

اکسیداسیون کامل تولوئن روی نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده

زهرا عباسی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، اسماعیل فاتحی فر^۳، سیده مریم حسینی^۴، سمیه الهیاری^۵

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

فرایند حذف تولوئن روی نانوکاتالیست سریا سنتز شده به دو روش ردوکس و سل-ژل با هدف بررسی تاثیر روش سنتز روی میزان حذف بررسی گردید. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های کاتالیستی آنالیزهای XRD، BET، FTIR و FESEM، TPR به کار گرفته شده‌اند. سامانه فرآیند راکتوری برای بررسی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی در شرایط فشار اتمسفری مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و FESEM حاکی از این است که سریای سنتزی به روش ردوکس همگن‌تر و دارای توزیع یکنواخت‌تری نسبت به سریای سنتزی به روش سل-ژل است. همچنین افزایش بازده و بهبود عملکرد کاتالیستی نانوسریای سنتزی به روش ردوکس نسبت به نانوسریای سنتزی به روش سل-ژل نتایج حاصل از آنالیزهای فوق را تایید می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: نانوسریا، سل - ژل، ردوکس، تولوئن، اکسیداسیون کامل.

۱- مقدمه

از آنجایی که تولوئن یکی از ترکیبات آلاینده هوا به شمار می‌رود، ارائه روش‌هایی برای حذف آنها و بهبود کارهای علمی پیشین ضروری به نظر می‌رسد [۱، ۲]. در میان روش‌های مختلف، اکسیداسیون کاتالیستی به دلیل مزایای متعدد به عنوان روش حذف این آلاینده همواره مورد توجه بوده است [۳]. در این کار عملکرد نانوکاتالیست‌ها که به دلیل واکنش پذیری بالایی که نتیجه نسبت سطح به حجم و توزیع مناسب سایت‌های فعال واکنشی است، مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های اکسید کننده ترکیبات فرار آلی معمولاً جزء یکی از دو دسته زیر هستند: فلزات نجیب گران قیمت (پلاتین یا پالادیوم) و اکسید فلزات واسطه [۴]. اکسید سرب به دلیل توانایی تأمین اکسیژن که از تغییر ظرفیت بین Ce^{3+} و Ce^{4+} ناشی می‌شود به طور گسترده‌ای در واکنش‌های کاتالیستی استفاده می‌شود [۵]. حضور CeO_2 در کاتالیست‌های حاوی آن موجب تاثیر بر پایداری حرارتی و ساختاری پایه کاتالیست، بهبود توزیع فلز قرار گرفته بر روی پایه، ذخیره و آزادسازی اکسیژن و کاهش تشکیل کربن روی سطح کاتالیست میشود [۶]. روش‌های مختلفی برای تهیه نانوکاتالیست‌ها وجود دارد. هر کدام از این روش‌ها در جهت رسیدن به ویژگی‌های مورد نظر ابداع شده‌اند. متعاقباً ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌ها در هر یک از روش‌های مورد نظر فرق خواهند کرد. کاتالیست‌هایی که به روش‌های مختلف سنتز شده‌اند فعالیت و پایداری متفاوتی از خود نشان می‌دهند. از جمله روش‌های سنتز کاتالیست می‌توان به روش‌های سل ژل و ردوکس اشاره کرد. روش سل ژل به دلیل دمای کم فرایند تنوع و انعطاف محصول از لحاظ رئولوژی و همچنین شکل پذیری آسان محصول مورد توجه است. روش ردوکس نیز با

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۵- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند



واکنش‌های اکسایش-کاهش با تغییر در عدد اکسایش اجزاء به‌کار رفته در واکنش، همراه است. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی (Redox)، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می‌شوند. ترکیبی که اکسید می‌شود الکترون آزاد می‌کند و لذا کاهنده (Reducing Agent) نامیده می‌شود. در مقابل می‌توان گفت که ترکیب دوم (در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده) باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می‌شود. در این مقاله دو روش سل ژل و ردوکس در تهیه اکسید سربیم به کار رفت و پس از تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های بدست آمده در حذف مواد فرار آلی به کار رفتند.

۲- مواد و روشها

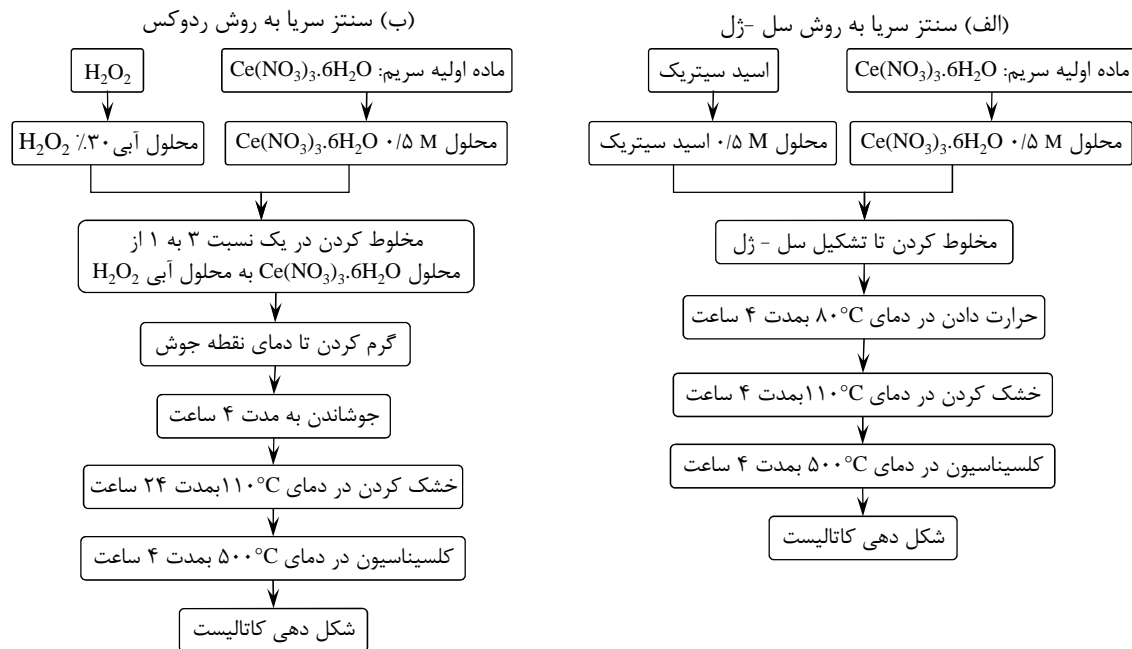
۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

مواد مورد استفاده در این تحقیق، نیترات سربیم (با خلوص ۹۸٪ $Ce(NO_3)_3$) به عنوان ماده اولیه، هیدروژن پروکسید ۳۰٪ و اسید سیتریک برای تهیه کاتالیست‌ها می‌باشد. ماده‌های ذکر شده خالص و از شرکت معتبر Merck تهیه شده‌اند.

۲-۲- روش سنتز

مراحل کار سنتز نانوکاتالیست سربیم به دو روش سل ژل و ردوکس در شکل ۱ نشان داده شده‌است. نمودار (الف) مراحل سنتز نانوکاتالیست به روش سل ژل را نشان می‌دهد. برای تهیه مقدار مورد نظر از کاتالیست سربیم مقادیر مناسبی از نیترات سربیم، اسید سیتریک و آب مقطر در دمای ۸۰ درجه به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط قرار می‌گیرد. به منظور بهتر تشکیل شدن ژل بهتر است محلول حاصل در حمام آب قرار بگیرد. سپس مرحله خشک کردن در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۴ ساعت انجام گرفته سپس کاتالیست‌ها کلسینه شده و شکل دهی می‌شوند.

نمودار (ب) مراحل سنتز نانوکاتالیست‌ها به روش ردوکس را نشان می‌دهد. در این روش از محلول هیدروژن پروکسید برای سنتز نانوکاتالیست سربیم استفاده می‌شود. محلول نیترات سربیم به نسبت حجمی ۳ به ۱ با محلول ۳۰٪ هیدروژن پروکسید مخلوط شده و در حین اختلاط تا دمای نقطه جوش حرارت دهی می‌شود. سپس به مدت ۴ ساعت در دمای جوش محلول تحت اختلاط قرار می‌گیرد تا اکسید سربیم تشکیل شود. سپس مرحله خشک کردن و کلسیناسیون نانوکاتالیست‌ها انجام می‌شود. سپس نانوکاتالیست‌ها شکل دهی می‌شوند.



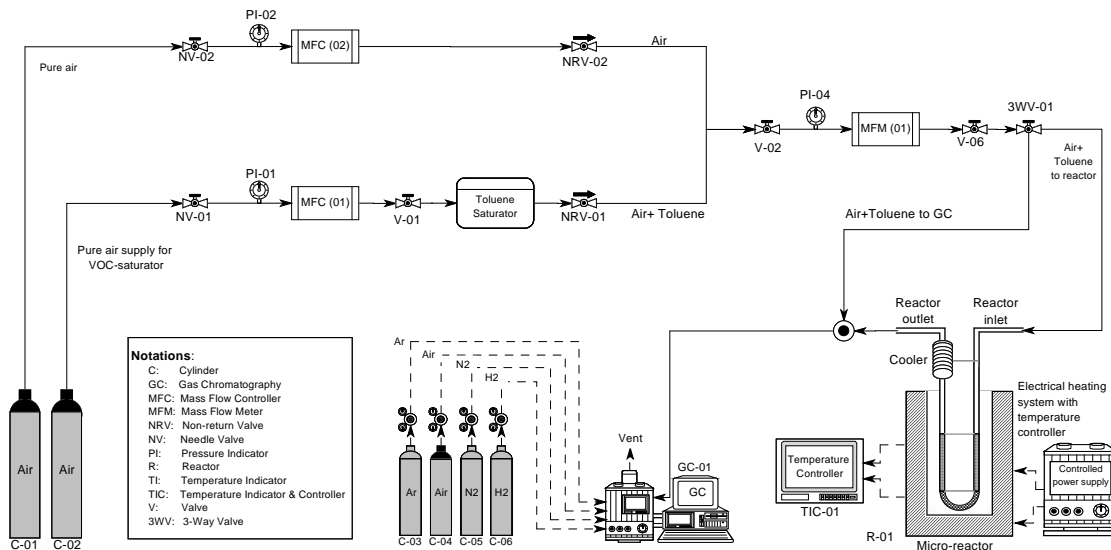
شکل ۱- سنتز نانوسریا به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

برای مشخص کردن ساختار کریستالی مواد از آنالیز XRD استفاده می‌شود. در این کار ساختار کریستالی نانوکاتالیست‌ها با استفاده از آنالیز پراش الکترونی اشعه ایکس مدل Siemens-D500 با استفاده از تشعشع CuK با طول موج 1.54178 \AA آنکستروم استفاده شده‌است. برای این آنالیز محدوده 2θ بین $80-20$ درجه و سرعت روبشی برابر 0.3 درجه بر ثانیه است. مقایسه نتایج حاصل با داده‌های استاندارد JCPDS انجام شده‌است. مورفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FESEM و به کمک دستگاه HITACHI مدل D4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ایجاد هدایت الکترونی پوششی از طلا بر روی نانوکاتالیست سریا که نارسا است قرار گرفت. برای تعیین گروه‌های عاملی کاتالیست‌ها از آنالیز FT-IR توسط دستگاه UNICAM مدل Mattson در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. از آنالیز BET نیز جهت تعیین سطح ویژه استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه Quantachrome استفاده شده‌است.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

نمودار جریانی سامانه آزمایشگاهی طراحی شده به منظور ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در تصفیه گازهای آلوده به تولوئن در شکل ۲ نشان داده شده است. به طور کلی این سامانه از سه بخش تنظیم جریان قبل از واکنش، مجموعه راکتوری و سیستم آنالیز گازی تشکیل شده‌است. خوراک لازم برای انجام واکنش حاوی مخلوطی از هوا و تولوئن می‌باشد که از عبور دادن هوا از روی یک محفظه اشباع ساز که حاوی تولوئن می‌باشد، حاصل می‌شود. قبل از انجام ارزیابی کاتالیست‌ها غلظت تولوئن توسط دستگاه آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت طیف گستر اندازه‌گیری شد. غلظت خوراک و محصولات بدست آمده توسط همین دستگاه که مجهز به دو آشکارگر رسانش حرارتی (TCD) و شعله یونی (FID) است، و با استفاده از ستون موئین HP-PLOT U اندازه‌گیری گردید. تست‌های فعالیت در محدوده دمایی 120 تا $300^\circ C$ و در فشار اتمسفری انجام گردید.



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

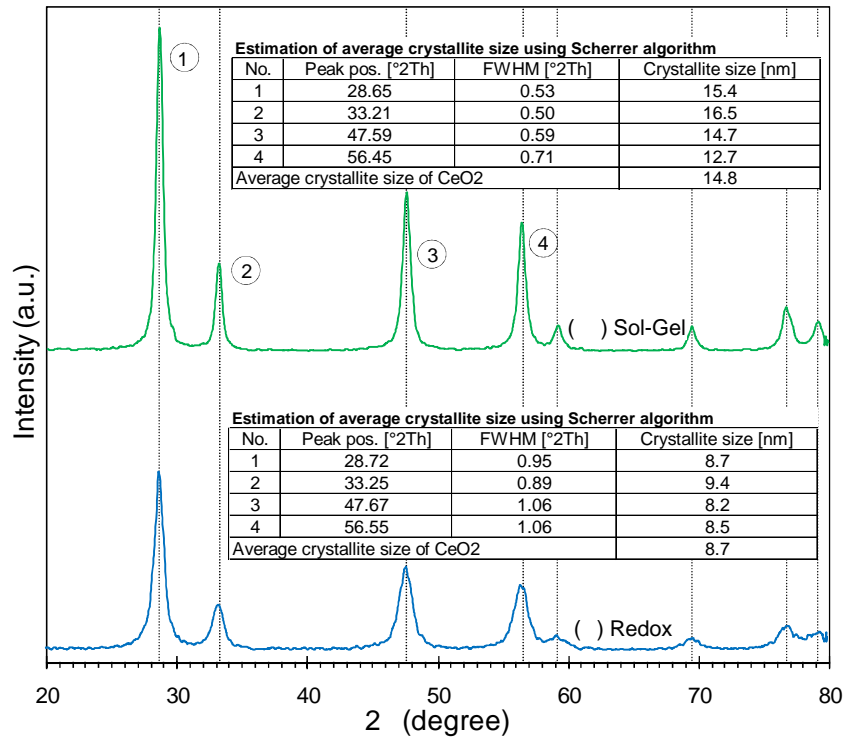
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

به منظور تعیین اندازه ی کریستالها و مقایسه ی کمی آن در نانوسریای سنتز شده در هر دو روش سنتز به کار رفته از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. شکل ۳ نشان دهنده ی پراش XRD نمونه ی نانوسریای سنتز شده به روش سل-ژل (الف) و ردوکس (ب) می باشد. با توجه به این دو نمودار مشخص است که شدت پیک ها در نمونه های ردوکس بیشتر از نمونه های سل ژل بوده و نیز پیک های ظاهر شده در نمونه های ردوکس پهن تر از پیک های نمونه های سل ژل می باشند.

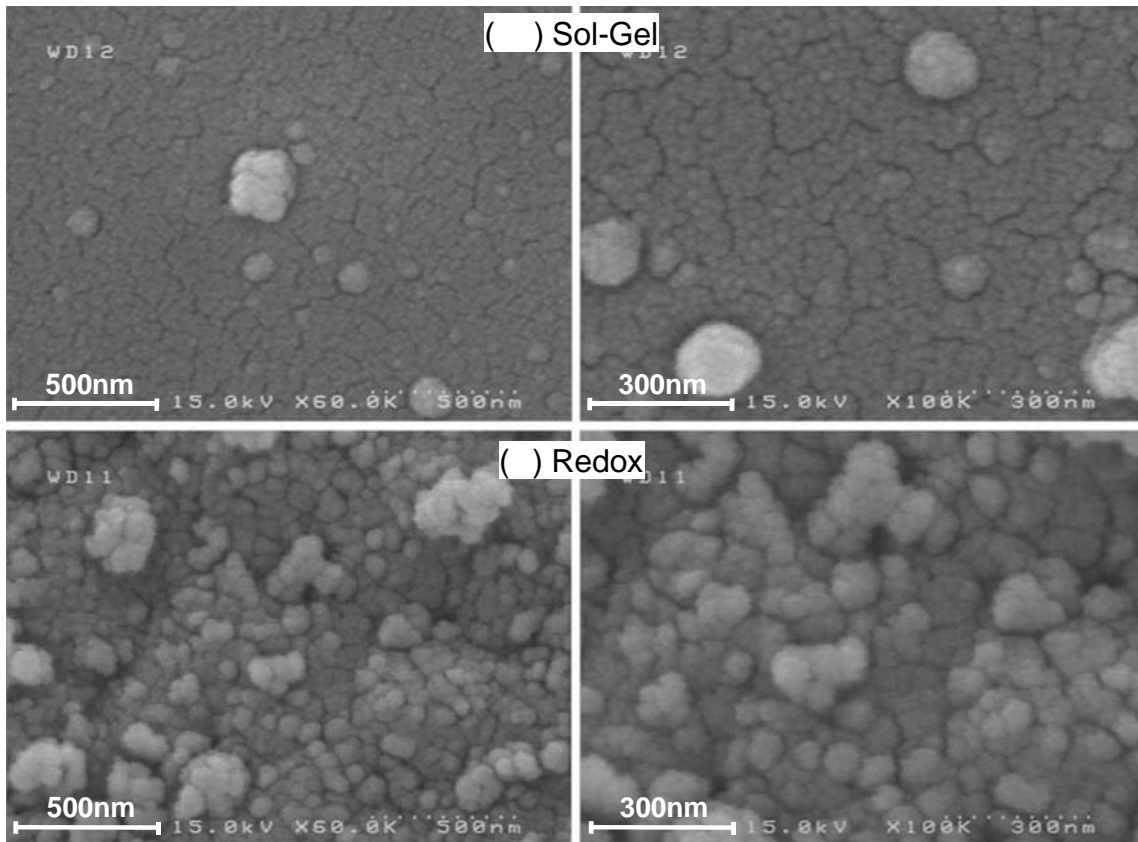
کاهش شدت پیک ها در نمونه های ردوکس نسبت به نمونه های سل ژل نشان دهنده ی کاهش اندازه ی کریستالها در روش ردوکس می باشد. این مطلب را می توان از روی عرض انتگرالی () چهار پیک اصلی ظاهر شده در هر دو نمودار نیز استنباط نمود. افزایش عرض انتگرالی در نمودار مربوط به نمونه های ردوکس نسبت به نمودار اول نشان دهنده ی کاهش اندازه ی کریستالیت می باشد. برای بیان کمی تفاوت ظاهر شده نیز از فرمول دبای-شرر بهره گرفته شد. با توجه به اندازه گیری ها مشخص شد که عرض پیک در نصف ارتفاع بزرگترین پیک (FWHM) در نمونه ی ردوکس و سل ژل به ترتیب برابر با ۰/۹۵ و ۰/۵۳ بود. با قرار دادن این مقادیر در رابطه ی دبای-شرر اندازه ی کریستالیت در نمونه های فوق به ترتیب برابر با ۱۵/۴ و نانومتر بدست آمد. با توجه به نزدیک تر بودن نسبت ارتفاع پیک ها در نمونه ی ردوکس در مقایسه با نمونه ی سل ژل نیز می توان گفت نمونه های ردوکس دارای ساختمان فازی همگن تری نسبت به نمونه های سل ژل هستند.



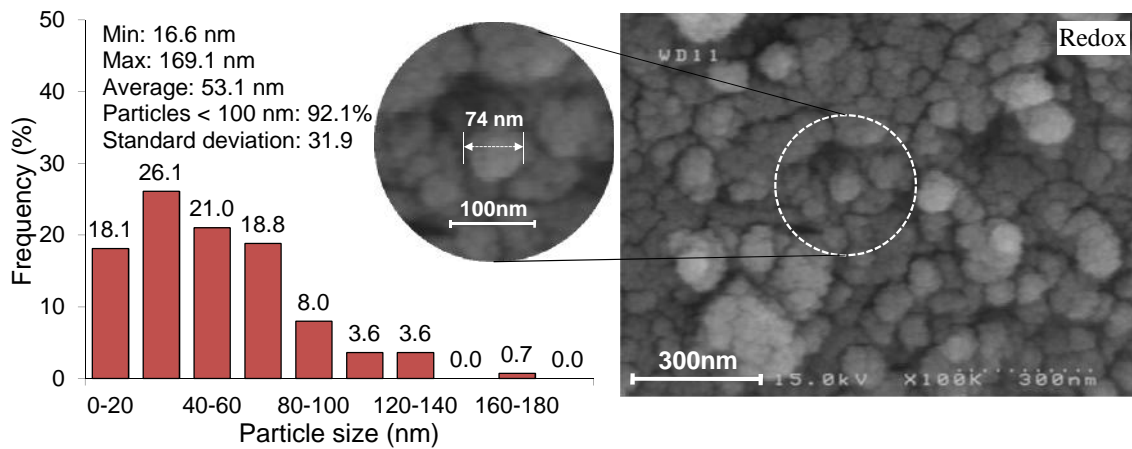
شکل ۳- کریستالوگرافی نانو سربای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

به منظور مشاهده ی پراکندگی و نیز مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل استفاده شد. شکل ۴ نشان دهنده ی مورفولوژی نانو سربای سنتزی به روشهای سل - ژل (الف) و ردوکس (ب) می باشد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که نانوسربای سنتز شده به روش ردوکس دارای مورفولوژی و توزیع همگن تری نسبت به نمونه های سنتز شده به روش سل-ژل می باشد. توزیع اندازه ذرات در نمونه های سنتز شده به روش ردوکس را می توان در نمودار نشان داده شده در شکل ۵ مشاهده نمود. شکل هندسی همگن ذرات بدست آمده در سنتز به روش ردوکس نشان دهنده ی این است که سطح تماس بیشتری نسبت به ذرات نمونه های سنتز شده به روش سل-ژل دارند. این مطلب را می توان از روی توزیع اندازه ی ذرات در نمودار نشان داده شده در شکل ۵ نیز نشان داد. مشاهده می شود که نمودار تقریباً دارای توزیعی نرمال می باشد که میانگین اندازه ی ذرات به صورت تقریبی برابر با ۵۳/۱ نانومتر بدست آمده است.



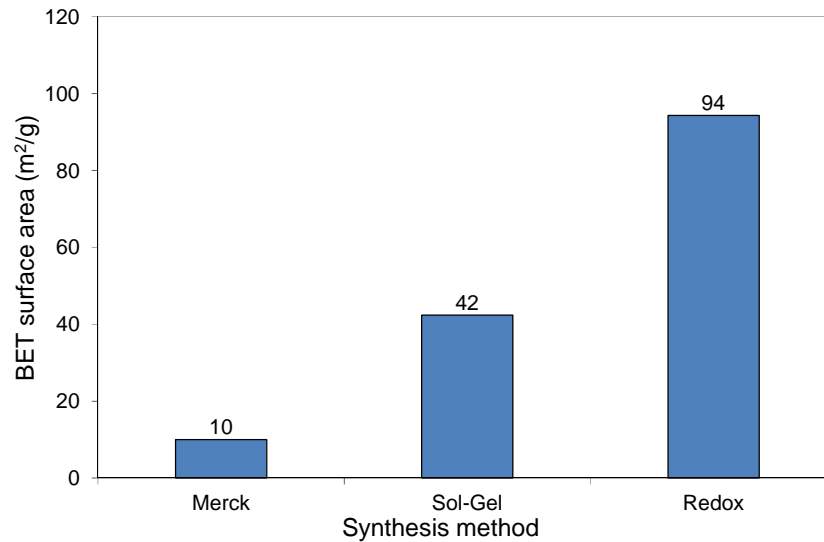
شکل ۴- مورفولوژی نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات نانو سریای سنتزی به روش ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۳-۱-۳- آنالیز BET

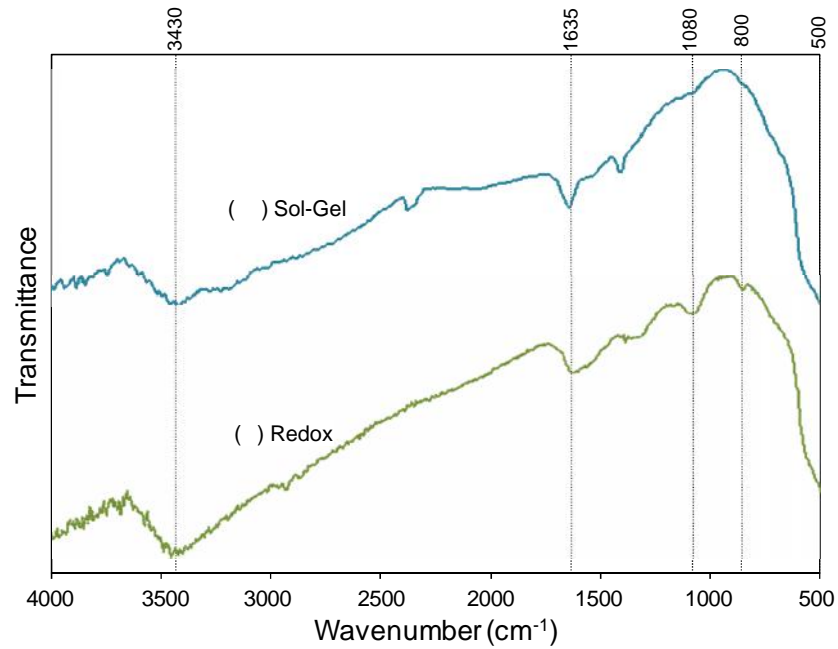
همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، سطح ویژه اکسید سریا تهیه شده به روش ردوکس از سطح ویژه آن تهیه شده به روش سل ژل بیشتر است. این افزایش سطح به دلیل همگن بودن ذرات اکسید سریم سنتزی به روش ردوکس می باشد.



شکل ۶- سطح مخصوص نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

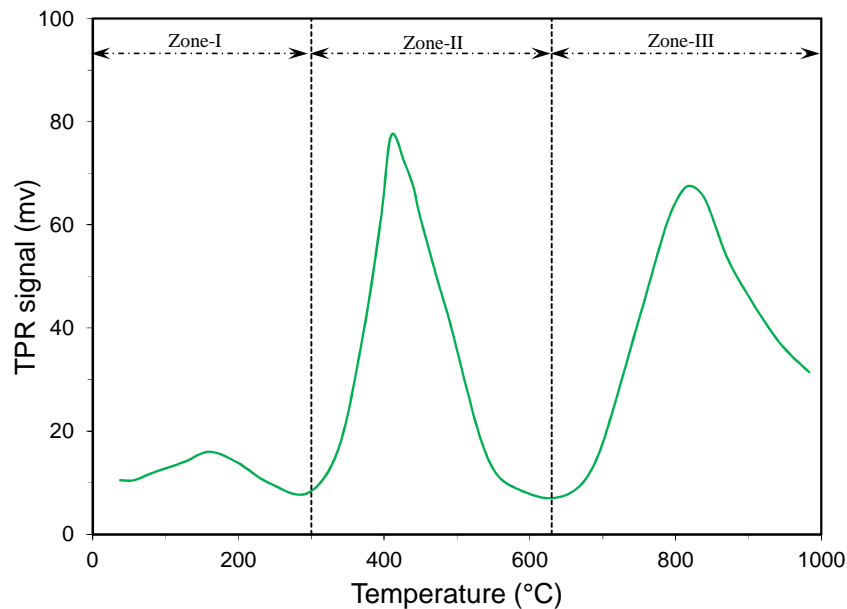
شکل ۷ نشان دهنده آنالیز FTIR نانوکاتالیست سریا است. این بررسی در محدوده طول موج $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شده است. نمودارهای (الف) و (ب) در این شکل تاثیر نوع روش سنتز بر گروه‌های عاملی را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی به ترتیب در طول موج‌های 3430 ، 1635 ، 1080 ، 800 ، 500 cm^{-1} شناسایی شده‌اند. پیک ایجاد شده در طول موج 1080 cm^{-1} نشانگر ایجاد گروه‌های Ce-O-H می‌باشد. علاوه بر آن پیک موجود در طول موج 3430 cm^{-1} مربوط به باندهای O-H و آب درون شبکه‌ای می‌باشد. همچنین پیک مربوط به طول موج 1635 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات مولکول‌های آب می‌باشد. با توجه به بکارگیری روش‌های متفاوت سنتز تغییری در پیک 1080 cm^{-1} مشاهده می‌شود. در نمونه سنتز شده به روش سل-ژل از شدت پیک مربوط به گروه عاملی Ce-O-H کاسته شده است.



شکل ۷- آنالیز FTIR نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۳-۱-۵- آنالیز TPR

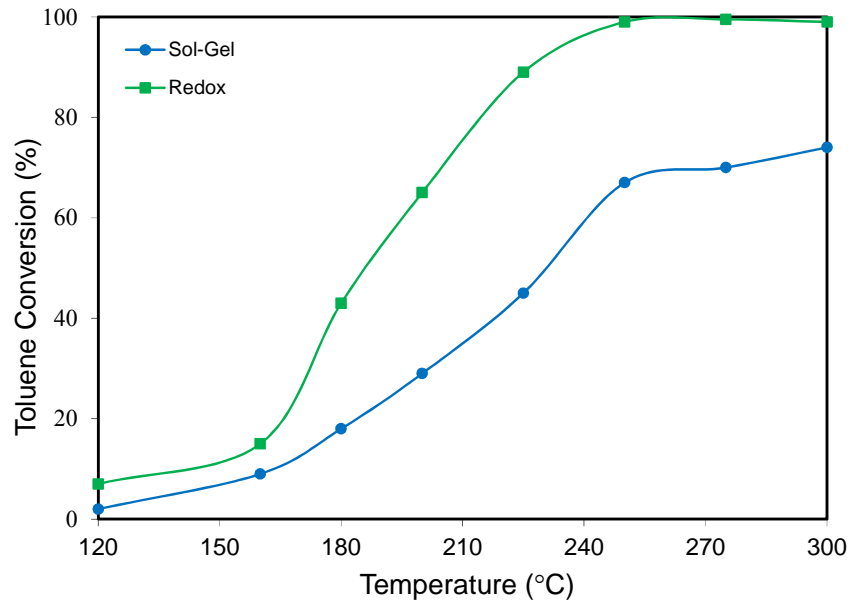
نتیجه آنالیز TPR اکسید سریم تهیه شده به روش ردوکس در شکل ۸ نشان داده شده است. سه پیک کاهش در کاتالیست فوق در نواحی ۲۰۰-۲۵، ۶۵۰-۳۰۰ و ۱۰۰۰-۶۵۰ درجه مشاهده میشود. پیک ناحیه دو مربوط به کاهش سریای سطحی، پیک ناحیه ۳ مربوط به کاهش سریا به Ce_2O_3 است. مقدار مصرف هیدروژن در این دو ناحیه مشابه است که نشاندهنده مقدار کاهش مشابه برای سریای سطحی و سریای بالک است.



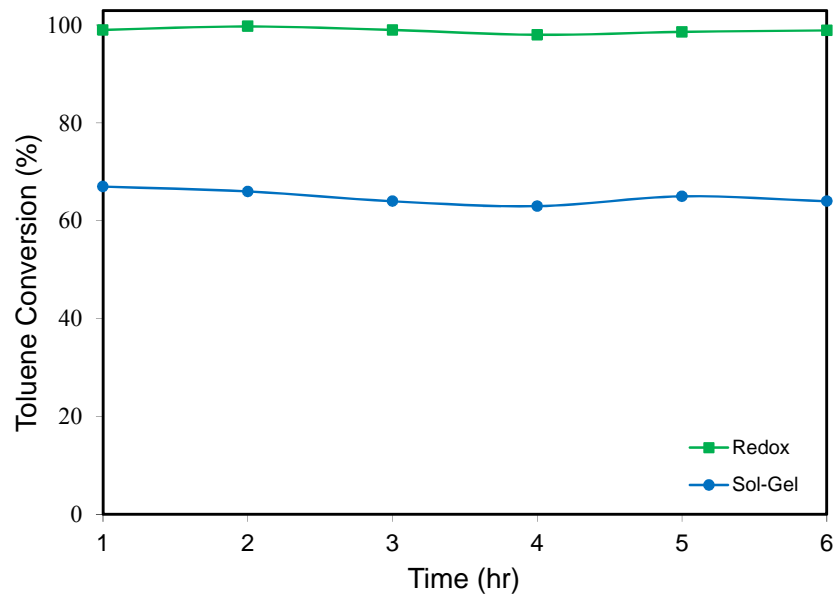
شکل ۸- آنالیز TPR نانو سریای سنتزی به روش ردوکس جهت استفاده در تصفیه هوای آلوده.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانو سریا در اکسیداسیون کامل تولوئن

شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب مقایسه بازده و بررسی پایداری نانوسریای سنتزی به دو روش فوق است. همانطور که در آنالیز-های XRD، FESEM و BET مشاهده شد، نانوسریای سنتزی به روش ردوکس کریستال‌های همگن‌تر، توزیع یکنواخت‌تری و سطح ویژه واکنشی بیشتری نسبت به سریای سنتزی به روش سل-ژل دارد. در نتیجه با توجه به این خصوصیات نانو سریای سنتزی به روش ردوکس دارای بازده کاتالیستی بیشتری نسبت به نانوسریای سنتزی به روش سل-ژل است. سریای سنتز شده به روش ردوکس فعالیت دما پایین بهتری دارد که برای کاهش مصرف انرژی حائز اهمیت است. نمودار تست پایداری نانوکاتالیست‌های سریا نشان دهنده این است که با گذشت زمان کاتالیست‌ها پایداری و فعالیت خوبی را از خود نشان دادند. دمای مورد آزمایش در تست پایداری دمایی بود که بهترین میزان تبدیل در آن حاصل شد.



شکل ۹- ارزیابی عملکرد نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس در اکسیداسیون کامل تولوئن.



شکل ۱۰- ارزیابی پایداری نانو سریای سنتزی به روشهای سل - ژل و ردوکس در اکسیداسیون کامل تولوئن.

۴- نتیجه گیری

به منظور بررسی تاثیر روش سنتز در عملکرد نانو کاتالیست‌ها، نانوسریا به دو روش ردوکس و سل-ژل سنتز گردید.



خصوصیات سطح نانوسریای سنتزی به روش ردوکس برتری بیشتری نسبت به نانوسریای سنتزی به روش سل-ژل می‌باشد. افزایش سطح ویژه واکنش، توزیع یکنواخت‌تر، همگنی ذرات و کریستال‌های اکسید سریم تشکیل شده منجر به عملکرد بهتر سریای سنتزی به روش ردوکس گردید.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

مراجع

- Cooper, C.D. and F. C. Alley, *Air Pollution Control a Design Approach*. 3th edition ed. 2002: Waveland Press, Inc.
- Moretti, E.C., *Reduce VOC and HAP Emissions*. Chem. Eng. Prog., 2002. **98**(6): p. 30-40.
- Andreea C. Gluhoi, B.E.N., *Catalytic oxidation of saturated hydrocarbons on multicomponent Au/Al₂O₃ catalysts Effect of various promoters*. Catalysis Today, 2007. **119**: p. 305-310.
- Nerea Burgos, M.I.P., M. Mirari Antxustegi, Mario Montes, *Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **38**: p. 251-258.
- Clinton, J.C., *Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization Techniques*, in *Electrical Science and Engineering* 2008, Virginia polytechnic institute and state university: Blacksburg Virginia
- Wongkaew, A., *Effect of Cerium Oxide and Zirconium Oxide to Activity of Catalysts*, 2008. p. 156-162.