^۲Davy 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؟

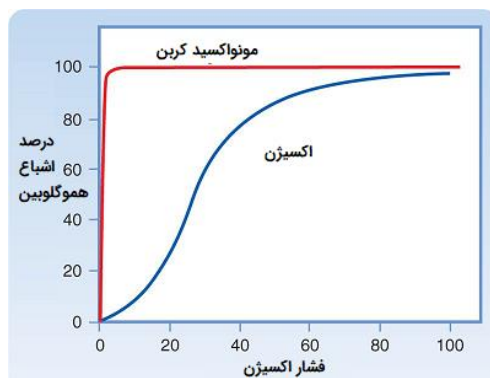
۲-۶-۱ - هیدروکربن‌ها

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.

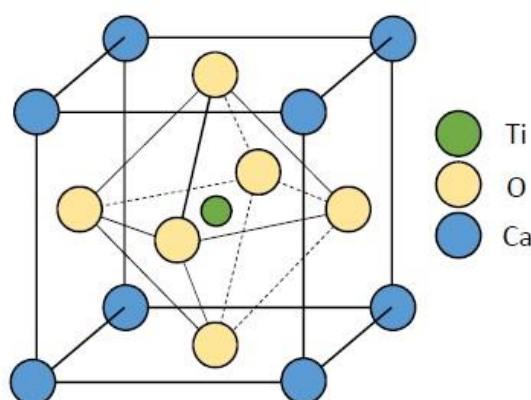
شاید بتوان ساده‌ترین حالت در زمینه آلاینده‌گی اکسیدهای نیتروژن به این طریق بیان نمود که در اثر رادیکال‌های آزاد موجود در مه دود ناشی از ترکیب گاز سمی اوزن با NO_2 ، خطر ابتلا به سرطان افزایش می‌یابد که شایع‌ترین آنها سرطان ریه است. این آلاینده‌ها از یک سو سبب تضعیف سلول‌های کشنده سرطانی و از سوی دیگر 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 پی‌برد.

^۱photochemical 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 ممکنه 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

^۱Perovskite 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].

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

(۱-۲)

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 مقادیری 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.

۲-۸ - آزمون‌ها و استانداردهای کیفیت و دوام کاتالیست

برای اجرای هرچه بهتر طرح‌ها و قوانین مقابله با آلودگی هوا، باید از میزان کارایی و دوام کاتالیست به کار رفته در خودروها اطمینان حاصل کرد. با توجه به کاربرد کاتالیست‌ها، این قطعات در معرض تنش‌های مکانیکی و حرارتی مداوم قرار دارند. با توجه به این توضیحات، مجموعه‌ای از آزمون‌های دوام و کیفیت وجود دارد تا میزان دوام و کیفیت کاتالیست‌ها قبل از نصب بر خودرو سنجیده شود.



۲- ۸- ۱- درصد چسبندگی لایه واش کوت

همانطور که گفته شد در هنگام استفاده از کاتالیست در اتومبیل، بارهای آسیب زننده بسیاری به کاتالیست وارد می‌شوند. این بارها شامل بارهای حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مختلف در زمان استفاده از کاتالیست است. بارهای وارده به سادگی می‌توانند باعث جدایی واش کوت از روی قسمت‌های مختلف مونولیت شوند. جدا شدن لایه واش کوت می‌تواند باعث از بین رفتن فلزات گرانبها، عدم کارایی کاتالیست و آسیب احتمالی به دستگاه‌های پایین دست آن شود. بنابراین پایداری و چسبندگی لایه واش کوت بر قسمت‌های مختلف مونولیت یک امر بسیار مهم و ضروری است که باید توجه بسیاری به آن داشت. به منظور شبیه سازی شرایط سخت هنگام نصب کاتالیست بر روی خودرو، آزمون حمام التراسونیک بر مونولیت همراه با واشکوت انجام می‌شود تا استقامت و چسبندگی لایه واش کوت بر مونولیت سنجیده شود. شرایط انجام این آزمون در استاندارد KES T- L502 توضیح داده شده که در ادامه به بیان بندهای این آزمون پرداخته شده است. در این آزمایش مونولیت کامل مورد آزمون واقع می‌شود. مونولیت همراه با واش کوت بدون هیچ گونه رطوبت باید به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شود. پس از گذشت این زمان باید مونولیت وزن شود. مقدار اندازه‌گیری شده برای وزن را وزن کاتالیست خشک گویند و با علامت A نشان داده می‌شود. سپس مونولیت به مدت ۱۵ دقیقه در حمام التراسونیک همراه با موج به قدرت ۲۰۰W و فرکانس ۲۸ kHz قرار داده می‌شود. پس از اتمام این زمان، مونولیت از حمام التراسونیک بیرون آورده شده و در کوره با دمای ۵۰۰ °C قرار داده می‌شود تا خشک شود. با خشک شدن مونولیت، آن را از کوره بیرون آورده و دوباره وزن می‌کنند. اگر این وزن با علامت B نشان داده شود، درصد چسبندگی واش کوت به صورت رابطه (۲-۲) تعریف می‌شود. این آزمون در آزمایشگاه‌های استاندارد قابل انجام است.

$$\text{درصد چسبندگی} = \frac{(A-B) \times 100}{A} \quad (2-2)$$



۲- ۸ - ۲ - آزمون XRF

طیف‌نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس (XRF)، از روش‌های آنالیز عنصری است که به دلیل سرعت بالای آنالیز در بعضی از صنایع دارای اهمیت است. با استفاده از این تکنیک، می‌توان آنالیز عنصری را به صورت کیفی و کمی، مورد سنجش قرار داد که دقت آن برای عناصر سنگین بیشتر است. مقدار فلزات پلاتین، پالادیوم و رودیوم موجود در کاتالیست‌های خودرو بستگی مستقیم به سازنده کاتالیست، شرکت سازنده خودرو و مدل خودرو دارد. اما به طور کلی می‌توان گفت که یک کاتالیست خودرو سواری خارجی حاوی یک تا دو گرم فلزات گروه پلاتین باشد.

۲- ۸ - ۳ - آزمون BET

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها می‌باشد. در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آنها استوار است.

۲- ۸ - ۴ - آنالیز گازهای خروجی از خودرو

سازمان حفاظت محیط زیست میزان یا نرخ خروجی آلاینده‌های گوناگون از اگزوز خودروها را بر حسب گرم بر ثانیه (gr/sec) یا گرم بر کیلومتر پیموده شده (gr/km) و در شرایط موتور گرم و موتور سرد تعریف کرده‌اند. در بسیاری از موارد این استانداردها برای خودروهای گوناگون در این شرایط تعیین شده است. تحقیقات اخیر در اروپا و استرالیا میزان نرخ خروجی آلاینده از اگزوز (Emission Rate) در شرایط رانندگی و در چهار حالت ایستا، آغاز حرکت (شتاب‌گیری)، در حرکت با سرعت ثابت، در توقف (شتاب‌کاهی) تعریف و تعیین شده است. نخستین استانداردها برای آلاینده‌های (HC هیدروکربن‌ها) و



(CO مونواکسیدکربن) از سال ۱۹۶۶ در ایالت کالیفرنیا در ایالات متحده آمریکا و به ترتیب ۹/۵ و ۵۱ گرم بر کیلومتر معرفی شد. در آن سال‌ها هیچگونه استاندارد برای سایر آلاینده‌ها وجود نداشت. نخستین استاندارد آلاینده‌های خانواده ناکس (NOx) نیز در سال ۱۹۷۱ و در کالیفرنیا با ۶/۲ گرم بر کیلومتر معرفی شد. از آن سال‌ها تاکنون تغییرات و کاهش قابل توجه‌ای در آلاینده‌های خودوری ایجاد شده است. برای مثال در آمریکا در سال ۱۹۸۳، استانداردهای HC، CO و NOx به ترتیب ۰/۴۱، ۳/۴ و ۱ تعریف و نسبت به استانداردهای قبلی تقلیل یافته است. با معرفی استانداردهای یورو ۱ در سال ۱۹۹۲، یورو ۲ در سال ۱۹۹۶، یورو ۳ در سال ۲۰۰۰، یورو ۴ در سال ۲۰۰۵ و یورو ۵ در سال ۲۰۰۸ کاهش عمده‌ای در استاندار ذرات معلق (PM) و خانواده NOx پدید آمده به طوریکه که مقادیر PM و NOx در استاندارد یورو ۴ به ترتیب ۰/۱ . ۰/۰۶ گرم بر کیلومتر و در یورو ۵ به کمتر از ۰/۱ و ۰/۰۲ گرم بر کیلومتر رسید. اندازه‌گیری گازهای خروجی ازگاز وسائط نقلیه موتوری بنزینی و پارامترهای جانبی و مقایسه آن‌ها با استانداردهای موجود در کتاب ضوابط و استانداردهای ایران جهت بررسی وضعیت آلاینده‌های مورد نظر انجام می‌شود.

۲- ۸- ۵- اندازه‌گیری دمای تبدیل پنجاه درصد آلاینده‌ها

همراه با سخت‌گیر شدن استانداردهای آلاینده‌گی، توجه به زمان‌های ابتدایی روشن شدن موتور خودرو افزایش پیدا کرد. این زمان را زمان استارت سرد می‌گویند. با ورود گازهای ناشی از احتراق به کاتالیست، دمای کاتالیست به تدریج بالا رفته و عمل تبدیل آلاینده‌ها به گازهای کم خطرتر سرعت می‌گیرد. بنابراین می‌توان کارکرد کاتالیست را به دو زمان قبل از نقطه شروع و بعد از نقطه شروع تقسیم بندی کرد. هنگام رانندگی با خودرو، بیشتر زمان استفاده مربوط به پیمایش مسیرهای کوتاه است، بنابراین بالابودن زمان رسیدن کاتالیست به ناحیه عملکرد مناسب، می‌تواند باعث ایجاد آلاینده‌گی بالایی شود. در ضمن بیشتر آلاینده‌گی مربوط به آزمون‌های آلاینده‌گی خودرو، در زمان استارت سرد اتفاق می‌افتد. دمای تبدیل ۵۰ درصد آلاینده‌ها به عنوان معیار مشخص کننده عملکرد خودرو در زمان استارت سرد است. دمای تبدیل ۵۰ درصد

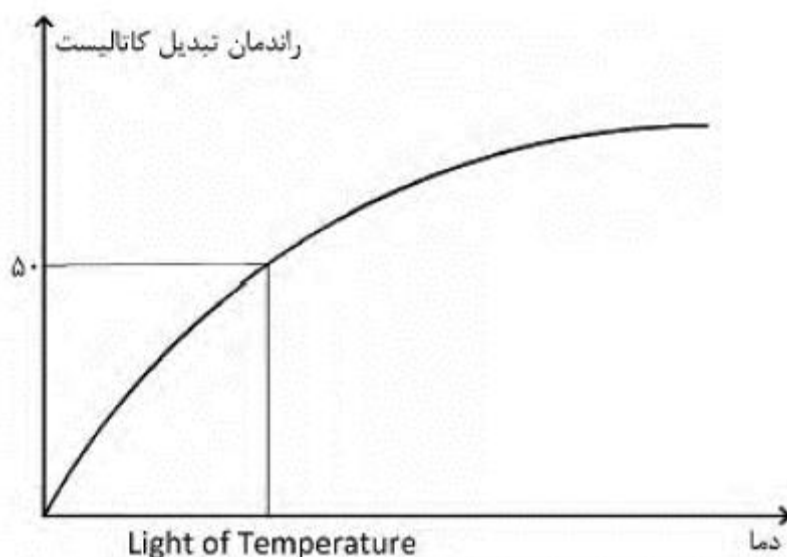


آلاینده‌ها برای کاتالیست‌های مورد استفاده در خودروهای یورو ۴ تقریباً 350°C است. استاندارد KES T- L499 نحوه انجام آزمون بررسی دمای تبدیل ۵۰ درصد آلاینده‌ها را توضیح داده است. برای انجام این آزمون از دستگاه کاتاتست استفاده می‌شود. دستگاه کاتاتست دارای چند کپسول برای تزریق گاز، محفظه قرارگیری قطعه آزمایش، سنسورهای متفاوت و صفحه نمایش برای مشاهده اطلاعات ثانیه به ثانیه است.

طبق استاندارد برای انجام آزمایش باید یک قطعه به قطر ۲/۵۴ سانتیمتر و طول ۷ سانتیمتر در دستگاه قرار داده شود. آزمایش با باز کردن شیر کپسول‌های گاز و روشن شدن کوره دستگاه کاتاتست، آغاز می‌شود. با شروع آزمایش، صفحه نمایشگر دستگاه کاتاتست، با اندازه‌گیری غلظت گازهای ورودی و خروجی راندمان تبدیل کاتالیست و دمای کاتالیست در هر لحظه را نمایش می‌دهد. دمای تبدیل ۵۰ درصد آلاینده‌ها، دمای متناظر با راندمان تبدیل ۵۰ درصد نشان داده شده در صفحه نمایش دستگاه کاتاتست است. اگر غلظت اولیه گازهای آلاینده با A و غلظت نهایی با B نمایش داده شوند، راندمان تبدیل به صورت رابطه (۲-۳) تعریف می‌شود.

$$\text{راندمان تبدیل} = (A-B) \times 100 / A \quad (2-3)$$

نمودار تقریبی خروجی دستگاه کاتاتست در شکل ۲-۲۱ نشان داده شده است. دمای تبدیل ۵۰ درصد آلاینده‌ها برای کاتالیست‌های بکار رفته در خودروهای یورو ۴ تقریباً برابر 350°C است.



شکل ۲-۲۱: شماتیک نمودار خروجی از دستگاه کاتالیزور.

۲- ۸ - ۶ - آزمون پیرشدگی کاتالیست

اصلی‌ترین عامل از کارافتادگی کاتالیست پیرشدگی کاتالیست به مرور زمان بر اثر مجاورت با دماهای کاری بالا است. پیر شدگی به دلیل عوامل شیمیایی و دمای بالا اتفاق می‌افتد. پیر شدگی شیمیایی بیشتر به دلیل افزودنی‌های اضافه شده به روغن موتور خودرو یا بنزین و نفوذ آنها به درون موتور و سپس انتقال به کاتالیست است. به این نوع پیرشدگی، سمی شدن می‌گویند. پیرشدگی بر اثر دما و حرارت باعث پودر شدن ذرات فلزی با ارزش و کاهش کاتالیست شده و بازده آن را کاهش می‌دهد. ایجاد یک رابطه بین عوامل ایجاد کننده پیری حرارتی و بازده کاتالیست، یک امر چالش برانگیز است. این چالش وقتی که کاتالیست بر خودرو نصب شده و در شرایط واقعی قرار می‌گیرد سخت‌تر نیز خواهد شد. آزمایش کیفیت کاتالیست در زمان پیرشدگی در استاندارد KES T- L500 آورده شده است.

در استاندارد یورو ۴ برای پیرسازی، کاتالیست به مدت صد ساعت و به وسیله تزریق هوا، در دمای 950°C نگاه داشته می‌شود. پس از پیرسازی، کاتالیست به روی خودرو بسته شده و آزمون آلایندگی در سیکل



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

مشخص تعیین شده در استاندارد و بر روی دستگاه دینامومتر انجام می‌شود. پس از انجام آزمون آلاینده‌گی، مقادیر خروجی از کاتالیست با مقادیر گفته شده در استاندارد مقایسه می‌شوند.

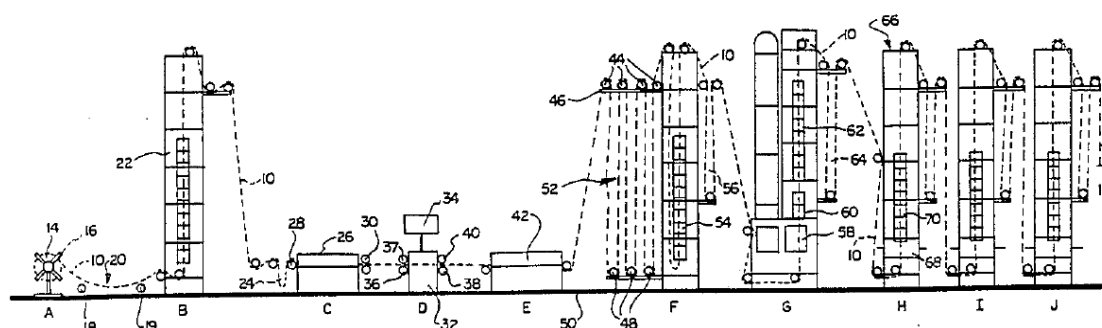


دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل سوم: اقدامات انجام شده

۳-۱ - مراحل انجام کار

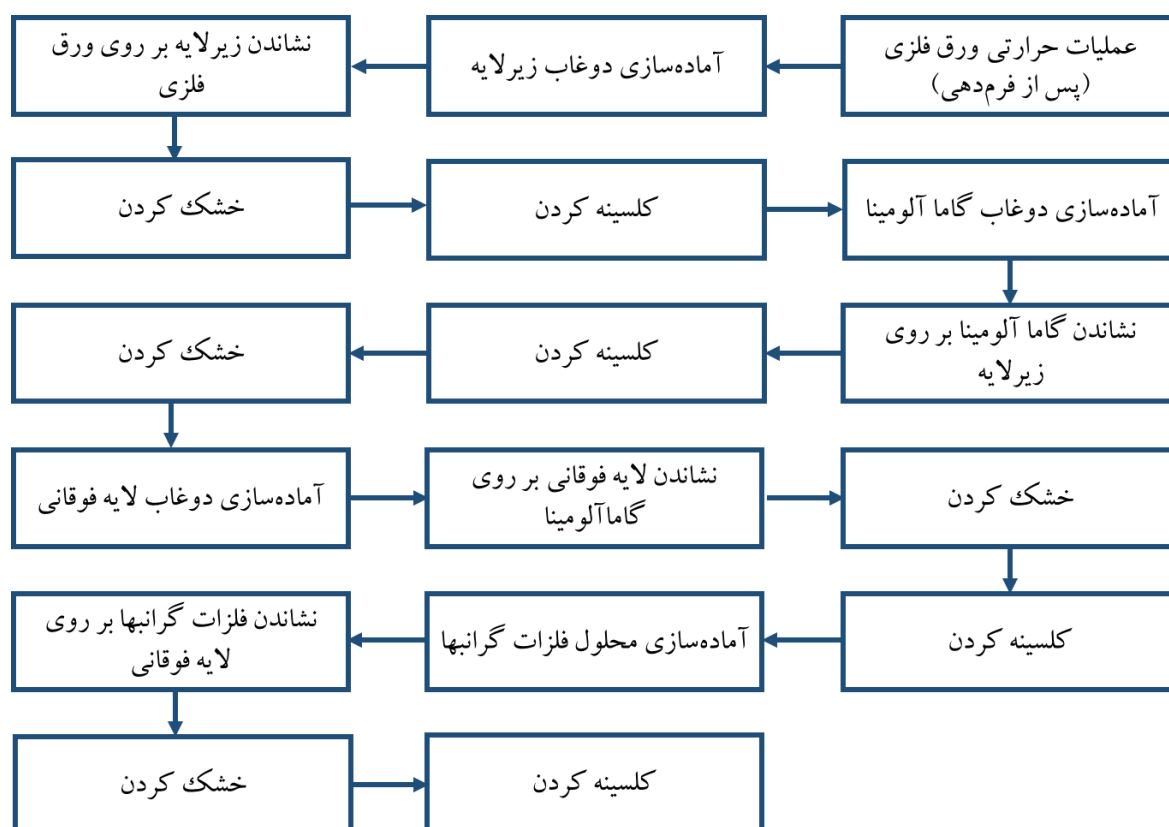
بر اساس مطالعات صورت گرفته امروزه دو روش برای ایجاد لایه واش کوت بر روی مونولیت فلزی در دنیا استفاده می‌شود. در یک روش که توسط شرکت آمریکایی Grace نیز یک پتنت در این زمینه به چاپ رسیده است و به صورت متوالی انجام می‌گیرد، ورق فلزی ابتدا تحت فرآیند حرارتی (Annealing) قرار گرفته، موج‌دار شده و سپس وارد 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 ۳-۱، نمایی کلی از این سیستم آورده شده است.



شکل ۳-۱: سیستم ارائه شده توسط شرکت Grace در زمینه آماده‌سازی مبدل کاتالیستی فلزی.

در روشی دیگر، 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 گران‌بها بر روی لایه واش کوت نیز با فرو بردن مونولیت حاوی لایه واش کوت در محلول نمک فلزات گران‌بها 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].

از آنجا که روش دوم نیاز به هزینه و تجهیزات ساده‌تری دارد، لذا تصمیم گرفته شد در این پروژه از روش دوم برای ساخت مبدل کاتالیستی خودرو استفاده شود. به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش برای نشانند لایه واش کوت بر روی ورق مونولیت فلزی، ابتدا کار با ورق فلزی انجام شد تا پس از بدست آوردن شرایط بهینه، کار بر روی خود مونولیت فلزی انجام شود. ورق‌های فلزی ابعادی در اندازه 6×2 سانتیمتر داشتند. مراحل انجام نشانند لایه‌های مختلف واش کوت بر روی ورق فلزی در شکل ۳-۲ آورده شده است. هدف از انجام این پروژه، تولید مبدل‌های کاتالیستی مشابه با نمونه صنعتی مورد استفاده در خودروهای دیزلی داخل کشور می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۱-۱ (در فصل اول) آورده شده است.



شکل ۳-۲: مراحل فرآیند نشانند لایه‌های اکسید فلزی بر روی ورقه فلزی.

۳-۲ - خرید تجهیزات و مواد اولیه

برای شروع فعالیت‌های این طرح نیاز به تهیه برخی مواد اولیه و تجهیزات می‌باشد. مواد اولیه مورد نیاز که بخشی از آن‌ها در شکل ۳-۳ نیز قابل مشاهده است، از برندهای معتبر تهیه شد و برای دستیابی به

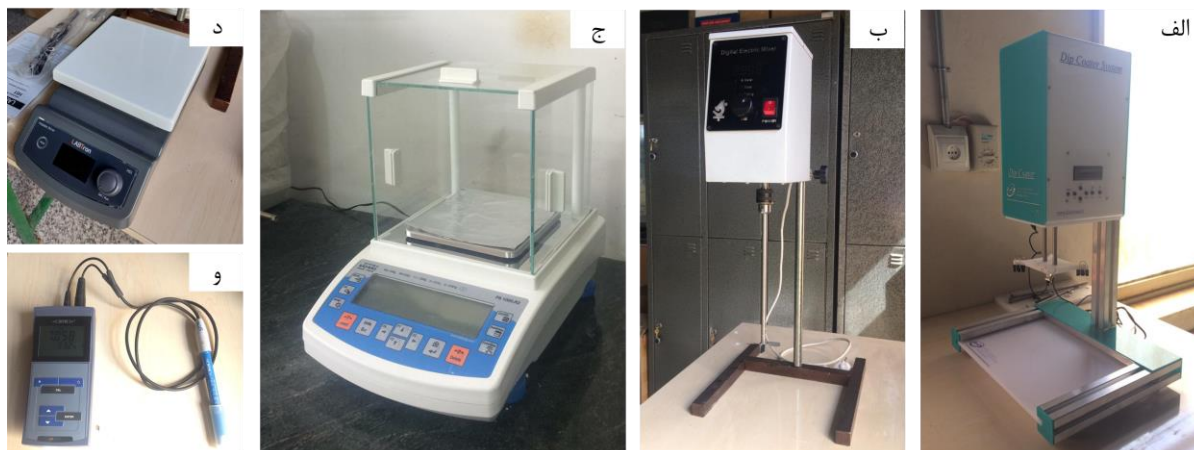
دانش فنی فرآیند نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی از آن‌ها استفاده می‌شود. مواد اولیه تهیه شده عبارت اند از: بوهامیت، Cerium (IV) Oxide، Zirconium (IV) Oxide، Rhodium (III) Chloride، Palladium (II) Nitrate Dihydrate، Lanthanum (III) Nitrate Dihydrate، Aluminum Oxide، Hydrate و



شکل ۳-۳- 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 ۳-۴ تصویر این تجهیزات را نشان می‌دهد.

^۱Dip Coater



شکل ۳-۴- 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- ۱- مشخصات مواد اولیه

مواد اولیه برای انجام پروژه هم از داخل کشور و هم از برندهای معتبر خارج از کشور تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. بوهامیت، به عنوان یکی از مواد اصلی در پیشبرد این پروژه و نشانند لایه واش کوت از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور خریداری گردید. همچنین چند نمونه بوهامیت خارجی با کدهای B26، LM35 و B813 از کشور چین تهیه شد. مشخصات مهم این مواد در جدول ۳-۱ آورده شده است. سدیم به عنوان یک سم کاتالیستی عمل می‌کند به گونه‌ای که در غلظت‌های پایین باعث کاهش و در غلظت‌های بالا سبب غیرفعال شدن ذرات فعال کاتالیستی می‌گردد، لذا غلظت این فلز تا حد امکان بایستی در مواد اولیه استفاده شده در ساخت کاتالیست پایین باشد.



جدول ۱-۳: برخی مشخصات پودرهای بوهامیت تهیه شده

نام محصول	تولید کننده	مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	اندازه متوسط حفرات (nm)	اندازه ذرات	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)
بوهامیت	مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور	۲۲۰	۰/۵	۱۰	۲۰	۷۰	۰/۵
B26	شرکت چینی	۱۹۵	۰/۲	۴	-	۷۴	۰/۴
LM35	شرکت چینی	۱۰۸	۰/۷۶	۲۸	-	۷۸	۰/۱۴
B813	شرکت چینی	۱۴۰	۰/۴	۳۵	-	۷۰	۰/۲

گاما آلومینای مورد نیاز نیز از دو شرکت داخلی و خارجی رایکا صنعت افرند اصفهان و Alfa Aesar آمریکا تهیه شد. مشخصات مهم این مواد در جدول ۲-۳ آورده شده است.

جدول ۲-۳: برخی مشخصات پودرهای گاما آلومینا تهیه شده

نام محصول	تولید کننده	مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	اندازه متوسط حفرات (nm)	اندازه ذرات	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)
گاما آلومینا	رایکا صنعت افرند	۱۷۰	۰/۴	۱۵	۲۰	۹۰	۰/۱۶
گاما آلومینا	Alfa Aesar آمریکا	۲۰۰	۰/۲	۴۶	۳۰-۵۰	۹۵	۰/۰۲

سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید مطابق با مشخصات مورد نیاز در داخل ایران تولید نمی‌شوند. بنابراین و برای این پروژه، این مواد از شرکت Sigma-Aldrich با خلوص بیشتر از ۹۹٪ بود تهیه گردید. مشخصات مهم این دو ترکیب در جدول ۳-۳ قابل مشاهده است.

جدول ۳- مشخصات پودرهای سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید تهیه شده

نام محصول	تولید کننده	مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	اندازه متوسط حفرات (nm)	اندازه ذرات (μm)
سریم اکسید	Sigma-Aldrich	۸	۰/۰۴	۲۰	کمتر از ۵
زیرکونیوم اکسید		۶	۰/۰۳	۲۰	کمتر از ۵

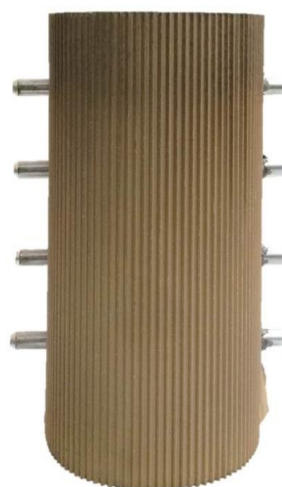
اسید نیتریک با غلظت ۶۵٪ از شرکت دکتر مجللی تهیه گردید. پلی وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی $M_w=70000$ و ساخت کشور چین بود.

۳-۳- 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 ۳-۴ 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 ۳-۵ نشان داده شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۳-۵: تصاویر نمونه مرجع مبدل کاتالیستی فلزی دریافتی از شرکت زامیاد.

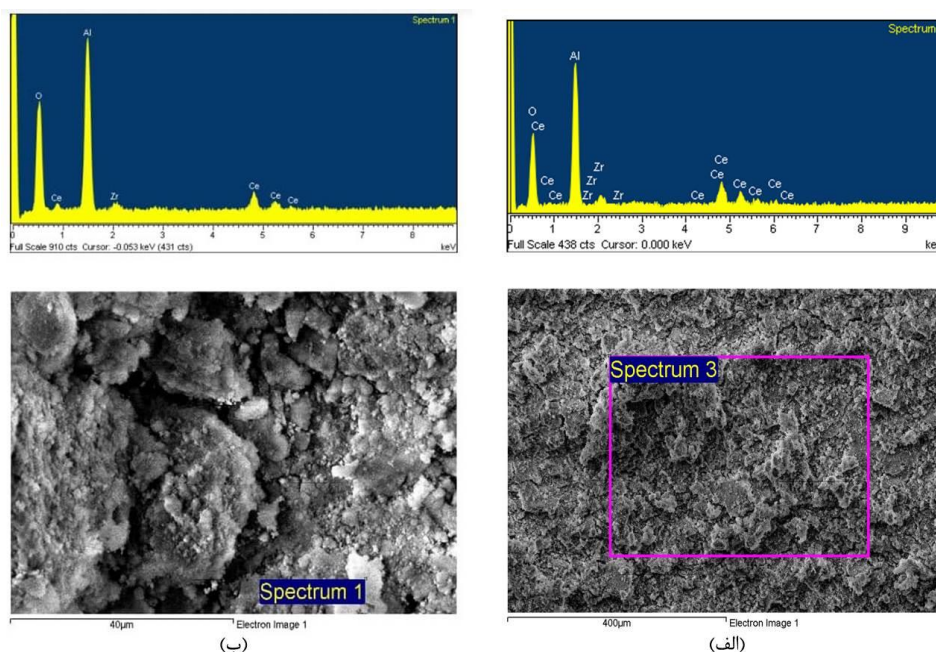
شکل ۳-۶: نقشه فنی نمونه مرجع دریافت شده از شرکت زامیاد.

۳-۴ - 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. لازم به ذکر است، در آخر تمام مستندات مربوط به کل فرآیند تهیه و گزارش می‌شود.

۳-۴-۱ - 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 ۳-۷ 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.



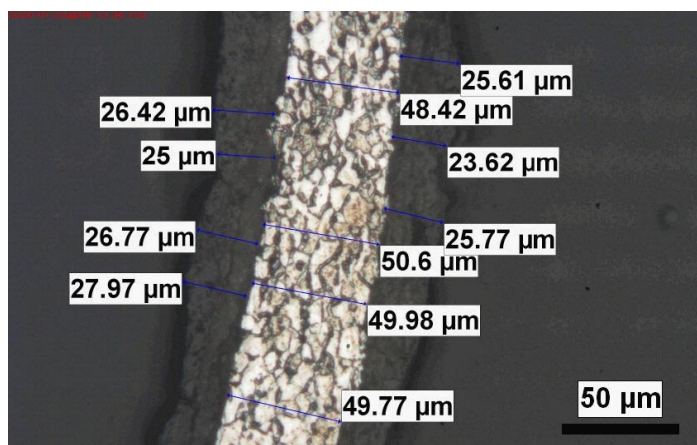
شکل ۳-۷: تصاویر SEM پوشش در دو بزرگنمایی به همراه طیف حاصل از آنالیز EDS بر روی نمونه مرجع.

به منظور بررسی بیشتر پوشش و تعیین ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، آنالیز XRF نیز بر روی آن انجام شد که نتیجه آن در جدول ۳-۳ آورده شده است. البته 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 سرییم (CeO_2) و زیرکونیم (ZrO_2) نیز در پوشش حضور دارند که موجب عملکرد بهتر کاتالیزورها خواهند شد. این تایج بیان کننده این نکته است که لایه واش کوت از Al_2O_3 ، CeO_2 و ZrO_2 تشکیل شده است. مقادیر اندکی اکسیدهای باریوم و لانتانیوم 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 ۳-۳: نتایج آزمون XRF پوشش نمونه مرجع (اعداد بر حسب درصد)

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

ضخامت ورق و پوشش آن نیز به کمک تصاویر میکروسکوپی اندازه‌گیری شد. شکل ۳-۸ نتیجه حاصل از این اندازه‌گیری را بر روی یک تصویر نشان می‌دهد. طبق این تصویر، ضخامت ورق بین $48/42$ و $50/60$ میکرومتر و ضخامت پوشش بین 25 تا $27/97$ میکرومتر می‌باشد.



شکل ۳-۸: اندازه‌گیری ضخامت ورق و پوشش نمونه مرجع پس از حکاکی.



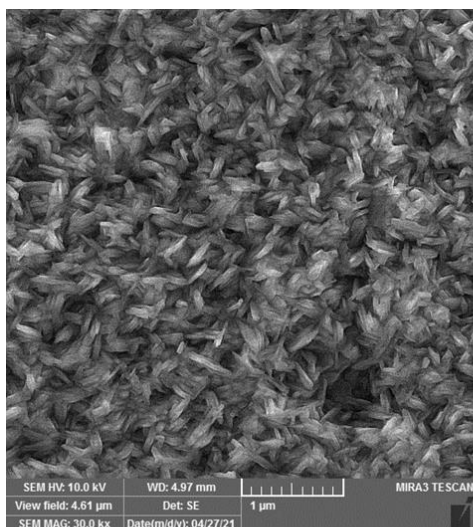
۳-۵ - اقدامات انجام شده

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 این رو 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.

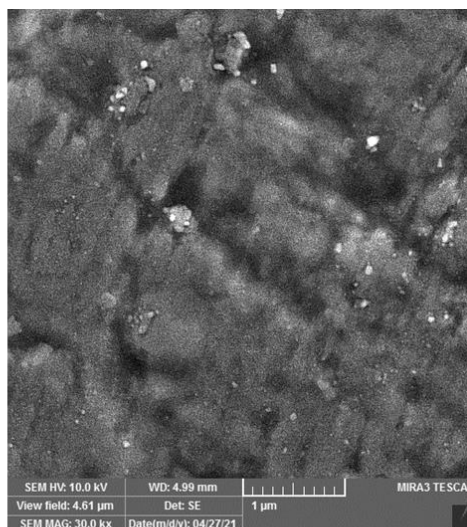
۳-۵-۱ - عملیات حرارتی ورق فلزی

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 که سبب بهبود چسبیدن زیر لایه بر روی ورقه فلزی می‌گردد. فرآیند آنیل در محدوده دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت کمتر از ۱۰ ساعت انجام می‌شود. در شکل ۳-۹، تصویر SEM سطح ورقه فلزی قبل و بعد از فرآیند آنیل نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر مشخص است، اکسیدهای بر روی سطح با مورد فلولوژی زبر و خشن در اثر آنیل تشکیل شده است. همچنین آنالیز EDS نیز تشکیل اکسید آلومینیوم بر روی سطح را نشان داد.

^۱Annealing



ب



الف

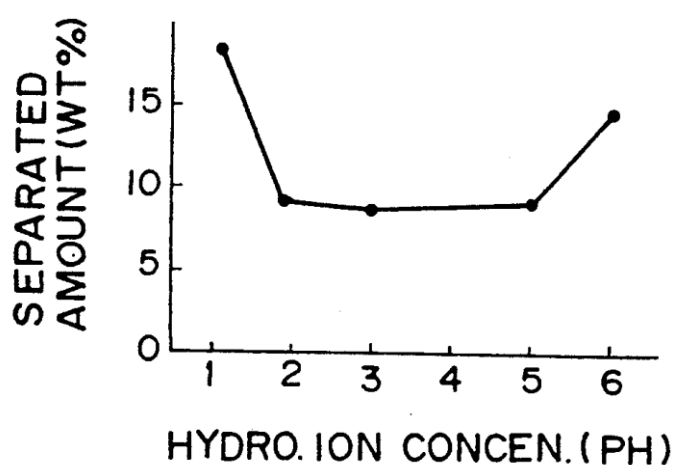
شکل ۳-۹: تصویر سطح ورقه فلزی، (الف) قبل از فرآیند آنیل و (ب) بعد از فرآیند آنیل.

۳-۵-۲ - نشانیدن زیرلایه بر روی ورقه فلزی

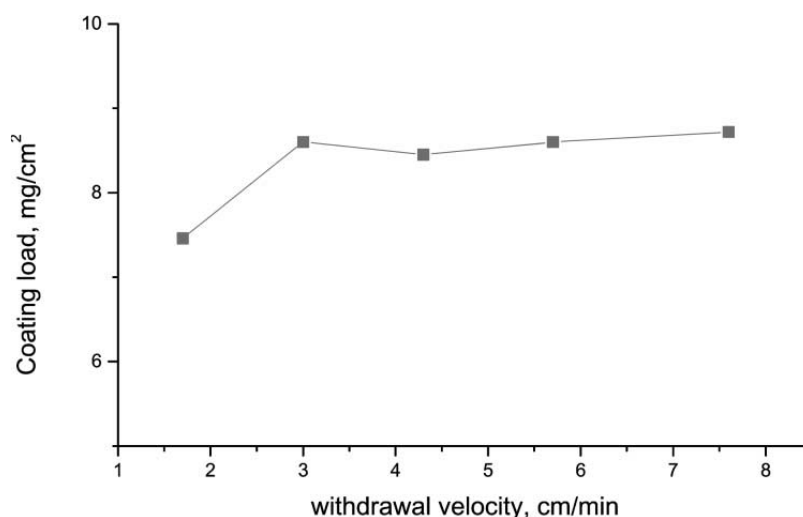
برای ایجاد زیرلایه بر روی ورقه فلزی از پودر بوهمایت استفاده شد. بوهمایت ماده‌ای است که پس از فرآیند کلسیناسیون به گاما آلومینا تبدیل می‌شود و به صورت یک لایه با ضخامت ۱ تا ۱۰ میکرومتر بر روی ورقه فلزی محکم می‌چسبد. زیر لایه سبب می‌شود که اتصال میان لایه واش کوت و ورقه فلزی به طرز چشمگیری افزایش یابد [۳۵ و ۳۶]. برای نشانیدن زیرلایه بر روی ورق فلزی از دوغاب بوهمایت استفاده می‌شود. در این مرحله از بوهمایت خریداری شده از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور و چند نمونه بوهمایت خریداری شده از کشور چین استفاده شد. در این پروژه برای نشانیدن زیرلایه بر روی ورق فلزی از فرآیند غوطه‌ورسازی^۱ استفاده شد. بنابراین، ابتدا دوغاب بوهمایت تهیه گردید. بر اساس منابع [۲۷ و ۳۵-۳۷] دوغابی از بوهمایت در آب با غلظت‌های مختلف ۵-۳۰ درصد وزنی تهیه گردید و pH آن توسط اسید نیتریک تنظیم شد. غلظت دوغاب بوهمایت بر روی ضخامت زیرلایه اثرگذار است به گونه‌ای که با افزایش غلظت بوهمایت ضخامت زیرلایه زیاد می‌شود [۳۷]. البته به این نکته بایستی توجه شود که افزایش بیش از اندازه غلظت بوهمایت، سبب ژل شدن دوغاب شده که مناسب برای فرآیند غوطه‌ورسازی نیست [۲۷ و ۳۷]. دوغاب‌های آماده شده باید تحت همزدن مکانیکی پیرسازی شوند. در حین پیرسازی ویسکوزیته دوغاب افزایش می‌یابد و از یک زمان به بعد ثابت می‌شود [۳۶]. همچنین pH دوغاب پس از پیرسازی

¹ Dipping

افزایش می‌یابد. علت تغییر pH به این خاطر است که مقداری از اسید اضافه شده صرف باردار شدن سطح بوهامیت و مقداری نیز صرف حل شدن مقدار کمی از بوهامیت در دوغاب می‌شود [۲۷]. همچنین pH دوغاب بایستی کنترل شود چرا که در $pH < 2$ پدیده ژل شدن اتفاق می‌افتد [۲۷] و در $pH > 5$ از میزان چسبندگی زیرلایه به ورقه فلزی کاسته می‌شود [۳۴]. در متون گزارش شده است که pH بهینه دوغاب پس از فرآیند پیرسازی بایستی در محدوده ۲-۵ باشد تا بیشترین چسبندگی را به سطح فلزی داشته باشد (شکل ۳-۱۰).



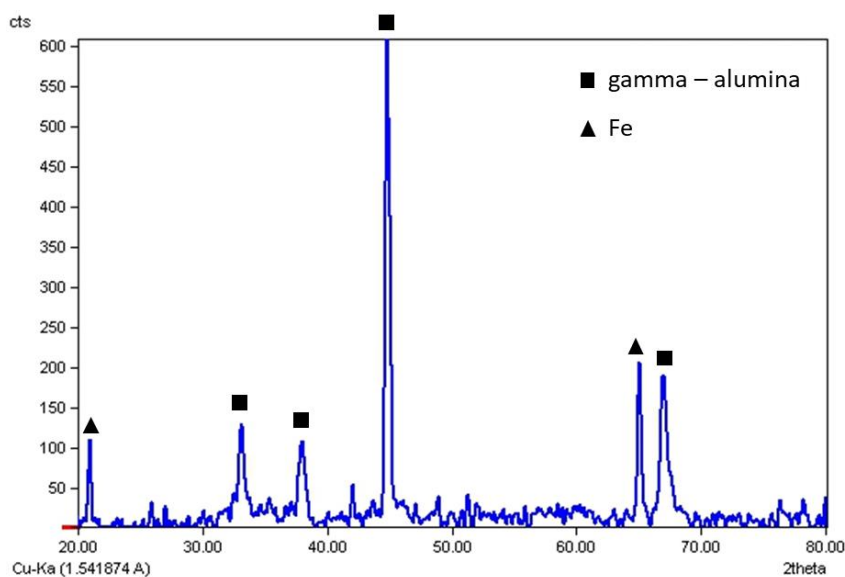
شکل ۳-۱۰: تأثیر pH دوغاب بر روی میزان چسبندگی زیرلایه بر روی ورق فلزی [۳۴].



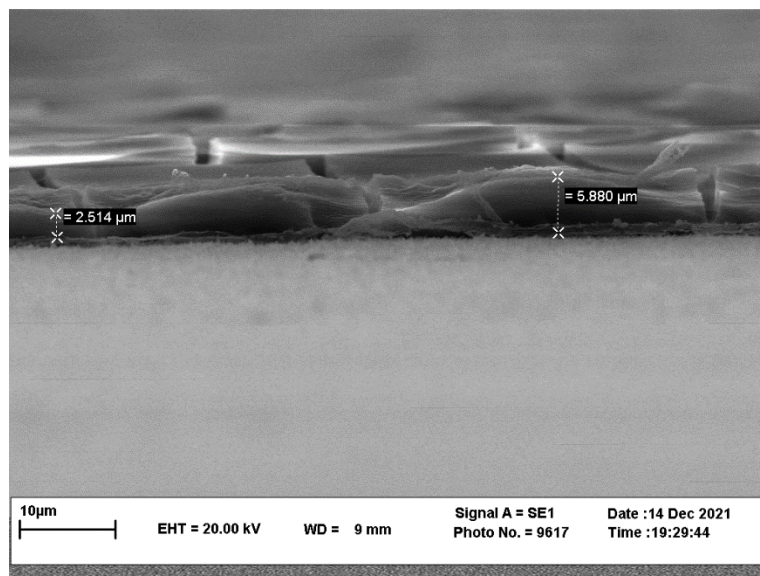
شکل ۳-۱۱: تأثیر سرعت غوطه وری بر ضخامت پوشش [۳۶].

پس از آماده‌سازی دوغاب، ورقه فلزی با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب بوهماییت شده و با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج گردید. علت انتخاب این سرعت غوطه‌وری بر اساس مطالعه مقالات قبلی بود که سرعت ۳ cm/min منجر به دستیابی به بیشترین ضخامت پوشش می‌شود (شکل ۳-۱۱) [۳۶ و ۳۷]. پس از این، ورقه آغشته به دوغاب باید خشک و کلسینه شود. تحت این شرایط یک زیرلایه از جنس گاما آلومینا با ضخامت بین ۲-۶ میکرومتر بر روی ورق فلزی ایجاد می‌گردد.

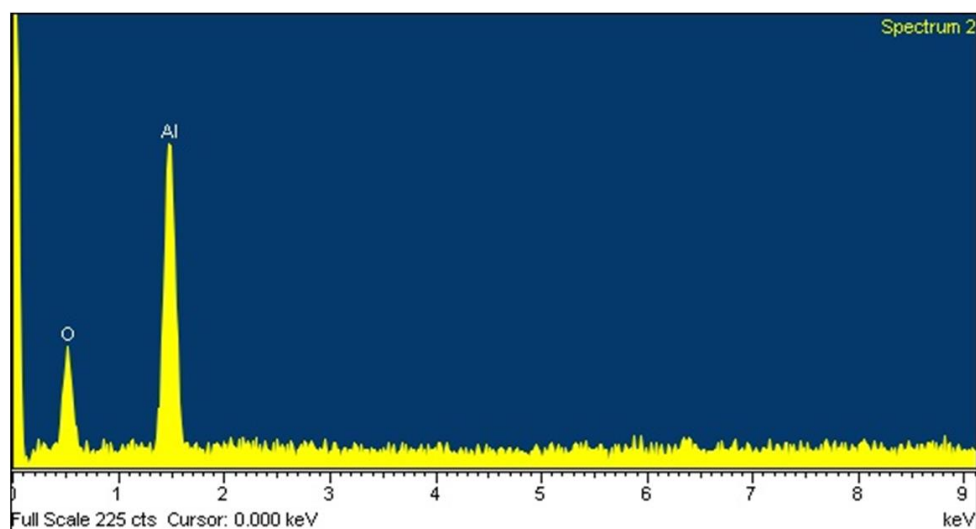
همانطور که گفته شد، عواملی مانند نوع پودر (که بر روی پایداری دوغاب تاثیرگذار است)، غلظت، pH، زمان پیرسازی و ... بر تشکیل لایه و ضخامت آن بر روی سطح تاثیرگذار است. بنابراین و به منظور بهینه‌سازی شرایط، غلظت‌های مختلفی از دوغاب بوهماییت در بازه ۱۰-۳۰٪ از پودرهای بوهماییت تهیه شده و در شرایط Ph، زمان پیرسازی مختلف ساخته شد و برای لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفت. پس از دستیابی به پوشش با شرایط بهینه، جهت شناسایی فاز گاما آلومینا شکل گرفته از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) (شکل ۳-۱۲) و جهت تعیین ضخامت آن از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۱۳) استفاده شد. همچنین به منظور تشخیص عناصر موجود در زیرلایه، آنالیز EDS انجام شده که نتایج آن در شکل ۳-۱۴ آورده شده است. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که در زیرلایه پوشش یافته و کلسینه شده، به غیر از فاز گاما آلومینا هیچ فاز دیگری (فاز ناخالصی) وجود ندارد. این بدان معناست در حین کلسیناسیون، فاز بوهماییت به صورت کامل (در حد دقت آنالیز XRD) به گاما آلومینا تبدیل شده است. همچنین نتایج آنالیز EDS نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش زیرلایه آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند.



شکل ۳-۱۲: آنالیز XDR از زیرلایه تهیه شده.



شکل ۳-۱۳: ضخامت زیرلایه تشکیل شده بر روی ورق فلزی توسط آنالیز SEM.



شکل ۳-۱۴: نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی زیرلایه.

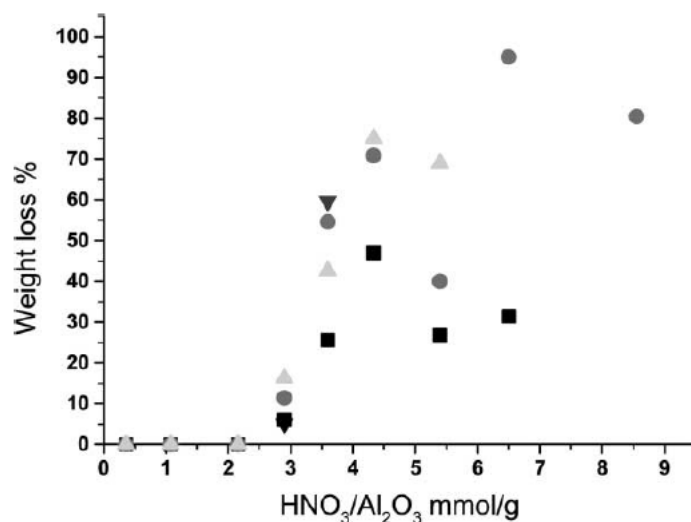
۳-۵ - نشانیدن لایه واش کوت گاما-آلومینا بر روی ورقه فلزی

برای ایجاد لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق فلزی از پودر گاما آلومینا استفاده شد. بدین منظور سوسپانسونی از گاما-آلومینا در آب با غلظت مشخص تهیه می شود و pH آن توسط اسید نیتریک تنظیم می شود. پیرسازی دوغاب به زمان مشخص توسط همزن مکانیکی انجام می شود تا دوغاب آماده شود. سپس ورقه فلزی که زیرلایه بر روی آن نشانده شده بود با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب شده و مدت ۳۰ ثانیه در

دوغاب باقی ماند و با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج گردید. در نهایت، ورقه آغشته به دوغاب در دمای خشک شده و سپس کلسینه می‌شود. طبق این فرآیند یک لایه واش کوت از گاما-آلومینا با ضخامت تقریبی ۲۰ میکرومتر بر روی ورق فلزی ایجاد گردید.

ضخامت لایه واش-کوت گاما آلومینا ایجاد شده بر روی ورق فلزی تابعی از غلظت سوسپانسیون گاما آلومینا است. در مقاله‌ای که در سال ۲۰۰۱ به چاپ رسیده، نشان داده شده است که مقدار گاما آلومینای بارگذاری شده بر روی ورق با افزایش غلظت گاما آلومینا زیاد می‌شود (شکل ۲-۱۵) [۳۶]. از این رو غلظت‌های مختلفی از دوغاب گاما آلومینا در محدوده ۲۰-۵۰ درصد وزنی انتخاب و مورد بررسی قرار گرفت تا بتوان ضخامتی در بازه ۱۰-۲۰ میکرومتر بر روی ورق ایجاد کرد.

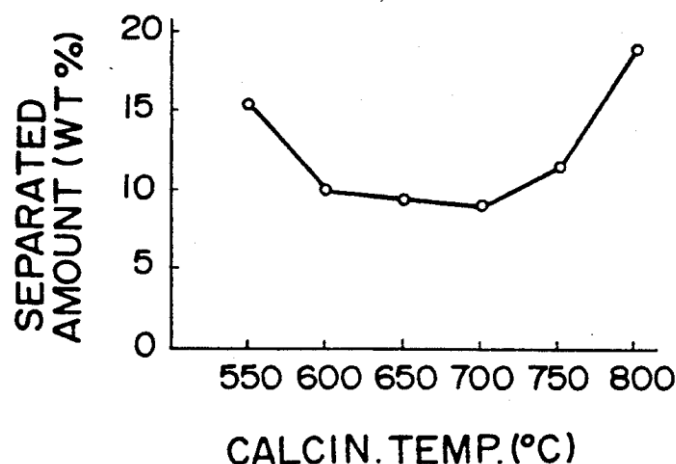
مقدار اسید نیتریک اضافه شده به دوغاب گاما آلومینا بر روی چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا اثرگذار است. در مقاله چاپ شده اشاره شده است زمانی که نسبت مولی $\text{HNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ کمتر از ۲/۱۶ باشد، چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق فلزی به بیشینه خود می‌رسد (شکل ۳-۱۵) [۳۶]. همچنین در پتنت چاپ شده در سال ۱۹۹۳ اشاره شده است که pH دوغاب بایستی به گونه‌ای تنظیم شود که در محدوده ۲-۵ قرار گیرد تا بتوان به بالاترین چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق دست یافت (شکل ۳-۱۰) [۳۴].



شکل ۳-۱۵: تأثیر مقدار اسید نیتریک بر چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق فلزی [۳۶].

علاوه بر این زمان پیرسازی دوغاب گاما آلومینا بر مقدار گاما آلومینای بارگذاری شده بر روی ورق فلزی اثرگذار است. با افزایش زمان پیرسازی دوغاب تا ۲۴ ساعت، مقدار گاما آلومینای بارگذاری شده بر روی ورق فلزی به بیشینه خود می‌رسد و سپس با افزایش زمان پیرسازی از مقدار گاما آلومینای بارگذاری شده کم می‌شود (شکل ۲-۱۸) [۲۹].

دمای کلسیناسیون نیز بر روی چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا اثرگذار است. در پتنتی اشاره شده است که محدوده دمای کلسیناسیون بهینه برای رسیدن به بیشینه چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا، بین 600°C تا 750°C است (شکل ۳-۱۶) [۳۴].



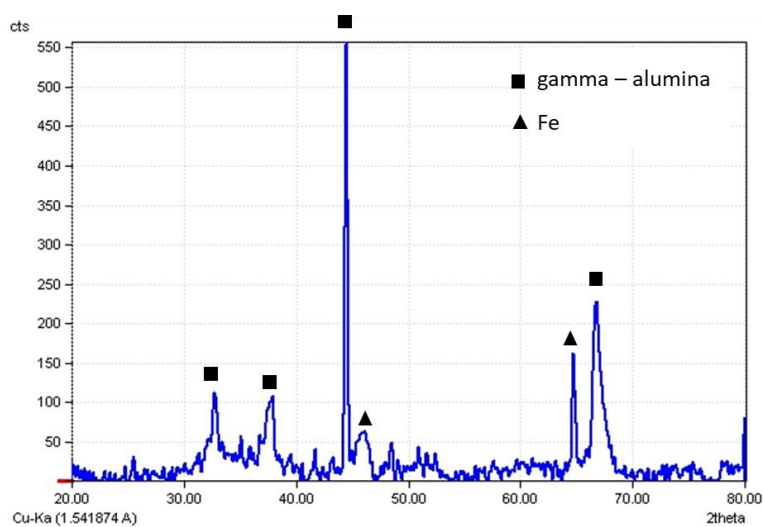
شکل ۳-۱۶: اثر دمای کلسیناسیون بر چسبندگی لایه واش کوت گاما آلومینا روی ورق فلزی [۳۴].

به منظور بررسی و تعیین شرایط بهینه، ابتدا دوغاب‌هایی با شرایط مختلف از پودر گاما آلومینا تولید شرکت Alfa Aesar آمریکا آماده شد. اما لایه گاما آلومینای ایجاد شده از یکنواختی مناسبی برخوردار نبود و از طرف دیگر چسبندگی مطلوبی نداشت. در مرحله بعد به منظور ارتقاء چسبندگی لایه گاما آلومینا از بایندر بوهمایت استفاده گردید [۳۴ و ۳۵]. استفاده از این بایندر در غلظت‌های مختلف نیز، تأثیری در چسبندگی و یکنواختی لایه گاما آلومینا ایجاد شده بر روی ورق نداشت. همین شرایط واکنش برای نشانیدن لایه گاما آلومینا روی ورق با نمونه گاما آلومینای تولید شده در ایران (تولید شرکت رایکا صنعت افرند اصفهان) نیز مورد بررسی قرار گرفت اما همانند نمونه خارجی، باز هم لایه گاما آلومینا با یکنواختی و چسبندگی مطلوب بر روی ورق ایجاد نشد.

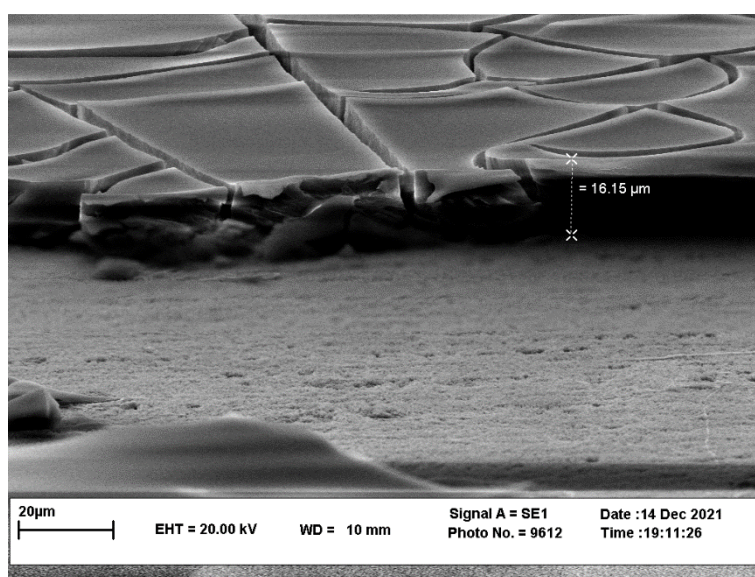
در مقاله‌ای به استفاده از برند خاصی از پودر گاما آلومینا با اندازه ذرات کمتر از ۲ میکرومتر برای نشانندن لایه گاما آلومینا بر روی ورق اشاره شده بود که تولید شرکت Sumitomo ژاپن بود [۳۶]. اما متأسفانه به دلیل تحریم‌های اعمال شده علیه ایران، پیگیری‌ها به منظور تهیه این نمونه از کشور ژاپن به نتیجه نرسید. از این رو تیم تحقیقاتی به جستجوی روشی دیگر برای نشانندن لایه گاما آلومینا بر روی ورق فلزی برآمد.

در مقاله‌ای دیگر که در سال ۲۰۰۵ به چاپ رسیده است اشاره شده که می‌توان برای نشانندن لایه گاما آلومینا بر روی فوم‌های فلزی از خود بوهماییت استفاده کرد [۳۷]. به همین خاطر تیم تحقیقاتی پروژه به بررسی این روش پرداخت. برای این کار از نمونه بوهماییت B26 ساخت کشور چین استفاده گردید. دوغاب بوهماییت با غلظت‌های ۲۰-۵۰ وزنی تهیه و در بازه زمانی ۲-۴ روز تحت فرآیند پیرسازی قرار گرفت. پس از انجام فرآیند پیرسازی، ورقه فلزی آنیل شده با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب شده و مدت ۶۰ ثانیه در دوغاب باقی ماند و سپس با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج گردید. سپس ورقه آغشته به دوغاب خشک و کلسینه شد. در نهایت بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که در شرایط بهینه، لایه‌ای کاملاً یکنواخت از گاما آلومینا با ضخامت تقریبی ۱۶ میکرومتر بر روی ورق فلزی تشکیل شده است (شکل ۳-۱۸) که از چسبندگی بسیار خوبی نیز برخوردار می‌باشد. باید توجه داشت که مزیت مهم استفاده از بوهماییت برای نشانندن لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی ورق این است که دیگر نیازی به نشانندن زیرلایه بر روی ورق نیست و این امر باعث کاهش زمان لایه نشانی‌ها خواهد شد.

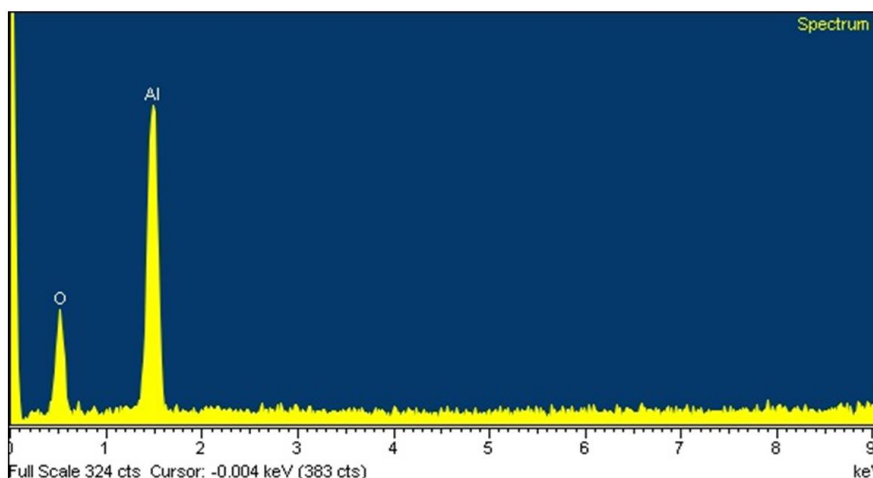
پس از دستیابی به پوشش با مشخصات بهینه، شناسایی فاز لایه واش کوت گاما-آلومینا شکل گرفته روی ورق فلزی توسط آنالیز XRD (شکل ۳-۱۷) و اندازه گیری ضخامت این لایه توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۱۸) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD پیک‌های مربوط به فاز گاما آلومینا را نشان می‌دهد. همچنین نتایج آنالیز EDS (شکل ۳-۱۹) نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند.



شکل ۳-۱۷: آنالیز XDR از لایه واش کوت گاما-آلومینا تهیه شده.



شکل ۳-۱۸: ضخامت لایه واش کوت گاما آلومینا تشکیل شده روی ورق فلزی توسط آنالیز SEM.



شکل ۳-۱۹: نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی لایه واش کوت گاما آلومینا.

۳- ۵- ۴- نشانندن لایه واش کوت سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید بر روی ورقه فلزی

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 [۳۸]. 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-آلدریچ (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 مشخص تهیه و pH آن توسط اسید نیتریک تنظیم می‌شود. در این پژوهش و مطابق مشخصات نمونه مرجع، سریوم اکسید و زیرکونیوم اکسید با نسبت وزنی ۱:۲ مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط‌های آماده شده باید در بازه‌های زمانی مختلف تحت همزدن مکانیکی و پیرسازی باشند تا شرایط بهینه از نظر غلظت و pH تعیین شود. سپس ورقه فلزی که زیرلایه و لایه واش کوت گاما آلومینا بر روی آن نشانده شده بود، با سرعت ۳ cm/min وارد دوغاب بوهمایت شده و به مدت زمان‌های مختلف در دوغاب باقی می‌ماند و سپس با سرعت ۳ cm/min از دوغاب خارج می‌گردد. سپس، ورقه آغشته به دوغاب خشک شده و کلسینه می‌شود. طبق این فرآیند یک لایه واش کوت از سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید با ضخامت ۱۰-۱۵ میکرومتر بر روی ورق فلزی ایجاد شد و در نتیجه ضخامت سه لایه نشانده شده بر روی ورق فلزی به ۲۵-۳۰ میکرومتر رسید.

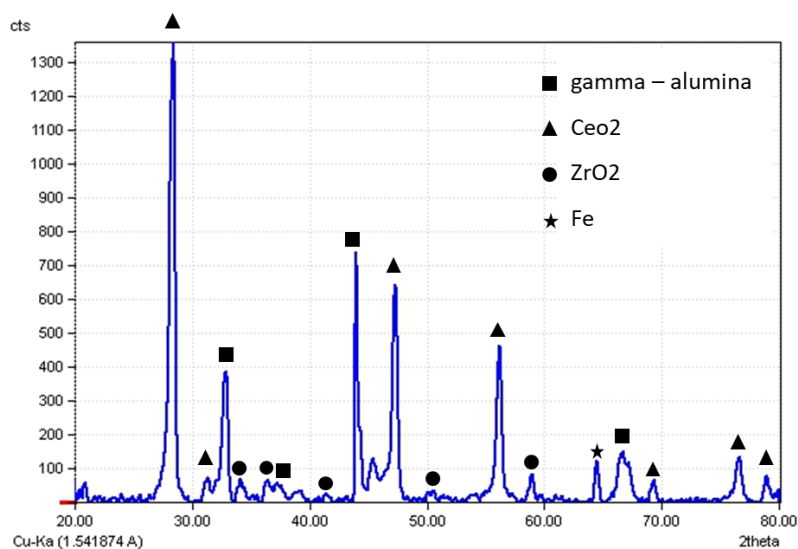
جهت بهینه سازی شرایط، غلظت‌های مختلفی از دوغاب سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید در بازه ۱۰-۴۰ درصد مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در فرآیند غوطه وری، زمان‌های ماند مختلف در بازه ۱۵-۱۲۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم مقدار pH دوغاب سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید و همچنین تنظیم سرعت غوطه وری بر اساس مطالعه مقالات قبلی انجام شد [۳۶و۳۴].

هر چند که لایه نشانده شده یکنواختی مناسبی داشت اما میزان چسبندگی لایه سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید نشانده شده در حد مطلوب نبود. به همین دلیل به منظور ارتقاء میزان چسبندگی این لایه استفاده از بایندهای مختلف در دستور کار قرار گرفت. در پتنت چاپ شده اشاره شده است که برای ارتقاء چسبندگی لایه سریم اکسید می‌توان از بوهامیت به عنوان بایندر استفاده کرد [۳۴]. بدین منظور بوهامیت در مقادیر مختلف نسبت به وزن سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید به دوغاب اضافه گردید. با اضافه کردن بوهامیت به عنوان بایندر، میزان چسبندگی کمی افزایش یافت اما همچنان در حد مطلوبی نبود. در برخی منابع اشاره شده است که برای افزایش چسبندگی لایه سریم اکسید علاوه بر بوهامیت، پلی وینیل الکل (PVA) نیز می‌توان اضافه کرد [۳۹-۴۲]. از این رو دوغاب‌های مختلفی از سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید تهیه گردید که در آنها غلظت بوهامیت ثابت و مقدار PVA متغیر است. به طور کلی افزایش PVA سبب افزایش ویسکوزیته دوغاب و در نتیجه تسریع در فرآیند ژل شدن دوغاب می‌گردد. بر اساس آزمایش‌ها و بررسی‌های صورت گرفته، در نهایت شرایط بهینه از نظر میزان بایندهای مورد استفاده که منجر به افزایش چشمگیر چسبندگی شد، تعیین گردید. با این کار یک لایه کاملاً یکنواخت از سریم اکسید-زیرکونیوم اکسید با ضخامت ۱۰-۱۵ میکرومتر و با چسبندگی مطلوب بر روی ورق فلزی ایجاد شد. بطوریکه ضخامت لایه واش کوت نهایی نشانده شده بر روی ورق فلزی به ۲۵-۳۰ میکرومتر رسید.

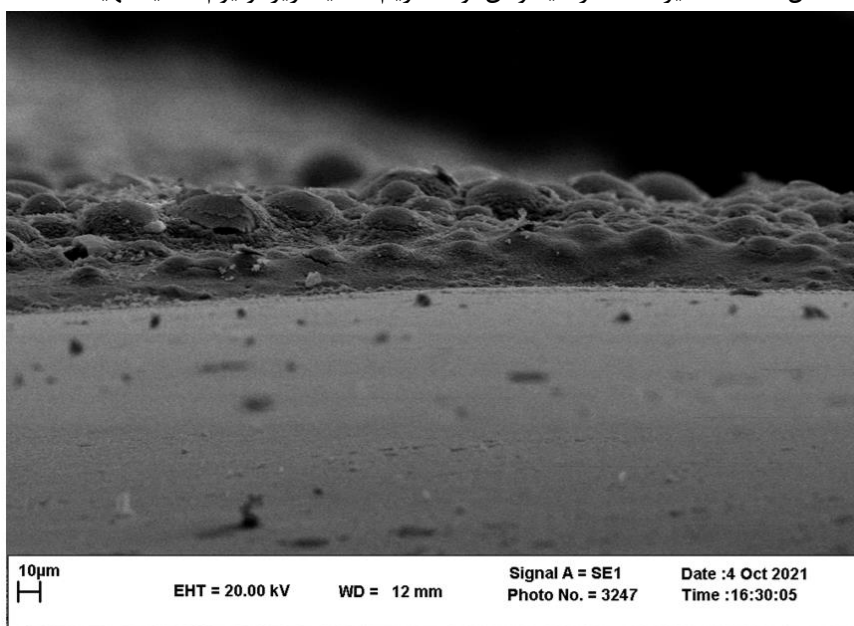
همانگونه که در بخش "مشخصات مواد اولیه" آورده شده است، سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید استفاده شده در پروژه به ترتیب دارای مساحت سطح 8 و 6 m^2/g هستند که باعث می‌شود مساحت سطح لایه واش کوت نهایی پایین بیاید. از این رو بایستی از سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید با مساحت سطح بالا استفاده شود. این مواد با مشخصات مورد نظر توسط چند شرکت محدود اروپایی تولید می‌شود که بواسطه تحریم‌های اعمال شده علیه ایران امکان خریداری مستقیم آنها وجود ندارد. از این رو در حال حاضر اقداماتی در حال انجام است تا بتوان بصورت غیرمستقیم این مواد را تهیه نمود. همچنین تیم تحقیقاتی مکاتباتی با شرکت‌های کشور چین انجام داده است تا در صورت یافتن محصول مطلوب، خریداری سریم اکسید و زیرکونیوم اکسید با مساحت سطح بالا از کشور چین انجام پذیرد. علاوه بر این، اقداماتی از طرف تیم تحقیقاتی به جهت افزایش مساحت سطح نهایی لایه واش کوت با تغییر در برخی پارامترهای مواد اولیه و

روش‌های اعمال پوشش در حال انجام است تا در صورت عدم تامین مواد اولیه مناسب به عنوان راه حل جایگزین بتوان از آن استفاده کرد.

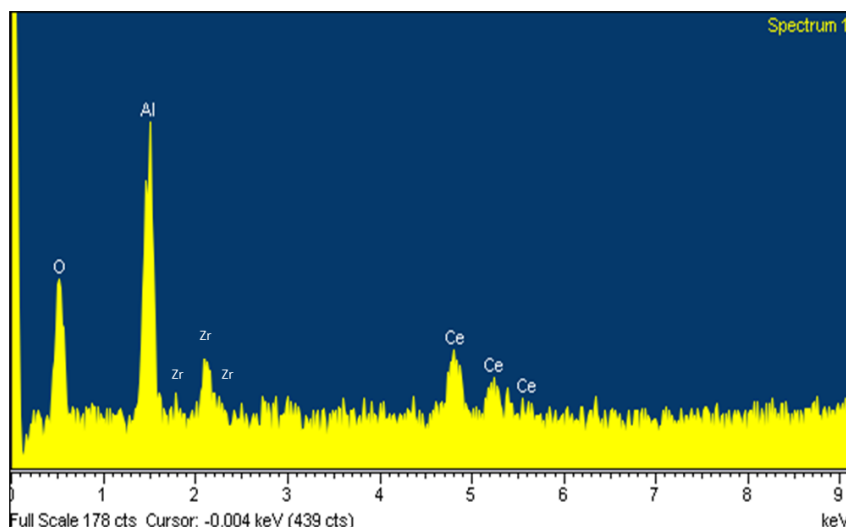
پس از اعمال لایه فوقانی در شرایط بهینه، شناسایی فاز سربیم اکسید-زیرکونیوم اکسید لایه واش کوت شکل گرفته توسط آنالیز XRD (شکل ۳-۲۰) و ضخامت آن توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (شکل ۳-۲۱) صورت گرفت. همچنین نتایج آنالیز EDS (شکل ۳-۲۲) نشان می‌دهد که عناصر اصلی در پوشش آلومینیوم، زیرکونیوم، سربیم و اکسیژن می‌باشند.



شکل ۳-۲۰: آنالیز XRD از لایه واش کوت سربیم اکسید-زیرکونیوم اکسید تهیه شده.



شکل ۳-۲۱: ضخامت لایه واش کوت نهایی تشکیل شده روی ورق فلزی توسط آنالیز SEM.



شکل ۳-۲۲: نتیجه آزمون EDS انجام شده بر روی لایه فوقانی.

۳-۶ - بررسی خواص بافتی و چسبندگی پوشش

پس از آنکه لایه فوقانی بر روی لایه گاما آلومینا نشانده شد، خواص بافتی پوشش نهایی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خواص بافتی پوشش نهایی از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن استفاده گردید. نمونه‌ها برای انجام آنالیز به آزمایشگاه بیم گستر تابان واقع در شهر تهران ارسال گردید. در جدول ۱ داده‌های حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه تهیه شده در این پروژه و همچنین نمونه تجاری شرکت داینکس آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که به لحاظ بافتی، نمونه تهیه شده در پروژه خواصی مشابه با نمونه تجاری داینکس دارد.

جدول ۳-۴: خواص بافتی پوشش نهایی در نمونه تهیه شده و نمونه داینکس

نام نمونه	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	اندازه حفرات (nm)
نمونه تهیه شده	۸۳	۰/۲۳	۱۱/۳
نمونه داینکس	۷۲	۰/۲۶	۱۴/۴

میزان چسبندگی پوشش نهایی تهیه شده در این پروژه و نمونه تجاری داینکس ابتدا با استفاده از آزمون خراشیدن مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله، پوشش نهایی تهیه شده در این پروژه چسبندگی بهتری نسبت به نمونه تجاری از خود نشان داد. به منظور بررسی میزان چسبندگی پوشش نهایی تهیه شده در این پروژه و نمونه تجاری داینکس به روش کمی، استفاده از آزمون حمام فراصوت در دستور کار قرار گرفت.

ورقی به ابعاد 6×2 سانتیمتر که پوشش نهایی بر روی آن نشانده شده بود در داخل آون در دمای 120°C درجه سانتیگراد ۲ ساعت خشک شد و سپس دقیق وزن شد. ورق در داخل بشر حاوی استون قرار داده شد به گونه‌ای که ورق به صورت کامل در زیر استون قرار گرفت و سپس درپوشی روی آن قرار داده شد. بشر در داخل حمام فراصوت تحت فرکانس و زمان مشخص در معرض امواج قرار داده شد. بعد از آن ورق از داخل بشر خارج و پس از خشک شدن در دمای 120°C درجه سانتیگراد مجدد وزن شد. اختلاف وزن نشان داد که نمونه در حدود ۵٪ از وزن خود را از دست داده بود. همین آزمایش برای نمونه تجاری داینکس نیز انجام شد. نمونه تجاری داینکس در حدود ۷٪ از وزن خود را از دست داد. این نتایج نشان می‌دهد که پوشش نهایی تهیه شده در این پروژه از نظر چسبندگی مشابه به نمونه تجاری داینکس می‌باشد.

۳-۷ - اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های پوشش‌دهی

ویسکوزیته دوغاب‌های بوهامیت و دوغاب سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید توسط ویسکومتر ساخت شرکت IKA آلمان (شکل ۳-۲۳) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. ویسکوزیته دوغاب بوهامیت مقدار 6 mPa.s و ویسکوزیته دوغاب سریوم اکسید-زیرکونیوم اکسید مقدار 50 mPa.s بود. این نتایج برای بهینه‌سازی محلول‌های پوشش‌دهی در مرحله بعد یعنی اعمال پوشش بر روی مونولیت فلزی مورد استفاده قرار خواهد گرفت.



شکل ۳-۲۳: ویسکومتر IKA آلمان.



۳-۸ - پوشش‌دهی مونولیت فلزی

پس از موفقیت در پوشش‌دهی ورق فلزی در فاز آزمایشگاهی و انتخاب روش پوشش‌دهی مونولیت فلزی، طراحی و ساخت دستگاه پوشش‌دهی مونولیت فلزی انجام شده است. در این دستگاه، ایستگاه‌های توزین اولیه، پوشش‌دهی به کمک خلا، اعمال فشار هوا به جهت باز شدن حفرات بسته شده، دمش هوای گرم به جهت پخت اولیه پوشش و توزین نهایی وجود دارد. با توجه به اینکه پوشش کاتالیست خود از چند لایه تشکیل شده است، امکان تعویض وان حاوی محلول برای اعمال هر لایه پوشش وجود دارد. همچنین در این دستگاه، قابلیت هم‌خوردن محلول‌های پوشش‌دهی به جهت جلوگیری از عدم رسوب و حفظ یکنواختی با قابلیت تنظیم دور وجود دارد. در این دستگاه مونولیت فلزی درون یک محفظه قرار می‌گیرد و به کمک سیستم طراحی شده میان ایستگاه‌های مختلف دستگاه حرکت می‌کند. همچنین امکان چرخش مونولیت به جهت پوشش‌دهی از دو طرف نیز وجود دارد. در مرحله اول، مونولیت فلزی وزن خواهد شد. توزین در ابتدا و انتهای پوشش‌دهی به جهت اطمینان از دستیابی به میزان مورد نیاز پوشش بر روی سطوح مونولیت می‌باشد. در مرحله بعد، قالب حاوی مونولیت بر روی ایستگاه اول قرار می‌گیرد و به کمک خلا محلول پوشش‌دهی از وان قرار گرفته در قسمت زیرین، بالا کشیده خواهد شد. سپس و برای دستیابی به پوشش یکنواخت، قالب حاوی مونولیت خواهد چرخید تا بار دیگر پوشش‌دهی به کمک خلا در همین ایستگاه از جهت دیگر نیز انجام شود. میزان خلا در این مرحله بر روی زمان تماس سطح با محلول تاثیر گذار می‌باشد که طی آزمایشات مختلف تنظیم و بهینه گردید. در مرحله بعد، دمش هوا یا اعمال فشار مثبت باعث خواهد شد که پوشش اضافه خارج شود و حفرات بسته شده باز شوند. در صورت نیاز همین کار با چرخش قالب حاوی مونولیت در جهت دیگر نیز قابل انجام است. میزان و یکنواختی دمش هوا به شدت بر این مرحله تاثیر گذار است که بصورت تجربی بهینه گردید. در مرحله بعد، مونولیت در معرض دمش هوای گرم از هر دو جهت قرار می‌گیرد تا پخت اولیه پوشش انجام شود. سپس توزین نهایی انجام می‌شود. در نهایت مونولیت از قالب خارج و برای خشک شدن نهایی و کلسیناسیون وارد کوره می‌شود. شکل ۳-۲۴ تصویر این دستگاه را نشان می‌دهد. بهینه سازی عملکرد این دستگاه تا حد زیادی انجام شده است. یک نمونه مونولیت پوشش داده شده توسط این دستگاه در شکل ۳-۲۵ قابل مشاهده است. اعمال پوشش یکنواخت و مطابق مشخصات مدنظر بر روی مونولیت فلزی توسط دستگاه ساخته شده کماکان با اعمال تغییرات بسیار بر روی دستگاه و متغیرهای دستگاه پوشش‌دهی در حال پیگیری است.



شکل ۳-۲۴: تصویر دستگاه طراحی و ساخته شده به منظور واش کوت مونولیت.



شکل ۳-۲۵: تصویر مونولیت فلزی بدون پوشش (سمت راست) در کنار مونولیت فلزی پوشش داده شده (سمت چپ).



۳- ۹ - اقدامات آتی

۳- ۹ - ۱ - بهینه‌سازی فرآیندها

همانطور که در بخش ۳-۵-۴ گفته شد، به دلیل پایین بودن برخی مشخصات پودرهای اکسید سریم و اکسید زیرکونیم مورد استفاده، به جهت بهبود خواص پوشش باید مواد اولیه با مشخصات مطلوب‌تر تامین کرد. با توجه به اینکه این مواد تولید کننده داخلی ندارند، تامین آن‌ها از خارج کشور با چالش‌هایی روبرو است. موازی با اقدامات لازم به جهت تامین مواد اولیه از خارج از کشور، کارهایی با تکیه بر تغییر در مواد اولیه و پارمترهای فرآیند نیز در حال انجام است. در نهایت و با توجه به حصول نتیجه در تامین مواد اولیه مناسب تر یا تغییر در مواد موجود و پارمترهای فرآیند، نیاز است که فرآیندهای پوشش‌دهی مجدد بهینه‌سازی شود و پارمترهای بهینه بدست آید. پس از این امکان بکارگیری دستگاه برای پوشش‌دهی مونولیت وجود دارد.

۳- ۹ - ۲ - 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 پالادیوم 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 ۱/۰٪ رودیوم اکسید (Rh_2O_3) تشکیل شده است. برای نشانیدن فلزات فعال کاتالیستی بر روی لایه واش کوت از روش تلقیح استفاده می‌شود [۳۴، ۴۳ و ۴۴]. 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 1 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.

۳-۹-۳ - انجام آزمون‌های عملکردی

برای انجام آزمون‌های کیفی و عملکردی مختلف مبدل کاتالیستی پایه فلزی تولیدی و اخذ گواهینامه‌ها و تاییده‌های لازم، رایزنی با مراکز مربوطه مانند مرکز بازرسی کیفیت و استاندارد ایران (ISQI)، شرکت‌های اگزوز خودرو خراسان و ایران دلکو انجام گردید. تست‌های مربوطه (مانند تست آلایندگی و ...) مشخص شده است که پس از تولید نمونه‌ها، ارسال قطعات و انجام آزمون‌ها صورت خواهد گرفت.



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء 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 نشانند اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی" تنظیم و ارائه شده است. این طرح پس از موفقیت در فاز اول، 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، دستگاهی به منظور پوشش‌دهی مونولیت فلزی یا بستر کاتالیست طراحی و ساخته شد. عملکرد این دستگاه طی چندین مرحله بررسی و بهینه‌سازی شد.

یکی از مهمترین مشکلات در طرح حاضر، تامین مواد اولیه مورد نیاز بود که زمان‌بر شدن طرح را به دنبال داشت. همانطور که در گزارش به آن اشاره شده است، برخی از مواد اولیه مورد نیاز یا تولید کننده داخلی نداشته یا عملکرد مواد تولید داخل پس از بررسی، مورد تایید نبود. بنابراین، نیاز به تامین مواد مورد نیاز از خارج از کشور بود که برای مقیاس آزمایشگاهی خریداری گردید. امید است که به زودی و با اثر بخشی اقدامات انجام شده بر روی دستگاه پوشش‌دهی و متغیرهای محلول‌های پوشش‌دهی، نمونه‌های مونولیت فلزی پوشش داده شده، تولید و برای انجام آزمون‌های مختلف عملکردی ارسال 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، حبیب اله اسماعیلی، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، ۶(۲)، ۲۵۷-۲۴۷، تابستان ۱۳۹۳.
۲. تولید مبدل کاتالیستی برای خودروی دوگانه سوز روآ و مقایسه آن با مبدل های 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.
35. Peela NR, Mubayi A, Kunzru D. Washcoating of γ -alumina on stainless steel microchannels. Catalysis Today. 2009;147:S17-S23.
36. Valentini M, Groppi G, Cristiani C, Levi M, Tronconi E, Forzatti P. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. Catalysis today. 2001;69:307-14.
37. Giani L, Cristiani C, Groppi G, Tronconi E. Washcoating method for Pd/ γ -Al₂O₃ deposition on metallic foams. Applied Catalysis B: Environmental. 2006;62:121-31.
38. Bayram B. Development of three way catalytic converter for automotive exhaust gas. 2021.



39. Balzarotti R, Ciurlia M, Cristiani C, Paparella F, Pelosato R. Low surface area cerium oxide thin film deposition on ceramic honeycomb monoliths. *CHEMICAL ENGINEERING*. 2015;43.
40. Palma V, Ruocco C, Cortese M, Martino M. Recent advances in structured catalysts preparation and use in water-gas shift reaction. *Catalysts*. 2019;9:991.
41. González-Castaño M, Le Saché E, Ivanova S, Romero-Sarria F, Centeno M, Odriozola JA. Tailoring structured WGS catalysts: Impact of multilayered concept on the water surface interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;222:124-32.
42. González-Castaño M, Reina TR, Ivanova S, Tejada LM, Centeno M, Odriozola JA. O₂-assisted Water Gas Shift reaction over structured Au and Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;185:337-43.
43. Groppi G, Cristiani C, Lietti L, Ramella C, Valentini M, Forzatti P. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions. *Catalysis today*. 1999;50:399-412.
44. Sanz O, Almeida LC, Zamaro JM, Ulla MA, Miró EE, Montes M. Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;78:166-75.