

مروری بر روش های تولید کاتالیست اگزوز خودرو

حسین نورانیان، حسین اسمعیلی

پژوهشگاه مواد و انرژی

Hoseyn-esmaili@yahoo.com

چکیده: در این مقاله روش های تولید و آماده سازی کاتالیست^۱ های اگزوز خودرو با استفاده از مقالات اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. تولید این کاتالیست ها با توجه به فشار روز افزون سازمان های زیست محیطی و نیز دولت ها به شرکت های خودرو سازی حتی در کشور های جهان سوم از اهمیت زیادی برخوردار است. از میان هر دو نوع کاتالیست فلزی و سرامیکی، استفاده از نوع سرامیکی در صنایع خودرو سازی به طور فزاینده ای افزایش یافته است و این به دلیل ورود کاتالیست های سه کاره (TWC)^۲ که از نوع سرامیکی است به این صنعت می باشد. به همین دلیل در این مقاله بر این نوع کاتالیست تاکید بیشتری می شود.

لغات کلیدی: کاتالیست، خودرو.

۱- مقدمه

تقسیم بندی کاتالیست ها به دو نوع فلزی و سرامیکی به خاطر تفاوت در نوع پایه مورد استفاده در آنهاست. در حالیکه در نوع سرامیکی از پایه کوردیریتی کمک گرفته می شود این پایه در نوع فلزی، آلیاژی از فولاد می باشد. از نظر تاریخی تولید کاتالیست های فلزی و سرامیکی با وجود پیچیدگی های بیشتر در تولید نوع سرامیکی، هم زمان آغاز شده است ولی افزایش تقاضا برای نوع سرامیکی را باید مدیون کاربرد تجاری کاتالیست های سه کاره در آمریکا و ژاپن در دهه ۱۹۷۰ دانست. در شکل دهی سنتی لانه زنبوری های سرامیکی، مواد سرامیکی پودر شده با یک چسب روی یک پایه انعطاف پذیر (نه لزوما سرامیکی) رسوب داده و چسبانده می شوند. سپس صفحات را شکل داده و بدنه حاصل را خشک کرده و می پختند. این روش به نام روش «چین دادن»^۳ معروف است که در شکل ۱ روند کلی آن مشاهده می شود. امروزه سیستم های کاتالیستی که در آنها از راکتورهای^۴ لانه زنبوری^۵ استفاده می شود به طور گسترده در صنایع مختلف کاربرد پیدا کرده است. در مصرف سوخت های فسیلی نیم سوز شدن گازها و تولید کربن جامد به همراه تولید گازهای سمی چون CO و NO_x از نظر زیست محیطی مشکل ساز است. برای رفع این مشکل سال هاست که از کاتالیست ها کمک گرفته می شود. مزیت این کاتالیست ها را باید در افت فشار کم به همراه سرعت زیاد جریان سیال در آنها دانست. کاتالیست در واقع ماده ای است که این گازها روی آن جذب می شوند و احتمال برخوردشان با هم و کامل شدن واکنش های مورد نظر (اکسایش C و CO و کاهش NO_x) بیشتر می شود. اما برای افزایش راندمان کاتالیست نیاز به سطح ویژه زیاد آن است که برای این منظور از یک فاز متخلخل با سطح ویژه زیاد کمک گرفته می شود. از طرفی این فاز متخلخل استحکام مکانیکی کمی دارد که برای رفع این مشکل از یک پایه مستحکم و شوک پذیر کمک گرفته می شود. از جمله مواد کاتالیست می توان به پلاتین، پالادیم و رادیم اشاره کرد. فاز متخلخل می تواند گاما آلومینا باشد. پایه های کاتالیست مشهور عبارتند از کوردیریت و پایه های فلزی. برای سادگی به مجموعه این سه قطعه، کاتالیست گفته

^۱ با توجه به کارکرد مواد کاتالیست که به گونه ای هستند که در واکنش شرکت نکرده و فقط باعث تسریع در انجام واکنش می شوند کلمه «واکنش ساز» به عنوان معادل فارسی این کلمه پیشنهاد می شود.

^۲ three-way catalyst
^۳ corrugation

^۴ با توجه به معنی کلمه راکتور به معنی محل انجام واکنش، معادل «واکنش گاه» به عنوان معادل فارسی این کلمه پیشنهاد می شود

^۵ honeycomb



می‌شود. در این مقاله روش های تولید کاتالیست به معنی آخر آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

Nov. 26, 1963

R. Z. HOLLENBACH

3,112,184

METHOD OF MAKING CERAMIC ARTICLES
Filed Sept. 8, 1958

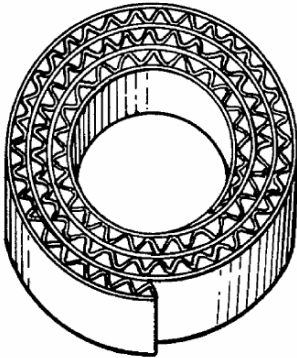


Fig. 1

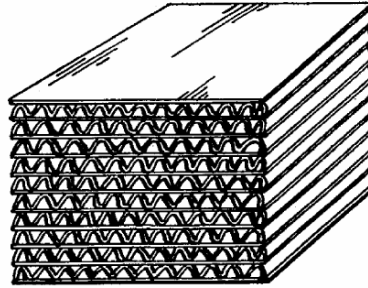


Fig. 2

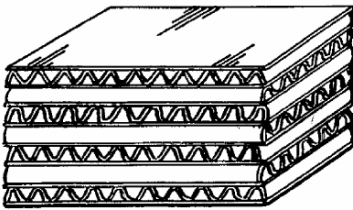


Fig. 3

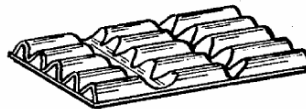


Fig. 4



Fig. 5

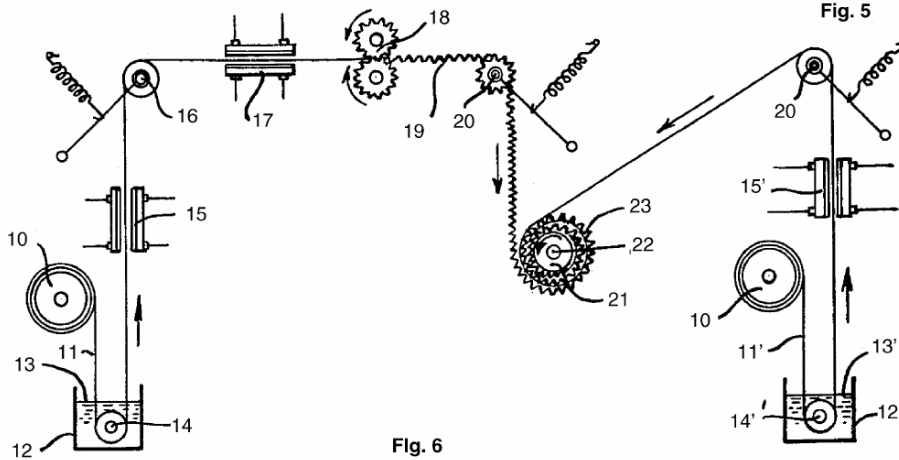


Fig. 6

INVENTOR.
ROBERT Z. HOLLENBACH

شکل ۱- نمودار تولید یکپارچه سرامیکی با استفاده از چین دادن [1].

۲- روش تولید کاتالیست های سرامیکی

با توجه به جدول ۱ در روش تولید اکسترودی کاتالیست های سرامیکی بسته به اینکه سه جزء کاتالیست سرامیکی یعنی ماده کاتالیست، پایه و فاز با سطح ویژه زیاد، نسبت به هم چگونه باشند مثلا مخلوط باشند یا به صورت پوشش و غیره، نوع کاتالیست و روش های تولید آنها متفاوت است. بر این اساس چهار نوع کاتالیست به صورت (۱) پوشش روی فاز متخلخل با سطح ویژه زیاد و پوشانده شده روی پایه، نوع (II) مخلوط کاتالیست و فاز متخلخل با سطح ویژه زیاد و پوشاندن پایه با آن دو، نوع (III) مخلوط هر سه جزء و نوع (IV)

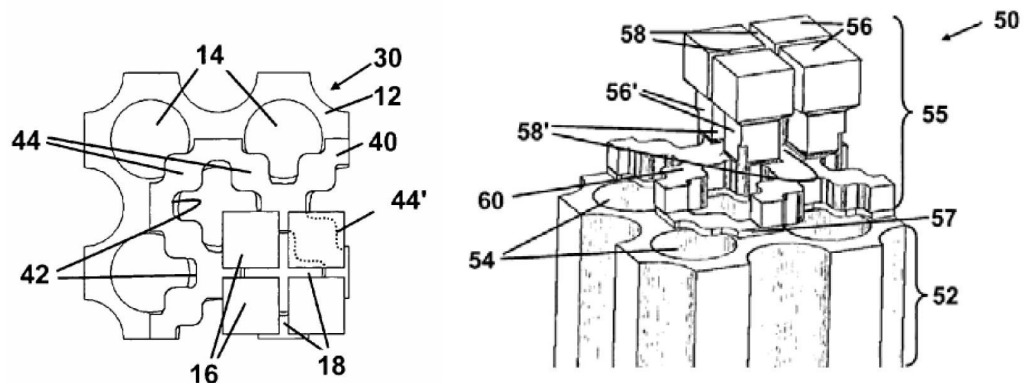
پوشش روی یکپارچه^۶ با سطح ویژه زیاد را می توان نام برد. کاتالیست های سه کاره (TWC) از نوع «ا» یا «II» هستند. با توجه به تقسیم بندی ارائه شده می توان دریافت که مراحل تولید شامل دو مرحله اصلی شکل دهی پایه (به روش اکسترود) و سپس پوشش دهی می باشد. بسته به نوع کاتالیست تعداد و نوع پوشش متفاوت خواهد بود. مثلا نوع IV دارای مرحله پوشش نیست در حالیکه نوع «ا» دارای دو مرحله پوشش دهی است. در ادامه ابتدا روش شکل دادن پایه و انواع پایه مورد بحث قرار گرفته و سپس روش های پوشش دادن مطرح می گردد.

جدول ۱- نمودار تولید کاتالیست های سرامیکی مختلف.

نوع	نوع ارتباط سه جزء اصلی	جنس سه جزء اصلی			کاربرد	مراجع	روش پوشش دهی
		پایه	فاز متخلخل	فاز کاتالیست			
نوع I	- لانه زنبوری کاملا از جنس تک جزیی پایه - روی تمام سطوح لانه زنبوری پایه فاز متخلخل رسوب داده شده است. - روی تمام سطوح فاز متخلخل فاز کاتالیست رسوب داده است.	کوردیریت، پایه های فلزی	گاما آلومینا	Rh,Pd,Pt	[۲] [۱] [۳]	دوغایی، آغشته سازی، رسوب نشانی - هم رسوب نشانی ...	
نوع II	- لانه زنبوری کاملا از جنس تک جزیی پایه - روی تمام سطوح لانه زنبوری مخلوط فاز متخلخل و فاز کاتالیست رسوب داده می شود.	کوردیریت، پایه های فلزی	گاما آلومینا	Pt,Pd,Rh فازهای پروسکایتی	[۴]	دوغایی، سنتز درجا، آغشته سازی، رسوب نشانی - هم رسوب نشانی ...	
نوع III	- گل حاوی هر سه جزء اصلی برای تولید لانه زنبوری اکسترود می شود.	اکسید های وانادیم، تیتانیم، تنگستن و مولیبدن			[۵]	سیستم های گاز های برگرد و خاک با سرعت بالا	
نوع IV	- لانه زنبوری فقط متشکل از یک فاز متخلخل با سطح ویژه زیاد است و نقش پایه را نیز ایفاء می کند. - روی تمام سطوح لانه زنبوری فاز کاتالیست رسوب داده می شود.	کوردیریت، پایه های فلزی	آلومینا، سیلیکا، تیتانیا، زیرکونیا، کربن فعال	Pt,Pd,Rh فازهای پروسکایتی ویا بدون فاز کاتالیست	[۱] [۶]	دوغایی، سنتز درجا، آغشته سازی، رسوب نشانی - هم رسوب نشانی ...	

۱-۲- روش شکل دادن

«اکسترود کردن» را باید در حال حاضر گسترده ترین روش تولید لانه زنبوری های امروزی دانست. طراحی قالب اکسترود (شکل ۲) برای تولید این چنین ساختاری و نیز ترکیب شیمیایی و خواص جریان یابی گل مومسان مورد نیاز را باید از نکات اساسی این روش دانست. در هر یک از انواع کاتالیست گفته شده در قسمت قبل خواص جریان یابی و ترکیب گل تا حد زیادی با هم متفاوت بوده که منجر به تولید سه نوع پایه (یکپارچه) می شود که در ادامه به بررسی آن پرداخته می شود.



شکل ۲- نهایی ترین طراحی قالب انجام شده برای تولید کاتالیست های سرامیکی [۱۰].

^۶ monolith

۲-۱-۱- یکپارچه های با سطح ویژه کم (جهت کاتالیست های نوع ۱ و ۱۱ جدول ۱)

تقریباً تمام کاتالیست های خودرو هم اکنون از این نوع هستند. به معنی دیگر پایه مورد نظر در ساخت کاتالیست های سه کاره از این طریق ساخته می شود. خواصی که از این یکپارچه ها انتظار می رود عبارتند از:

- ضریب انبساط حرارتی بسیار کم ($5 \times 10^{-6} K^{-1}$) و در نتیجه مقاومت به شوک حرارتی خوب.
- دمای ذوب بالا و داشتن پایداری حرارتی و خواص مکانیکی مناسب در آن دما.
- داشتن چقرمگی مناسب و نیز تخلخل برای مراحل بعد.

ماده سرامیکی که خواص بالا را تا حد مناسب تامین می کند و امروزه به صورت گسترده به کار می رود کوردیریت است. ماده ای سرامیکی که از منیزیا، سیلیکا و آلومینا با نسبت ۲:۳:۲ تشکیل شده است. برای آماده سازی آن به دو صورت عمل می شود:

۱- استفاده از پودر کوردیریت به عنوان یک ماده معدنی: پودر مورد نظر، با آب و عامل آگلومره ساز (اکسید پلی اتیلن، گلوکز، ...) مخلوط شده، سپس اکستروود می شود و در دمای $1300^{\circ}C$ تا $1400^{\circ}C$ برای ۳ تا ۴ ساعت پخته می شود. تحقیقات انجام شده در مورد تاثیر عوامل مختلف بر خواص گل و نیز محصول نهایی بسیار زیاد می باشد. برای مثال اضافه کردن کربنات ها، خاک اره یا نشاسته می تواند ایجاد میکروتخلخل نماید و یا اضافه کردن مولیت یا زیرکونیا می تواند خواص مکانیکی قطعه یکپارچه را افزایش دهد. عامل خشک کننده مولبیدات آمونیم می تواند خواص اکستروژن گل را بهتر کند. همچنین اسید نیتریک می تواند سطح ویژه را افزایش داده و ضریب انبساط حرارتی را کاهش دهد.

۲- استفاده از پیش ماده سازنده کوردیریت: مقدار ماده معدنی کوردیریت برای تولید صنعتی آن کافی نیست. برای این منظور از ترکیبات آلومینا سیلیکات مانند کائولن به همراه مقدار تالک و یا آلومینا استفاده می شود. ساده ترین نوع آن از مخلوط کردن کائولن، تالک، پراکنده ساز^۷ (لیگنوسولفات سدیم)، آگلومره ساز (PVA) و روانساز^۸ (آب) بدست می آید. بهترین نسبت برای کوردیریت $SiO_2:Al_2O_3:MgO$ ، $13/7$ ، $34/9$ ، $51/4$ می باشد. تقریباً در تمام ترکیبات تالک موجود است. با این حال برای تامین منیزیم از هیدروکسید آن و برای تامین Si و Al از هالوئیدیت و ساپونیت و برای Al از هیدروکسید آن نیز استفاده می شود. بعد از آماده کردن گل پلاستیک و شکل دهی، آن را در $1200^{\circ}C$ تا $1450^{\circ}C$ برای ۲ الی ۳ ساعت کلسینه می کنند. جنبه های مهم در این مورد عبارتند از:

- مقادیر بسیار کم ضریب انبساط حرارتی می تواند توسط اضافه کردن بیشتر سیلیکا و آلومینا و یا واکنش دادن این اکسید ها در مراحل بعدی استخراجشان با یک اسید قوی بدست آید.
- با اشباع کردن یکپارچه با سیلیکات لیتیم و پختن آن در $1200^{\circ}C$ برای ۲ ساعت می توان مقدار تخلخل های آن را افزایش داد.

- افزودن ۲-۱۰٪ پنتوکسید فسفر به گل مقاومت به شوک حرارتی را افزایش می دهد. تولید فاز های دیگر در حین سنتز کوردیریت می تواند خواص مطلوبی را به همراه داشته باشد. همچنین اندازه دانه و روش تولید کوردیریت نیز از عوامل بسیار مهم هستند. برای مثال در تحقیقی ترکیب اکسید منیزیم (45 میکرون) + کائولن (25 میکرون) + سیلیکات منیزیم (45 میکرون) بدست آمده توسط روش واکنش حالت جامد را بهترین ترکیب معرفی کرده است [۱۲].

۲-۱-۲- یکپارچه ها با سطح ویژه زیاد (جهت کاتالیست های نوع ۱۷ جدول ۱)

موفقیت یکپارچه های با سطح ویژه کم در صنایع خودرو باعث شد که استفاده از آنها در دیگر کاربردها نیز

⁷ dispersant
⁸ lubricant

گسترش یابد. با این تفاوت که در اینجا دیگر نیازی به پایداری حرارتی و ضریب انبساط حرارتی آنچنان بالایی نیست بلکه سطح ویژه بالا ($200 - 400 m^2 / g$) بسیار مهم تر است. مواد سنتی که در این یکپارچه مورد استفاده قرار می گیرد می تواند آلومینا، سیلیکا، تیتانیا، زیرکونیا و یا حتی در سال های اخیر کربن فعال باشد. با این حال پرکاربردترین آنها ترکیبات پایه تیتانیا است. دمای پخت این کاتالیست ها $500^\circ C - 700^\circ C$ است. دلیل پایین بودن این دما نسبت به گروه قبلی یکی به دلیل کاهش تخلخل با افزایش دماست که البته تاثیر خوبی بر استحکام دارد و دیگری برای جلوگیری از تبدیل فاز TiO_2 از آناتاس به روتیل می باشد. دمای انجام استحاله از آناتاس به روتیل نزدیک $600^\circ C$ می باشد با این حال تا $800^\circ C$ نیز آناتاس می تواند پایدار باشد. این دماها تا حدود بسیار زیادی به ترکیب شیمیایی بستگی دارد. تبدیل فاز انجام شده باعث کاهش خواص مورد انتظار از تیتانیا می شود.

یکپارچه حاصل از این روش می تواند بدون فاز فعال به عنوان یک جاذب نیز به کار برود (به طور مثال در صنایع استخراج فلزات). همچنین اگر مواد به کار رفته خود فاز فعال برای انجام یک واکنش باشند خاصیت کاتالیستی نیز پیدا می کنند مانند TiO_2 در کاتالیست نوری برای فرآیند اکسید شدن.

۲-۱-۳- یکپارچه مخلوط (جهت کاتالیست های نوع III جدول ۱)

راه دیگر برای وارد کردن فاز فعال (به جز پوشش)، وارد کردن آن به ترکیب خمیر برای اکستروژن است. در این روش مراحل تولید به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد و نیز فاز فعال به صورت یکنواخت در داخل یکپارچه پراکنده می شود. با وجود این مزیت ها، کنترل بسیار مشکل تولید این یکپارچه ها به خاطر وارد شدن ترکیبات مختلف به ترکیب گل پلاستیک، گسترش این روش را با محدودیت هایی روبرو ساخته است. بیشترین کاربرد این کاتالیست ها در سیستم های پرگرد و خاک است که از اکسید های وانادیم و تیتانیم به عنوان اکسید های پایه استفاده می شود. پیشرفت های اخیر در این روش، تاثیر مطلوب اکسید های تنگستن و مولیبدن در خواص این کاتالیست ها را نشان داده است.

۲-۲- پوشش و پوشش دهی

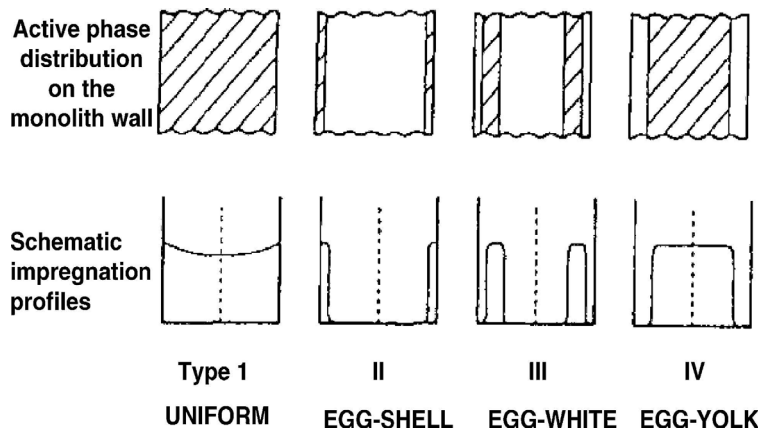
ایجاد فلز کاتالیست بر روی پایه یکپارچه (که می تواند از هر سه روش نام برده در قسمت قبل بدست آید) را باید از مهمترین و تعیین کننده ترین عوامل بر کیفیت کاتالیست نهایی دانست. توجه به توزیع یکسان پوشش در سلول می تواند منجر به در نظر گرفتن تمهیداتی شود که ناهمگنی را به حداقل برساند. به خصوص در یکپارچه هایی با چگالی سلول زیاد که سطح حاصل به خاطر اشباع سازی، دارای تنش های بالا بوده و مانع از این همگنی می شود. روش های ایجاد چنین پوششی روی یکپارچه بسیار گوناگون می باشد. در زیر تعدادی از آن ها برشمرده شده اند:

۱- آغشته سازی، ۲- جذب و تبادل یونی، ۳- رسوب نشانی یا هم رسوب نشانی، ۴- رسوب نشانی تهنشینی، ۵- روش سل-ژل، ۶- فرورودن در دوغاب، ۷- تبلور در جا، ۸- CVD (رسوب نشانی با واکنش شیمیایی از فاز بخار)، ۹- پوشش دهی با پاشش.

انتخاب روش تابع طبیعت و غلظت پیش ماده فاز فعال به کار رفته می باشد. همچنین تابع فرآیندی است که کاتالیست در آن مورد استفاده قرار می گیرد. وابسته به روش مورد استفاده و شرایط تولید (زمان، دما، pH، غلظت و ...)، فلز کاتالیست می تواند به خارج یا درون دیوار هدایت شده و منجر به چهار مدل توزیع در دیواره شود که عبارتند از: ۱- یکسان، ۲- پوسته تخم مرغ، ۳- سفیده تخم مرغ، ۴- زرده تخم مرغ. که در شکل ۴ نشان داده شده اند.

علاوه بر این تقسیم بندی، طبق فرضیه های موجود، اتصال بین فاز متخلخل و فلز کاتالیست از نوع نیروهای کولنی است. بنابراین می توان عوامل موثر بر این اتصال را مورد بررسی قرار داد. عواملی چون pH،

غلظت فاز و وجود یون های دیگر تاثیر زیادی بر قدرت این اتصال دارد.



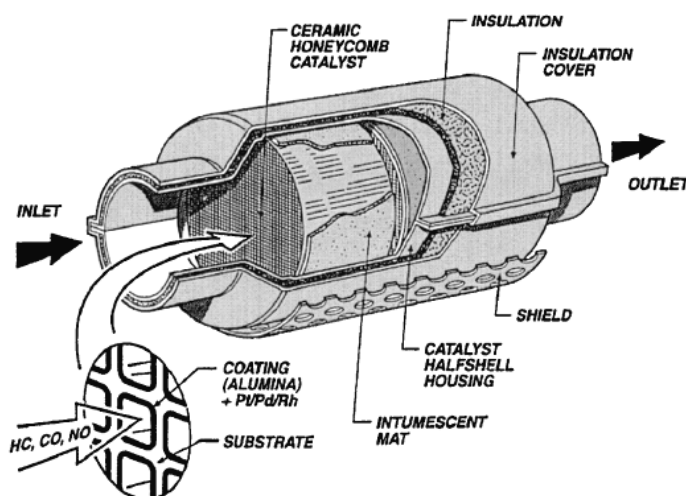
شکل ۳- مدل های توزیع فلز کاتالیست در دیواره یکپارچه [۱].

۲-۳- کاتالیست های سه کاره (TWC)

در این بخش پوشش های یکپارچه با سطح ویژه کم مورد بررسی قرار می گیرند. دلیل متمرکز شدن روی این گروه، کاربرد زیاد آنها در موارد زیست محیطی می باشد. TWC که بخش اعظم کاربرد های زیست محیطی را دارد در این گروه واقع شده است. از نظر ساختار این کاتالیست ها از پایه سرامیکی کوردیریتی که روی آن یک فاز متخلخل γ -alumina پوشش داده شده تشکیل شده اند و فلزات کاتالیست روی این فاز بسیار متخلخل قرار می گیرند. البته در تحقیقات اخیر استفاده از مواد جدیدی همچون پروسکایت^۹ ها ($LaCoO_3$ و...) به عنوان فاز فعال گسترش یافته است. در ادامه ابتدا برای آشنایی بیشتر با این کاتالیست ها توضیحاتی در مورد روش کار آنها داده می شود و سپس دو روش جدید پوشش دهی آنها مطرح می شود.

۲-۳-۱- روش کار TWC

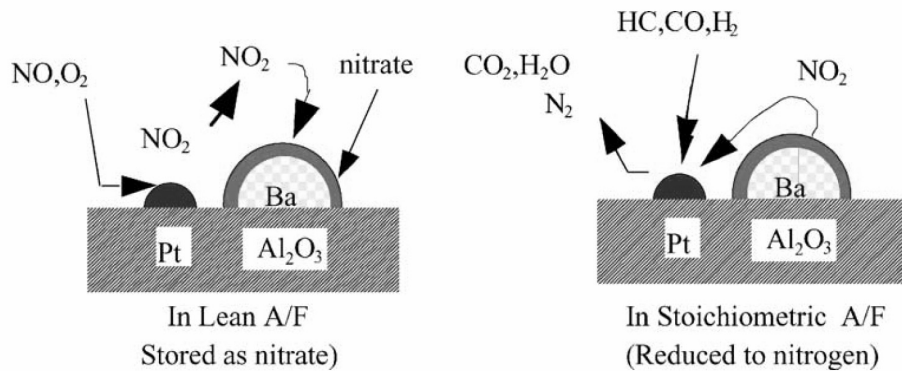
در سال ۱۹۷۷ این کاتالیست ها وارد بازار ژاپن شدند و از آن زمان تا به حال کاربرد آنها به طور فزاینده ای رو به افزایش است. مبنای اصلی کار این کاتالیست ها و دلیل نام گذاری آنها تامین واکنش پذیری لازم برای انجام هم زمان سه واکنش اکسید شدن CO و هیدروکربن های نسوخته و احیاء NO_x است. این کار از طریق مواد ذخیره کننده (اکسیژن و نیتروژن) صورت می گیرد (شکل ۴ و ۵).



شکل ۴- روش کار و ساختار داخلی کاتالیست خودرو [۸].

^۹ perovskite





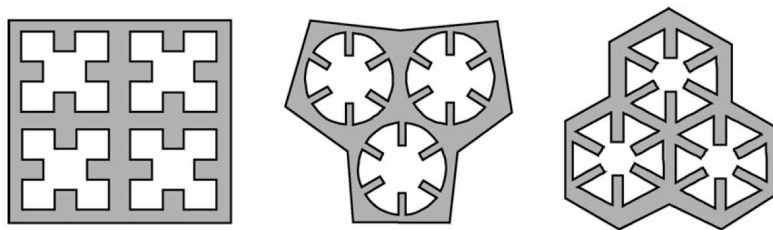
شکل ۵- مکانیزم ذخیره سازی نیترژن در TWC [7].

موادی نظیر CeO_2-ZrO_2 برای ذخیره سازی اکسیژن استفاده می شود (OSC^{10}). و برای جلوگیری از افزایش اندازه دانه با دما، آنها را با آلومینا پایدار می کنند [7]. این مواد به گونه ای کار می کنند که هنگامی که اکسیژن در گاز خروجی کم می شود می توانند واکنشی مانند زیر را طی کنند:



که به تولید اکسیژن منجر می شود. اکسیژن حاصل می تواند روی سطح کاتالیست اکسید کننده (Pt، Rh و اخیرا Pd) CO و هیدروکربن را به CO_2 و آب تبدیل کند. در مورد NO_x نیز از مواد ذخیره کننده آن استفاده می شود (NSR^{11}). برای این کار Ba بهترین انتخاب است [7].

طبق شکل ۵ همان طور که دیده می شود در شرایط وجود اکسیژن NO_x به NO_3^- اکسید شده و روی باریم ذخیره می شود و هنگام ایجاد شرایط کمبود اکسیژن (lean-burn) NO_3^- به همراه هیدروکربن و CO روی پلاتین واکنش داده و دی اکسید کربن و آب و N_2 ایجاد می کند. مشکل اصلی که در این مورد وجود دارد سمی شدن سولفوری کاتالیست است که برای حل این مشکل نیز از تیتانیا استفاده می شود [7]. راه حل ممکن دیگر تغییر ضخامت پوشش از طریق تغییر شکل لانه زنبوری است [7] (شکل ۶).



شکل ۶- اشکال جدید برای سلول های یکپارچه [11].

۲-۳-۲- روش های پوشش دهی TWC

در این بخش از میان روش های پوشش دهی که امروزه در این مورد به کار می رود دو روش که جدیدتر بوده و نیز پرکاربردتر هستند مختصرا توضیح داده می شود. این دو روش عبارتند از: فروبردن در دوغاب، ساخت درجا. روش دوم دارای خواص بهتر برای چسبندگی به فاز پایه است ولی دارای پیچیدگی های تولید می باشد اما روش دوغابی از چسبندگی و نیز پیچیدگی کمتری برخوردار است. از نگاهی دیگر روش اول برای پوشش دهی کاتالیست های سه کاره با فاز کاتالیست فلزی به کار می رود و روش دوم برای پوشش دهی با فاز کاتالیست پروسکایتی استفاده می شود.

¹⁰ Oxygen storage catalyst

¹¹ NO_x storage-reduction



۲-۳-۳- پوشش های دوغابی

پوشش های دوغابی که به "پوشش شستنی"^{۱۲} معروف هستند در واقع از دوغاب هایی با ذرات در حد و اندازه های تخلخل های پایه تشکیل شده است. مزیت اصلی این روش نه سادگی انجام آن است بلکه فاصله نفوذ کوتاه تر فلز کاتالیست در فاز اکسیدی است. علاوه بر دوغابی با اندازه ذرات معین، خواص دیگری از دوغاب نیز انتظار می رود: ۱- خواص مربوط به ذرات جامد، ۲- خواص مربوط به حلال، ۳- درصد مواد جامد، ۴- pH، ۵- روانروی دوغاب و ۶- پتانسیل زتا.

در واقع مهم ترین مسئله در روش فرورودن در دوغاب میزان چسبندگی لایه دوغاب به پایه می باشد که مهم ترین عامل تاثیرگذار بر آن، اندازه ذرات پودر دوغاب است. از طرفی چون پرکاربردترین حلال به کار رفته در این دوغاب ها آب می باشد بنابراین خواصی چون روانروی دوغاب و پراکندگی ذرات در دوغاب بسیار به حلال (آب یا هر محیط مایع آلی یا غیر آلی) به کار رفته وابسته می باشد. مطالعات انجام شده تا به حال درباره حلال های مختلف محدود بوده است و فقط مطالعات انجام شده مربوط به مواد اضافه شده به آب و تغییرات مربوط به آنها می باشد.

همچنین ضخامت تشکیل شده روی دیواره و نیز گوشه ها را باید از مهم ترین ملاحظات مربوط به تولید دانست که خود تابعی از درصد مواد جامد دوغاب است. اگر خواسته شود مطالب بالا به نوعی با هم مرتبط شوند رابطه زیر بدست می آید:

$$\frac{\eta(\gamma)}{\eta^{\circ}} = \frac{1}{(1-\gamma)^{2.5}}$$

که η° گرانیروی آب خالص و گاما کسر حجمی مواد جامد است.

از دیگر خواص مهمی که از لایه تولید شده انتظار می رود هندسی بودن آن است. به معنی دیگر همگن بودن لایه نه تنها باید در یک سلول وجود داشته باشد بلکه باید این همگن بودن در تمام سلول ها تکرار شود.

۲-۳-۱- ساخت درجا پوشش روی یکپارچه

همان طور که گفته شد می توان به جای فرورودن در دوغاب لایه کاتالیست مورد نظر را با آغشته سازی توسط محلول واکنشگرها مستقیماً ساخت. مزیت اصلی این روش چسبندگی بسیار خوب پوشش و یکپارچه است و پوشش تراکم مناسبی دارد. این روش به خصوص در تولید زئولیت ها کاربرد فراوانی پیدا کرده است. مشکل اصلی آن است که دست یابی کمتر مولکول ها به کاتالیست، کاربرد آن را محدود به موارد خاص کرده است. مواردی چون سنتز فاز پروسکایت به عنوان فاز کاتالیست روی یکپارچه ها را می توان اصلی ترین کاربرد آن دانست. امروزه استفاده از این روش به خاطر گسترش استفاده از فاز پروسکایت رو به افزایش است.

۳- یکپارچه های فلزی

شروع یکپارچه های فلزی را باید سال ۱۹۵۰ دانست. کاربرد های اولیه یکپارچه های فلزی غیر از صنعت خودرو بوده است با این حال وجود خواص اولیه مناسب چون پایداری مکانیکی و شیمیایی خوب، خواص هدایت گرمایی بسیار مناسب و نیز رسیدن به دیواره نازکتر و در نتیجه تعداد سلول بیشتر در واحد سطح، باعث راه یافتن این پایه به صنعت خودرو شد. با پیشرفت صنعت متالورژی و توانایی در ایجاد فویل های بسیار نازک فولادی و نیز تولید کاتالیست های مخروطی، یکپارچه های فلزی کاملاً در صنعت کاتالیست جای خود را باز کردند. در ادامه به ماده و روش تولید پایه های فلزی پرداخته و در مورد پوشش های آنها بحث می شود.

¹² wash-coat



۳-۱- پایه های فلزی و پوشش های آنها

این پایه ها باید سه خاصیت مهم را تامین کنند:

۱- خواص مربوط به استفاده از کاتالیست، شامل مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی در شرایط کاری

۲- خواص مربوط به چسبندگی پوشش

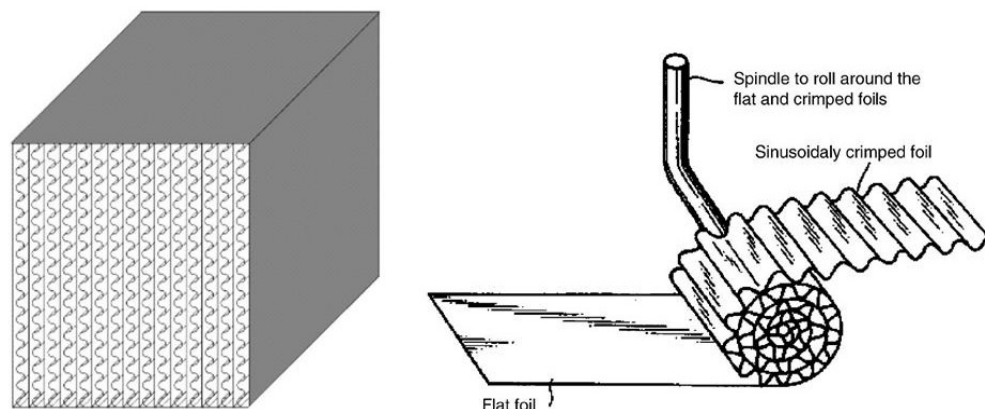
۳- خواص مربوط به فرآیند تولید: قابلیت ورقه شدن و جوش پذیری

پایه اصلی این ورقه ها فولاد می باشد، چون خواص مربوط به دسته اول بالا را به خوبی تامین می کند. Cr نیز برای خواص زنگ نزن به کار می رود. ماده اصلی دیگر آلومینیم است که به نوعی خواص مربوط به پوشش و چسبندگی آن را تامین می کند. معمولا فولاد به کار رفته دارای ۱۷-۲۲٪ Cr و ۵-۸٪ Al است. مقداری عناصر کمیاب خاکی نیز برای بهبود خواص ضدزنگی و نیز چسبندگی لایه پوشش اضافه می شود. شیوه پوشش دهی Al از ابتدا تا کنون بسیار تغییر کرده است. از فروردن در مذاب آلومینیم و استفاده از متالورژی پودر گرفته تا نورد دوفلزه^{۱۳} و روش های الکترولیتی، همگی برای پوشش دهی استفاده می شود. در واقع این فلز آلومینیم نیست که فلزهای کاتالیست را حمل می کند بلکه لایه اکسیدی Al₂O₃ روی آلومینیم است که این فلزها را حمل می کند. به همین دلیل در روش های جدید سعی در استفاده از روش های الکترولیتی مانند آبکاری است که لایه آلومینیم تولید شده دارای تخلخل بیشتری باشد. از روش های دیگر ایجاد تخلخل، اسیدکاری لایه آلومینیم تولید شده است. البته لایه اکسیدی تشکیل شده به نوعی خاصیت ضدزنگی را نیز برای فولاد به همراه دارد.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی فولاد های مورد استفاده در فویل یکپارچه [۱].

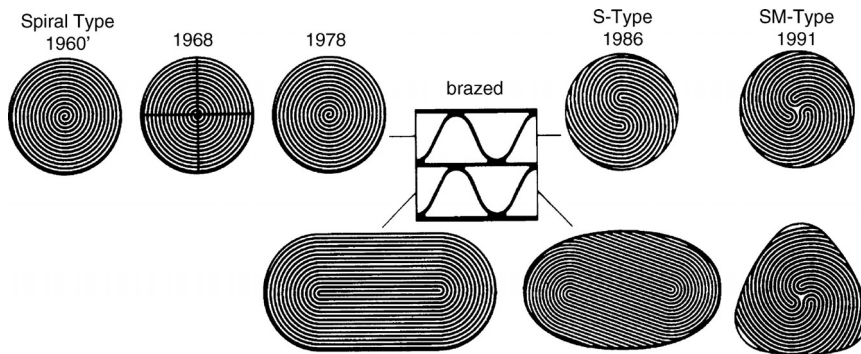
Alloy	Fe	Cr	Al	Ti	La	Zr	Y	Ce	Hf
Aluchrom	Bal.	20.6	5.4	0.010		0.170	0.006		
Aluchrom YHf	Bal.	20.3	5.6	0.010		0.054	0.046		0.31
FeCrAlloy	Bal.	20.3	5.4	0.084		0.080	0.045		
FeCrAlloy JA13	Bal.	16.3	5.0	0.010		0.050	0.320		
Kanthal AF	Bal.	21.1	5.2	0.094		0.058	0.034		
Kanthal APM	Bal.	21.1	5.9	0.026		0.110			
Nisshin steel	Bal.	19.9	5.0		0.120				
Ugine Saoie 12178	Bal.	19.9	5.0		0.009			0.019	
Ugine Saoie 12179	Bal.	20.0	5.0		0.014			0.030	

تولید پایه فولادی نیز به دو صورت غلتاندن ویا انباشته سازی متناوب ورقه های صاف و چین دار انجام می شود (شکل ۱۳). البته هرکدام از روش های فوق تا کنون تغییرات زیادی کرده اند و امروزه در واقع ترکیبی از هر دو روش به کار می رود (شکل ۱۴).



شکل ۷- روش شکل دادن غلتاندن برای پایه فلزی (سمت راست) و محصول روش انباشته سازی متناوب (سمت چپ) [۱].

¹³ bimetal rolling



شکل ۸- تکامل یکپارچه های فلزی با زمان [۱].

۴- نتیجه گیری

کاتالیست های به کار رفته در صنعت خودرو از آغاز تا به حال به صورت های مختلف ساخته می شده اند که پایه آنها یا فلزی بوده است یا سرامیکی. هر کدام از پایه ها دارای خواص مربوط به خود بوده اند. برای پایه های کوردیریتی مزیت های زیر برشمرده شده است:

- مقاومت به شوک حرارتی بالا به خاطر ضریب انبساط حرارتی پایین و پایداری حرارتی بالا.
- تخلخل با توزیع اندازه تخلخل مناسب برای پوشش.
- استحکام مکانیکی کافی برای استفاده در خودرو.
- وزن کم و سطح ویژه هندسی بالا.
- فشار پستی کم^{۱۴} (فشار گاز قبل از کاتالیست می تواند مقادیر کمتری داشته باشد).
- قیمت کم.

در حالی که برای نوع فلزی موارد زیر مطرح است:

- افت فشار کمتر به خاطر نازک تر بودن دیواره سلول.
- هدایت حرارتی بهتر.
- استحکام مکانیکی بیشتر.

منابع

1. Pedro Avila, Mario Montes, Eduardo E. Mir'o, "Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies", Chemical Engineering Journal, 109 (2005).
2. X. Xu, J.A. Moulijn, in: A. Cybulski, J.A. Moulijn (Eds.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
3. Theo Vergunst, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn, Monolithic catalysts non-uniform active phase distribution by impregnation, Applied Catalysis A: General 213 (2001).
4. A. A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, Catal. Rev. Sci. Eng. 43 (4) (2001).
5. P. Forzatti, D. Ballardini, L. Sighicelli, Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts, Catal. Today 41 (1998).
6. F. Mohino, A.B. Martin, P. Salerno, A. Bahamonde, S. Mendioroz, High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes, Applied Clay Science 29 (2005).
7. Shin'ichi Matsumoto, "Recent advances in automobile exhaust catalysts", Catalysis Today, 90 (2004).
8. Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts", Applied Catalysis A: General, 221 (2001).

¹⁴ Low back-pressure

9. Boy Cornils, "Catalysis From A to Z: A concise encyclopedia", John Wiley, Newyork , 2000.
10. R. D. Bagley, "honeycomb extrusion dies", US Patent 6,989119 B2 (2006).
11. Michiel T. Kreutzer, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn, "Shouldn't catalysts shape up? Structured reactors in general and gas-liquid monolith reactors in particular" , Catalysis Today, 111 (2006).
12. . Yamuna , R. Johnson, Y.R. Mahajan, M. Lalithambika, "Kaolin-based cordierite for pollution control" , Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004).
13. Nitin Labhsetwar, R. B. Biniwale, Rakesh Kumar, S. Rayalu, Sukumar Devotta, "Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 10, No. 1, March 2006.
14. Rathindra Nath Das, C.D. Madhusoodana, Kiyoshi Okada, "Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion", Journal of the European Ceramic Society, 22 (2

