

بررسی احتراق متان در موتورهای گازسوز بر روی کاتالیستهای Perovskite نوع LaCoO_3 و LaMnO_3

شهرام قنبری پاکدهی¹، سارا محمد خانی²

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی
sh350@yahoo.com

چکیده

بدلایل زیست محیطی و ارزان بودن قیمت گاز طبیعی، کشور ما در مسیر گاز سوز کردن خودروها با گاز طبیعی فشرده (CNG) گامهای موثری برداشته است. عمده ترین جزء تشکیل دهنده CNG، متان است (97٪). مسأله ای که در مورد استفاده از CNG به عنوان سوخت وجود دارد، اثر گلخانه ای متان نسوخته آن است که این اثر در مقایسه با اثر گلخانه ای CO_2 بیش از 35 برابر می باشد. در این راستا عمده تحقیقات به سمت احتراق کامل متان متمرکز شده است. این مهم با احتراق کاتالیستی متان محقق می گردد. در این مقاله احتراق کاتالیستی متان بر روی کاتالیست های اکسیدی Perovskite از نوع LaCoO_3 و LaMnO_3 بررسی شدند. ابتدا کاتالیستهای مذکور با روش همرسوبی تهیه شده و تعیین مشخصه شدند. سپس تستهای عملکردی بر روی این کاتالیستها در احتراق متان انجام شدند.

کلمات کلیدی: CNG-احتراق کاتالیستی-کاتالیستهای Perovskite (LaCoO_3 و LaMnO_3)

1- مقدمه

با رشد سریع جمعیت، جهشی در مصرف انرژی بوجود آمده است. با توجه به اینکه عمده منبع تامین انرژی، سوخت های فسیلی (نظیر نفت، گاز و زغال سنگ) هستند و نیز این منابع محدود و تجدیدناپذیر می باشند، باید استفاده بهینه از آنها صورت گیرد. در بین سوختهای فسیلی، استفاده از گاز به جای بنزین در کشور ما به دلایل ذیل توصیه می شود:

- بنزین ماده ای با ارزش است که می تواند به عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات با ارزش تر به کار رود.
- تولید بنزین گران تمام می شود.
- گاز نسبت به بنزین سوخت پاک تری است و به حفظ محیط زیست کمک می کند .
- کشور ما گاز خیز است .

1- دکترای مهندسی شیمی

2- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

گاز طبیعی تمیزتر از بقیه سوخت های فسیلی می سوزد و مقدار کمتری CO₂ و گازهای آلاینده دیگر تولید می کند. گاز طبیعی بصورت فشرده شده یا (Compressed Natural Gas) CNG در خودروها استفاده می شود. عمده ترین جزء تشکیل دهنده CNG، متان است (97٪). مسأله ای که در مورد استفاده از CNG به عنوان سوخت وجود دارد، متان نسوخته آن است. متان اثر گلخانه ای دارد که این اثر در مقایسه با اثر گلخانه ای CO₂ بیشتر از 35 برابر می باشد [1]. این موضوع که یک مسأله محیطی جدی می باشد، باعث شده است که عمده تحقیقات به سمت احتراق کامل متان متمرکز شود. مطالعات صورت گرفته نشان می دهند که این مهم با احتراق کاتالیستی متان محقق می گردد. در بین انواع کاتالیستهای گزارش شده برای احتراق متان، دو نوع عمده آنها عبارتند از [2-5]:

- کاتالیستهای اکسیدی نوع Perovskite (مثل اکسیدهای نوع ABO₃) که شامل فلزات واسطه است، کاتالیست های خوبی برای اکسیداسیون همه هیدروکربن ها و مونوکسیدکربن هستند. حروف A و B نشان دهنده عناصر فلزی مختلف واسطه است. - کاتالیستهای حاوی Pd پایه دار شده که با وجود عملکرد بهتر گران قیمت هستند. ازاینرو مطالعات عموماً بر روی کاتالیستهای اکسیدی نوع Perovskite متمرکز است. چهار روش عمده برای تولید این نوع کاتالیستها عبارتند از [6]:
freeze-drying, spray drying, mixed oxides, coprecipitation و

بسته به نوع روش تولید، مساحت سطح مختلفی بدست می آید که در جدول 1 آورده شده است. به دلیل بالا بودن دمای واکنش در تولید Perovskite سطح بدست آمده این نوع کاتالیستها نسبتاً کم است.

جدول 1: مقایسه سطح کاتالیست اکسیدی نوع Perovskite با روشهای تولید مختلف [6]

روش تولید	سطح کاتالیست (m ² /g)
mixed oxides	<2
coprecipitation	1-10
spray drying	>20
Freeze-drying	>30

با وجود آن که روشهای spray drying و freeze-drying سطح مخصوص بالاتری ایجاد می کنند، معذک بدلیل استفاده از ترکیبات قابل حل دو سره (mutually soluble compound) در این روشها و نیز نیاز به تجهیزات خاص و افزایش قیمت تولید کاتالیستهای اکسید نوع Perovskite با این دو روش، استفاده از این روشها محدود شده است. ازاینرو از روش coprecipitation برای تهیه این کاتالیستها استفاده شده است [7-8].

در این مقاله کاتالیست های کاتالیستهای Perovskite نوع LaMnO₃ و LaCoO₃ با روش همرسوبی تهیه و آنالیز شدند. سپس تستهای عملکردی احتراق کاتالیستی متان بر روی این کاتالیستها انجام و نتایج حاصله مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

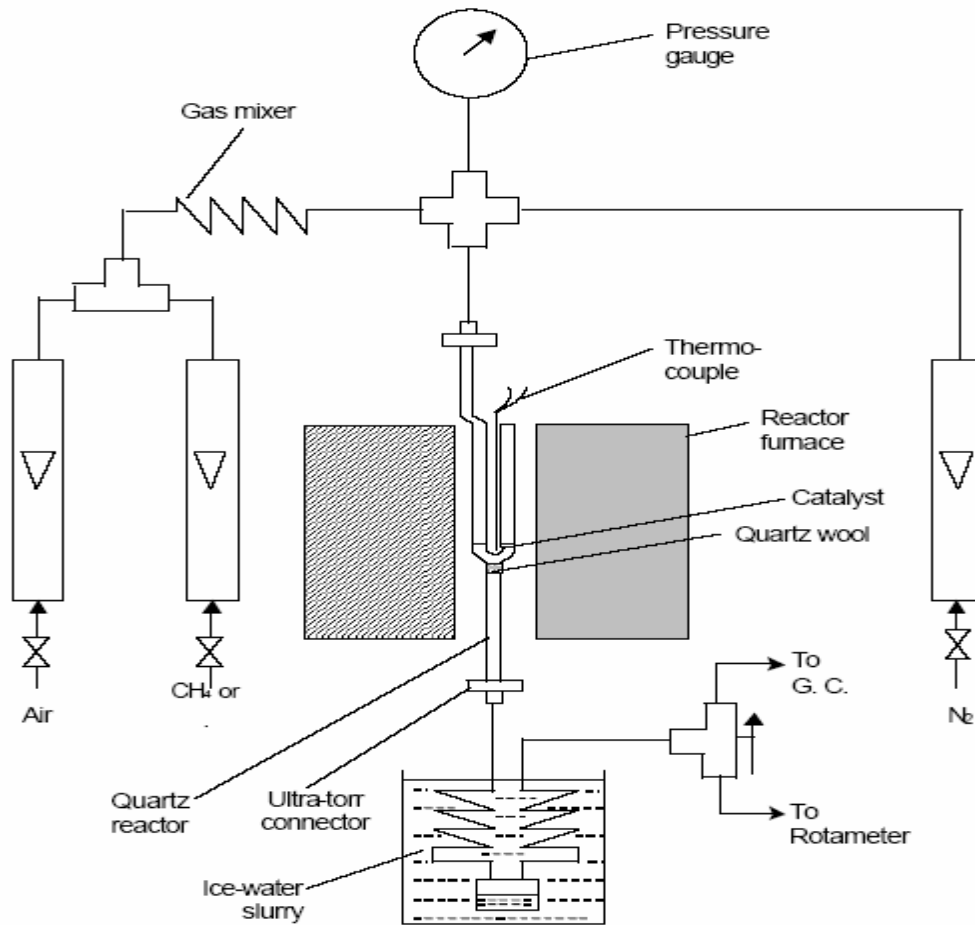
2- بخش تجربی

2-1- روش تولید و آنالیز کاتالیستهای اکسیدی نوع Perovskite

برای انجام تستهای مذکور ابتدا دو نوع کاتالیست $(\text{LaCoO}_3$ و $\text{LaMnO}_3)$ با روش هم‌رسوبی (co precipitation) و بصورت زیر ساخته شدند. کربناتهای Co یا Mn از محلول آبی نیتراتی آنها با افزودن محلول آبی کربنات سدیم با هم‌زدن مداوم رسوب داده شدند تا pH مخلوط به 8/2 برسد. رسوب روغنی اولیه به مدت 1 ساعت نگهداشته شد و سپس از صافی عبور داده شد و با آب مقطر شسته شد. رسوب در دمای 110°C به مدت 16 ساعت خشک شد و بعد از آن در هوای ساکن در دمای 500°C به مدت 5 ساعت خشک شد. ماده خشک شده با آب جوش شسته شده تا pH آن 6/8 شود. ماده جامد در دمای 120°C به مدت 3 ساعت خشک شده و تحت فشار هیدرولیک 5 ton به شکل گلوله (قرص) در آمد. این قرصها در دمای 925°C به مدت 6 ساعت در هوای ساکن خشک شدند و به اندازه های مش 52-72 شکسته شدند. در ادامه کاتالیستهای LaMnO_3 و LaCoO_3 در معرض عملیات حرارتی مختلف قرار گرفتند. عملیات حرارتی اکسید Perovskite با آب تحت فشار در یک بمب فولادی بسته در دماهای مختلف به مدت 4 ساعت انجام شد که 1/6 ml آب برای هر گرم اکسید Perovskite استفاده شد. عملیات حرارتی برای LaCoO_3 با بخار در فشار اتمسفریک در یک راکتور معمولی کوارتز بوسیله عبور دادن مخلوط بخار و N_2 (60٪ مولی بخار) با دبی $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ 5100 انجام گردید. بعد از عملیات حرارتی، اکسیدهای نوع Perovskite در دمای 600°C به مدت 1 ساعت خشک شدند. اکسیدهای نوع Perovskite قبل و بعد از عملیات حرارتی بوسیله XRD (با مولد اشعه X مدل PW/1730 و با شمارنده تابشی $\text{CuK}\alpha$ از شرکت فیلیپس) و SEM (از نوع LEO-1530VP) تعیین مشخصه شدند.

2-2- سیستم مورد استفاده برای تستهای عملکردی احتراق متان بر روی کاتالیست Perovskite

از آنجا که فرایند احتراق متان در خودروها به صورت پیوسته می باشد از اینرو برای شبیه سازی عملکرد احتراق کاتالیستی متان از مدل آزمایشگاهی شکل 1 استفاده شد. در این شکل متان و هوا ابتدا مخلوط شده (2/5٪ مولی متان و 97/5٪ هوا) و سپس با دبی $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ 5100 از یک راکتور کاتالیستی (با قطر داخلی 12 mm) با بستر ثابت به جرم 0/1 gr عبور داده شده است. جنس راکتور از شیشه کوارتز انتخاب شد. محصولات احتراق از حمام آب یخ عبور داده شد تا بتوان آنها را با دستگاه GC (Nucon- model 5765) آنالیز نمود. در این شکل برای کنترل دمای احتراق و همچنین غلظت هوا و متان از گاز نیتروژن استفاده شد.

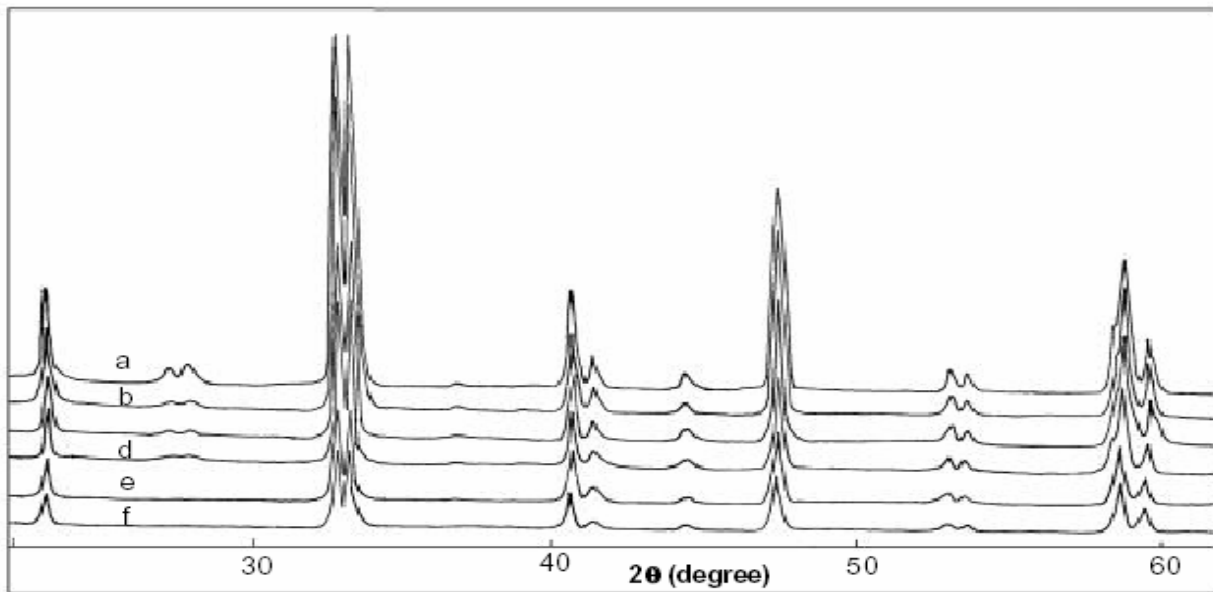


شکل 1: set-up مورد استفاده برای احتراق کاتالیستی متان در راکتور پیوسته با بستر ثابت از جنس کوارتز

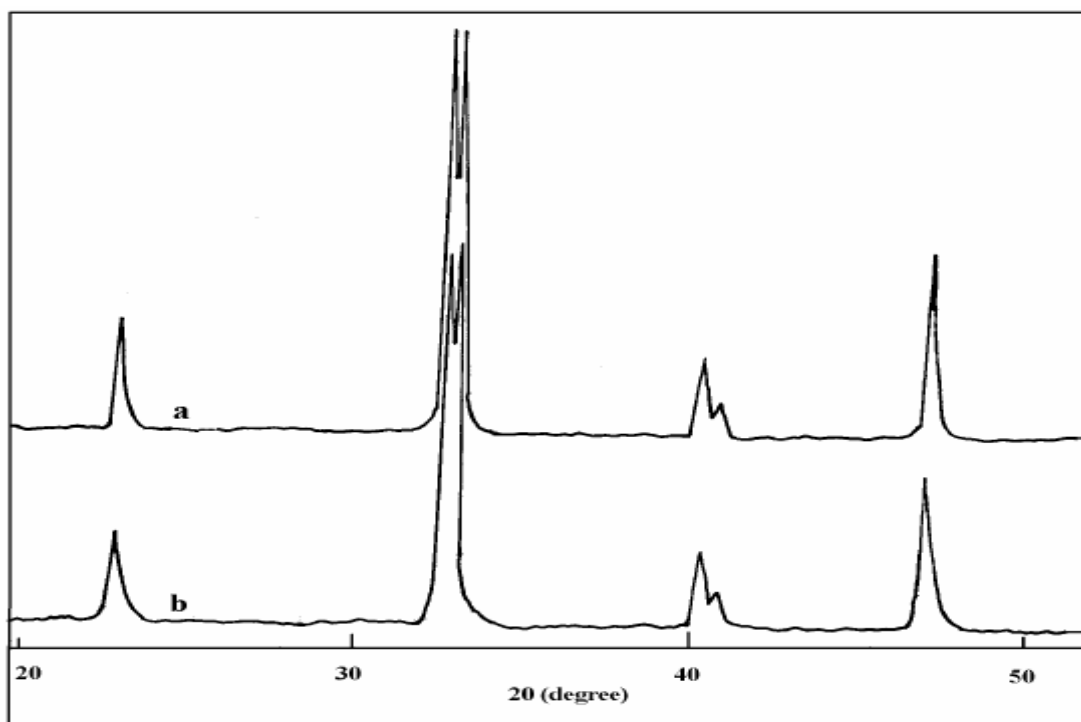
3- نتایج و بحث

3-1- نتایج حاصل از تعیین مشخصه کاتالیست

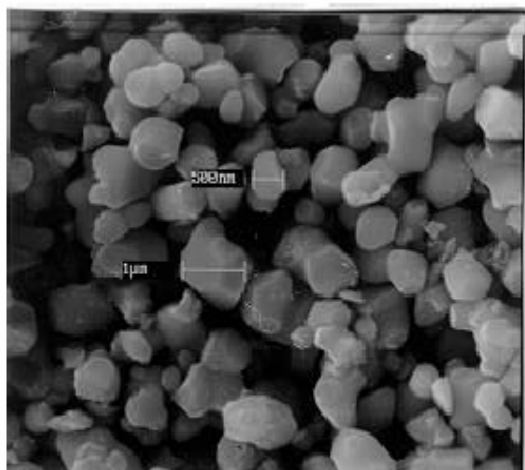
اثر آب و بخار را بر تهیه این کاتالیستها را می توان در شکل های 2الی 5 و بر روی طیفهای XRD و نیز عکسهای SEM نشان داد.



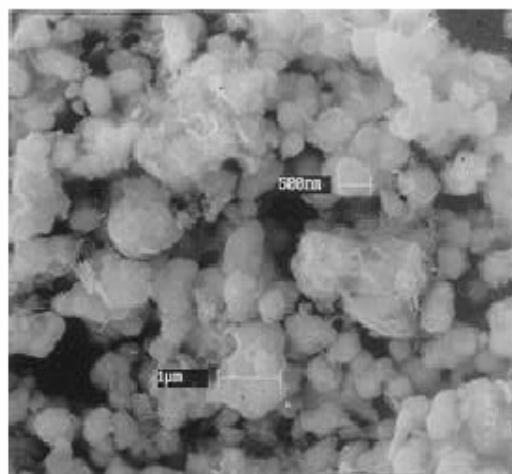
شکل 2: طیف XRD از کاتالیست LaCoO₃ در شرایط مختلف تهیه (بدون آب یا بخار (a)، با آب در دمای 125 ° C (b)، با آب در دمای 175 ° C (c)، با آب در دمای 275 ° C (d)، با بخار در دمای 350 ° C (e) و با بخار در دمای 800 ° C (f))



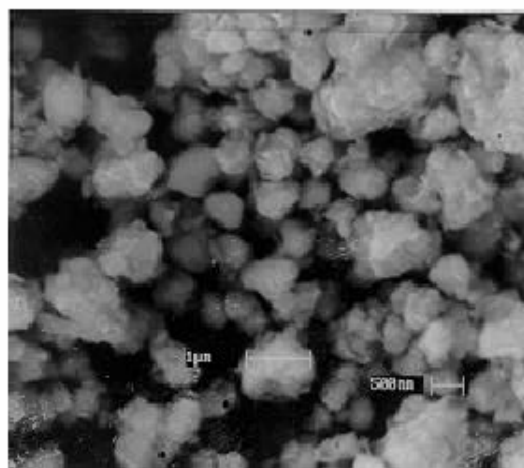
شکل 3: طیف XRD از کاتالیست LaMnO₃ در شرایط مختلف تهیه (بدون آب یا بخار (a)، با آب در دمای 225 ° C (b))



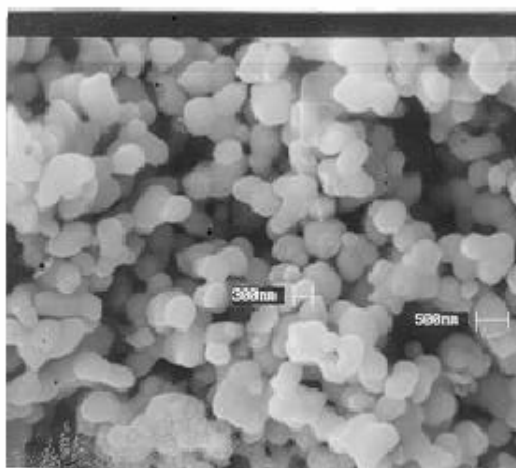
(a)



(b)

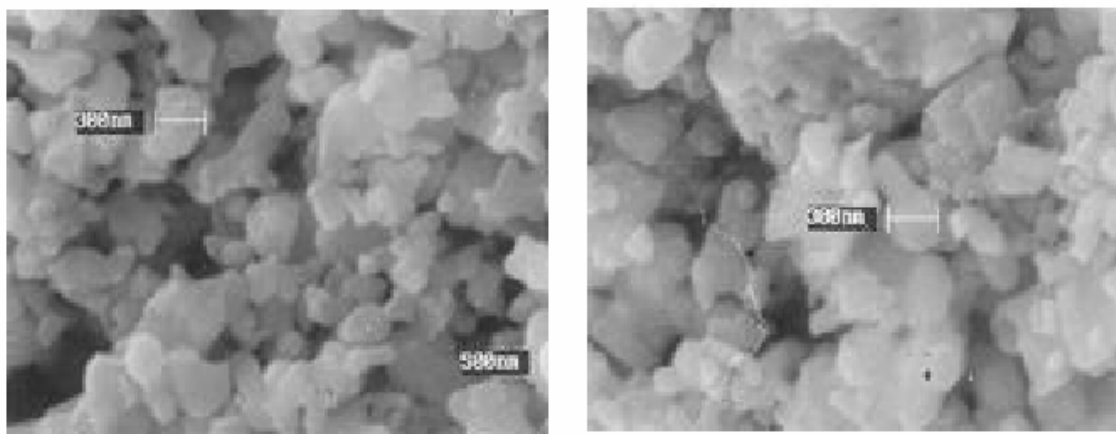


(c)



(d)

شکل 4: عکسهای SEM کاتالیست LaCoO_3 در شرایط مختلف تهیه (بدون آب (a)، با آب در دمای 175°C (b)، با آب در دمای 225°C (c) و با بخار در دمای 800°C (d))



(a)

(b)



(c)

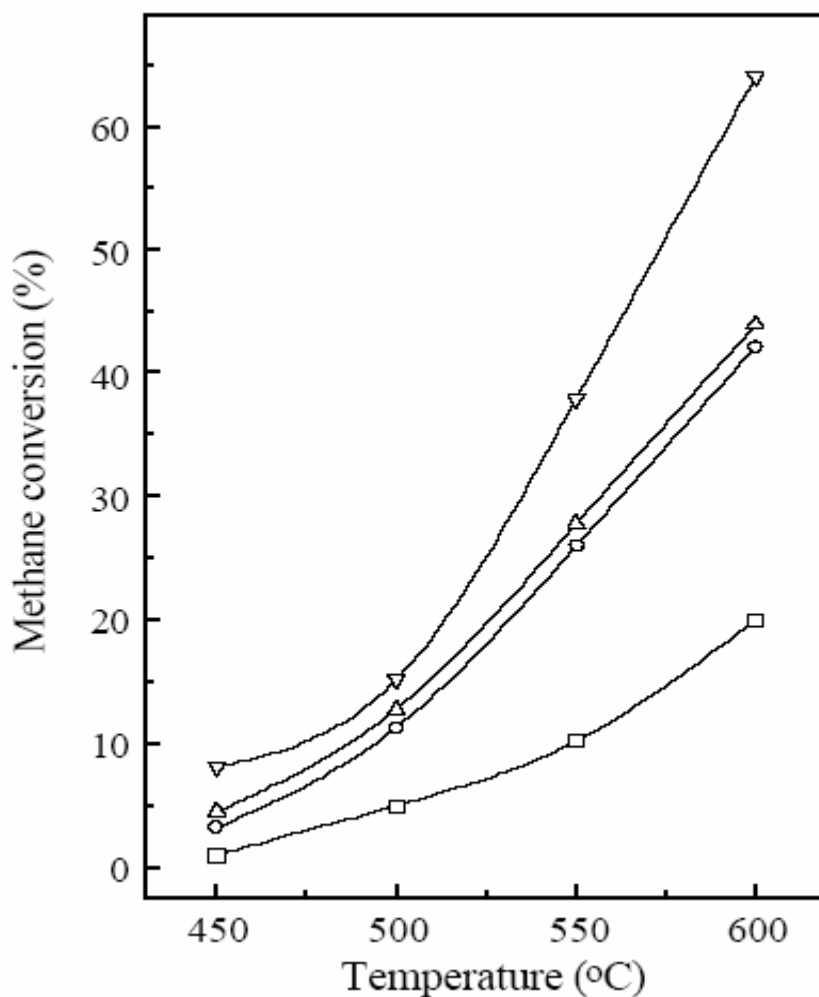
شکل 5: SEM کاتالیست LaMnO_3 در شرایط مختلف تهیه (بدون آب (a)، با آب در دمای 225°C (b) و با آب در دمای 300°C (c))

با توجه به شکل‌های 2 و 3 دیده می‌شود که عملکرد بخار و آب (در دماهای مختلف) اثر قابل توجهی بر ساختار اکسیدهای Perovskite ندارند. این امر از ظهور پیکها در یک مکان ثابت می‌شود و اثری از حذف پیک دیده نمی‌شود. نتایج بعدی که با آنالیز BET بدست آمد نشان داد که عملیات حرارتی باعث افزایش قابل توجهی در سطح اکسید Perovskite نوع LaCoO_3 می‌شود، اما افزایش در سطح Perovskite نوع LaMnO_3 نسبتاً کم است. بخار بر Perovskite نوع LaCoO_3 باعث افزایش اندکی در سطح می‌شود (مساحت سطح اولیه کاتالیست Perovskite نوع LaCoO_3 در حدود $0/9\text{ m}^2/\text{g}$ و Perovskite نوع LaMnO_3 برابر $1/7\text{ m}^2/\text{g}$ است).

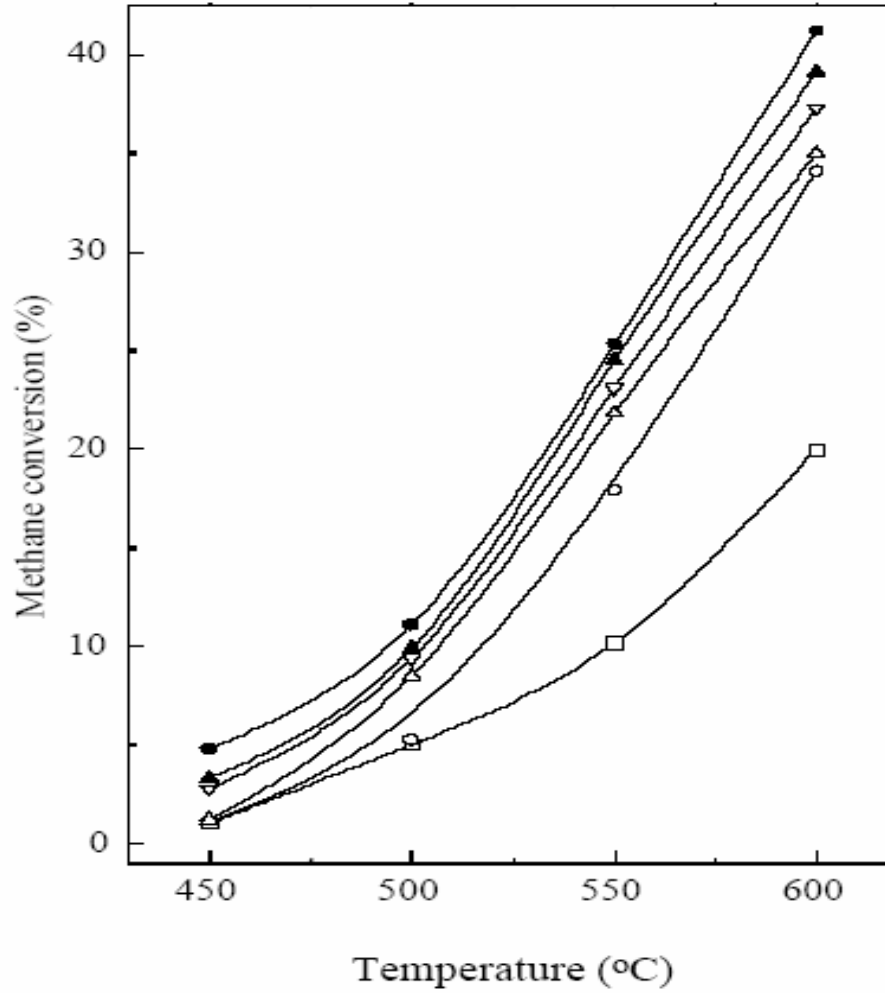
در مورد LaCoO_3 تغییر قابل توجهی در اندازه کریستال و مورفولوژی ناشی از عملیات حرارتی وجود دارد که بستگی به شدت آن دارد (شکل 4). اگرچه تغییرات بدست آمده در اندازه کریستال و مورفولوژی LaMnO_3 بعد از عملیات حرارتی نسبتاً کم است (شکل 5).

3-2- نتایج تستهای عملکردی احتراق متان بر روی کاتالیست Perovskite

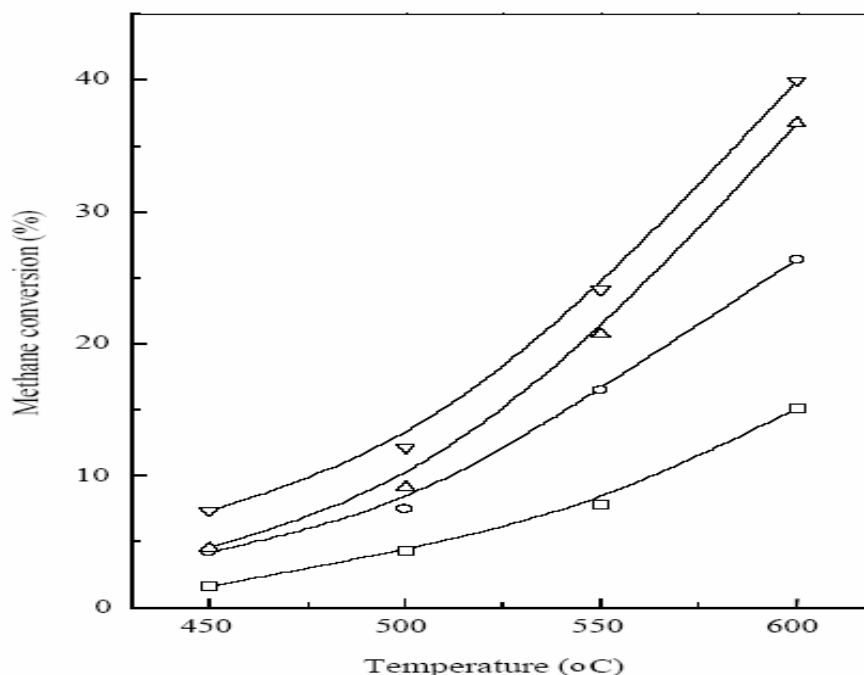
اثر دما بر میزان تبدیل متان در شکل های 6 الی 8 و بر روی دو نوع کاتالیست Perovskite (LaCoO_3 و LaMnO_3) تحت شرایط مختلف بررسی شد. بطوری که مشاهده می شود افزایش دما در دو نوع کاتالیست Perovskite که در شرایط مختلف تهیه می شوند باعث افزایش راندمان تبدیل متان می شود.



شکل 6: اثر دما بر میزان تبدیل متان در تبدیل کامل متان بر روی کاتالیست LaCoO_3 تهیه شده با آب در دمای 175°C (Δ), 125°C (\circ), و بدون آب (\square) و 225° (∇)



شکل 7: اثر دما بر میزان تبدیل متان در تبدیل کامل متان بر روی کاتالیست LaCoO_3 تهیه شده با بخار در دمای 350°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C ، 800°C و بدون آب (□).



شکل 8: اثر دما بر میزان تبدیل متان در تبدیل کامل متان بر روی کاتالیست LaMnO_3 تهیه شده با آب در دمای 175°C , (○) 225°C , (□) 300°C , (Δ) و بدون آب (v).

با توجه به شکل‌های 6 الی 8 دیده می‌شود که فعالیت احتراق و میزان تبدیل متان در مورد همه کریستالهایی که با آب و بخار تهیه می‌شوند نسبت به آنهایی که با آب و بخار تهیه نمی‌شوند بیشتر است. علت این امر آن است که کاهش فعالیت کاتالیست اکسیدهای نوع Perovskite عمدتاً در نتیجه سینتر شدن و رشد کریستال در دمای بالای عملیاتی احتراق می‌باشد. [8]

برای افزایش فعالیت کاتالیست اکسیدهای نوع Perovskite سطح آنها باید افزایش یابد. این افزایش می‌تواند در طی فرآیند تولید صورت گیرد. علت افزایش سطح در فرآیند تولید آن است که افزایش مساحت سطح اکسیدهای نوع Perovskite و کاهش اندازه کریستال تهیه شده با بخار در دماهای 350°C الی 800°C به دلیل کریستالیزاسیون مجدد در دمای بالا در حین عملیات حرارتی می‌باشد. درحالی‌که در حین تهیه با آب (در دماهای $125-300^\circ\text{C}$) انتظار می‌رود که اکسیدهای نوع Perovskite هیدرولیز شده و در حین خشک کردن در دمای 600°C مجدداً کریستالی شوند که این امر سبب افزایش مساحت سطح در آنها می‌شود. هیدرولیز بعد از کریستالیزاسیون مجدد ممکن است باعث تغییر زیادی در مساحت سطح و اندازه کریستال در عملیات حرارتی با آب شود. افزایش نسبت سطح La/Co یا La/Mn نیز با کریستالیزاسیون مجدد اکسید نوع Perovskite مشخص می‌شود که این امر ناشی از توزیع دوباره La و Co یا Mn در حین کریستالیزاسیون دوباره می‌باشد.

نتیجه گیری

یک روش مناسب کاهش یا حذف متان نسوخته در موتورهای گازسوز، استفاده از احتراق کاتالیستی می باشد. برای این منظور از کاتالیستهای اکسیدی Perovskite (نوع LaMnO_3 و LaCoO_3) استفاده شد. کاتالیستهای مذکور با روش همرسوبی تولید شده و با عملیات حرارتی فعال شدند و تعیین مشخصه شدند. آزمایشات نشان دادند که عملکرد بخار و آب (در دماهای مختلف) اثر قابل توجهی بر ساختار اکسیدهای Perovskite ندارند. بخار بر نوع LaCoO_3 باعث افزایش اندکی در سطح می شود. در مورد LaCoO_3 تغییر قابل توجهی در اندازه کریستال و مورفولوژی ناشی از عمل هیدروترمال وجود دارد که بستگی به شدت آن دارد. در مورد LaMnO_3 تغییرات بدست آمده در اندازه کریستال و مورفولوژی بعد از عملیات حرارتی نسبتاً کم است. فعالیت احتراق و میزان تبدیل متان در مورد همه کریستالهایی که با آب و بخار تهیه می شوند نسبت به آنهایی که با آب و بخار تهیه نمی شوند بیشتر است که علت آن کاهش فعالیت کاتالیست اکسیدهای نوع Perovskite است که عمدتاً در نتیجه سینتر شدن و رشد کریستال در دمای بالای عملیاتی احتراق می باشد. برای افزایش فعالیت کاتالیست اکسیدهای نوع Perovskite سطح آنها باید افزایش یابد. این افزایش می تواند در طی فرآیند تولید صورت گیرد.

مراجع

- 1- Civera A., Pavese M., Saracco G. and Specchia V., "Effect of a Catalytic Trap on Diesel Particulate Distribution via ,", Catal. Today, 83, 199, 2003.
- 2- McCarty J. G. and Wise H., "Perovskite Catalysts for Methane Combustion," Catal. Today, 8, 231, 1990.
- 3- Yamazoe N. and Teraoka Y., "Oxidation catalysis of perovskites-relationships to bulk structure and composition," Catal. Today, 8, 175, 1990.
- 4- Seiyama T., "Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides," Catal. Rev.-Sci. Eng., 34, 281, 1992.
- 5- Viswanathan B., "CO Oxidation and NO Reduction on Perovskite Oxides," Catal. Rev.-Sci. Eng., 34, 337, 1992.
- 6- Subhabrata Banerjee, "Conversion of alkenes over Ga-modified ZSM-5 type zeolites and metal oxide catalysts," PhD thesis, 2001.
- 7- Voorhoeve R. J. H., Johnson Jr. D. W., Remeika J. P. and Gallagher P.K., " Physicochemical properties of rare earth perovskite oxides used as gas sensor material," Science, 195, 827, 1977 .
- 8- Baran E. J., "Process for the activation of perovskite type oxide," Catal. Today, 8, 133, 1990.