

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

تهیه نانو پروسکیت های LaFeO_3 به روش
سیترات-نیترات و مطالعه‌ی تاثیر آهن اضافی بر
تشکیل فاز پروسکیت به عنوان کاتالیزور اکسایش گاز
اگزوز مدل

توسط:

زهرا رمضانی کوشک

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملک زاده

شهریورماه

۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده

تهیه نانو پروسکیت‌های LaFeO_3 به روش سیترا-نیترا و مطالعه‌ی تاثیر آهن اضافی بر تشکیل فاز پروسکیت به‌عنوان کاتالیزور اکسایش گاز اگزوز مدل

به وسیله‌ی:

زهرا رضانی کوشک

در این پروژه خواص ساختاری، رسانایی الکتریکی، مغناطیسی و همچنین فعالیت نانو کاتالیست‌های $\text{LaFe}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ به عنوان مبدل کاتالیزوری برای تبدیل آلاینده‌های خروجی اگزوز خودروها به CO_2 و آب بررسی شد. در اینجا x مقادیر ۰/۰، ۰/۲، ۰/۵ یا ۰/۷ می‌باشد. نانو کاتالیست‌ها به روش سیترا تهیه و به ترتیب در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در نهایت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند. کاتالیست‌ها به دلیل بهبود تشکیل فاز پروسکیت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. کاتالیست‌های مذکور توسط روش‌های SEM ، IR ، XRD ، UV-Vis ، VSM و TEM تعیین مشخصات شدند. همچنین اندازه ذرات و مساحت سطح مخصوص کاتالیست‌ها به‌وسیله‌ی معادله شرر و ویلیامسون‌ها با استفاده از اطلاعات بدست آمده از آنالیز XRD محاسبه شد. این محاسبات به همراه نتایج آنالیزهای SEM و TEM تشکیل فاز پروسکیت با اندازه‌ی نانو را نشان داد. خواص رسانایی این کاتالیست‌ها با قرار دادن آن‌ها در جو اکسند و کاهنده بررسی شد. عملکرد نانو کاتالیزورهای تهیه شده در رآکتور لوله‌ای از جنس کوارتز قرار داده شده در مرکز کوره‌ای الکتریکی برای اکسایش مخلوط گازی مدل تهیه شده شامل $(\text{CO } 6\% + \text{C}_2\text{H}_6 \text{ } 2\%)$ در آرگون مخلوط شده با هوا به نسبت استوکیومتری بررسی شد. آنالیز محصولات با نمونه‌گیری و تزریق به GC صورت گرفت. در بین نمونه‌ها نانو کاتالیست $\text{LaFe}_{1.2}\text{O}_3$ کلسینه شده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین فعالیت کاتالیستی در تبدیل CO را از خود نشان داد.

فصل ۱: مقدمه

- ۱-۱- پیش‌گفتار..... ۲
- ۲-۱- مقدمه..... ۴
- ۳-۱- تاریخچه و سیر تکاملی مبدل‌های کاتالیزوری..... ۵
- ۴-۱- مبدل کاتالیستی سه راهه یا TWC..... ۷
- ۵-۱- اولین مبدل کاتالیستی در کشور..... ۱۰
- ۶-۱- پروسکیت‌ها..... ۱۱
- ۷-۱- معرفی پروسکیت‌ها..... ۱۲
- ۸-۱- ساختار پروسکیت..... ۱۲
- ۹-۱- فعالیت پروسکیت‌ها..... ۱۵
- ۱۰-۱- روش‌های تهیه پروسکیت‌ها..... ۱۶
- ۱۱-۱- کاربرد پروسکیت‌ها در مبدل‌های کاتالیستی..... ۱۷
- ۱۲-۱- پروسکیت $LaFeO_3$ ۱۸

فصل ۲: بخش تجربی

- ۱-۲- سیستم آزمایشگاهی بررسی عملکرد کاتالیزورها..... ۲۱
- ۱-۱-۲- راکتور..... ۲۴
- ۲-۱-۲- سیستم آنالیز محصولات (کروماتوگراف گازی)..... ۲۵
- ۲-۲- شبیه‌سازی گاز آگروز ($0.2\% C_2H_6 + 6\% CO$ در آرگون)..... ۲۶
- ۱-۲-۲- محاسبه نسبت حجمی هوا به گاز آگروز..... ۲۸
- ۳-۲- سل آزمایشگاهی اندازه‌گیری هدایت الکتریکی کاتالیست‌ها..... ۳۰
- ۴-۲- روش ساخت کاتالیزورها..... ۳۲
- ۵-۲- مطالعه پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری..... ۳۳
- ۶-۲- طیف‌بینی مادون قرمز (FT-IR)..... ۳۳
- ۷-۲- طیف‌بینی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)..... ۳۳
- ۸-۲- مغناطیس‌سنج با نمونه‌ی نوسانی (VSM)..... ۳۴
- ۹-۲- مطالعه ریخت‌شناسی سطح کاتالیزورها..... ۳۴
- ۱۰-۲- میکروسکوپ عبور الکترونی..... ۳۴
- ۱۱-۲- اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه‌ی نمونه‌ها..... ۳۴

فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها..... ۳۷
- ۳-۲- درصد بلوری شدن نمونه‌ها..... ۴۰
- ۳-۳- محاسبه‌ی اندازه ذره..... ۴۱
- ۳-۴- تعیین سطح ویژه‌ی کاتالیزورها..... ۴۴
- ۳-۵- نتایج طیف بینی مادون قرمز (FT-IR)..... ۴۵
- ۳-۶- نتایج طیف بینی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)..... ۴۷
- ۳-۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۴۹
- ۳-۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)..... ۵۰
- ۳-۵- نتایج مغناطیس سنجی با نمونه‌ی ارتعاشی (VSM)..... ۵۲
- ۳-۱۰- بررسی عملکرد کاتالیزورها برای اکسایش گاز اگزوز مدل..... ۵۷
- ۳-۱۱- بررسی هدایت الکتریکی..... ۶۳
- ۳-۱۱-۱- کاتالیست های $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد..... ۶۳
- ۳-۱۱-۲- کاتالیست های $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد..... ۶۶

فصل ۴: نتیجه گیری و پیشنهادات

- ۴-۱- نتیجه‌گیری..... ۷۰
- ۴-۱-۱- بررسی خواص ساختاری..... ۷۰
- ۴-۱-۲- بررسی خواص مغناطیسی..... ۷۰
- ۴-۱-۳- بررسی خواص رسانایی..... ۷۱
- ۴-۱-۴- بررسی فعالیت اکسایشی کاتالیست‌ها..... ۷۲
- مراجع..... ۷۴
- پیوست..... ۸۰

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: نمایی از مبدل کاتالیزوری دوبستره.....	۶
شکل ۲-۱: نمایی از مبدل کاتالیزوری سه منظوره.....	۸
شکل ۳-۱: تأثیر نسبت هوا به سوخت روی درصد تبدیل در مبدل‌های کاتالیزوری.....	۹
شکل ۴-۱: ساختار ایده آل مکعبی پروسکیت.....	۱۲
شکل ۵-۱: انحراف از ساختار الف) مکعبی به ب) ارتورومبیک.....	۱۴
شکل ۱-۲: شماتیک سیستم آزمایشگاهی.....	۲۲
شکل ۲-۲: سیستم آزمایشگاهی طراحی شده برای انجام آزمایشات بررسی عملکرد کاتالیزور.....	۲۲
شکل ۳-۲: جریان سنج ستون حباب.....	۲۳
شکل ۴-۲: نمایی از سیستم راکتور و کوره مورد استفاده جهت تست راکتوری کاتالیزورها.....	۲۴
شکل ۵-۲: سل اندازه گیری هدایت الکتریکی.....	۳۰
شکل ۶-۲: دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی.....	۳۱
شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 600°C	۳۸
شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۳۹
شکل ۳-۳: طیف مادون قرمز کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 600°C	۴۵
شکل ۴-۳: طیف مادون قرمز کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۴۶
شکل ۵-۳: طیف (UV-Vis) محدوده‌ی مرئی کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۴۸
شکل ۶-۳: طیف (UV-Vis) محدوده‌ی فرابنفش کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۴۹
شکل ۷-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزور LaFeO_3 کلسینه شده در دمای 900°C	۵۰
شکل ۸-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزور $\text{LaFe}_{1.2}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۵۰
شکل ۹-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری کاتالیزور LaFeO_3 (a) و $\text{LaFe}_{1.2}\text{O}_3$ (b) کلسینه شده در دمای 900°C	۵۱
شکل ۱۰-۳: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات کاتالیزور LaFeO_3 (a) و $\text{LaFe}_{1.2}\text{O}_3$ (b) کلسینه شده در دمای 900°C	۵۱
شکل ۱۱-۳: منحنی M-H اندازه‌گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌ی LaFeO_3 کلسینه شده در دمای 900°C	۵۲
شکل ۱۲-۳: منحنی M-H اندازه‌گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌ی $\text{LaFe}_{1.2}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۵۲

شکل ۳-۱۳: منحنی M-H اندازه‌گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌ی $\text{LaFe}_{1.5}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۵۳
شکل ۳-۱۴: منحنی M-H اندازه‌گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌ی $\text{LaFe}_{1.7}\text{O}_3$ کلسینه شده در دمای 900°C	۵۳
شکل ۳-۱۵: مقایسه عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 600°C در تبدیل CO به CO_2	۵۷
شکل ۳-۱۶: مقایسه عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 600°C در تبدیل C_2H_6 به CO_2	۵۷
شکل ۳-۱۷: مقایسه عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C در تبدیل CO به CO_2	۵۸
شکل ۳-۱۸: مقایسه عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C در تبدیل C_2H_6 به CO_2	۵۸
شکل ۳-۱۹: منحنی دمای ۹۰ درصد تبدیل مولی CO به CO_2 برای کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C	۶۱
شکل ۳-۲۰: منحنی دمای ۹۰ درصد تبدیل مولی C_2H_6 به CO_2 برای کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C	۶۲
شکل ۳-۲۱: رفتار هدایت الکتریکی LaFeO_3 طی گرم شدن از دمای آزمایشگاه تا 500°C در جو هوا.....	۶۳
شکل ۳-۲۲: رفتار هدایت الکتریکی LaFeO_3 طی گرم شدن از دمای 200°C تا 500°C در جو هوا.....	۶۳
شکل ۳-۲۳: منحنی تغییرات $\text{Ln}\sigma$ نسبت به $1/T$ از دمای 200°C تا 500°C در جو هوا برای کاتالیست LaFeO_3	۶۴
شکل ۳-۲۴: رفتار هدایت الکتریکی LaFeO_3 طی گرم شدن از دمای 200°C تا 600°C در جو هوا.....	۶۶
شکل ۳-۲۵: منحنی تغییرات $\text{Ln}\sigma$ نسبت به $1/T$ از دمای 200°C تا 600°C در جو هوا برای کاتالیست LaFeO_3	۶۶

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: زمان اقامت هر یک از اجزای گازی	۲۶
جدول ۲-۲: فشار قسمت‌های مختلف کروماتوگراف گازی	۲۶
جدول ۳-۲: دمای قسمت‌های مختلف کروماتوگراف گازی	۲۶
جدول ۴-۲: نسبت‌های مولی محاسبه شده از مواد اولیه برای تهیه کاتالیست‌ها.....	۳۲
جدول ۱-۳: پارامترهای شبکه برای کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$	۴۰
جدول ۲-۳: درصد بلوری شدن کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$	۴۱
جدول ۳-۳: اندازه ذرات فاز پروسکیت نمونه‌های $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{(3+\delta)}$ محاسبه شده با معادله های شرر و بیلیامسون-هال.....	۴۳
جدول ۴-۳: اندازه ذرات فاز Fe_2O_3 نمونه‌های $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{(3+\delta)}$ محاسبه شده با معادلات شرر و بیلیامسون - هال.....	۴۳
جدول ۵-۳: نتایج حاصل از تست تعیین سطح ویژه کاتالیزورها.....	۴۵
جدول ۶-۳: خصوصیات مغناطیسی کاتالیزورهای کلسینه شده در دمای 900°C	۵۴
جدول ۷-۳: نتایج حاصل از عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 600°C در تبدیل CO و C_2H_6 به CO_2	۵۹
جدول ۸-۳: نتایج حاصل از عملکرد کاتالیزورهای $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C در تبدیل CO و C_2H_6 به CO_2	۵۹
جدول ۹-۳: نتایج حاصل از بررسی هدایت الکتریکی کاتالیست های $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 600°C در دو جو اکسنده و کاهنده.....	۶۵
جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از بررسی هدایت الکتریکی کاتالیست های $\text{LaFe}_{(1+x)}\text{O}_{3+\delta}$ کلسینه شده در دمای 900°C در دو جو اکسنده و کاهنده.....	۶۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پیش‌گفتار

سالیانه ۳ میلیون نفر در اثر آلودگی هوا جان خود را از دست می‌دهند که ۹۰ درصد آنان در کشورهای توسعه یافته هستند. مساله آلودگی هوا اگر حادثترین مسئله ناشی از تمدن صنعتی نباشد، بدون شک از بغرنج‌ترین آن‌هاست. منشا آلودگی هوا در اوایل انقلاب صنعتی صنایع و سوخت زغال سنگ بود. در دهه‌های اخیر عامل اصلی آلودگی هوا در شهرها به حمل و نقل درون شهری مربوط می‌شود. آلودگی هوا به وجود هر ماده‌ای در هوا که می‌تواند برای انسان یا محیط زیست مضر باشد اطلاق می‌گردد. آلاینده‌ها ممکن است به اشکال مختلف ذرات جامد، قطرات مایع یا گاز باشند. منابع آلوده کننده‌ی هوا به دو قسمت طبیعی و مصنوعی تقسیم بندی می‌شود. منابع طبیعی شامل فعالیت آتشفشان‌ها و آتش‌سوزی جنگل‌ها، گرد و غبار طبیعی، دود و مونواکسید کربن ناشی از آتش‌سوزی‌ها می‌باشد. از منابع مصنوعی می‌توان به آلاینده‌های خروجی از اگزوز اتومبیل‌های بنزینی اشاره کرد. مهم‌ترین آلاینده‌های گاز اگزوز، مونواکسید کربن، هیدروکربن‌های نسوخته و اکسیدهای ازت می‌باشند. در این میان مونواکسید کربن آلاینده‌ی بیشتری دارد. غلظت مونواکسید کربن در نواحی متراکم شهری که ترافیک سنگین و حرکت خودروها کند است به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. وجود بیش از حد مجاز آلاینده‌ها باعث کاهش بازده نیروی فعال جامعه در کوتاه مدت، کاهش ضریب هوشی کودکان، به خطر افتادن بهداشت و سلامت جامعه و بروز عارضه‌هایی نظیر سردرد، ضعف، ناراحتی‌های عصبی و مرگ زود رس می‌شود. آلاینده‌ها همچنین سبب بارش باران‌های اسیدی،

فرسایش و تخریب سریع نمای ساختمان‌ها و رنگ خودروها، فرسایش زود هنگام جاده‌ها و پل‌ها و نیز افزایش دمای کره‌ی زمین، آب شدن توده یخ‌های قطبی و افزایش دمای آب اقیانوس‌ها و دریاها می‌شوند. یک روش مناسب برای کاهش گازهای آلاینده‌ی خروجی از خودروها استفاده از مبدل کاتالیزوری است. بیش از ۳۰ سال است که مبدل‌های کاتالیستی نقش مهمی در کاهش نشر مواد آلاینده‌ی موتورهای احتراق داخلی ایفا می‌کنند. این مبدل‌ها باعث کاهش گازهای اکسیدهای نیتروژن، مونواکسید کربن و هیدروکربن‌های نسوخته موجود در گاز آگروز خودروها می‌گردند. برای راندمان بالای تبدیل گازهای آلاینده در این مبدل‌ها از فلزات نجیب گران‌قیمت شامل پلاتین، پالادیوم و رودیوم استفاده می‌شود. اما همواره تلاش‌هایی برای حذف یا کاهش مصرف فلزات نجیب در مبدل کاتالیستی برای کاهش قیمت آن در جریان بوده است. در این راستا اکسیدهای فلزی نوع پروسکیت^۱ با فرمول عمومی ABO_3 از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده‌اند [۱]. برای اولین بار در سال ۱۹۷۱ اکسیدهای پروسکیت به‌عنوان جانشین فلزات نجیب در مبدل‌های کاتالیستی معرفی شدند [۲]. با توجه به قیمت ارزان‌تر و انعطاف‌پذیری بالای پروسکیت‌ها در ترکیب، ساختار و قابلیت جذب و دفع اکسیژن این مواد همچنان در مبدل‌های کاتالیستی آینده مدنظر هستند [۳-۱۰]. در این پروژه پروسکیت‌های $LaFeO_3$ ، با افزودن مقادیر متفاوت از آهن غیر استوکیومتری تهیه و تاثیر آهن اضافی بر تشکیل فاز پروسکیت بررسی می‌شود. در فصل دوم فعالیت‌های تجربی انجام شده در این تحقیق شامل روش ساخت و همچنین روش‌های به کار رفته جهت شناسایی نمونه‌ها بیان می‌شود. در فصل سوم نتایج به‌دست آمده در مورد مشخصات نمونه‌های ساخته شده از آنالیزهای مختلف بیان و به بحث و بررسی در مورد این نتایج پرداخته می‌شود. در فصل چهارم نتایج به دست آمده مورد جمع‌بندی قرار گرفته و پیشنهادهای جهت انجام پروژه‌های تحقیقاتی مشابه مطرح می‌شود.

۱-۲- مقدمه

نانو تکنولوژی به عنوان یک فناوری کاربردی در دهه های اخیر مورد توجه قرار گرفته است و کاربردهای متعددی در زمینه های مواد غذایی، دارویی، الکترونیک، حمل و نقل و دارد. به وضوح مشاهده می شود که بشر با یک انقلاب دیگری در تکنولوژی روبرو است. انقلابی که بسیار وسیع تر و گسترده تر از دو انقلاب دیگر (کشاورزی و صنعتی) است. فناوری نانو از جمله فناوری هایی است که به کمک حل معزل آلودگی هوا در زندگی امروزی بشر آمده است. از کاربردهای مهم نانو تکنولوژی در بهداشت، ایمنی و محیط زیست بهینه سازی مبدل های کاتالیستی می باشد. چنانچه پیش تر گفته شد استفاده از مبدل های کاتالیزوری از روش های کاهش آلودگی هواست. اگر احتراق به طور کامل و ایده آل در موتور اتومبیل رخ دهد خروجی های حاصل از آن آب (H_2O)، نیتروژن (N_2) و دی اکسید کربن (CO_2) می باشند و اگر احتراق در شرایط ایده آل رخ ندهد در این صورت خروجی های حاصل از احتراق گازهای زیان آوری چون مونواکسید کربن (CO)، گروه های گازی (NO_x) و هیدروکربن های نسوخته ($UHCs$)^۱ می باشند. وظیفه مبدل کاتالیستی که در مسیر گازهای خروجی از موتور قرار می گیرد این است که گازهای فوق را به گازهای بی خطر تبدیل کند. یکی از ویژگی های نانو ذرات که در تولید مبدل های کاتالیستی استفاده می شود چنین بیان می شود که سطح تماس ذرات با کاهش اندازه آن ها و افزایش تعداد آن ها (به طوری که جرم کلی مجموعه ثابت بماند) افزایش می یابد. یکدسته از واکنش های شیمیایی روی سطح کاتالیست ها رخ می دهند و بنابراین سطح تماس بیشتر، کاتالیست فعال تری را موجب می شود. از این رو بکارگیری نانو ذرات در مبدل های کاتالیستی منجر به تولید مبدل های موثرتر خواهد شد [۱۱].

1- Unburned Hydrocarbons (UHCs)

۱-۳- تاریخچه و سیر تکاملی مبدل‌های کاتالیزوری

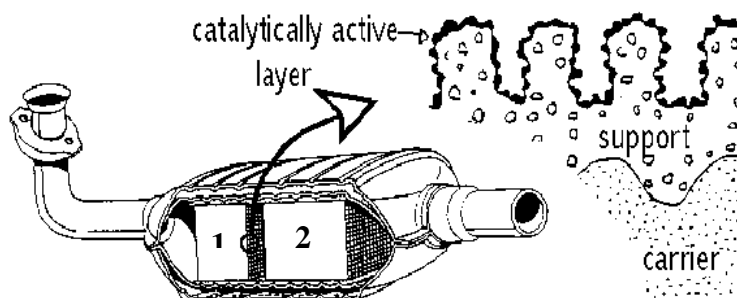
اولین مرجع مرتبط به مبدل‌های کاتالیزوری مربوط به مقاله‌ای است که توسط شیمیدان فرانسوی، مایکل فرانکل، در سال ۱۹۰۹ در AECC^۱ منتشر شد [۱۲]. وی از مونولیت کاتولین با مجاری لانه‌زنبوری شامل ۳۰ گرم پلاتین به عنوان ماده کاتالیزوری فعال استفاده کرد و نحوه تصفیه گاز آگروز با دمیدن هوا را تشریح کرد. گزارش بعدی بررسی کلی مبدل کاتالیزوری مربوط به سال ۱۹۲۰ است [۱۳]. این گزارش توسط یک محقق آلمانی‌الاصل که در شرکت جنرال موتور آمریکا کار می‌کرد انتشار یافت. تجهیزات استفاده شده در این تحقیق مجموعه‌ای از گلوله و سیم بود که توسط لایه‌ای از پلاتین پوشیده شده بود. اولین گزارش مربوط به مبدل‌های کاتالیزوری مدرن بر پایه وجود فلزات گرانبهای گروه پلاتین بر روی پایه سرامیکی (مونولیت) در سال ۱۹۶۵ توسط ایگن هادری^۲ منتشر شد [۱۴]. در سال ۱۹۷۰ یک ورقه‌ی فلزی بسیار نازک از استیل که به صورت کرکره درآمده بود، به عنوان پایه‌ی مبدل کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. درحقیقت استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری در صنایع خودروسازی در سال ۱۹۶۰ مطرح گردید و در سال ۱۹۶۸ برخی از خودروهای مورد استفاده در آمریکا مجهز به مبدل بودند. در سال ۱۹۷۵ در ایالات متحده استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری در خودروها الزامی گردید. سپس حدود ۱۰ سال بعد به دنبال تجربه‌ی موفقیت‌آمیز آن، در ژاپن و اروپا استفاده از آن آغاز شد [۱۵]. در آغاز مشکلات فراوانی در استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری وجود داشت. یکی از این مشکلات وجود سرب در بنزین بود که به علت اثرات منفی بر سلامتی افراد و نیز زیان‌آور بودن برای مبدل کاتالیزوری، با وضع قوانین زیست‌محیطی از بنزین حذف و برای بهبود کیفیت بنزین از روش‌های دیگری استفاده شد. در آغاز مبدل‌های کاتالیزوری تنها برای اکسایش گازهای HC و CO ناشی از احتراق ناقص سوخت، با استفاده از سیستم چرخش آگروز

1 -Association for Emissions Control by Catalyst

2-Houdry Eugene

مورد استفاده قرار گرفتند. اکسیدهای نیتروژن که محتوی درصد زیادی NO و تا حد کمی N_2O و HNO_3 می‌باشند، دردهماهای بالا و در نزدیکی جرقه‌ی شمع‌ها در اثر واکنش اکسیژن و نیتروژن موجود در هوای تزریقی به سیلندرها تولید می‌شوند. NO_x تولیدی یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های منتشر شده توسط موتورهای وسایل نقلیه است. در سیستم چرخش دوباره‌ی گاز اگزوز مقداری از گازهای اگزوز به داخل موتور برمی‌گردد. با مخلوط شدن گازهای اگزوز با هوای تازه، مقدار اکسیژن ورودی به موتور کاهش می‌یابد و بنابراین مقدار اکسیژن کمتری برای واکنش موجود است. در نتیجه مقدار کمتری اکسیدهای نیتروژن نیز تولید می‌شود [۱۶].

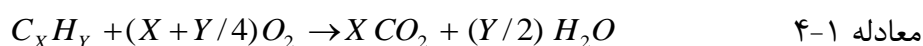
با سخت شدن قوانین زیست‌محیطی، نیاز به استفاده از مبدل‌هایی که بتوانند CO و HC را اکسید و همزمان NO_x را بکاهند احساس شد. بنابراین استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری دوبستره که اولین نسل مبدل‌های سه‌منظوره می‌باشند، مطرح شد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: نمایی از مبدل کاتالیزوری دوبستره

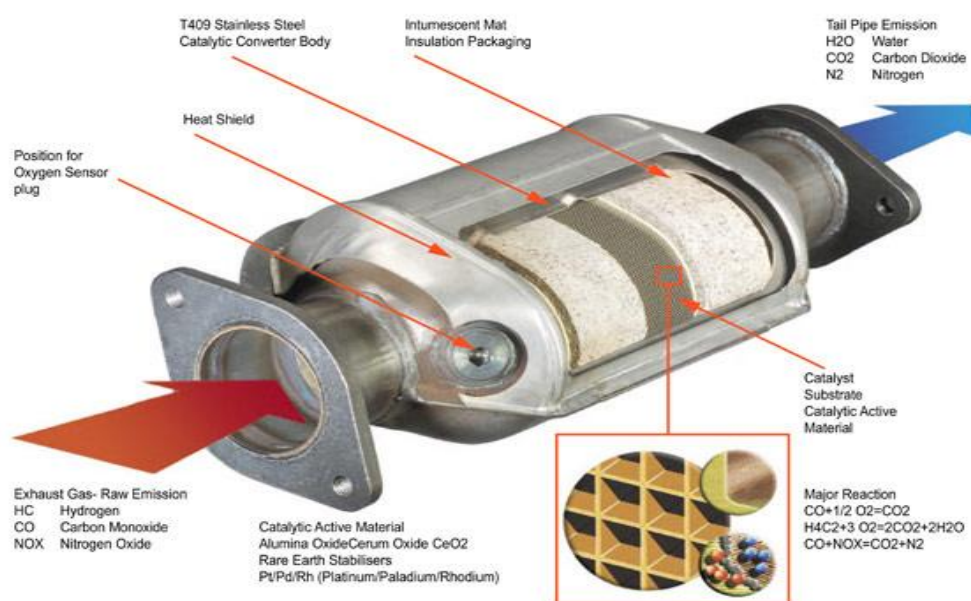
این مبدل از دو قسمت شامل کاتالیست‌های کاهنده در قسمت جلویی و کاتالیست‌های اکسنده در بخش انتهایی تشکیل شده است [۱۷]. در قسمت اول این مبدل از کاتالیزورهای کاهنده Pt و Rh به منظور کاهش گازهای NO_x استفاده می‌شود (معادلات ۱-۱ و ۱-۲). در مبدل دوم از کاتالیزورهای اکسنده شامل Pt و Pd به منظور اکسایش CO و HCs استفاده می‌شود (معادلات ۳-۱ و ۴-۱) [۱۸]. برای افزایش عملکرد این مبدل‌ها، موتور باید در شرایط سوخت اضافی کار کند. علاوه بر این، کاتالیست کاهنده تمایل به تولید NH_3 به جای N_2 دارد که دوباره

در تماس با کاتالیست اکسند به NO_2 تبدیل می‌شود [۱۷ و ۱۹]. با توجه به توضیحات فوق، تلاش‌های زیادی برای ساختن مبدلی که بتواند گازهای آلاینده را با راندمان بالاتری تبدیل نماید و باعث افزایش مصرف سوخت نگردد، آغاز گردید. در نهایت مبدل‌های سه‌راهه به‌وجود آمدند و تا امروز نیز سیر تکاملی آن‌ها ادامه دارد.



۴-۱- مبدل کاتالیستی سه‌راهه یا TWC^۱

به‌علت مشکلات موجود در سیستم مبدل‌های کاتالیزوری دو بستره، مبدل‌های سه‌منظوره توسعه یافته‌اند؛ به‌طوری‌که امروزه در اکثر اتومبیل‌ها از این مبدل‌ها به‌منظور کاهش آلودگی ناشی از گاز اگزوز استفاده می‌شود. اصطلاح سه‌منظوره بیانگر توانایی این مبدل‌ها در کاهش NO_x و به‌طور هم‌زمان اکسایش CO و HC به ترکیبات بی‌ضرر می‌باشد. شمایی از مبدل کاتالیزوری سه‌منظوره در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: نمایی از مبدل کاتالیزوری سه منظوره

دما و ترکیب گاز ورودی به مبدل دو کمیت مؤثر در عملکرد مبدل‌های کاتالیزوری می‌باشند. گازهای خروجی از یک موتور بنزینی، حدود 300°C - 400°C حرارت دارند و ممکن است به 600°C هم برسد در حالی که شاخص درجه حرارت برای مبدل در شرایط مناسب بین 500°C - 600°C است. بنابراین مبدل‌ها باید طوری ساخته شوند که دمایی بین 400°C - 800°C را بتوانند تحمل کنند. در درجه حرارت پایین‌تر از 300°C ، مبدل قابلیت خود را از دست می‌دهد. به درجه حرارتی که مبدل به قابلیت و کارایی 50% می‌رسد درجه حرارت عطف، عملکرد یا شاخص گفته می‌شود.

درمورد ترکیب گاز ورودی، کمیت λ یا عدد استوکیومتری به صورت معادله ۱-۵ تعریف

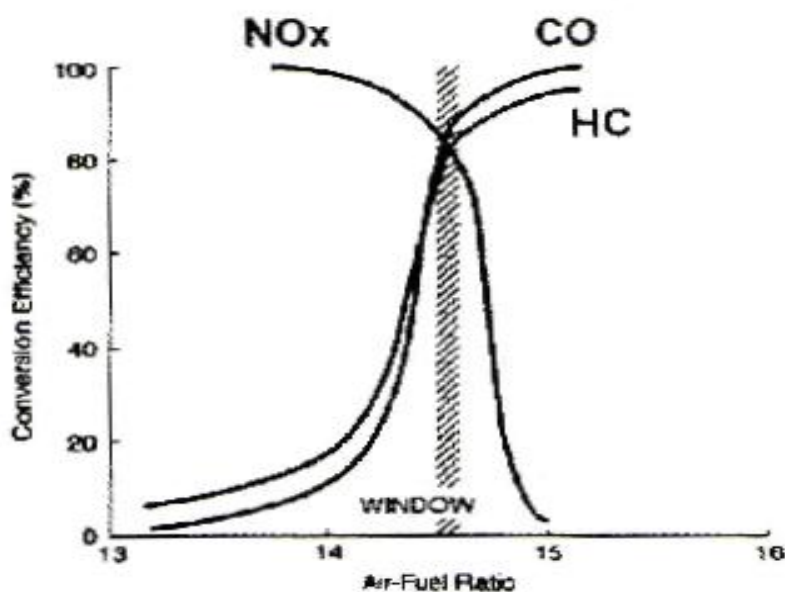
می‌گردد:

$$\lambda = \frac{(Air/Fuel)_{actual}}{(Air/Fuel)_{stoichiometric}} \quad 5-1$$

Air/Fuel نسبت وزنی هوا به سوخت بوده که در حالت استوکیومتری تقریباً برابر ۱۴٫۷

می‌باشد. اگر $\lambda > 1$ باشد میزان اکسیژن و مونواکسیدکربن موجود در گاز آگزوز به ترتیب

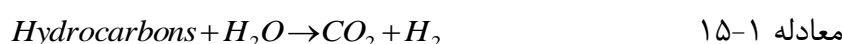
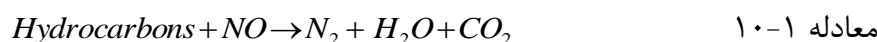
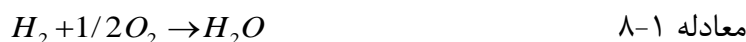
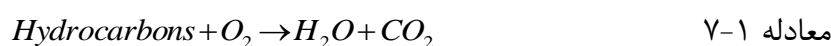
افزایش و کاهش یافته که در این حالت راندمان بالای اکسایش گاز مونوکسیدکربن و هیدروکربن ها حاصل می گردد. به این حالت شرایط هوای اضافی گفته می شود. چنانچه $\lambda < 1$ باشد میزان اکسیژن و مونواکسیدکربن موجود در گاز اگزوز به ترتیب کاهش و افزایش می یابد و راندمان بالای کاهش گازهای اکسید نیتروژن انجام می گیرد. به این حالت شرایط سوخت اضافی یا جریان غنی از سوخت گفته می شود. اما مانند هر واکنش شیمیایی، راندمان مبدل کاتالیزوری به نسبت مواد واکنش دهنده بستگی دارد این نسبت معمولاً به وسیله روش های تجربی و تئوری تعیین و سپس سعی می گردد تا نسبت واکنش دهنده ها در حد بیشترین راندمان یا ضریب تبدیل تنظیم شود. گستره ی نسبت Air/Fuel جهت عملکرد بهینه ی مبدل کاتالیزوری در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۲۰].



شکل ۳-۱: تأثیر نسبت هوا به سوخت روی درصد تبدیل در مبدل کاتالیزوری [۲۱]

باتوجه به شکل ۳-۱ اهمیت نسبت هوا به سوخت بر روی میزان تبدیل توسط کاتالیزور مشخص می گردد. به منظور کنترل واکنش در حد قابل قبول، به خصوص در مورد کاتالیزورهای سه راهه و به منظور کاهش NO_x از سیستم الکترونیکی جهت تنظیم نسبت هوا به سوخت، از سنسوری که در سیستم اگزوز خودرو، قبل از مبدل نصب می شود استفاده می گردد. همواره

سعی می‌شود که نسبت هوا به سوخت در بازه‌ی بیشترین راندمان کاتالیزور قرار گیرد [۱۵،۲۰]. معادلات ۶-۱ تا ۱۵-۱ واکنش‌های اصلی و احتمالی کاتالیزوری در مبدل سه منظوره هستند [۲۲]. واکنش‌های ۶-۱ تا ۸-۱ واکنش‌های اکسایش‌اند. اکسیدهای نیتروژن طبق واکنش‌های ۹-۱ تا ۱۲-۱ کاهش می‌یابد. مقداری آمونیاک با سرعت تشکیل پایین هم تولید می‌گردد (واکنش ۱۳-۱). واکنش‌های ۱۴-۱ و ۱۵-۱ به ترتیب واکنش‌های شیفت آب-گاز و رفرمینگ با بخار آب هستند که باعث تداوم اکسایش در شرایط سوخت اضافی می‌شوند [۲۳].



۵-۱- اولین مبدل کاتالیستی در کشور

روش ساخت مبدل کاتالیستی اگزوز خودرو که اولین بار در کشور در سال ۱۳۸۵ در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته شد به این صورت است که در ابتدا جریان گازهای خروجی از یک موتور خودرو شبیه سازی شد، سپس یک نوع خاص از کاتالیست بر سر راه خروج این گازها از اگزوز خودرو قرار گرفت. کاتالیستی که در این مبدل به کار گرفته شد، کاتالیست پالادیم بر پایه

آلومینا بوده که یک سری بهبود دهنده‌ها به آن افزوده می‌شود. ساخت این کاتالیست به روش تلقیح مرطوب انجام شده است. در این روش ابتدا محلولی از نمک فعال فلز (پالادیوم) ساخته شده، سپس پایه را که پودر آلومینا است در آن می‌گذارند. نکته مهم درباره این دستگاه این است که تنها می‌توان آن را برای سوخت بنزین بدون سرب به کار گرفت. سرب برای این نوع کاتالیست‌ها مضر است و کاتالیست را مسموم می‌کند. مبدل کاتالیستی خودرو در بیشتر خودروهای خارجی وجود دارد و در برخی خودروهای ایرانی نیز اخیراً به کار گرفته شده با این تفاوت که کاتالیست از خارج از کشور وارد شده است. مبدل کاتالیستی ساخته شده در کشور را می‌توان در تمام خودروهای ساخته شده در کارخانه‌های داخل کشور به کار گرفت و آلاینده‌های خروجی از اگزوز اتومبیل‌ها را به شدت کاهش داد [۲۴].

۱-۶- پروسکیت‌ها

باتوجه به توضیحاتی که بیان شد، از مشکلات اصلی مبدل‌های کاتالیزوری، استفاده از فلزات کمیاب و گران‌بها می‌باشد. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای جهت دستیابی به جانشینی برای فلزات گران‌بها در مبدل‌های کاتالیزوری در حال انجام است و تحقیقات زیادی روی اکسیدهای فلزی و یا مخلوط آن‌ها صورت گرفته است. در همین راستا اکسیدهای فلزی نوع پروسکیت با فرمول عمومی ABO_3 به‌عنوان جانشین فلزات نجیب در مبدل‌های کاتالیستی معرفی شدند.

۱-۷- معرفی پروسکیت‌ها

اولین نمونه پروسکیت، ماده‌ای معدنی به فرمول $CaTiO_3$ بود که در سال ۱۸۳۱ توسط زمین شناسی به نام گاستاو رز^۱ معرفی شد. به افتخار زمین شناس روس به نام

1- Gustave Rose

Count Lev Aleksevich vo Perovski این ماده پروسکیت نامیده شد [۲۵]. اندکی بعد یکی از فراوان‌ترین مواد معدنی جهان که نوعی پروسکیت منیزیم با فرمول $MgSiO_3$ می‌باشد کشف شد [۲۶]. هنگامی که ساختار اصلی ترکیبات پروسکیت در سال ۱۹۵۷ کشف و ارائه شد، کسی نمی‌توانست پیش‌بینی کند که پروسکیت‌ها بتوانند چنین محدوده وسیعی از خواص مغناطیسی، الکتریکی، نوری و کاتالیزوری را دارا باشند. اکسیدهای پروسکیت از دیدگاه تکنولوژیکی نیز جذاب هستند چرا که در شکل‌های طبیعی و یا سنتزی دارای خواص الکتریکی متنوعی هستند. پروسکیت‌ها محدوده‌ی وسیعی از خواص الکتریکی شامل عایق‌ها، هادی‌های شبه فلز، ابررساناهای دما بالا و سایر خواص الکتریکی را پوشش می‌دهند [۲۵].

۱-۸- ساختار پروسکیت

اکسیدهای پروسکیت جامداتی از دسته سرامیک‌ها با فرمول عمومی ABO_3 هستند که ساختار ایده‌آل معکبی دارند. در ساختار مکعبی پروسکیت، کاتیون بزرگتر A (معمولاً شامل کاتیون فلزات قلیایی، قلیای خاکی و خاک‌های کمیاب) در مرکز مکعب به صورت دوازده کوئوردیناسیونی و کاتیون کوچکتر B (عموماً شامل کاتیون عناصر واسطه) به صورت شش کوئوردیناسیونی واقع در مرکز هشت‌وجهی حاصل از اکسیژن‌ها قرار می‌گیرند [۲۷]. هر اتم اکسیژن بوسیله دو کاتیون در موقعیت B و چهار کاتیون در موقعیت A احاطه شده است (شکل ۱-۴).