

انعطافپذیری مدیریت منابع مالی کارخانجات تولید مبدل کاتالستی با جایگزینی فلزات گرانبها

طلعت ذاکری^۱، یوسف زینالی^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شرکت عایق خودرو توس، واحد کاتالیست، مشهد

^۲ دکتری مهندسی شیمی، شرکت عایق خودرو توس، واحد کاتالیست، مشهد

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: yzeynali@aktcom.com

چکیده

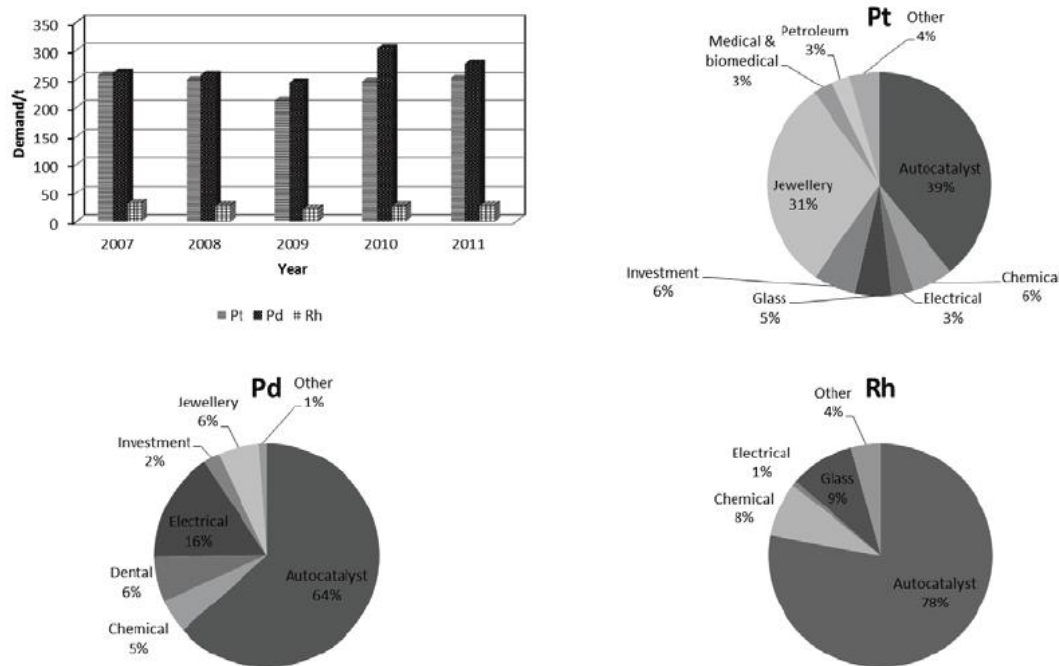
هدف از این بررسی، کاهش قیمت تمام شده کاتالیست خودرو با استفاده از جایگزینی فلز پالادیوم با فلز پلاتین می باشد. از آنجا که در حال حاضر قیمت جهانی پالادیوم تقریباً ۲,۵ برابر قیمت پلاتین می باشد، در این تحقیق با ایجاد تغییرات بنیادی در فرمولاسیون واشکوت^۱ و افزایش میزان پخش فلزات گرانبها در دوغاب واشکوت، مقدار قابل توجهی از فلز پالادیوم با فلز پلاتین جایگزین شده است که نتیجه آن می تواند باعث کاهش ۳۰ درصدی قیمت تمام شده کاتالیست خودرو و در نتیجه کاهش قابل توجه سرمایه در گردش مورد نیاز تولید این قطعه و افزایش انعطاف پذیری در مدیریت منابع مالی گردد. نکته قابل توجه این است که کاتالیست های حاوی پلاتین در مقابل سوخته های کیفیت پایین که حاوی مقادیر بالای سولفور و سرب هستند مقاومت بالاتری را داراست و از لحاظ مسموم شدن کاتالیست، عمر طولانی تری را تضمین می کند.

کلمات کلیدی: کاتالیست خودرو، فلزات گرانبها، دوغاب، کاهش قیمت، مسمومیت کاتالیست

¹ Washcoat

۱. مقدمه

بطور کلی مبدل‌های کاتالیستی خودروها از پنج قسمت اصلی شامل مونولیت (Monolith)، لایه یا پوشش میانی (WC Washcoat)، فلزات گرانبها (PGM)، محافظ مونولیت (Mat) و محافظ فلزی (Canning) تشکیل شده‌اند. در یک مبدل کاتالیستی نقش اصلی در تبدیل گازهای سمی به عهده فاز فعال (PGM) می‌باشد. فلزات گرانبهای مورد استفاده در مبدل‌های کاتالیستی عمدتاً پالادیوم، پلاتین و رودیوم می‌باشند. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد بیشترین میزان مصرف فلزات گرانبها در جهان (شامل ایران)، مربوط به مبدل‌های کاتالیستی خودرو می‌باشد.

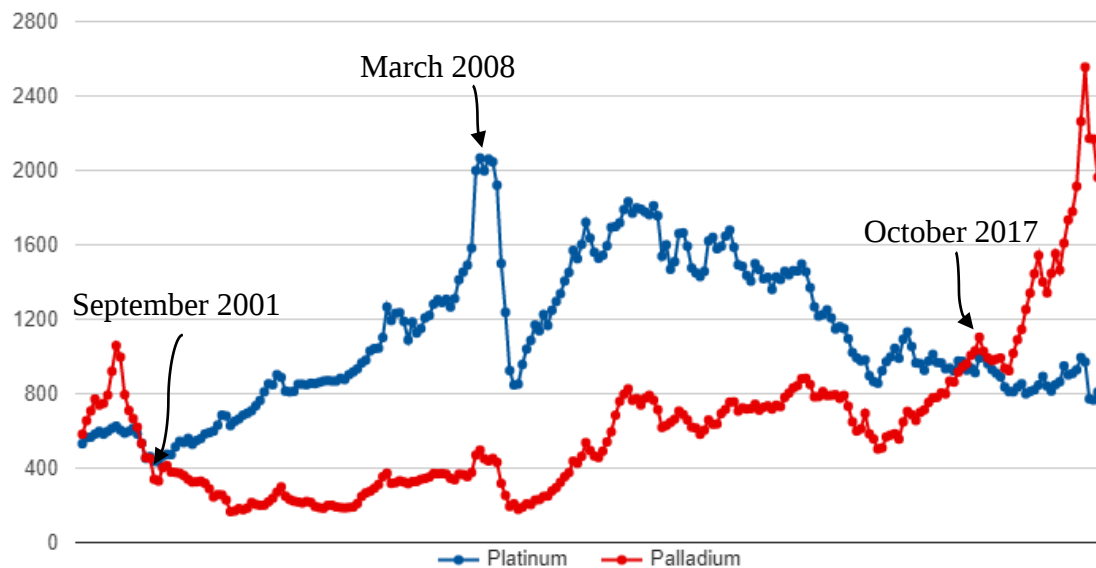


شکل ۱. تغییرات تقاضا برای فلزات پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd) و رودیوم (Rh) در سالهای ۲۰۰۷-۲۰۱۱ و استفاده‌کننده‌های آن در سال ۲۰۱۱ [۱]

در طول تاریخ استفاده از مبدل‌های کاتالیستی سه گانه^۲ (از سال ۱۹۷۴) عوامل مختلفی در نوع استفاده از فلزات گرانبهای مورد استفاده در این کاتالیستها تاثیرگذار بوده است که از جمله آن می‌توان به کیفیت سوخت (به‌خصوص میزان سولفور موجود در سوخت)، قوانین زیست محیطی، تکنولوژی‌های مورد استفاده در خودروها مانند سیستم کالیراسیون موتور و سوخت دهی، قیمت فلزات گرانبها و تکنولوژی واشکوت کاتالیست اشاره کرد. از میان عوامل اشاره شده، مبحث قیمت فلزات و سرمایه در گردش مورد نیاز مهم‌ترین عامل تعیین کننده فلز انتخاب شده بوده است، از اینرو در ابتدا به مقایسه ای از وضعیت قیمت پالادیوم و پلاتین در ۲۰ سال گذشته بر مبنای اعداد گزارش شده در سایت جانسون-متی^۳ پرداخته می‌شود. همانگونه که در شکل مشاهده می‌گردد از سپتامبر ۲۰۰۱ قیمت پالادیوم در سطح پایینتری نسبت به قیمت پلاتین قرار دارد و این اختلاف در اوایل سال ۲۰۰۸ به بیشترین مقدار خود رسیده است.

^۲ Three way catalyst

^۳ Johnson Matthey



شکل ۲- قیمت مقایسه ای پالادیوم و پلاتین از سال ۲۰۰۰ تا سال ۲۰۲۰ [۲]

یکی از ضعفهای عمده فلز پالادیوم نسبت به پلاتین حساسیت بیش از حد آن به مسموم کننده های کاتالیست از جمله سولفور می باشد. نکته ای که به نظر می رسد در انتخاب پلاتین به عنوان کاتالیست در نسلهای اولیه کاتالیستهای خودرو بی تاثیر نبوده است، چرا که در سالهای ۱۹۷۴ تا ۲۰۰۵ میزان سولفور در سوخت مقدار قابل توجهی بوده است [۳].

عامل دیگری که استفاده از پالادیوم به جای پلاتین (با توجه به کم بودن قیمت پالادیوم نسبت به پلاتین) را تقویت کرد افزایش کیفیت سوخت در آمریکا (به عنوان ابتدایی ترین کشور استفاده کننده از مبدل های کاتالیستی خودرو) و کاهش میزان سولفور به طرز چشمگیری بود. در مقاله ای از Cooper و همکارانش در شرکت جانسون-متی که در سال ۲۰۱۳ چاپ شد نیز این موضوع خاطر نشان می شود که در کنار کاهش ۱۰ ساله قیمت پالادیوم نسبت به پلاتین، کاهش سولفور در سوخت عامل جایگزینی پالادیوم به جای پلاتین در کاتالیستهای TWC می باشد [۳].

هر یک از دو فلز پالادیوم و پلاتین نقاط ضعف و قوت خود را داراست. همانگونه که ذکر شد ضعف استفاده از پالادیوم حساس بودن این فلز به مسموم کننده ها می باشد از طرف دیگر، حضور پلاتین در کاتالیست هم محدودیتهای خاص خود را داراست که عمده ترین آن ضعف این فلز در عدم تاب آوری شرایط سخت در خودرو مانند سرعت های بالا (ایجاد نقاط داغ) و دامنه گسترده نوسانات در موتور خودرو میباشد [۴].

برای هر دو مشکل موجود برای هر دو فلز پالادیوم و پلاتین در مقالات و مطالعات راه های مختلفی گزارش شده است. به عنوان مثال راحت ترین و روتین ترین راه برای جلوگیری از مسمومیت پالادیوم استفاده از سوخت های با کیفیت حاوی مقادیر محدود سولفور می باشد. همچنین می توان از یک سری افزودنی ها برای افزایش تحمل پالادیوم در مقابل مسموم کننده ها استفاده نمود هر چند بهترین راه استفاده از سوخت مناسب است [۵]. همچنین برای تحمل پایین پلاتین به نقاط داغ و دماهای بالا نیز راهکارهایی معرفی شده است که از جمله آن اضافه کردن بعضی افزودنی ها و ایجاد تغییراتی در ترکیب پایه کاتالیست به این نوع کاتالیستها برای افزایش تحمل دمایی کاتالیست و ممانعت از سینترینگ می باشد. به عنوان مثال در یک تحقیق علمی نشان داده شده است که چنانچه در تکنولوژی واشکوت تغییراتی ایجاد گردد که پلاتین در تماس بیشتر با سریا باشد (در مقایسه با آلومینا) این موضوع تاثیر شگرفی در افزایش و بهبود خواص کاتالیست خواهد داشت [۶ و ۷].

با توجه به وجود راه حل های مختلف جهت مرتفع نمودن مشکلات موجود در استفاده از هر یک از فلزات پلاتین و پالادیوم و همچنین قیمت بسیار پایین تر پلاتین نسبت به پالادیوم در چند سال اخیر، در این تحقیق بر آن بوده ایم تا با ارتقا فرمولاسیون و تکنولوژی مورد استفاده در دوغاب واشکوت، قسمت عمده فلز پالادیوم موجود در کاتالیستهای مورد استفاده در خودروهای داخلی را با پلاتین جایگزین نموده و تاثیر قابل توجهی در قیمت تمام شده کاتالیست خودرو داشته باشیم.

۲. آزمایشات

۲-۱- نمونه صنعتی

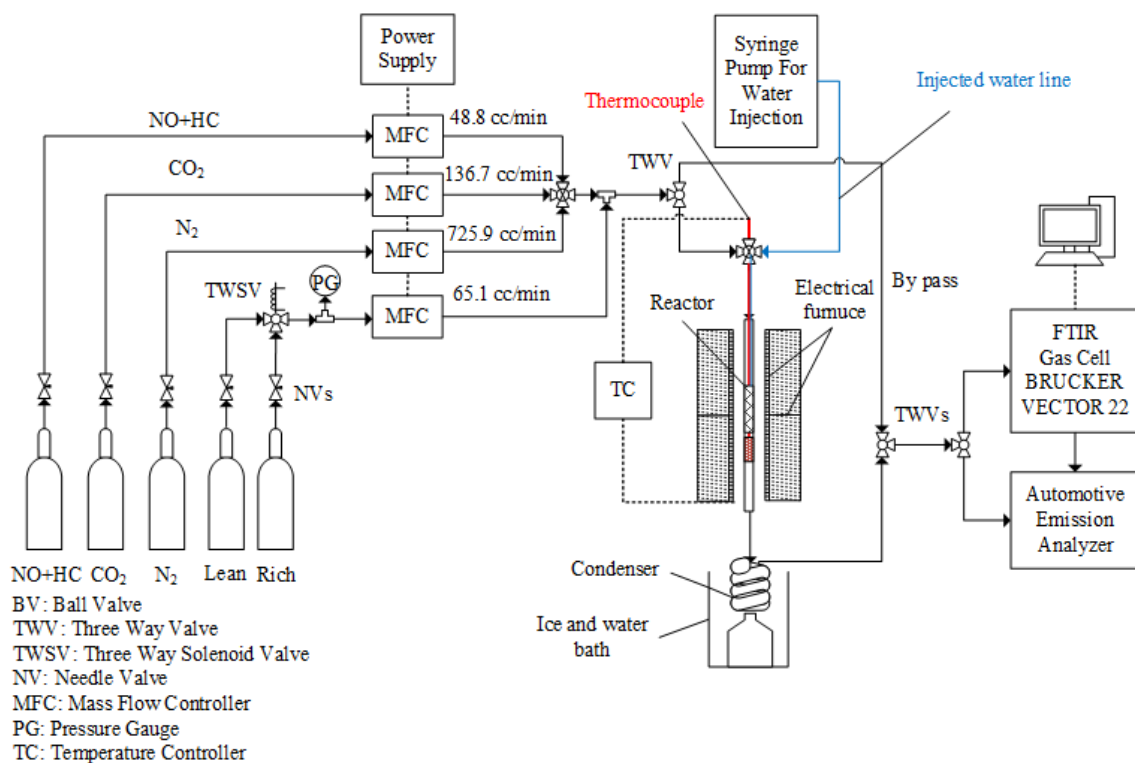
در راستای تحقق هدف جایگزینی فلز پالادیوم با پلاتین ابتدا یک نمونه کاتالیست تجاری موجود تیا در بازار، به عنوان نمونه مبنا مورد بررسی واقع شد. در ابتدا برای اندازه گیری میزان فلزات گرانبها از این نمونه صنعتی تست ICP با دستگاه Vista-MPX شرکت Varian گرفته شد که نتایج آن به شرح ذیل بود:

جدول ۱- نتایج ICP نمونه کاتالیست تیا موجود در بازار

جزء	Pd	Pt	Rh
مقدار بر حسب PPM	۲۷۰۰	۸۰	۱۲۷
مقدار بر حسب gr/ft^3	۳۷,۱۵	۱,۱	۱,۷
مقدار بر حسب gr در یک کاتالیست	۱,۵۹	۰,۰۴۷	۰,۰۷۳

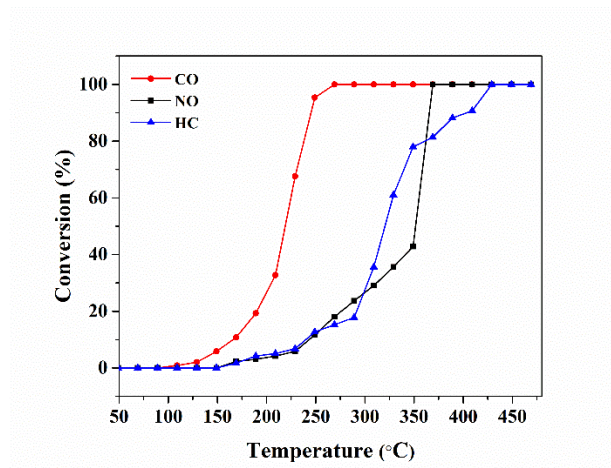
همانگونه که مشاهده می گردد میزان 40 gr/ft^3 فلز گرانبها در این کاتالیست استفاده شده است که با توجه به حجم کاتالیست تیا (۱۲۳۵ سی سی)، می توان نتیجه گرفت که ۱,۷۲ گرم فلز در این کاتالیست موجود بوده است که با توجه به جدول ۱ قسمت عمده آن فلز پالادیوم می باشد.

برای بررسی عملکرد این کاتالیست، از ستاپ کاتالیستی برپا شده در شرکت عایق خودرو توس که مبنی بر استاندارد پژو؛ مورد قبول خودروسازهای داخلی؛ ساخته شده، استفاده گردیده است. در واقع این ستاپ، که شماتیک آن در شکل آورده شده است، شبیه سازی شرایط خروجی اگزوز برای کاتالیست را مهیا می کند.



شکل ۳: سامانه آزمایشگاهی تست light off نمونه مبدل کاتالیستی

نتایج تست عملکرد کاتالیست تیبای موجود در بازار، به صورت میزان تبدیل کاتالیست بر حسب دما در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- میزان تبدیل کاتالیست تیا موجود در بازار با دما

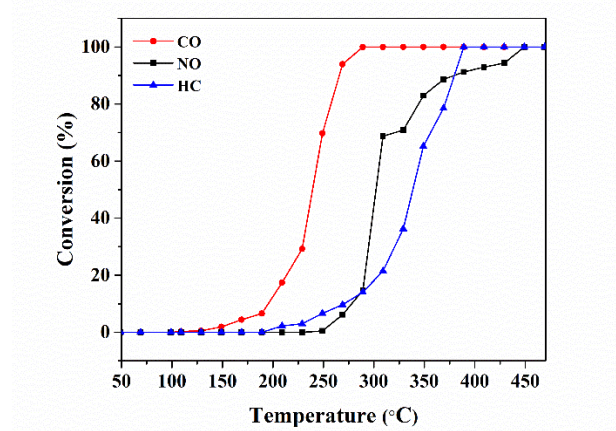
دماهای تبدیل ۵۰ درصدی این کاتالیست (دمای Light off) برای سه آلایندهی CO، HC و NOx در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- دمای ۵۰ درصد تبدیل آلاینده های کاتالیست تیا صنعتی

آلاینده	CO	HC	NOx
دمای Light off	۲۱۹	۳۵۱	۳۲۰

۲-۲- سنتز کاتالیست آزمایشگاهی

این کاتالیست با نشاندن دوغاب واشکوت بر روی یک نمونه مونولیت ۶۰۰CPSI ساخته شده است. جهت جایگزینی فلز پالادیوم با پلاتین، تدابیر متعددی در دوغاب واشکوت در نظر گرفته شده است که از جمله آن می توان به تنظیم دقیق PH، تنظیم رئولوژی دوغاب، استفاده از نمکهای پایدارکننده فلز پلاتین، ایجاد فاصله بین فلزات گرانبها جهت ممانعت از ایجاد آلیاژ توسط این فلزات و از دست رفتن فعالیت آنها و غیره اشاره کرد. میزان کل فلز گرانبهای استفاده شده در این نمونه کاتالیست ۳۵ gr/ft³ می باشد که نسبت به کاتالیست صنعتی موجود در خودرو تیا ۱۲/۵ درصد کاهش فلزات را داشته است. از طرفی نسبت فلزات گرانبها در این کاتالیست Pt/Pd/Rh:14/5/1 می باشد که با جایگزینی قسمت عمده پالادیوم با پلاتین کاهش چشمگیری در قیمت تمام شده این قطعه می تواند اعمال کند. نتایج عملکرد نمونه سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- میزان تبدیل کاتالیست آزمایشگاهی با دما

دماهای تبدیل ۵۰ درصدی این کاتالیست (دمای Light off) برای سه آلایندهی CO, HC و NOx در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- دمای ۵۰ درصد تبدیل آلاینده های کاتالیست آزمایشگاهی

آلاینده	CO	HC	NOx
دمای Light off	۲۲۸	۲۹۵	۲۹۰

همانگونه که از مقایسه دو جدول ۲ و جدول ۳ مشخص می شود، نه تنها در کاتالیست سنتز شده در این تحقیق مقدار فلز گرانبهائی کمتری استفاده شده است، بلکه کاتالیست عملکرد بهتری را نیز نشان داده است (دماهای Light off پایین تر). در جدول ۴ دو کاتالیست صنعتی (باز شده از خودرو تیا) و کاتالیست سنتز شده در این تحقیق از لحاظ قیمتی، مبنی بر قیمت های موجود در سایت جانسون-متی در تاریخ ۱۸ سپتامبر مقایسه شده است که مبنی بر این مقایسه قیمت کاتالیست سنتز شده ۳۰٪ کمتر از نمونه تجاری موجود در بازار است.

جدول ۴- مقایسه قیمتی دو کاتالیست تیا صنعتی و کاتالیست سنتز شده آزمایشگاهی

قیمت کاتالیست سنتز شده \$	قیمت کاتالیست صنعتی \$	قیمت (\$/gr)	قیمت (\$/oz)	
۲۸,۸	۱۲۱,۲۶	۷۵,۸۱	۲۳۵۸	Pd
۳۲,۳۴	۱,۴۳	۳۰,۴	۹۴۶	Pt
۳۴,۹۴	۳۳,۶۱	۴۵۹,۸	۱۴۳۰۰	Rh
۹۶,۰۹۸	۱۵۶,۳۱			قیمت کل فلزات گرانبها

۳- نتیجه گیری

با توجه به افزایش چشمگیر قیمت پالادیوم در چندسال اخیر، جایگزینی این فلز با فلز پلاتین می تواند باعث کاهش چشمگیر قیمت تمام شده کاتالیست گردد. در این راستا با ایجاد تغییر در فرمولاسیون دوغاب، اضافه کردن افزودنی های بهبود دهنده دوغاب جهت جلوگیری از سینتر و آلیاژ شدن فلزات گرانبها، افزایش پخش فلزات گرانبها با تنظیم PH و خواص رئولوژیک دوغاب، قسمت عمده پلاتین در کاتالیست تجاری تیا با پلاتین جایگزین شده است. این جایگزینی علاوه بر بهبود عملکرد کاتالیست، باعث کاهش ۳۰ درصدی قیمت کاتالیست خواهد شد که این امر با توجه به وارداتی بودن قسمت عمده فلزات گرانبهای گرید کاتالیست خودرو، به صرفه جویی ارزی کلانی منجر خواهد شد.

مراجع

1. Stillwater Mining, "The Case for Palladium - 2011 Update" <http://www.stillwatermining.com/market/the-case-for-palladium-2011-update.html>, Sept, 2013.
2. <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>
3. J. Cooper, J. Beecham, "A study of platinum group metals in three way catalysts", *Platinum Metals Rev.* 4, (2013) 281-288
4. D.M. Fernandes, C.F. Scofield, A.A. Neto, "Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts", *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 85-92.

5. A. Takayama, T. Kurokawa, H. Nakayama, T. Katoh, “Effect of Ba and La Additives to the Pd Layer of a Pd:Rh TWC” SAE Technical Paper (2017).
6. A.F.Diwell, R.R.Rajaram, H.A.Shaw, T.J.Truxex, “The role of ceria in three way catalysts”, Catalysis and Automotive Pollution Control II (1991).
7. H.S. Gandhi, G.W. Graham, and R.W. McCabe, “Automotive exhaust catalysis”, Journal of Catalysis 216 (2003) 433–442.