

علوم و تکنولوژی محیط زیست ، دوره یازدهم، شماره چهار، ویژه نامه زمستان ۸۸

تهیه نانو صابون کولین استئارات به همراه فعال کننده سطحی وافزودن آن به بنزین جهت کاهش آلاینده‌گی خودرو و جلوگیری از ایجاد رسوبات در موتور

ارسیا خان فکر^۱

مانی آزاد مند^{*۲}

مرتضی امرونی حسینی^۳

تاریخ پذیرش: ۸۶/۴/۲۰

تاریخ دریافت: ۸۶/۲/۱۵

سهم عمده ای از تولید ترکیبات آلاینده در جهان ناشی از گازهای حاصل از احتراق سوخت خودروها می باشد. بنابراین بهبود کیفیت سوخت به عنوان یکی از عوامل کلیدی در کاهش آلودگی هوا مورد توجه قرار گرفته است. اکسیداسیون و پلیمریزاسیون الفین ها و ترکیبات آروماتیک سنگین بنزین سبب ایجاد رسوباتی در کاربراتور ، انژکتور و حتی محفظه احتراق شده که سبب می شود، میزان گازهای آلاینده نظیر HC ، NO_x ، CO به دلیل احتراق ناقص سوخت افزایش یابد. جهت جلوگیری از تشکیل رسوبات، صابونی با نام شیمیایی کولین استئارات که به صورت نانو ساختار سنتز شده، به عنوان یک افزودنی پاک کننده جدید جهت کاهش آلاینده‌گی حاصل از احتراق سوخت موتورهای بنزینی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این پژوهش به انتخاب یک فعال کننده سطحی مناسب و تهیه امولسیون پایدار از نانو صابون در بنزین به کمک فعال کننده سطحی پرداختیم.

در ادامه، امولسیون حاوی نانو صابون در مقادیر مختلف به بنزین افزوده شد و آزمون آلاینده‌گی گازهای خروجی خودرو انجام گرفت. همچنین فعال کننده سطحی در مقادیر مختلف و بدون استفاده از نانو صابون به بنزین افزوده شد و مجدداً آزمون آلاینده‌گی گازهای خروجی انجام یافت.

بررسی نتایج نشان می دهد که به کارگیری کولین استئارات نانو ساختار ، به عنوان یک ترکیب اکسیژن دهنده با قابلیت پاک کنندگی بسیار بالا می تواند متناسب با میزان استفاده در بنزین و نوع خودرو، به طور متوسط باعث کاهش ۳۰ تا ۵۰ درصدی میزان دو آلاینده مهم CO و HC شود ولیکن اثر مثبتی بر کاهش یا افزایش مقدار NO_x ندارد.

واژه های کلیدی: نانو، کولین استئارات، آلاینده‌گی خودرو، بنزین

۱- کارشناسی ارشد مواد- سرامیک- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

۲- کارشناس مواد- سرامیک- دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد علوم و تحقیقات تهران* (مسئول مکاتبات).

۳- دکترای شیمی آلی، مرکز تحقیقات مواد ساپکو.

مقدمه

به طور کلی سه عامل اساسی در میزان آلاینده‌گی خودروها موثر هستند. این عوامل در سه گروه اصلی کیفیت سوخت، فناوری خودرو به ویژه در بخش موتور و نیز شرایط استفاده از خودرو تقسیم بندی می شود (۱).

در بحث کیفیت سوخت باید سعی نمود تا بنزین به خوبی بسوزد، تا میزان ترکیبات فرار آلی خروجی از اگزوز که می توانند سهم قابل ملاحظه ای در آلودگی هوا داشته باشند، به حداقل برسد. سرب که تا پیش از سال ۱۹۷۹ جهت بالا بردن عدد اکتان به بنزین افزوده می شد، به دنبال افزایش اختلالات قلبی و عروقی، افزایش سرطان های کلیه و ... به تدریج از فرمولاسیون بنزین خارج گردید. قابل ذکر است که عدد اکتان در حقیقت بیانگر قابلیت بنزین جهت جلوگیری از پدیده کوبش در فرآیند احتراق است. به عبارت دیگر هدف از تنظیم عدد اکتان به حداکثر رسانیدن مقدار انرژی است که در فرآیند احتراق گرفته می شود، تا موتور از آسیب های احتمالی مصون بماند. (۲ تا ۴).

با خروج سرب از ترکیبات بنزینی، برای بالا بردن عدد اکتان از مواد اکسیژن دار نظیر متیل ترشری بوتیل اتر (MTBE) و اتیل ترشری بوتیل ۲ و اتانول (ETBE) استفاده گردید. این ترکیبات ضمن بهبود خاصیت ضد ضربه زندگی و کوبشی به تکمیل فرآیند احتراق در موتور به منظور تشکیل دی اکسید کربن به جای آلاینده ی مونوکسید کربن نیز به کار می روند (۴ تا ۶). اما با مشاهده آلودگی در آب های زیر زمینی (به دلیل نشت این ترکیبات از مخازن بنزین) در بسیاری از کشور های پیشرفته، استفاده از این مواد و مخصوصا MTBE (متیل ترشری بوتیل اتر) ممنوع گردید. در نتیجه پالایشگاه ها مجبور به استفاده از ترکیباتی با مقادیر بالایی از الفین ها و ترکیبات آروماتیک سنگین جهت بالا بردن عدد اکتان شدند. این هیدرو کربن ها که به اکتان کثیف مشهور هستند، دارای باند های دوگانه کربن بوده و فوق العاده واکنش دهنده هستند، ولی نتیجه اکسیداسیون و پلیمریزاسیون این ترکیبات تولید رسوباتی است که در نهایت

باعث گرفتگی و آلوده کردن کاربراتور، انژکتور و حتی محافظه احتراق می شود و در نتیجه میزان گاز های خطرناک آلاینده نظیر HC، NOx و CO به دلیل احتراق ناقص سوخت افزایش می یابد. بدین ترتیب موتور نیاز به سوختی با عدد اکتان بالاتر پیدا می کند (۴ و ۵). جهت جلوگیری از تشکیل رسوب در قسمت های اشاره شده، امکان استفاده از ترکیبات پاک کننده مورد توجه کارشناسان قرار گرفته است. در سال ۱۹۶۳، اولین نسل افزودنی های پاک کننده به منظور تمیز نگه داشتن کاربراتور از رسوبات تولید گردید و با روان تر شدن جریان سوخت به موتور مشکلاتی نظیر پایین بودن شتاب خودرو و یا بد استارت خوردن خودرو مرتفع شد. با پیشرفت فناوری در سال ۱۹۸۸ نسل دیگری از افزودنی های پاک کننده با قابلیت تمیز نگه داشتن همزمان انژکتور های سوخت و سوپاپ ها به بازار ارایه شد (۷).

امروزه استفاده از ترکیبات پاک کننده در بنزین از اهمیت بیشتری برخوردار است و بنزین حاوی مقدار بیشتری الفین نسبت به گذشته می باشد که منجر می شود بنزین با هوا بهتر واکنش کند، ولی در مقایسه با پارافین و ترکیبات آروماتیک، رسوبات بیشتری در موتور ایجاد می کند، در نتیجه لزوم استفاده از ترکیبات پاک کننده بیشتر می شود.

بر این اساس در این پژوهش ما به معرفی کولین استئارات به عنوان یک افزودنی پاک کننده صابونی نانو ساختار (برای اولین بار در صنعت خودرو)، جهت کاهش آلاینده گی حاصل از احتراق سوخت در موتور های بنزینی و همچنین تعیین مقدار بهینه آن و معرفی یک فعال کننده سطحی مناسب جهت افزودن نانو صابون یونی به بنزین غیر قطبی پرداخته ایم، که به نوبه خود می تواند در کاهش آلاینده گی خودرو موثر باشد.

آزمایشات

کولین استئارات نمک اسید چرب کولین می باشد. جهت تولید این ماده به صورت نانو ساختار، ابتدا کولین کلراید

در مقیاس ۲۰ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه SEM دیاگرام گرفته شد (شکل ۱ و ۲).

پس از تهیه نانو صابون، با استفاده از ۱۰ گرم نونیل فنول اتوکسیله؛ امولسیون متشکل از ۰/۵ گرم نانو صابون در ۱۰۰ میلی لیتر بنزین تهیه گردید. آزمون آلاینده‌گی به وسیله دستگاه AVL چهار گازشرکت ساپکو پس از افزودن ۵ ppm نانو صابون به بنزین در خودروی سمند بدون مبدل کاتالیستی (۱) انجام گرفت. ولیکن به دلیل مشاهده نشدن تغییری در میزان آلاینده‌ها، مقادیر نانو صابون را افزایش دادیم، تا در ۲۵۰ ppm اولین تغییرات جزئی مشاهده شد. بدین علت در این پروژه از آوردن نتایج حاصل از مقادیر کمتر از ۲۵۰ ppm خودداری و به بررسی مقادیر ۳۰۰، ۲۵۰، ۳۲۵، ۳۵۰، ۳۷۵ و ۴۰۰ ppm از کولین استئارات در امولسیون پایدار متشکل از ۶ گرم نانو صابون، ۸ گرم نونیل فنول و ۱۰۰ میلی لیتر بنزین پرداخته ایم. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است.

سپس جهت بررسی صحت نتایج به دست آمده، همین آزمایش مجدداً روی خودروی سمند همراه با مبدل کاتالیستی (۲) تکرار گردید. نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است که به دلیل بسیار جزئی بودن تغییرات در ۲۵۰ ppm آزمایش را از همان ۳۰۰ ppm آغاز کرده ایم.

با توجه به منفی بودن بار الکتریکی سطح تماسی نانو صابون با ساختار یونی و بنزینی با ماهیت غیرقطبی، به دلیل وجود یون استئارات، استفاده از فعال کننده‌های آنیونیک برای ایجاد سطح تماسی هیدروفوب بدون نتیجه بوده و همچنین با توجه به قیمت بالای فعال کننده‌های کاتیونیک و عدم انحلال انواع زوئتریونیک در مواد آلی، در نتیجه نونیل فنول اتوکسیله ۶ مول، به عنوان یک فعال کننده سطحی غیریونی مناسب برای افزودن نانو صابون به خودروی بنزینی انتخاب گردید.

جهت بررسی بهتر میزان تاثیر فعال کننده سطحی انتخاب شده و نانو صابون همه آزمایش‌های انجام شده در مقادیر مختلف ۳۰۰ تا ۴۰۰ ppm نانو صابون را مجدداً و این بار بدون افزودن نانو صابون تنها با ۸ گرم نونیل فنول تکرار

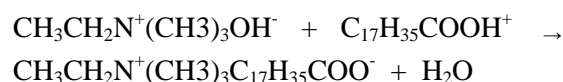
را در الکل مطلق حل کرده و تا ۶۵ درجه سانتی گراد حرارت می دهیم، تا محلول شفاف کولین کلراید در الکل مطلق حاصل گردد. سپس به ازای هر مول کولین کلراید، یک مول سود حل شده در الکل مطلق (با غلظت ۱۰٪) برداشته و به محلول فوق اضافه می کنیم، تا رسوب NaCl به صورت جامد حاصل گردد. پس از جدا سازی نمک طعام، محلول کولین حاصل می شود. سپس اسید استئاریک صنعتی ($C_{17}H_{35}COOH$) را در الکل اتیلن مطلق در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد حل نموده و در هم زن مکانیکی به محلول الکل کولین اضافه می کنیم، تا رسوب حجیم کولین استئاریک حاصل شود. پس از تقطیر الکل موجود، محلول روغنی شکل به دست می آید که در درجه حرارت اطاق به جامد سفید رنگ کولین استئارات تبدیل می شود.

واکنش کولین کلراید با سود در حضور الکل مطلق و

تشکیل کولین



واکنش کولین با اسید استئاریک جهت تشکیل کولین استئارات و آب



کولین استئارات حاصل را سه بار در الکل اتیلیک مطلق کریستالیزه می کنیم، بدین ترتیب که به ازای ۱۰۰ گرم کولین استئارات، ۱۲۰ CC الکل مطلق در ارلن مایر در حمام آب ۸۰ درجه سانتی گراد حل نموده و سپس ارلن را به گیره آویزان می کنیم، به طوری که درجه حرارت کف و بدنه ارلن به دمای یکسان برسد. سپس ارلن را در یخچال با دمای ۵ درجه سانتی گراد قرار می دهیم، تا رسوب کولین استئارات ته نشین شود. حال به وسیله قیف بوختر با استفاده از خلأ حاصل از آب (Water jet) رسوب را جدا سازی کرده و به مدت هشت ساعت در دسیکاتور بر روی سیلیکاژن تحت خلأ (۰/۱ mmHg) خشک می کنیم. این عمل را سه بار تکرار می کنیم تا به درجه خلوص کولین استئارات با ساختار نا نو برسیم.

انجام آزمایش ها با استفاده از ۴۰۰ تا ۵۳۳ppm نونیل فنول به منظور تعیین سهم فعال کننده سطحی در کاهش میزان آلاینده‌گی در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

طبق مشاهدات، درصد کاهش مقادیر CO و HC بدون استفاده از نانو صابون به میزان قابل ملاحظه‌ای نبوده و میزان NOx نیز در اثر افزودن این فعال کننده سطحی تفاوت چندانی نمی‌کند. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که بخش عمده کاهش آلاینده‌گی حاصل در هر خودرو به واسطه استفاده از نانو صابون بوده است.

روند نامنظم و بسیار ناچیز تغییرات با افزایش مقدار نانو صابون، نشان می‌دهد که افزودنی نانو ساختار تاثیر خاصی بر نسبت هم ارزی ندارد.

نانو صابون به دلیل دارا بودن اتم های اکسیژن در ساختار مولکولی خود به صورت یک ترکیب اکسیژن دهنده به کامل تر شدن واکنش اکسیداسیون منوکسید کربن کمک می‌کند. روند افزایشی میزان CO₂ و کاهش O₂ در خروجی هر دو خودرو پس از افزودن نانو صابون، دلالت بر احتراق بهتر سوخت و در نهایت کاهش CO و HC می‌باشد. البته این تاثیر در خودروی دارای مبدل کاتالیستی به دلیل بهبود شرایط انجام واکنش های اکسیداسیون بیشتر است.

افزودن نانو صابون با قابلیت پاک کنندگی بالا به واسطه دارا بودن نانو ذراتی با اندازه ۴۰ nm، مطابق شکل ۱ می‌تواند سبب حذف بیشتر رسوبات تشکیل شده در بخش های مختلف موتور و در نتیجه کاهش مقدار آلاینده‌های حاصل از احتراق بنزین شود.

همچنین طبق شکل های ۱ و ۲ همان طور که مشاهده گردید، ساختار منحصر به فرد نانو صابون احتمالاً سبب به دام انداختن پلیمرهای اکسیژن دار (عامل های اصلی تشکیل رسوبات) شده و از تولید بخش قابل توجهی از آلاینده ها جلوگیری می‌کند.

کردیم. باید توجه گردد که ۸ گرم نونیل فنول همان مقدار به کار رفته در تهیه امولسیون های پایدار در آزمایش های بررسی عملکرد نانو صابون بوده و مقدار ppm های متناسب با مقدار بنزین به کار رفته در آزمایش ها به ترتیب ۴۰۰ و ۴۳۳ و ۴۶۶ و ۵۰۰ و ۵۳۳ خواهد بود. در جدول ۳ و ۴ نتایج حاصل از بررسی مشاهده تغییرات آلاینده های خروجی از خودرو فاقد مبدل کاتالیستی (۱) و دارای مبدل کاتالیستی (۲) آورده شده است.

نتایج

همگام با افزایش تدریجی مقدار نانو صابون از ۳۰۰ ppm تا ۴۰۰ ppm، مقدار آلاینده‌های CO و HC خروجی از خودروها دائماً در حال کاهش می‌باشد، ولی میزان کاهش آلاینده NOx تغییر چندانی نمی‌کند. در نمودارهای ۱ و ۲ درصد کاهش آلاینده‌های CO و HC با افزایش میزان نانو صابون در هر دو خودرو شماره ۱ و ۲ آورده شده است.

با این که افزایش مقدار نانو صابون همواره باعث کاهش آلاینده‌های CO و HC در هر دو خودرو شده، ولی بیشترین میزان کاهش از ۳۲۵ppm به ۳۵۰ppm است؛ و با افزایش نانو صابون از ۳۵۰ppm به ۴۰۰ppm به تدریج اثر نانو صابون در کاهش آلاینده‌گی به واسطه تغییر نقطه اشتعال، عدد اکتان و ... کاسته می‌شود. در نتیجه ادامه آزمون‌های آلاینده‌گی و استفاده از مقادیر بالاتر از ۳۵۰ppm منطقی و به صرفه نمی‌باشد و افزودن ۳۵۰ppm از نانو صابون به بنزین به عنوان مقدار بهینه مصرف پیشنهاد می‌شود. در نمودار های ۵ و ۶ روند تغییرات NOx در آزمایش های مربوط به استفاده از ۳۰۰ تا ۴۰۰ppm نانو صابون نشان داده شده است.

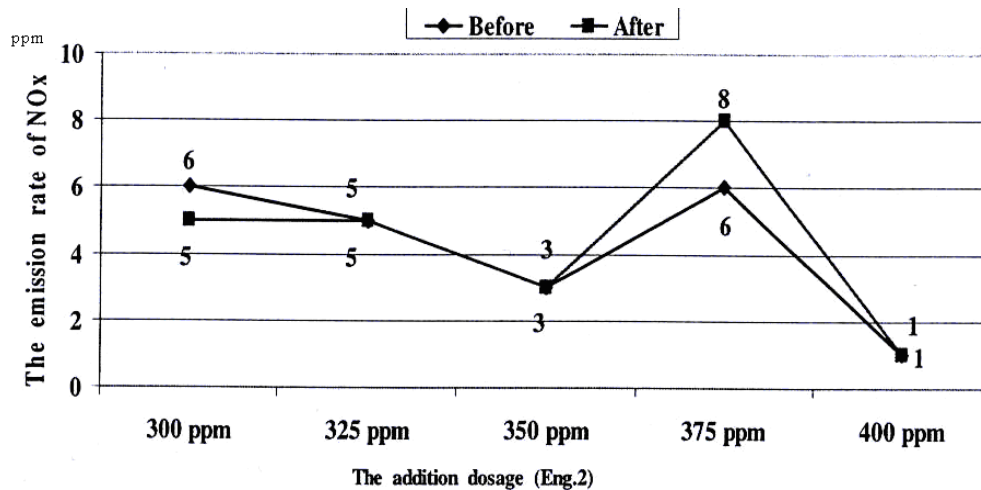
همان طور که مشاهده می‌شود، نانو صابون مورد مطالعه نمی‌تواند تاثیری در کاهش یا افزایش مقدار آلاینده NOx داشته باشد که احتمالاً این امر به واسطه وجود نیتروژن در ساختار شیمیایی کولیت استنارات و ترکیب آن با اکسیژن تولید شده به وسیله نانو صابون و نونیل فنول اتوکسیله می‌باشد.

جدول ۱- مشاهده تغییرات آلاینده های خروجی از خودرو فاقد مبدل کاتالیستی (۱)، با استفاده از مقادیر مختلف نانو صابون

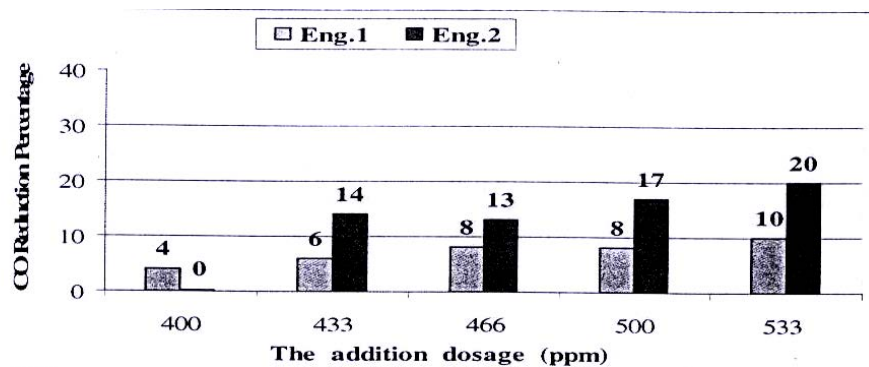
میزان خروجی	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	میزان خروجی
λ	۰/۹۹	۱/۰۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۴۰۰ppm نانو صابون
CO	۰/۷۹	۰/۷۸	۱/۲۵	۱/۱۴	۱/۲۹	۱/۲۲	۰/۸۴	۱/۲۳	۰/۸۱	۱/۲۵	۱/۲۵	۰/۸۰	۱/۲۵	۱/۲۵	۴۰۰ppm نانو صابون
CO ₂	۱۴/۷	۱۴/۸	۱۴/۵	۱۴/۵	۱۴/۶	۱۴/۶	۱۴/۷	۱۴/۷	۱۴/۷	۱۴/۵	۱۴/۵	۱۴/۸	۱۴/۵	۱۴/۵	۴۰۰ppm نانو صابون
O ₂	۰/۵۸	۰/۵۳	۰/۷۹	۰/۷۸	۰/۸۵	۰/۷۸	۰/۷۰	۰/۷۱	۰/۶۹	۰/۸۱	۰/۸۱	۰/۷۲	۰/۸۱	۰/۸۱	۴۰۰ppm نانو صابون
HC	۱۰۰۷	۱۰۰۵	۱۳۱	۱۲۳	۱۳۴	۱۲۷	۹۲	۱۲۱	۸۴	۱۳۱	۱۳۱	۸۷	۱۳۱	۱۳۱	۴۰۰ppm نانو صابون
NO _x	۶۹	۶۷	۵۸	۵۹	۶۲	۵۶	۵۷	۵۴	۵۲	۶۱	۶۱	۵۷	۶۱	۶۱	۴۰۰ppm نانو صابون

جدول ۲- مشاهده تغییرات آلاینده های خروجی از خودرو دارای مبدل کاتالیستی (۲)، با استفاده از مقادیر مختلف نانو صابون

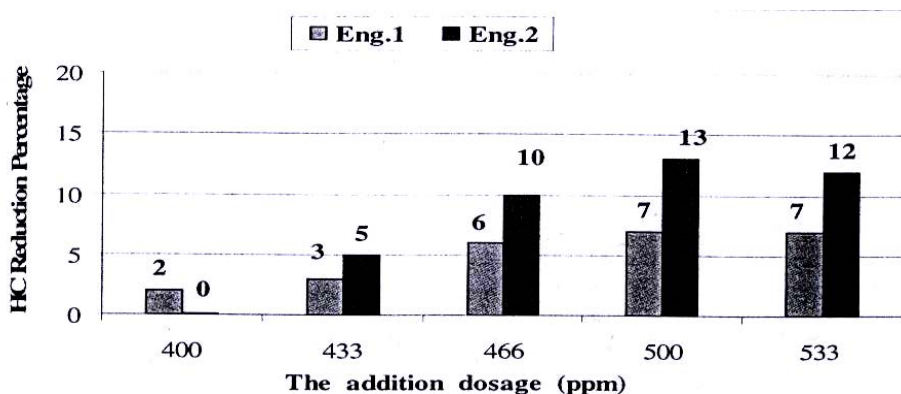
میزان خروجی	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	بدون افزودن نانو صابون	بعد از افزودن نانو صابون	میزان خروجی
λ	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۴۰۰ppm نانو صابون
CO	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۴	۱/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۴۰۰ppm نانو صابون
CO ₂	۱۵/۱	۱۵/۱	۱۵/۲	۱۵/۲	۱۵/۲	۱۵/۲	۱۵/۳	۱۵/۴	۱۵/۲	۱۵/۳	۱۵/۳	۱۵/۳	۱۵/۳	۱۵/۳	۴۰۰ppm نانو صابون
O ₂	۰/۳۳	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۲۷	۰/۲۸	۰/۲۴	۰/۳۴	۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۴۰۰ppm نانو صابون
HC	۱۶	۱۴	۱۵	۱۲	۱۲	۷	۱۶	۱۰	۱۵	۹	۹	۹	۹	۹	۴۰۰ppm نانو صابون
NO _x	۶	۵	۵	۳	۵	۱	۶	۸	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۴۰۰ppm نانو صابون



نمودار ۴- روند تغییرات آلاینده NOx با افزایش مقدار نانو صابون، در مقادیر مصرف نمودار ۳۰۰ ppm تا ۴۰۰ ppm در خودرو ۲



نمودار ۵- مقایسه درصد کاهش میزان آلاینده CO با افزایش مقدار نونیل فنیل، در مقادیر مصرف نمودار ۳۰۰ ppm تا ۵۳۳ ppm در خودروهای مورد آزمایش



نمودار ۶- مقایسه درصد کاهش میزان آلاینده HC با افزایش مقدار نونیل فنیل، در مقادیر مصرف نمودار ۳۰۰ ppm تا ۵۳۳ ppm در خودروهای مورد آزمایش

منابع

6. MTBE:conditions affecting the domestic industries. investigation NO.332-404. September 1999.
7. Allen.B, polyisobutenylsuccinimides as detergents and dispersants in fuel : infrared sepectroscopy application. 2001.
8. Mansouri B. and Shariaty-niassar M. , first international congress on Nanoscience and nanotechnology. faculty of engineering. effect of nanostructure derergent additive on reduction of pollutants emitted by fuel engines. university of Tehran. December 2006.
۱. مهندس کیوان وزیری، گزارش مقایسه میزان آلاینده‌گی خودروهای داخلی با استانداردهای جهانی ارائه شده در سازمان صنایع گسترش، کتابخانه شرکت ایران خودرو، ۱۳۸۲
2. Pulkrabek, Willard w., engineering fundamentals of the internet combustion engine. 1997.
3. Bemen.K, the auto technicians gasoline quality guide. **changes in gasoline**, Germany, 1996.
4. Walsh, M., kolke, R, cleaner fuels and vehicle technologies. Germany. 2002.
5. Armstrong, A., global fuel technology. emissions benefits of gasoline additives and oxygenates. sunburi. UK. Jine 2001