

بررسی مکانیزم عملکرد و روش‌های تولید کاتالیست‌های جذب و احیاء گاز NO_x (NSR)

محسن سعیدی، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Saeidi.mohsen@Gmail.com

چکیده: کاتالیست‌های جذب و احیاء گاز NO_x (NSR) جهت بدام انداختن و حذف گاز آلاینده NO_x که عموماً از سوختن سوخت‌های فسیلی بویژه در خودروها حاصل می‌شود، تولید و توسعه یافتند. کاتالیست‌های NSR تحت شرایط چرخه‌ای سوخت رقیق و سوخت غلیظ کار می‌کنند. در شرایط سوخت رقیق اکسیژن اضافی وجود دارد و NO_x بر روی کاتالیست جذب می‌شود و در شرایط سوخت غلیظ که احیاگرها حضور دارند، NO_x احیاء می‌شود. در حقیقت کاتالیست NSR می‌بایست دارای مکان‌هایی برای جذب NO_x (ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و فلزات قلیایی) و مکان‌هایی برای اکسیداسیون / احیاء NO_x (فلزات گرانبها) باشد. یکی از متداول‌ترین کاتالیست‌های NSR مورد استفاده، کاتالیست $Pt-Ba/Al_2O_3$ است. مکانیزم عملکرد این کاتالیست‌ها شامل پنج مرحله است، که به تفصیل بحث شده است. خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌ها به شدت با مراحل تهیه آنها و کیفیت مواد اولیه تغییر می‌یابد. انتخاب روش آزمایشگاهی برای تهیه کاتالیست به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مورد نظر در ترکیب نهایی بستگی دارد. در این مقاله، تعدادی از روش‌های مهم و نوین مانند تلقیح، سل-ژل، پاپرولیز اسپری شعله، هم رسوبی و تولید با استفاده از تمپلیت‌های پلیمری مورد بحث قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: کاتالیست NSR، جذب و احیاء گاز NO_x ، مکانیزم عملکرد، تلقیح، سل-ژل، هم‌رسوبی.

۱- مقدمه

در میان تمامی آلاینده‌های محیط زیست شناخته شده، گازهای NO و NO_2 (که معمولاً گاز NO_x اطلاق می‌شوند) حین اشتعال سوخت‌های فسیلی در منابع ثابت و متحرک نظیر وسایط نقلیه، هواپیماها، نیروگاه‌ها، کارخانه‌های تولید اسید نیتریک و صنایع دیگر ایجاد می‌شوند [۱]. یکی از رقابت‌های اصلی در حوزه کاتالیست‌ها، حذف گازهای مضر منتشره از موتورهای درون سوز است. بویژه، احیاء NO_x حاوی اکسیژن اضافی در ترکیب گاز خروجی از آگزوز، دشوار است [۲]. ایجاد لایه اوزنی در سطح زمین توسط انتشار گاز NO_x از موتورهایی با سوخت رقیق^۱ و موتورهای دیزلی، مهمترین دلیل تحقیق درباره احیاء NO_x در حالت سوخت رقیق است. چندین تکنولوژی جهت احیاء گاز NO_x توسعه یافتند که شامل گردش مجدد گاز آگزوز (EGR) با تله‌های ذره‌ای پیشرفته، احیاء کاتالیستی انتخابی (SCR) با آمونیاک یا اوره، SCR پایدار با هیدروکربن‌ها (HC) و ذخیره سازی و احیاء NO_x (NSR) هستند [۳]. از دهه ۱۹۹۰ که اولین گزارشات پیرامون تکنولوژی NSR توسط شرکت تویوتا^۵ منتشر شد، چندین گروه تحقیقاتی بر روی شناخت مکانیزم چرخه‌های جذب و احیاء NO_x متمرکز شدند. سیستم کاتالیستی که بیشترین مطالعات بر روی آن صورت گرفته است از BaO و Al_2O_3 (به عنوان پایه کاتالیست) تشکیل شده است [۲].

¹ Lean Burn

² Exhaust Gas Recirculation

³ Selective Catalytic Reduction

⁴ NO_x Storage and Reduction

⁵ Toyota



کاتالیست‌های NSR می‌توانند NO_x خروجی تحت شرایط سوخت رقیق را روی فلزات قلیایی/قلیایی خاکی به صورت نیترات‌های فلزی بدام ببندازند. بازیابی تله NO_x در شرایط سوخت غلیظ^۱ روی می‌دهد که نیترات‌های فلزی تجزیه شده و NO_x آزاد شده به نیتروژن احیاء می‌شود [۴]. چندین مدل برای تفسیر مکانیزم‌های جذب NO_x وجود دارد. عموماً مکانیزم جذب NO_x تک مکانی^۲ در مدل‌های کینتیکی بکار گرفته شده است. به علاوه، بیان شده است که مکان‌های جذب سطحی و حجمی بر روی فاز BaO، نرخ نفوذ مختلفی دارند که اکتیویته‌های متفاوتی را نیز ایجاد می‌کند [۵].

توسعه و پیشرفت تکنولوژی کاتالیستی، وابسته به سنتز، ویژگی‌های مواد کاتالیستی، درک مکانیزم واکنش‌ها و سرانجام تولید کاتالیست مهندسی است [۶]. در این مقاله مکانیزم عملکرد کاتالیست‌های NSR بررسی شده و برخی از روش‌های تولید این کاتالیست بیان شده است، اما در مرتبط کردن خواص مواد با مکانیزم کاتالیست و کارایی آن تلاش اندکی صورت گرفته است.

۲- کاتالیست‌های حذف NO_x و انواع آنها

در شرایط سوخت رقیق، کاتالیست‌های سه جانبه سنتی برای حذف NO_x کارایی ندارند و محققان برای حذف NO_x از محیط اکسید کننده به رقابت پرداختند. NO_x عمدتاً به سه روش می‌تواند از خروجی موتورهای سوخت رقیق حذف شود:

۱. تجزیه مستقیم NO:
۲. احیای کاتالیستی انتخابی (SCR):
۳. ذخیره سازی و احیای گاز NO_x (NSR).

روش اول بدون هیچ گونه احیاگری روی می‌دهد، اگرچه تجزیه مستقیم NO به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است ($\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$; $\Delta H_{298}^\circ = -86.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) اما این واکنش انرژی فعالسازی نسبتاً بالایی دارد.

Cu - Zeolite بهترین کاتالیست برای تجزیه NO_x است، اما اکتیویته آن بسیار ضعیف است. فرایند دوم، SCR، احیای انتخابی NO با احیاگرها (مانند H₂، هیدروکربن‌ها (HC) و NH₃/اوره) در حضور اکسیژن اضافی است. مشکلات ذاتی HC-SCRها اکتیویته کم، محدوده دمایی باریک و عمر ناکافی آنها است. از سوی دیگر SCR - NH₃/اوره یکی از کاتالیست‌های متداول در تجزیه NO_x است و برای وسایط نقلیه سنگین ارجحیت دارد. پیاده سازی تکنولوژی SCR در موتورهای دیزل سیستم پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که شامل کاتالیست اکسیداسیون دیزل، واحد تقسیم کننده NH₃، کاتالیست SCR و نهایتاً کاتالیست اکسیداسیون NH₃ می‌شود. برای تولید NH₃، اوره معمولاً در یک تانکر اضافه ذخیره شده و پس از ورود به لوله خروجی هیدرولیز می‌گردد. Daimlerchrysler از سال ۲۰۰۵ تاکنون کاتالیست SCR - اوره را بر اساس سیستم پس عملیاتی جهت دستیابی به استاندارد EPA2010 و Euro V (2009) در کامیون‌های سنگین تحت نام تکنولوژی BlueTec در مقیاس تجاری تولید می‌کند. با این حال، حمل اوره به عنوان منبع NH₃ روی خودرو مشکل ساز بوده و افزودن احیاگر خارجی مقرون بصره نیست.

تکنولوژی پس عملیاتی مؤثر در موتورهای دیزلی و بنزینی NSR است، که مشهورترین تکنولوژی کاهش آلودگی NO_x و تکنولوژی کاتالیستی انتخابی است. این کاتالیست‌ها تحت عنوان "تله NO_x (LNT)"^۳ یا "کاتالیست‌های جاذب NO_x (NAC)"^۴ نیز شناخته می‌شوند [۶].

¹ Fuel Rich Conditions

² Single-Site

³ Lean NO_x Trap

⁴ NO_x Adsorber Catalysts



۲-۱- کاتالیست‌های NSR و مشخصات عمومی آنها

کاتالیست‌های جذب - احیاء NO_x تحت شرایط چرخه‌ای سوخت رقیق و سوخت غلیظ کار می‌کنند. در شرایط سوخت رقیق که اکسیژن اضافی وجود دارد (یعنی $\lambda > 1$ ؛ λ عددی است مرسوم جهت تعریف نرخ هوا به سوخت جین احتراق، در شرایط استوکیومتری (نرخ هوا به سوخت ۱۴/۷ به ۱) $\lambda = 1$ است)، NO_x روی کاتالیست جذب می‌شود و در شرایط سوخت غلیظ که احیاگرها حضور دارند ($\lambda < 1$)، NO_x احیاء می‌شود. در حقیقت کاتالیست NSR می‌بایست دارای مکان‌هایی برای جذب NO_x (ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و فلزات قلیایی) و مکان‌هایی برای اکسیداسیون / احیاء NO_x (فلزات گرانبها) باشد [۶]. یکی از معمولی‌ترین فرمولاسیون‌های کاتالیست‌های NSR مورد استفاده $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ است [۷و۸].

۲-۲- شیمی فیزیک واکنش‌های NSR

جذب سطحی پدیده‌ای است که در آن مولکول‌های فاز سیال (مثلاً گاز) بوسیله تماس با سطح جامد در سطح جذب می‌شوند. جذب در نتیجه نیروی بین مولکول‌های گاز و جامد ایجاد می‌شود. این نیروها بر دو قسم هستند، فیزیکی و شیمیایی که به ترتیب تحت عنوان جذب فیزیکی و جذب شیمیایی شناخته شده‌اند. معمولاً هر دو پدیده بطور همزمان ولی با شدت متفاوت، اتفاق می‌افتند. تحت شرایط عملیاتی ویژه از نظر فشار، دما و نوع گاز، جذب شیمیایی یا فیزیکی نسبت به یکدیگر قابل صرف نظر کردن هستند. این موضوع به لحاظ عملی سبب می‌شود که تنها یکی از جذب‌های شیمیایی یا فیزیکی اتفاق بیفتد.

جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی بطور قابل ملاحظه‌ای کندتر است. در جذب فیزیکی باندهای مشترک مولکول گاز و سطح جامد نسبت به نوع این باند در جذب شیمیایی ضعیف‌ترند. تئوری کاتالیستی حول محور نقاط فعال دور می‌زند. این نقاط، مکان‌هایی هستند که در آنها نیروهای الکترواستاتیکی در بهترین وضع به منظور انجام واکنش‌های کاتالیستی قرار گرفته‌اند. این مطلب با بیان یک مثال روشن می‌شود.

CO و O_2 هر دو جذب کاتالیست می‌شوند و بخاطر تماس و چرخش مولکول براحتی با یکدیگر واکنش می‌دهند. این فرایند جذب، در نتیجه تضعیف پیوند اتمی در مولکول‌های CO ، در اثر انتقال انرژی آن به سطح کاتالیست حاصل می‌شود. بنابراین اتم‌های مولکول جذب شده با نیروی پیوندی ضعیفی به یکدیگر چسبیده و به راحتی جذب مولکول دیگری مثل مولکول اکسیژن می‌شوند. بنابراین واکنش میان CO و O_2 آسان و بسیار سریع اتفاق می‌افتد. نیاز اصلی چنین کاتالیستی جذب شیمیایی سطحی مولکول‌ها در محدوده دمایی مناسب است. محصولات بوجود آمده که به سطح انرژی پایین تری نسبت به واکنش‌دهنده‌ها نزول پیدا کرده‌اند، می‌بایست در همین دما از سطح کاتالیست دفع شده و نقاط فعال را برای واکنش‌های بعدی آزاد بگذارند. اجزائی که به شدت جذب نقاط فعال شده و از این نقاط رها نمی‌شوند، ممکن است واکنش‌ها را محدود سازند. به این عمل اصطلاحاً مسمومیت کاتالیستی^۱ می‌گویند. مولکول‌های قطبی قوی، به شدت جذب سطح کاتالیزور می‌شوند، در حالیکه مولکول‌های قطبی ضعیف به راحتی از سطح آن جدا می‌شوند و اکسیدهای فلزی کاتالیست را رها می‌سازند.

منطقی است اگر بگوییم مولکول‌های CO براحتی روی کاتالیست تجمع می‌کنند. چرا که مولکول‌های CO به شدت قطبی هستند. در مقابل مولکول‌های CO_2 خاصیت قطبی ضعیفی دارند و براحتی از سطح کاتالیست جدا می‌شوند. متأسفانه مولکول‌های CO قطبی‌تر از مولکول‌های O_2 هستند و در شرایط سوخت غلیظ، سطوح فعال را اشغال نموده و از جذب مولکول‌های اکسیژن جلوگیری می‌نمایند و در نتیجه واکنش‌ها را کند می‌سازند. معمولاً به این عمل مسمومیت کاتالیستی ناشی از مولکول‌های CO اطلاق می‌شود. هیدروکربن‌ها به سختی در واکنش‌های کاتالیستی شرکت می‌کنند. به عنوان مثال متان مولکولی غیرقطبی

¹ Catalyst Poisoning



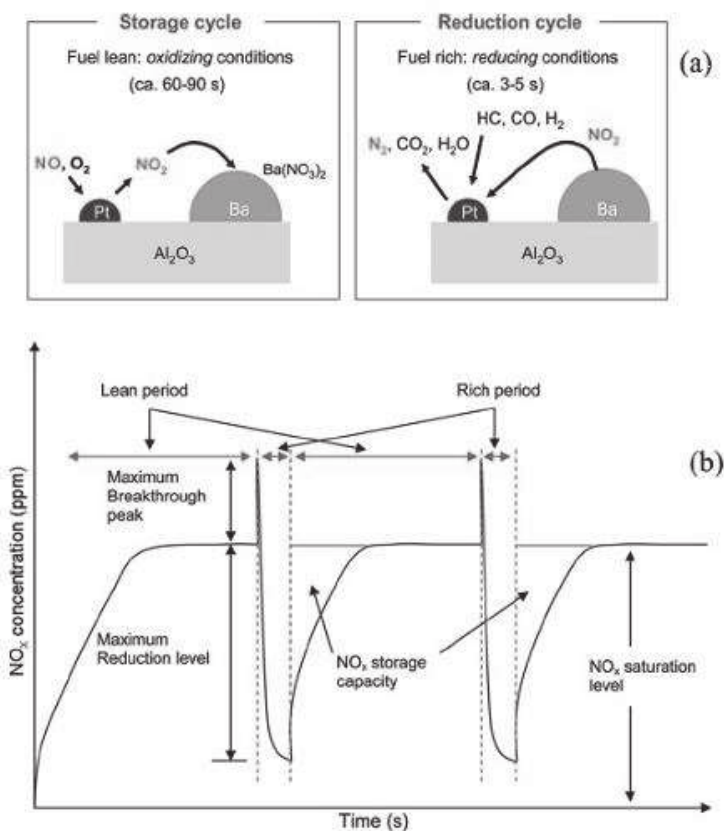
است و یکی از مستحکم‌ترین هیدروکربن‌ها در واکنش‌های اکسیداسیون کاتالیستی محسوب می‌شود. در حالیکه، استون مولکولی کاملاً قطبی است و ممکن است در بعضی از شرایط کاری موتور، به شدت جذب سطح کاتالیست شده و نقاط فعال آنرا بپوشاند. در کاتالیست‌های اکسیدی، HC و CO با اکسیژن ترکیب شده و تشکیل CO₂ و H₂O می‌دهند. در کاتالیزورهای سه جانبه CO و NO با هم واکنش داده و تولید CO₂ و N₂ می‌کنند. در صورتیکه HC و NO تولید گازهای مشابه و آب می‌کنند [۹].

۳- مکانیزم جذب و احیاء گاز NO_x در کاتالیست های NSR

مکانیزم چرخه‌های سوخت رقیق و سوخت غلیظ که در مقالات گزارش شده است، تقریباً یکسانند، با این وجود، تعدادی نقطه نظر متفاوت و نتایج ظاهراً متناقض درخصوص مکانیزم NSR وجود دارد که بخشی از آنها ممکن است ناشی از شرایط آزمایشگاهی مختلف و تغییر مواد کاتالیستی آماده شده با روش‌های سنتز مختلف باشد. ترکیب گاز خروجی (عوامل کاهنده مختلف نظیر H₂، CO و HC ها) نقش چشمگیری در مکانیزم NSR ایفا می‌نمایند. حضور CO₂ و آب نیز حین چرخه سوخت غلیظ حائز اهمیت است.

معمولاً پنج مرحله برای مکانیزم NSR در نظر گرفته می‌شود (همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است):

۱. اکسیداسیون NO به NO₂ ($\lambda > 1$);
۲. جذب NO_x اسیدی بصورت نیترات یا نیتريت بر روی مکان‌های جذب بازی ($\lambda > 1$);
۳. تولید احیاگرها (نظیر هیدروکربن‌ها، CO یا H₂) ($\lambda < 1$);
۴. آزاد شدن NO_x از سطح ($\lambda < 1$);
۵. احیاء NO_x به N₂ ($\lambda < 1$) [۶].



شکل ۱- ذخیره سازی و احیاء: (a) نمایش تصویری مکانیزم (b) رسم نمودار چرخه‌های سوخت رقیق و سوخت غلیظ [۶].

کاتالیست‌های NSR معمولاً شامل فلزات گرانبها (عمدتاً پلاتین)، اکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به عنوان مواد ذخیره ساز NO_x (معمولاً ترکیبات باریوم) و اکسید فلزی به عنوان پایه کاتالیست هستند. حین ذخیره سازی در اتمسفر اکسیدی یا حالت سوخت رقیق، NO_x ابتدا روی فلزات گرانبها به NO_2 اکسید شده و سپس با مواد ذخیره ساز ترکیب شده و سرانجام بصورت یون نیترات ذخیره می‌شود. در مرحله احیاء، تحت شرایط استوکیومتری یا اتمسفر احیایی (سوخت غلیظ)، یون نیترات ذخیره شده، بصورت NO_x از مواد ذخیره ساز آزاد و سپس به نیتروژن احیاء می‌شود [۱۰].

۳-۱- مکانیزم اکسیداسیون گاز NO در کاتالیست‌های NSR

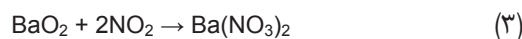
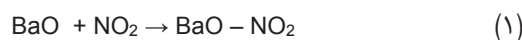
مواد به دام انداز در کاتالیست‌های NSR معمولاً در جذب NO_2 مؤثرتر از NO عمل می‌نمایند. بنابراین NO_2 ماده مفیدی برای جذب است و اکسیداسیون $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ که در آغاز بر روی فلزات گرانبها رخ می‌دهد، گام مؤثری در کل فرایند است. در دماهای پایین، محدودیت‌های کینتیکی مانع به تعادل رسیدن واکنش اکسیداسیون NO به NO_2 می‌شوند. درحالیکه در دمای بالاتر از 350°C ، تعادل ترمودینامیکی معمولاً حاصل می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که اکسیداسیون NO روی کاتالیست‌های Pt، به عوامل مختلفی وابسته است و ترتیب نسبی اهمیت این عوامل به صورت زیر است:

پایه کاتالیست < پیش عملیات < مقدار Pt < اتمسفر کلسیناسیون < دمای کلسیناسیون < مواد اولیه

محققان دریافته‌اند که اکسیداسیون NO روی کاتالیست‌های حاوی Pt، از مکانیزم Eley - Rideal تبعیت می‌کند که شامل جذب جدای O_2 و سپس واکنش NO از طریق فاز گازی است [۶]، اما Olsson و همکارانش [۱۱] ابراز داشتند که اکسیداسیون NO روی $\text{Pt-BaO/Al}_2\text{O}_3$ از مدل Langmuir-Hinshelwood پیروی می‌کند و حضور BaO سرعت اکسیداسیون NO را در مقایسه با کاتالیست‌های بدون Ba کاهش می‌دهد.

۳-۲- مکانیزم جذب گاز NO_x در کاتالیست‌های NSR

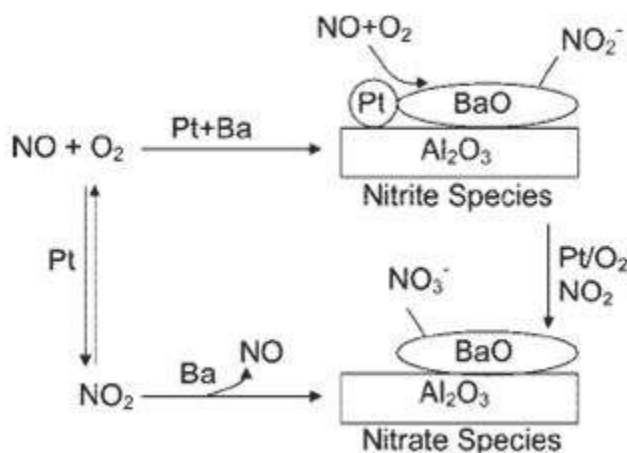
اخیراً پیرامون ذخیره سازی NO_x در کاتالیست NSR، مقالات زیادی به چاپ رسیده است. فرمولاسیون‌های خاصی از کاتالیست‌های NSR، قادر به حذف مؤثر NO_x در محدوده کاربری وسیعی هستند. عقیده بر آنست، که جذب NO_x فرایندی مرحله‌ای است؛ در ابتدا نیتريت تشکیل شده و پس از آن نیترات‌ها تشکیل می‌شوند. Fridell و همکارانش بیان کردند که فرایند ذخیره سازی مکانیزمی سه مرحله‌ای دارد که در آن NO_2 ابتدا روی BaO با پیوندهای سستی بصورت $\text{BaO} - \text{NO}_2$ جذب می‌شود، سپس به BaO_2 و NO تجزیه می‌شود (که وارد فاز گازی می‌شود) و نهایتاً اکسید اولیه Ba با فاز گازی NO_2 تا تشکیل نیترات Ba، واکنش می‌نماید.



واکنش (۲) علت لغزش NO حین جذب NO_x را بیان می‌کند؛ در این خصوص، Kwak و همکارانش مکانیزم متفاوتی را بیان نمودند. آنها نشان دادند که در ابتدای جذب NO_x ، فرایند انتقال بسیار سریع بوده و ذخیره سازی NO_x بطور کامل صورت می‌گیرد. اما هنگامیکه BaO موجود در اطراف ذرات Pt به $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ تبدیل می‌شود، جذب NO_x کاهش می‌یابد. تشکیل $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ در اطراف Pt منجر به ایجاد حامل‌های نفوذی برای NO_2 گشته و احتمال دفع NO_2 و در نتیجه شروع لغزش NO_x را افزایش می‌دهد [۶].

Forzatti و همکارانش [۸] نشان دادند که روی $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ ، NO در حضور اکسیژن اضافی از دو مسیر موازی که در شکل ۲ نشان داده شده است واکنش می‌نماید:

۱. "روش نیتراتی" که NO روی مکان‌های Pt به NO₂ اکسید شده، سپس NO₂ به روی مکان‌های Ba منتقل شده تا باریوم نیترات‌ها از گاز NO تشکیل شوند؛
 ۲. "روش نیتريتی" که NO روی مکان‌های Pt اکسید شده و مستقیماً بر روی مکان‌های Ba همسایه به شکل نیتريتی ذخیره می‌شوند که سپس به نیترات‌ها اکسید می‌شوند.
- روش‌ها با میزان Ba تغییر می‌کند؛ در مقادیر بالای Ba روش نیتريتی غالب است. این پدیده با تماس نزدیکتر مکان‌های Ba و Pt توضیح داده می‌شود؛ با افزایش میزان Ba، تماس Ba و Pt بیشتر می‌شود که منجر به غلبه روش نیتريتی می‌شود.



شکل ۲- دو مسیر مختلف برای اکسیداسیون و جذب گاز NO_x روی کاتالیست Pt-Ba/Al₂O₃ [۸].

۳-۳- مکانیزم احیاء گاز NO_x جذب شده در کاتالیست‌های NSR

موتور به صورت دوره‌ای به حالت سوخت رقیق/سوخت غلیظ منتقل می‌شود. در حالت سوخت غلیظ، احیاگرها ایجاد شده و با احیاء NO_x بدام افتاده توانایی به دام اندازی کاتالیست NSR مجدداً ایجاد می‌شود. احیاگرها معمولاً H₂، CO یا هیدروکربن‌ها (نظیر C₃H₆ یا C₃H₈) هستند. احیاء NO_x عمدتاً وابسته به احیاگرهای تولید شده است. سه روش عمومی برای ایجاد احیاگرها وجود دارد.

۱. سوخت مستقیماً به درون لوله خروجی تزریق می‌شود. سوخت تزریق شده در واکنش با کاتالیست NSR (تولید بخار، اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها، واکنش انتقال گاز آب (WGS)^۱) احیاگرها را تولید می‌نماید.
۲. سوخت بطور پیوسته یا دوره‌ای روی مبدل Upstream یا کاتالیست اکسیداسیون جزئی اعمال می‌شود، که منجر به تولید H₂، CO و/یا انواع هیدروکربن‌های کوچکتر می‌شود.
۳. پالس‌های متناوب گاز غنی از سوخت، از موتور به سمت کاتالیست NSR خارج می‌شود، که این گازها یا خودشان دارای احیاگر هستند یا در واکنش با کاتالیست NSR یا کاتالیست Upstream احیاگرها را تولید می‌نمایند.

در فرایند باز تولید، NO_x بدام افتاده آزاد شده و سرانجام احیاء می‌شود. از آنجاییکه آزادسازی و احیاء در مدت زمان بسیار کوتاهی صورت می‌گیرد، تشخیص این دو مرحله بطور مجزا دشوار است [۶]. مطابق نظر Epling و همکارانش [۷]، دو نیروی محرکه اولیه برای رها شدن NO_x از سطح، می‌تواند موارد ذیل باشد:

۱. بدلیل گرمازا بودن واکنش اکسیداسیون، پایداری نیتريت و نیترات کاهش می‌یابد و در نتیجه تجزیه شده و رهایش NO_x با افزایش دما رخ می‌دهد؛
۲. NO_x با ورود احیاگرها آزاد می‌شود.

¹ Water Gas Shift

مطالعات بیشتر آنها نشان داد، که رهایش NO_x به سرعت نفوذ NO_x در فلزات گرانبها و به سرعت احیاء NO_x نیز وابسته است. وابسته به زمان یا دمای بازیابی، محصولات فرعی نیتروژن دار مختلفی مشاهده شده است. هنگامیکه زمان بازیابی بسیار کوتاه باشد، تحول NO کامل نمی‌شود و NO و NO_2 در خروجی شناسایی می‌شوند. در حالیکه در دمای کم ($200-300^\circ\text{C}$) و زمان‌های بازیابی طولانی در اثر احیاء، N_2O و NH_3 یافت می‌شوند. Sakamoto و همکارانش [۱۲] نشان دادند، که بین 230°C و 310°C ، ثابت‌های سرعت برای رهایش و احیاء NO_x تقریباً یکسان است؛ اما ثابت سرعت رهایش NO_x در بالاتر از دمای 360°C بیشتر از ثابت سرعت احیاء NO_x است.

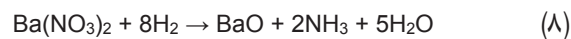
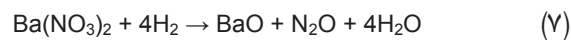
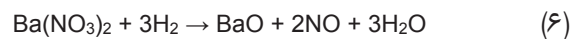
تغییر گازهای کاهنده، نوع محصول را کنترل می‌کند. CO یا هیدروکربن‌ها همچنین می‌توانند NO_x بدام افتاده را بطور مستقیم در مواد ذخیره ساز کاتالیست تا تشکیل N_2 احیاء نماید،



یا بطور غیر مستقیم با تشکیل H_2 از طریق واکنش انتقال گاز آب، نهایتاً NO_x را احیاء نماید. بطور مشابه هیدروکربن‌ها نیز می‌توانند H_2 را از طریق واکنش تبدیل بخار تولید نمایند. H_2 حین چرخه سوخت غلیظ موتور در آگروز نیز وجود دارد. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ که حین چرخه سوخت رقیق تولید شده است با H_2 واکنش کرده و طی واکنش استوکیومتری احتمالی، N_2 ایجاد می‌نماید [۸۰].



قابلیت انتخاب محصول نهایی، بخش مهمی از احیاء NO است. همراه N_2 موردنظر، گاهی اوقات محصولات ناخواسته ای نظیر N_2O و NH_3 نیز بسته به کاتالیست ایجاد می‌شود.



Clayton و همکارانش [۱۳]، احیاء گاز NO_x ذخیره شده با H_2 که شامل پنج مرحله است را، ترسیم کردند (شکل ۳):

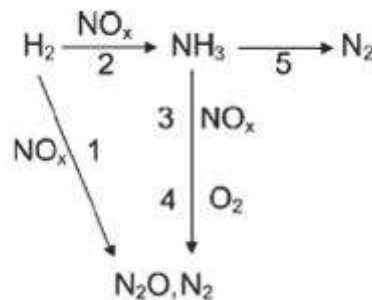
مسیر ۱ احیاء مستقیم NO_x به N_2 (واکنش (۵))،

مسیر ۲ احیاء NO_x به NH_3 (واکنش (۸))،

مسیر ۳ احیاء NO_x ذخیره شده با NH_3 ،

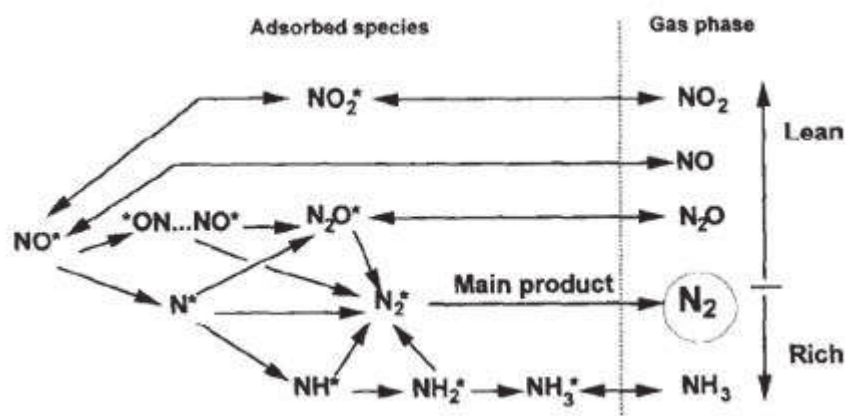
مسیر ۴ اکسیداسیون NH_3 به N_2 ($4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) و

مسیر ۵ تجزیه NH_3 به N_2 ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$).



شکل ۳- مجموعه واکنش‌ها حین احیاء NO_x ذخیره شده با H_2 که شامل پنج مرحله است [۱۳].

مشاهده شده است که H_2 احیاگر بهتری نسبت به CO می‌باشد و CO نیز بهتر از C_3H_6 و C_3H_8 است. تصویری از مسیرهای واکنش برای احیاء NO در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۴].



شکل ۴- شماتیکی از مسیرهای واکنش برای احیای NO ذخیره شده [۱۴].

بحث‌های مذکور مکانیزم کلی عملکرد NSR را بیان کردند. البته مطالعات زیادی در مورد کاتالیست استاندارد (Pt-Ba/Al₂O₃) جهت ارزیابی جنبه‌های مکانیزمی، مشکلات عملی و مسمومیت توسط سولفور انجام شده است.

۴- مهمترین روش‌های تهیه کاتالیست‌های NSR و اثر هریک بر عملکرد کاتالیست

خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌ها به شدت با مراحل تهیه آنها و کیفیت مواد اولیه تغییر می‌کند. انتخاب روش آزمایشگاهی برای تهیه کاتالیست به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مورد نظر در ترکیب نهایی بستگی دارد و بدیهی است که روش‌های تهیه نیز بستگی به انتخاب مواد اولیه دارد و روش‌های گوناگونی نیز برای تهیه مواد اولیه وجود دارد. این احتمالات گوناگون تأیید می‌کنند که ساخت کاتالیست بسیار پیچیده است. جدول ۱ عملیات‌های اصلی را که معمولاً در تهیه یک کاتالیست بکار می‌رود، بیان می‌کند. در فرمولاسیون بیشتر کاتالیست‌ها ترکیبی از چند یا حتی همه این عملیات‌ها استفاده می‌شود [۱۵].

جدول ۱- عملیات‌های متداول در تهیه کاتالیست‌ها [۱۵].

۱. رسوب گذاری ^۱	۷. کلیسیناسیون
۲. ژلاسیون ^۲	۸. عملیات شکل دهی
۳. استحاله هیدروترمال	۹. تلقیح ^۳
۴. دی کانتاسیون ^۴ ، فیلتراسیون، سانتریفوژ	۱۰. خرد کردن و آسیاب کردن ^۵
۵. شستشو	۱۱. مخلوط کردن
۶. خشک کردن	۱۲. اکتیواسیون

روش‌های سنتز مختلفی برای آماده سازی کاتالیست‌های جامد به کار گرفته شده است. روش‌های سنتز مختلف (که منجر به تغییر پخش شدگی و اندازه ذرات فلزات گرانبها، سطح ویژه، کریستالیزه بودن و

¹ Precipitation

² Gelation

³ Impregnation

⁴ Decantation

⁵ Crushing and Grinding

تفاوت‌های مرفولوژیکی و ساختاری می‌گردد)، مواد اولیه مختلف، ایجینگ و دمای کلسیناسیون به طور قابل توجهی نقش مهمی در رفتار کاتالیستی مواد جامد ایفا می‌نمایند.

در این بخش، بر روی اثرات ممکن روش تهیه کاتالیست بر روی رفتار کاتالیستی بحث می‌نماییم. به منظور دستیابی به بالاترین میزان پراکندگی Pt و Ba، افزایش پایداری هیدروترومال، روش‌های سنتز زیادی نظیر هم رسوبی^۱ سنتز با استفاده از شعله^۲ و سل-ژل^۳ و روش‌های تلقیح تر^۴ به کار گرفته شده است [۶].

۴-۱- آماده سازی کاتالیست NSR به روش تلقیح

روش تلقیح تر پر کاربردترین روش مورد استفاده بوده و روش سنتز مرسوم برای کاتالیست‌های NSR است و اکثر کاتالیست‌های مونولیتی با این روش تولید می‌شوند. در این فرآیند تلقیح Pt و Ba بصورت مرحله‌ای روی پایه کاتالیست Al_2O_3 صورت می‌گیرد. تحقیقات اخیر در مورد تغییر نظم تلقیح Pt و Ba بر روی Al_2O_3 نشان داد که ظرفیت ذخیره سازی در دماهای بالاتر برای کاتالیست‌های آماده شده از طریق تلقیح کردن Ba روی Al/Pt، Al/(Pt/Ba) نسبت به تلقیح کردن Pt روی Al/Ba، Al/(Al/Ba/Pt) بیشتر است و در $400^\circ C$ ذخیره سازی به اندازه ۵۴٪ افزایش یافت (دمای ذخیره سازی بهینه برای Al/Pt/Ba حدود $300-400^\circ C$ می‌باشد و دمای مشابه برای Al/Ba/Pt، $200-300^\circ C$ می‌باشد).

نویسندگان پیشنهاد کرده‌اند که علت اختلاف دمایی این است که Ba هنگامیکه پس از تلقیح Pt به کاتالیست افزوده می‌شود نسبت به قبل از آن بهتر بکار گرفته می‌شود. کاهش پراکندگی Ba به اثر منفی ماده اولیه Pt ($Pt(NO_3)_2$) روی Ba حین تهیه نمونه‌های Al/Ba/Pt نسبت داده شده است. این موضوع می‌تواند مقدار مکان‌های ذخیره سازی در دسترس را کاهش داده و نیز ممکن است فصل مشترک میان Pt و Ba را در نمونه‌های Al/Ba/Pt نسبت به Al/Pt/Ba کاهش دهد [۶].

آماده سازی به روش تلقیح نسبت به روش هم رسوبی مزایایی در بر دارد. Li و همکارانش [۱۶ و ۱۷] کاتالیست $Pt-MgO/Al_2O_3$ را از $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ به عنوان مواد اولیه با روش تلقیح تر و روش هم رسوبی سنتز کردند. نتایج نشان داد که روش‌های آماده سازی اثر قابل توجهی بر خواص ساختاری و قابلیت جذب NO_x دارد. $Pt-MgO/Al_2O_3$ هم رسوبی شده تنها ساختار هیدروتالسیتی دارد درحالیکه در کاتالیست تلقیح شده، MgO دو نوع ساختار دارد: یکی توزیع تک لایه‌ای بر روی Al_2O_3 می‌باشد و دیگری MgO حجمی مضاعف می‌باشد. این امر سبب می‌شود که نمونه‌های $Pt-MgO/Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح سطح ویژه بیشتری داشته باشند. نتایج FTIR ظرفیت ذخیره سازی بیشتر NO_x در کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تر را نشان می‌دهد که به مکانیزم‌های متفاوت برای ذخیره سازی نسبت داده شده است. در $Pt-MgO/Al_2O_3$ هم رسوبی شده، پس از حدود ۱۵ دقیقه، ابتدا NO به انواع نیتريت‌های پلدار تبدیل شده و سپس نیتريت‌ها توسط اتم‌های اکسیژن که از مکان‌های Pt روی سطح کاتالیست منتقل می‌شوند به انواع نیتريت‌های تک شاخه‌ای و دو شاخه‌ای اکسیژن می‌شوند. اما، کاتالیست‌های تلقیح شده پس از ۱۰ دقیقه، ابتدا NO روی مکان‌های Pt کاتالیست به NO_2 اکسید شده و سپس NO_2 با O_2 واکنش کرده و نیتريت‌های تک سر را ایجاد می‌کند.

۴-۲- آماده سازی کاتالیست NSR به روش سل-ژل

روش تثبیت شده برای تولید پودرهای هموزن سرامیکی فرایند سل-ژل می‌باشد [۶]. فرایند سل-ژل نوعی روش سنتز مواد جامد می‌باشد که درون مایع و در دمای کم انجام می‌شود. استفاده از تکنیک‌های سل-ژل

¹ Coprecipitation

² Flame Made Synthesis

³ Sol-Gel

⁴ Wet Impregnation Methods

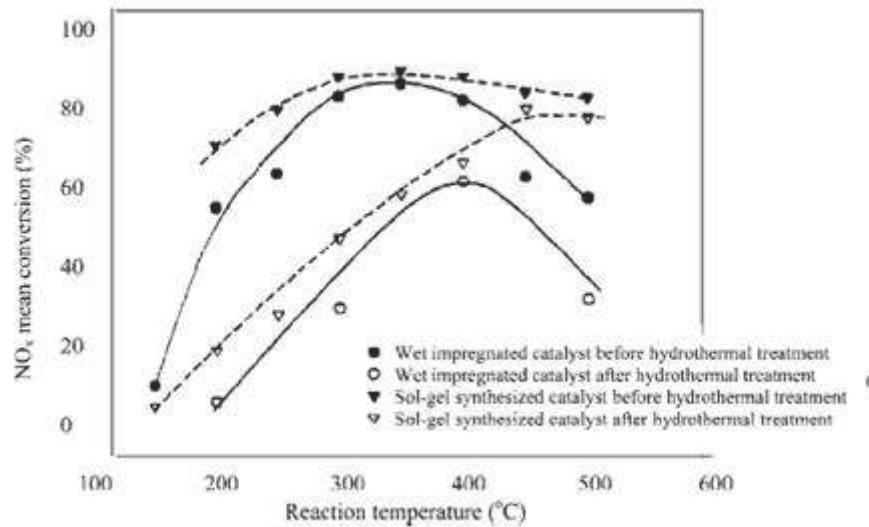
برای تولید اکسیدهای فلزی سابقه‌ای طولانی دارد. در این فرایند با هیدرولیز مواد اولیه ری اکتیو که معمولاً آلکوکسیدها در محلول الکلی می‌باشند، هیدروکسیدهای مربوطه تولید می‌شوند. معمولاً دیسپرز نمودن این هیدروکسیدها در حلال و حفظ آن، آسان می‌باشد. چگالش مولکول‌های هیدروکسید بدون آب، سبب ایجاد شبکه می‌گردد. هنگامیکه هیدروکسیدها با چگالش شبکه هیدروکسیدی پلیمریزه شدند، ژلاسیون روی داده است و ژل متخلخلی حاصل می‌شود. ژل، پلیمری با ساختمان سه بعدی است که حفره‌های درونی اطراف آنرا پوشانده‌اند که به ژل حاصله، ژل کلونیدی می‌گویند. حذف حلال‌ها و خشک کردن مناسب ژل مرحله مهمی می‌باشد که پودر بسیار ریز هیدروکسید فلزی را ایجاد می‌نماید. عملیات حرارتی هیدروکسید مرحله نهایی می‌باشد که پودر بسیار ریز اکسید فلزی را تولید می‌نماید. بسته به نوع عملیات حرارتی، محصول نهایی می‌تواند به شکل پودر نانو، توده‌ای یا اکسید فلزی با نقص اکسیژن باشد [۱۷].

Arena و همکارانش [۱۸] Pt-Ba/Al₂O₃ را با روش سل - ژل سنتز کرده و واکنش پذیری آنرا با نمونه‌های مرجع تهیه شده به روش تلقیح تر مقایسه کردند. Pt-15%BaO/Al₂O₃ از H₂PtCl₆، Ba(CH₃COO)₂ و Al(O-i-Pr)₃ به روش سل - ژل تولید شده که از اسید (HCl 37%) برای ژلاسیون استفاده شده است. شکل ۵ مقایسه اکتیویته NSR کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل را با کاتالیست سنتز شده به روش تلقیح تر قبل و بعد از عملیات هیدروترومال (عملیات هیدروترومال در ۸۰۰°C و به مدت ۶ h با ۱۰٪ رطوبت در هوا انجام می‌شود) نشان می‌دهد. نمونه‌های آماده شده به روش سل - ژل قبل از عملیات هیدروترومال ماکزیمم تبدیل NO_x مشابهی با نمونه‌های آماده شده به روش تلقیح تر، نشان می‌دهند. اکتیویته بیشتر کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل در مقایسه با نمونه‌های حاصل از فرایند تلقیح در دماهای مختلف نشان می‌دهد که دیسپرز شدگی اجزاء ذخیره ساز NO_x در کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل بیشتر است. پس از عملیات هیدروترومال، کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل اکتیویته تبدیل NO_x بهتری در دماهای بالاتر داشتند. نویسندگان اظهار داشتند که حضور دو نوع مختلف از مکان‌های ذخیره سازی NO_x در کاتالیست‌های حاصل از سل - ژل علت این امر می‌باشد. در دماهای پایین‌تر، سطح BaCO₃ مسئول ذخیره‌سازی NO_x می‌باشد در حالیکه در دماهای بالاتر BaAl₂O₄ جزء ذخیره سازی فعال NO_x می‌باشد. با این حال نویسندگان نتوانستند هیچ گونه شواهد تجربی بر خلاف فرضیه ارائه نمایند.

نتایج متضادی نیز در مقالات وجود دارد که نشان می‌دهد اکتیویته NSR کاتالیست Pt-Ba/Al₂O₃ تهیه شده به روش تلقیح تر در مقایسه با نمونه‌های مشابه آماده شده به روش سل - ژل بهتر است. کاتالیست‌هایی که حاوی BaO روی ZrO₂ می‌باشند و با روش سل - ژل تهیه شده‌اند، اکتیویته ذخیره سازی NO_x ضعیفی در مقایسه با کاتالیست‌هایی که دارای BaO روی CeO₂ - ZrO₂ بوده و با روش تلقیح تر آماده شده‌اند، نشان می‌دهند. اما این مقایسه بدلیل متفاوت بودن محیط ساختاری BaO در دو کاتالیست مشکوک به نظر می‌رسد. البته روش سل - ژل نیز برتری خود را نسبت به روش هم رسوبی در سنتز کاتالیست‌های NSR به اثبات رسانده است [۶].

Haneda و همکارانش [۱۹] CeO₂ - ZrO₂ را به دو روش مختلف سنتز نمودند: روش سل - ژل و روش هم رسوبی. CeO₂ - ZrO₂ سنتز شده با روش سل - ژل تشکیل محلول جامدی با ساختار فلوریت مکعبی یگانه نشان می‌دهد در حالیکه CeO₂ - ZrO₂ هم رسوبی شده دارای فازهای مجزا CeO₂ (مکعبی) و ZrO₂ (تتراگونال) می‌باشد. جذب NO_x در کاتالیست‌های سنتز شده به روش سل - ژل به مراتب بالاتر از کاتالیست‌های هم رسوبی شده مشابه می‌باشد (2.19 × 10⁻⁴ در مقایسه با 0.21 × 10⁻⁴ مول NO در هر گرم CeO₂ - ZrO₂ تهیه شده با روش هم رسوبی). حذف NO_x از طریق اکسیداسیون NO به NO₂ و در نتیجه جذب بصورت انواع NO₃ بر روی جفت مکان‌های Ce⁴⁺ - O²⁻ انجام می‌شود. اما اختلاف چندانی در پوشش NO₂ میان CeO₂ - ZrO₂ آماده شده به روش سل - ژل و هم رسوبی مشاهده نمی‌شود (به ترتیب 0.48 لایه

و 0.41 لایه) که نشان می‌دهد خواص مکان‌های جذب در هر دو جذب کننده مشابه می‌باشد اما مقدار ذخیره سازی در کاتالیست‌های تهیه شده به روش سل - ژل بدلیل بالا بودن اکتیویته اکسیداسیون NO به NO_2 بیشتر می‌باشد. با افزایش ظرفیت ذخیره سازی اکسیژن توانایی اکسیداسیون بالا می‌رود. از آنجاییکه کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل دارای محلول جامد کاملی می‌باشد، اکتیویته اکسیداسیون NO بالای آن، به تشکیل انواع O^{2-} نسبت داده شده است که اکسیدان‌های مؤثرتری نسبت به انواع اکسیژن‌های سطحی دیگر می‌باشند. مخلوط شدن هموژن یون‌های Ce و یون‌های Zr در محلول جامد به عنوان یکی از عوامل مهم در بالا بودن ظرفیت جذب NO_x کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل در مقایسه با کاتالیست هم رسوبی مشابه مورد توجه قرار گرفته است.

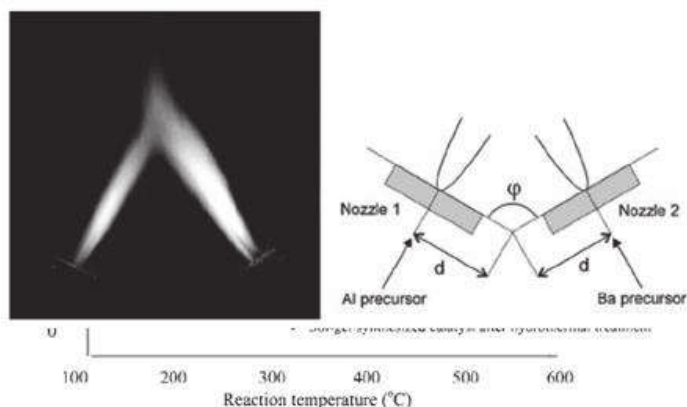


شکل ۵- میانگین تبدیل NO_x در کاتالیست‌های تهیه شده به روش سل - ژل و تلقیح تر قبل و بعد از عملیات هیدروترمال. عملیات ایجینگ هیدروترمال در راکتوری با بستر ثابت و در دمای 800°C به مدت ۶ ساعت انجام می‌شود که گاز تغذیه مخلوط هوای اشباع شده آب در 60°C (حدود ۱۰٪ آب در هوا). اکتیویته NSR با استفاده از یک سری چرخه‌های تغذیه گاز که از حالت رقیق (120 s: 5% O_2 , 10.8% CO_2 , 954 ppm NO, remaining) به حالت غلیظ (6s: 3.3% CO , 1.1% H_2 , 6000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , 10.8% CO_2 , 954 ppm NO, remaining He) تغییر می‌کنند، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. سرعت مکانی گاز 60000 h^{-1} می‌باشد [۱۸ و ۱۹].

۴-۳- آماده سازی کاتالیست NSR به روش پیرولیز اسپری شعله

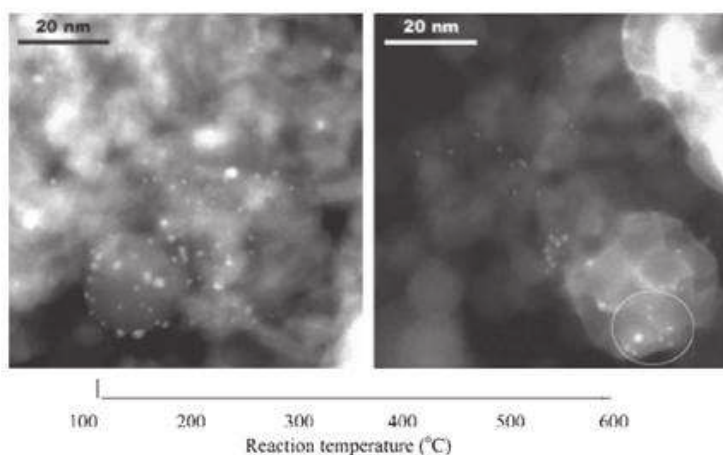
پایرولیز اسپری شعله در سنتز کاتالیست‌های NSR بکار گرفته شده است. پایرولیز اسپری شعله فرایندی تک مرحله‌ای است که از محلول مواد اولیه قابل اشتعال بهره می‌گیرد. سنتز تک نازلی و دو نازلی استفاده شده‌اند. سنتز دو نازلی کنترل بهتری در توزیع اجزاء مختلف محصول فراهم می‌نماید. یک چیدمان خاص برای سنتز دو شعله‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است. نکته اساسی موقعیت دو نازل می‌باشد که به شدت بر دما و غلظت شعله اثر گذار است. Strobel و همکارانش از چیدمانی با زاویه ثابت $\varphi = 120^\circ$ و فاصله $d = 6 \text{ cm}$ بین دو نازل استفاده کردند. مخلوط مواد اولیه شامل Al(III)tri-sec-butoxide به عنوان ماده اولیه Al و Ba(II)2- ethylhexanoate و Pt-acetylacetonate به عنوان ماده اولیه Pt و Ba است. مواد اولیه Pt - Ba از نازل‌های جداگانه‌ای به ترتیب با دبی ۵ و 3 mLmin^{-1} اسپری می‌شوند. هر دو اسپری با حلقه شعله کوچکی احاطه و مشتعل می‌شوند. شعله‌ها در محیط باز عمل می‌نمایند تا بالاترین دمای شعله به 2500°C برسد و ذرات محصول بر روی فیلتر فیبر شیشه‌ای جمع آوری گردد. از آنجاییکه دما حین سنتز بسیار بالا می‌باشد، معمولاً به لحاظ ترمودینامیکی تشکیل محصول مطلوب‌تر است. پایرولیز اسپری شعله کاتالیست‌هایی تولید می‌کند که درصد بالاتری BaCO_3 مونوکلینیک دارند و در مقادیر بالاتر Ba، کاتالیست‌های تولید شده با شعله،

$BaCO_3$ اورتورمبیک ندارند در حالیکه در کاتالیست‌های تولید شده به روش تلقیح تر مشابه، غلظت بالاتری $BaCO_3$ اورتورمبیک وجود دارد (به عنوان مثال، در کاتالیست تولید شده به روش تلقیح تر با ۲۵٪ وزنی Ba ، $BaCO_3$ اورتورمبیک ۳۲٪ و $BaCO_3$ مونوکلینیک ۵۶٪ بود، اما در کاتالیست تولید شده با شعله با همان مقدار Ba ، $BaCO_3$ مونوکلینیک ۴۸٪ بود و هیچ $BaCO_3$ اورتورمبیک شناسایی نشد) بدلیل غلظت بالاتر $BaCO_3$ مونوکلینیک و سطح بیشتر کاتالیست سنتز شده با پایرولیز اسپری شعله، ذخیره سازی NO_x در مقایسه با $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ تولید شده به روش تلقیح تر مرسوم، بیشتر است (به عنوان مثال، در کاتالیست سنتز شده توسط شعله با ۲۵٪ وزنی Ba ، 1.65×10^{-3} مول NO به ازای هر گرم کاتالیست ذخیره می‌شود در حالیکه کاتالیست تولیدی به روش تلقیح تر 1.32×10^{-3} مول NO به ازای هر گرم کاتالیست ذخیره می‌نماید).



شکل ۶- شماتیک نحوه قرارگیری FSP با استفاده از دو نازل مجزا. تصویر دو شعله را نشان می‌دهد که کاتالیست $Pt-Ba/Al_2O_3$ را تولید می‌نمایند. (شعله آبی (چپ): Al ؛ شعله زرد مایل به سبز (راست): Pt و Ba). زاویه میان دو نازل ϕ در 120° تنظیم شده است و فاصله بین نازلی میان نوک زاویه و مرکز هر نازل (d) بطور قرینه تا ۶ cm قابل تغییر است [۶].

$Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ هنگامیکه از روش پایرولیز اسپری شعله دو نازلی سنتز می‌شود از ذرات کروی آلومینا و باریوم کربنات تشکیل می‌شود که به ذرات بزرگتر تجمع یافته‌اند. پلاتین بر روی هر دو نوع ذرات اولیه پخش شده است در حالیکه همان کاتالیست که با روش تلقیح تر سنتز شده نشان می‌دهد $BaCO_3$ بر روی پایه آلومینایی می‌نشیند که در شکل ۷ نشان داده شده است. این اختلاف در پخش شدگی Pt و پایداری فاز $BaCO_3$ سبب اکتیویته NSR بهتر در $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ سنتز شده با روش پایرولیز اسپری شعله نسبت به کاتالیست مشابه آماده شده به روش تلقیح تر می‌شود [۲۰].



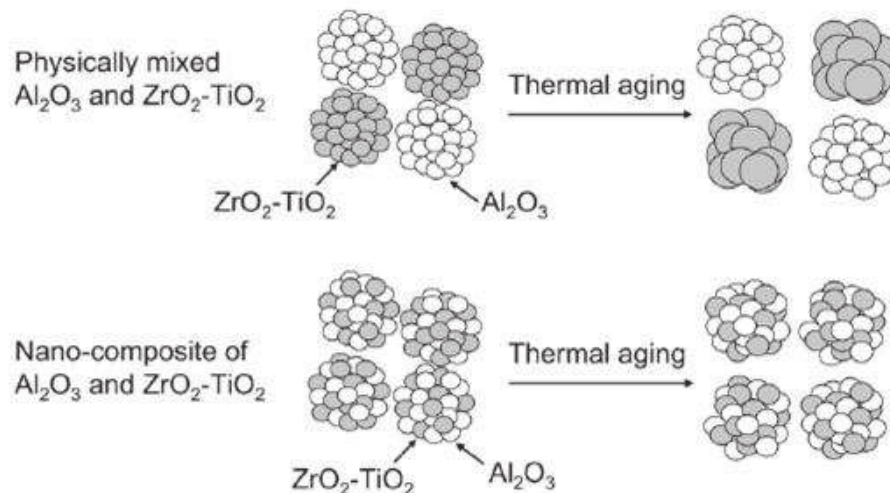
شکل ۷- تصاویر STEM با قدرت تفکیک بالا که ذرات Pt (نقاط روشن) را در کاتالیست $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ سنتز شده به روش تلقیح تر (چپ) و کاتالیست $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ سنتز شده به روش اسپری شعله (راست) نشان می‌دهد. در تصویر سمت راست، ذرات Pt بر روی هر دو ذرات حاوی Ba (دایره رسم شده) و Al_2O_3 قابل تشخیص هستند [۲۰].

۴-۴-آماده سازی کاتالیست NSR به روش هم رسوبی

یکی از روش‌های مرسوم سنتز نانوذرات، رسوب محصولات به مقدار ناچیز محلول، از محلول‌های آبدار می‌باشد که پس از تجزیه حرارتی، این محصولات به اکسیدها تبدیل می‌شوند. این فرایند شامل حل کردن مواد اولیه نمکی معمولاً کلریدی، اکسی کلریدی یا نیتراتی، نظیر $AlCl_3$ برای تهیه Al_2O_3 ، $Y(NO_3)_3$ برای تولید Y_2O_3 و $ZrOCl_2$ برای تولید ZrO_2 ، می‌باشد. معمولاً هیدروکسیدهای فلزی مربوطه تشکیل شده و با افزودن محلول بازی نظیر هیدروکسید سدیم یا محلول آمونیاک در آب رسوب داده می‌شود. سپس نمک‌های کلریدی یا نیتراتی نظیر $NaCl$ یا NH_4Cl شسته شده و هیدروکسید پس از فیلتراسیون و شستشو، کلسینه می‌شود و پودر اکسید نهایی حاصل می‌گردد. این روش در تهیه کامپوزیت اکسیدهای مختلف با هم رسوبی هیدروکسیدهای مربوطه در همان محلول استفاده می‌شود. یکی از معایب این روش، دشواری کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه می‌باشد. اکثر مواقع رسوب سریع (کنترل نشده) اتفاق می‌افتد که ذرات درشتی ایجاد می‌کند. برای غلبه بر این ضعف، برخی روش‌های جدید هم رسوبی نظیر هم رسوبی سونوشیمیایی^۱ و هم رسوبی به کمک مایکروویو^۲ توسعه یافته‌اند [۱۷].

هم رسوبی روش سریع و ساده آماده سازی با کنترل آسان اندازه ذرات می‌باشد. سنتز Ba/Al_2O_3 از مواد اولیه $Ba(NO_3)_2$ و $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ شامل رسوبدهی توسط $(NH_4)_2CO_3$ در محیط اسیدی می‌باشد و سپس کلسیناسیون در دمای $1000^\circ C$ که سبب ذخیره سازی NO_x بیشتر بدلیل تشکیل فاز $BaAl_2O_4 - Al_2O_3$ می‌گردد [۵].

Imagawa و همکارانش [۲۱] مزیت سنتز هم رسوبی نانوذرات $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$ برای ذخیره سازی NO_x را نسبت به مخلوط کردن فیزیکی اکسیدها به صورت سنتی، به خوبی نشان دادند. پس از عملیات حرارتی در $1000^\circ C$ در نانوکامپوزیت Al_2O_3 و $ZrO_2 - TiO_2$ نسبت به مخلوط کردن فیزیکی Al_2O_3 و $ZrO_2 - TiO_2$ از TiO_2 اگر بگیشن ذرات $ZrO_2 - TiO_2$ جلوگیری می‌شود، زیرا ذرات Al_2O_3 به عنوان حامل‌های نفوذی به ذرات $ZrO_2 - TiO_2$ ، در نانوکامپوزیت عمل می‌نمایند (شکل ۸).



شکل ۸- شماتیکی از نانو کامپوزیت Al_2O_3 و $ZrO_2 - TiO_2$ و مخلوط فیزیکی Al_2O_3 و $ZrO_2 - TiO_2$ [۲۱].

این عامل سبب ذخیره سازی $55 \mu mol$ از NO به ازای هر گرم نانوکامپوزیت $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$ هم رسوبی شده در مقایسه با $40 \mu mol$ از NO به ازای هر گرم از $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$ فیزیکی مخلوط شده می‌گردد. ترکیبات شبه هیدروتالسیست سنتز شده با روش هم رسوبی اکتیویته NSR خوبی نشان می‌دهند.

¹ Sonochemical Co-precipitation

² Microwave-assisted Co-precipitation

ترکیبات شبه هیدروآکسید Mg/Ru - Al با روش هم رسوبی در PH ثابت با استفاده از مواد اولیه $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ سنتز گردیدند. ترکیبات آماده شده ساختار هیدروآکسید تک فاز داشتند اما هنگامیکه در دمای $600^\circ C$ به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند، فاز MgO و اسپینل $Mg(Al,Ru)_2O_4$ تولید گردید. با این وجود، هیچ RuO_x تشکیل نشد که نشان دهنده دیسپرز شدگی بالا در این روش سنتز است. بدلیل دیسپرز شدگی بالای Ru و اکسیداسیون NO به NO_2 ، کاتالیست، ظرفیت ذخیره سازی NO_x بالای $220 \mu mol$ را نشان می‌دهد.

۴-۵- آماده سازی کاتالیست NSR با استفاده از تمپلیت‌های پلیمری

کاتالیست $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ که اخیراً با استفاده از کوپلیمر سه بلوکی P123 به عنوان تمپلیت سنتز شده است، توزیع بالاتر Pt، سطح تماس و تخلخل بالاتری را در کنار پایداری حرارتی بیشتر نسبت به کاتالیست‌های آماده شده به روش تلقیح تر مرسوم نشان می‌دهد. برای این روش سنتز، با محلول آبدار تمپلیت P123 مقدار $Ba(NO_3)_2$ و $Al(O-i-Pr)_3$ محاسبه می‌گردد. $(NH_4)_2CO_3$ قطره قطره به این محلول افزوده می‌شود تا Ba^{2+} بصورت $BaCO_3$ رسوب نماید. فاز $BaCO_3$ در این کاتالیست نیمه متخلخل پس از کلسیناسیون، مونوکلینیک بود که خاصیت جذب NO_x بهتری نسبت به $BaCO_3$ اورتورمبیک - وایتريت دارد. کاتالیست آماده شده با روش تلقیح غلظت $BaCO_3$ اورتورمبیک - وایتريت بالاتری دارد. حذف سولفور نیز در دماهای پایین تر بدلیل دیسپرز شدگی بیشتر Ba و کوچکتر بودن ذرات Pt در این کاتالیست‌های بی نظیر روی می‌دهد [۶].

۵- نتیجه گیری

از آنچه بیان گردید، این نتیجه حاصل می‌شود که روش سنتز بکار گرفته شده برای تولید کاتالیست نقش بسیار مهمی در کاتالیز NSR ایفا می‌نماید. روش‌های آماده سازی مختلف میزان دیسپرز شدن مکان‌های ذخیره ساز و فلزات گرانبها، رفتار ساختاری آنها و شیمی بازیابی و ذخیره سازی را کنترل می‌نمایند. اما هیچ روش منحصر بفرد سنتزی که بتوان بطور قطع آنها بهترین روش سنتز برای آماده سازی کاتالیست دانست، وجود ندارد. روش تلقیح تر پر کاربردترین روش مورد استفاده بوده و روش سنتز مرسوم برای کاتالیست‌های NSR است. آماده سازی به روش تلقیح نسبت به روش هم رسوبی مزایایی در بر دارد، با این وجود، اکتیویته بیشتر کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل در مقایسه با نمونه‌های حاصل از فرایند تلقیح در دماهای مختلف نشان می‌دهد که دیسپرز شدگی اجزاء ذخیره ساز NO_x در کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل بیشتر است. یکی از معایب روش هم رسوبی، دشواری کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه آنها است. اکثر مواقع رسوب سریع (کنترل نشده) اتفاق می‌افتد که ذرات درشتی ایجاد می‌کند. برای غلبه بر این ضعف، برخی روش‌های جدید هم رسوبی نظیر هم رسوبی سونوشیمیایی و هم رسوبی به کمک مایکروویو توسعه یافته‌اند. کاتالیست $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$ که اخیراً با استفاده از کوپلیمر سه بلوکی P123 به عنوان تمپلیت سنتز شده است، توزیع بالاتر Pt، سطح تماس و تخلخل بالاتری را در کنار پایداری حرارتی بیشتر نسبت به کاتالیست‌های آماده شده به روش تلقیح تر مرسوم نشان می‌دهد.

مراجع

1. W. B. Li, X. F. Yang, L. F. Chen, J. A. Wang, Adsorption/desorption of NO_x on MnO_2/ZrO_2 oxides prepared in reverse microemulsions, *Catalysis Today* 148, 2009, 75-80.
2. J. Szanyi, J. H. Kwak, J. Hanson, Ch. Wang, T. Szailer, Ch. H. F. Peden, Changing Morphology of BaO/Al_2O_3 during NO_2 Uptake and Release, *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 7339-7344.
3. R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, Selective catalytic reduction of NO by H_2 in O_2



- on Pt/BaO/Al₂O₃ monolith NO_x storage catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 2008, 161–181.
4. R. Buchel, R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, Flame-Made Pt/K/Al₂O₃ for NO_x Storage–Reduction (NSR) Catalysts, *Top Catal* 52, 2009, 1799–1802.
 5. J. H. Kwak, D. H. Kim, T. Szailer, Ch. H. F. Peden, and J. Szanyi, NO_x uptake mechanism on Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Letters* Vol. 111, Nos. 3–4, November 2006, 119.
 6. S. Roy, A. Baiker, NO_x Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance, *Chem. Rev.* 109, 2009, 4054–4091.
 7. W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts, *Catalysis Reviews*, Vol. 46, Issue 2 Dec. 2004, 163 – 245.
 8. P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, NO_x removal catalysis under lean conditions, *Catalysis Today* 117, 2006, 316–320.
 9. P. L. Silveston, Automotive exhaust catalysis under periodic operation, *Catalysis Today* 25, 1995, 175-195.
 10. N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sulfur durability of NO_x storage and reduction catalyst with supports of TiO₂, ZrO₂ and ZrO₂ - TiO₂ mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 2007, 187–195.
 11. L. Olsson; H. Persson; E. Fridell; M. Skoglundh; A. Andersson, Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃, *B. J. Phys. Chem. B* 105, 2001, 6895–6906.
 12. Y. Sakamoto; T. Motohiro; S. Matsunaga; K. Okumura; T. Kayama; K. Yamazaki; T. Tanaka; Y. Kizaki; N. Takahashi; H. Shinjoh, Transient analysis of the release and reduction of NO_x using a Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst, *Catal. Today* 121, 2007, 217–225.
 13. R. D. Clayton; M. P. Harold; V. Balakotaiah. *Applied Catalyst B Environmental* 84, 2008, 616–630.
 14. T. Maunula, J. Ahola, T. Salmi, H. Haario, M. Harkonen, M. Luoma, V. J. Pohjola, Investigation of CO oxidation and NO reduction on three-way monolith catalysts with transient response techniques, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 1997, 287-308.
 15. C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today* 34, 1997, 281-305.
 16. J. Li; W. Li; S. Kang; R. Ke, *Catal. Lett.* 2007, 116, 155–160.
 17. S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol. 2, 2009, 613 – 654.
 18. G. E. Arena; L. Capito; G. Centi, In *Oxide Based Materials: New Sources, Novel Phases, New Applications* Vol. 155; 2005.
 19. M. Haneda; T. Morita; Y. Nagao; Y. Kintaichi; H. Hamada, CeO₂- ZrO₂ binary oxides for removal by sorption NO_x, *Chem. Phys.* 3, 2001, 4696–4700.
 20. M. Piacentini, R. Strobel, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made Pt–Ba/Al₂O₃ catalysts: Structural properties and behavior in lean-NO_x storage-reduction, *Journal of Catalysis* 243, 2006, 43–56.
 21. H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, Sh. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, Synthesis and characterization of Al₂O₃ and ZrO₂–TiO₂ nano-composite as a support for NO_x storage–reduction catalyst, *Journal of Catalysis* 251, 2007, 315–320.