

حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسایش کاتالیستی در دمای پایین در حضور نانوکاتالیست Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite تقویت شده با CeO₂

مریم حسینی^۱ و محمد حقیقی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
۲- استاد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۵، بازنگری: دی ۱۳۹۶، پذیرش: اسفند ۱۳۹۶

چکیده: برای حذف یا کاهش ترکیبات فرار آلی (VOCs) که بخش عمده‌ای از آلاینده‌های هوا هستند، از فناوری‌هایی مانند اکسایش گرمایی و کاتالیستی یا تصفیه زیستی استفاده می‌شود. امروزه استفاده از نانوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست بسیار مورد توجه است. در این پژوهش پایه کامپوزیتی Al₂O₃/CeO₂/Clinoptilolite تهیه، سپس فاز فعال پالادیم با امواج فراصوت بر آن نشانده شد. امواج فراصوت باعث توزیع مناسب فلز فعال و بهبود ویژگی‌های ساختاری در نانوکاتالیست‌ها می‌شود. هدف از انتخاب این کاتالیست بهره‌گیری هم‌زمان از سطح ویژه بالای آومینا، سطح اسیدی کلینوپتیلولیت و ویژگی‌های منحصر به فرد CeO₂ است. حضور CeO₂ در کاتالیست‌ها موجب افزایش ذخیره‌سازی اکسیژن، بهبود پایداری گرمایی کاتالیست و همچنین توزیع مناسب فلز پالادیم بر پایه می‌شود. ویژگی‌های نمونه‌ها با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شدند. برای یافتن مساحت سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده از روش BET استفاده شد. آزمون واکنشگاهی نانوکاتالیست‌ها با استفاده از یک پایلوت اکسایش کاتالیستی و کروماتوگرافی گازی (GC) انجام شد. نتایج XRD نشان داد که بلورهای موجود در کاتالیست‌ها دارای ابعاد نانومتری هستند. نتایج نشان داد که نانوکاتالیست‌های تهیه شده دارای سطح ویژه بالایی هستند. همچنین، نتایج ابتدایی آزمون‌های واکنشگاهی تأیید کرد که نانوکاتالیست‌ها دارای فعالیت و مقدار جذب بالایی در حذف تولوئن هستند.

واژه‌های کلیدی: سونوشیمی، Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite-CeO₂، اکسایش کامل، تولوئن، هوای آلوده

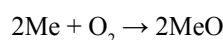
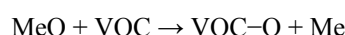
مقدمه

انتشار این آلاینده‌ها نیروگاه‌های برق، وسایل نقلیه و حلال‌ها هستند. با توجه به قوانین سخت‌گیرانه محیط‌زیستی، ضروری است در صنایعی که منجر به انتشار آلاینده‌های آلی می‌شوند، روش‌های مناسب برای کنترل انتشار این آلاینده‌ها اتخاذ شود.

امروزه مسأله آلودگی هوا یکی از اصلی‌ترین چالش‌های پیش روی بشر است. در این میان، ترکیبات فرار آلی یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های هوا بشمار می‌روند [۳ تا ۱]. منابع اصلی

می‌تواند بر پایداری گرمایی و ساختاری پایه‌های (یا حامله‌های) کاتالیست، توزیع فلز قرار گرفته بر روی پایه، اکسایش و کاهش فلزات با ارزش، ذخیره و آزادسازی اکسیژن و کاهش تشکیل کربن روی سطح کاتالیست تأثیرگذار باشد [۱۹ تا ۲۱]. ظرفیت بالای ذخیره اکسیژن نتیجه‌ای از قابلیت کاهش بالای Ce^{4+} است که این امر نیز به دلیل تحرک بالای O^{2-} در داخل شبکه سریا است. شایان‌ذکر است که ویژگی‌های اکسایش کاهش سریا در حضور فلز نجیب بهبود پیدا می‌کند [۲۲ تا ۲۴]. از طرفی، سریا نیز کاهش فلزات نجیب را تقویت می‌کند. بنابراین، در نانوکاتالیست $Pd/Al_2O_3/CeO_2/Clinoptilolite$ پالادیم و سریا برهم‌کنش متقابل دارند که منجر به بهبود فعالیت کاتالیستی و پایداری کاتالیست می‌شود [۸]. در صورت استفاده از پایه‌های کامپوزیتی و نیز فناوری‌های نوین مانند سونوشیمی در سنتز نانوکاتالیست‌ها، می‌توان برهم‌کنش پایه فاز فعال، اندازه ذرات و نیز مقدار توزیع فاز فعال بر پایه کاتالیست را افزایش داد و بدین طریق، سطح بیشتری از فاز فعال کاتالیست در تماس با ماده واکنشگر قرار گرفته و فعالیت و پایداری کاتالیستی آن بهبود یابد. پژوهش‌های بسیاری برای ارتقا سریم اکسید قرار گرفته در کنار اکسیدهای با سطح ویژه بالا مانند آلومینا، سیلیکا و یا اکسیدهای مخلوط، انجام شده است. برای مثال، در کاتالیست‌های CeO_2 ، $Al_2O_3-CeO_2$ پایداری گرمایی پایه Al_2O_3 را افزایش می‌دهد [۲۵]. همچنین، به‌کارگیری زئولیت‌ها به دلیل داشتن حفرات و کانال‌های معین، موجب غربالگری مولکولی شده و امکان جذب مولکول‌هایی با اندازه‌های معین را روی سطح فراهم می‌آورد. از طرفی سطح زئولیت اسیدی بوده و در طول انجام واکنش قادر به تأمین اکسیژن است [۲۶ و ۲۷]. هدف از انتخاب کامپوزیت $Al_2O_3/CeO_2/Clinoptilolite$ به‌عنوان پایه نانوکاتالیست پالادیم بهره‌گیری هم‌زمان از سطح ویژه بالای آلومینا، ویژگی‌های ذاتی کلینوپتیلولیت و ویژگی‌های منحصربه‌فرد CeO_2 است [۲۸]. همچنین، روش فراصوت دارای توانایی بالایی در کاهش اندازه ذرات و بهبود توزیع فاز فعال

در میان روش‌های مرسوم برای کنترل ترکیبات فرار آلی، اکسایش کاتالیستی به دلیل بازدهی بالا در دمای به نسبت پایین و سهولت به‌کارگیری آن در فرایندهای متفاوت، بیشتر موردتوجه و استفاده قرار گرفته است [۴ تا ۷]. ون کارمن برای واکنش اکسایش VOC چرخه زیر را ارائه داده است. به‌جای Me یک فلز قرار می‌گیرد که در واکنش مدنظر ما این فلز پالادیم و سریم است. با اکسید شدن VOC آب و کربن دی‌اکسید تولید می‌شود [۸].



تاکنون کاتالیست‌های متفاوتی برای حذف ترکیبات فرار آلی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که می‌توان آن‌ها را به دو گروه اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب تقسیم‌بندی کرد. باوجود قیمت بالا، کاتالیست‌های ناهمگن دارای فلزات نجیب به‌عنوان کاتالیست‌های بسیار فعال برای واکنش‌های اکسایش شناخته شده‌اند و در فعالیت‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است به دلیل هزینه بالا و در دسترس نبودن فلزات گران‌قیمتی مانند پلاتین، پالادیم و رودیم، باید تا حد امکان از مقدار کم این فلزات در ساخت کاتالیست‌ها استفاده شود [۹ تا ۱۱]. این امر در صورتی محقق می‌شود که بتوان پراکندگی بالایی از فلز نجیب را بر روی پایه ایجاد کرد [۱۲ تا ۱۴]. ادعا شده است که با استفاده از سریم اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده می‌توان تا حدودی به این مهم دست‌یافت [۱۵]. سریا یک تقویت‌کننده قوی است که ویژگی‌های الکترونی یا ساختاری بسیاری از کاتالیست‌های به‌کاررفته برای واکنش‌های مهم صنعتی و یا واکنش‌های مطلوب از لحاظ زیست‌محیطی مانند تبدیل گازهای خروجی از آگروز اتومبیل‌ها را اصلاح می‌کند [۱۶ تا ۱۸]. کاربرد وسیع سریم اکسید به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد اکسایش-کاهش و اسیدی-بازی آن است. سریا

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

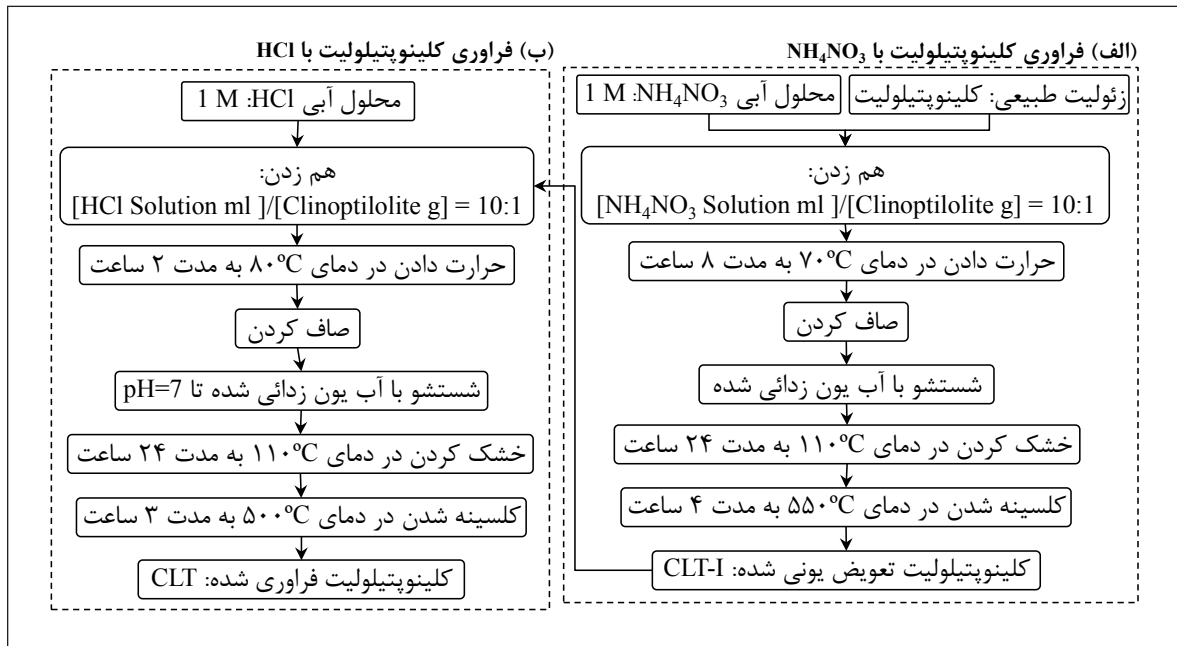
برای تهیه نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ به روش سونوشیمی، پودر گاما-آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان پایه کاتالیست، سریم نیترات ۶ آبه ۹۸٪ ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ (H_2O_2)، پیش‌ماده‌های اولیه برای سنتز سریم اکسید به عنوان تقویت‌کننده، هیدروکلریک اسید ۳۰٪ (HCl) و آمونیم نیترات (NH_4NO_3) برای فراوری زئولیت کلینوپتیلولیت و پالادیم کلرید (PdCl_2) به عنوان فاز فعال کاتالیست استفاده شد. برای ایجاد هوای آلوده از تولوئن ۹۹٪ (C_7H_8) و کپسول هوا ($\text{N}_2\text{-O}_2$) استفاده شد. کلینوپتیلولیت مورد استفاده، تهیه شده از معدن میانه ایران، کپسول هوا از شرکت Technical Gas Services و سایر مواد از شرکت مرک خریداری شدند.

روش تهیه نانوکاتالیست‌ها

به منظور پاک‌سازی زئولیت طبیعی از یون‌های همراه، ابتدا کلینوپتیلولیت فراوری شد [۳۴]. بدین منظور زئولیت کلینوپتیلولیت با محلول یک مولار NH_4NO_3 با نسبت حجم به جرم زئولیت 10 ml/g به مدت ۸ ساعت در دمای 70°C گرما داده شد تا فرایند تعویض یونی کامل شود. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای 110°C خشک و در انتها در دمای 550°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد تا آمونیاک به دست آمده از یون‌های NH_4^+ (آمونیم)، از زئولیت خارج شود. در مرحله بعد زئولیت آماده شده به روش تعویض یونی با محلول هیدروکلریک اسید با نسبت حجم محلول به جرم زئولیت برابر 10 ml/g در غلظت‌های ۰٫۱ و ۱ مولار مخلوط و در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. پس از آن تعلیق به دست آمده با استفاده از دستگاه گریزانته^۱ جدا و با آب مقطر چند بار شسته شد تا pH آن به ۷ برسد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C خشک و در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند. در شکل ۱ مراحل فراوری زئولیت ارائه شده است.

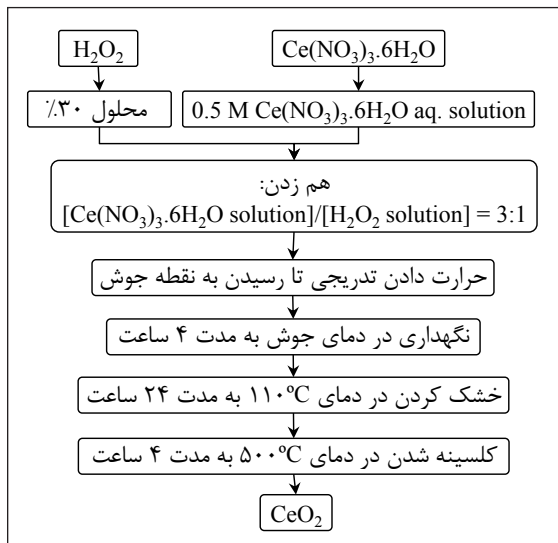
به دلیل اثرات حفره‌زایی^۱ است [۲۹ تا ۳۱]. به طور کلی، کاهش اندازه نانوذرات تعداد زیادی مراکز واکنش‌پذیرتر ایجاد خواهد کرد. این روش به دلیل بهره‌گیری از امواج فراصوت می‌تواند از غلظت اضافی در داخل محلول پلاتین جلوگیری کرده و در واقع هم‌زمان با جلوگیری از تشکیل کلوخه‌ها، محیطی یکنواخت برای هسته‌زایی و رشد ذرات فلزی ایجاد کند. این نتیجه به دنبال پدیده حفره‌زایی آکوستیک که در داخل محلول در اثر امواج فراصوت به وجود می‌آید، است. متلاشی شدن حباب‌های ایجاد شده با امواج فراصوت که دمایی بالغ بر ۵۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ کلون و فشاری در حدود ۱۸۰ مگاپاسکال به صورت نقطه‌ای ایجاد می‌کنند باعث می‌شود که پیوندهای شیمیایی تحت تأثیر این دما شکسته شوند و واکنش‌هایی صورت گیرد. افزون بر این متلاشی شدن این حباب‌ها در کمتر از یک نانوثانیه رخ می‌دهد که همین امر باعث می‌شود کاهش دمایی با سرعت (K/s) ۱۰۱۱ به صورت نقطه‌ای رخ دهد که از کلوخه شدن مواد داخل محلول جلوگیری می‌کند [۳۲]. افزون بر آن، پدیده حفره‌زایی آکوستیک و در نتیجه انرژی به دست آمده از فروپاشی حباب‌ها در نزدیکی سطح، سبب تثبیت جایگاه مراکز فعال بر سطح پایه و نیز رانده شدن برخی از ذرات فاز فعال به داخل حفرات پایه میشود که این امر علاوه بر این که به توزیع و پراکندگی فاز فعال کمک میکند تا حدودی نیز باعث بهبود پایداری کاتالیست می‌شود [۳۲ و ۳۳]. پیش‌بینی می‌شود به کارگیری این روش در سنتز نانوکاتالیست پالادیم بر پایه نانوکامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Clinoptilolite}$ سبب بهبود هرچه بیشتر ویژگی‌های ساختاری و در نتیجه فعالیت کاتالیستی شود. با توجه به مطالب ذکر شده، نانوکاتالیست با پایه کامپوزیتی $\text{Pd}(1\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Clinoptilolite}$ با استفاده از روش فراصوت سنتز شده و ویژگی‌های ساختاری کاتالیست مانند ویژگی‌های سطحی (مساحت سطح، قطر و حجم حفرات)، ریخت، ساختار بلوری و ... بررسی شد. در نهایت، عملکرد نانوکاتالیست سنتز شده در فرایند اکسایش کاتالیستی تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت.

1. Centrifuge

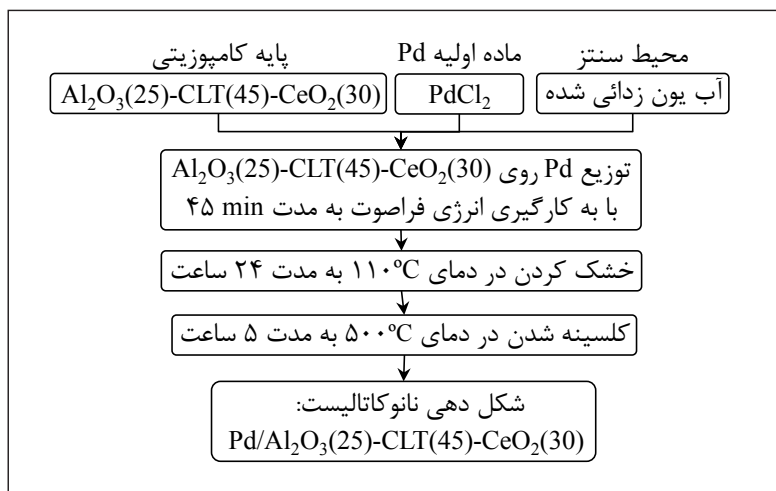


شکل ۱ مراحل فراوری کلینوپتیلولیت به روش تعویض یونی و اسید شویی

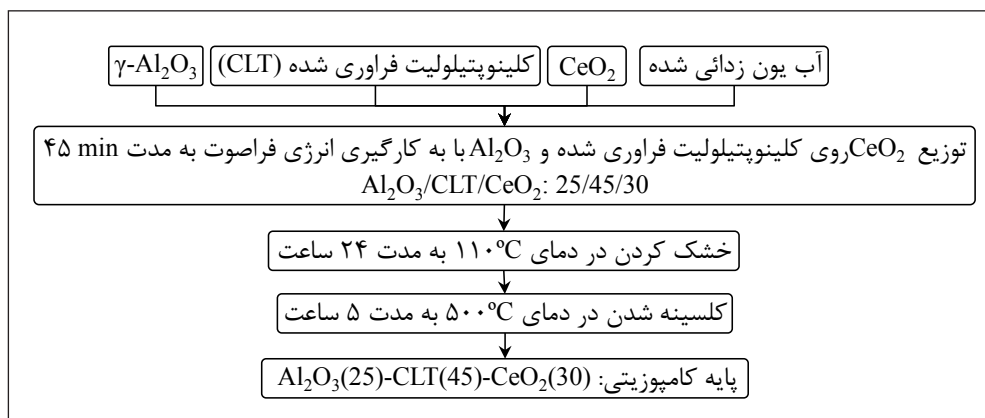
مراحل سنتز نانوکاتالیست پالادیم بر پایه کامپوزیتی سریم اکسید - کلینوپتیلولیت - آلومینا در شکل ۴ آورده شده است.

شکل ۲ مراحل سنتز CeO_2

در مرحله بعد سریم اکسید به روش اکسایش - کاهش سنتز شد. در این روش محلولی با غلظت ۰.۵ مولار از سریم نیترات ۶ آبه تهیه و با هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به نسبت حجمی ۳ به ۱ مخلوط و تا دمای جوش گرما داده شد تا واکنش اکسایش - کاهش انجام گیرد. محلول موردنظر ۴ ساعت در دمای جوش نگاه داشته شد و سپس در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و در دمای 500°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. مراحل سنتز سریم اکسید در شکل ۲ آورده شده است. سپس پایه کاتالیست به روش سونوشیمی با توجه به نمودار شکل ۳ سنتز شد. سریم اکسید، γ آلومینا و کلینوپتیلولیت با درصدهای ۳۰، ۲۵ و ۴۵ با آب مخلوط شد و مخلوط آبی تحت امواج فراصوت با توان ۹۰ W به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفت و سپس در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس کلسینه شد. برای نشان دادن فاز فعال، پایه کامپوزیتی با محلول آبی پالادیم کلرید تحت امواج فراصوت با توان ۹۰ W به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفت و پس از آن در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس کلسینه شد.



شکل ۳ مراحل سنتز پایه کامپوزیتی Al_2O_3 -Clinoptilolite- CeO_2



شکل ۴ مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Clinoptilolite- CeO_2

گروه‌های عاملی کاتالیست‌های سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)^۵ شناسایی شدند.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

شکل ۵ نمودار جریان سامانه کاتالیستی حذف ترکیبات فرار آلی را نشان می‌دهد. برای ایجاد جریان هوای آلوده به تولوئن، جریانی از هوا از درون مخزنی که در آن تولوئن مایع وجود داشت، گذرانده می‌شد. حباب‌های هوای غنی‌شده از تولوئن با جریانی دیگر از

روش‌های تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌ها

ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده با روش‌های متداول مورد بررسی قرار گرفتند. پراش پرتو ایکس (XRD)^۱ فازهای بلوری نمونه‌های سنتز شده را تعیین کرد. با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۲ ریخت، توزیع ذرات و اندازه آن‌ها به دست آمد. تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)^۳ انجام شد. برای یافتن سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده از روش (BET)^۴ استفاده شد.

1. X-ray diffraction

2. Field emission scanning electron microscope

3. Energy dispersive spectroscopy

4. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

5. Fourier transform infrared spectroscopy

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{C_{in} - C_f}{C_{in}} \times 100$$

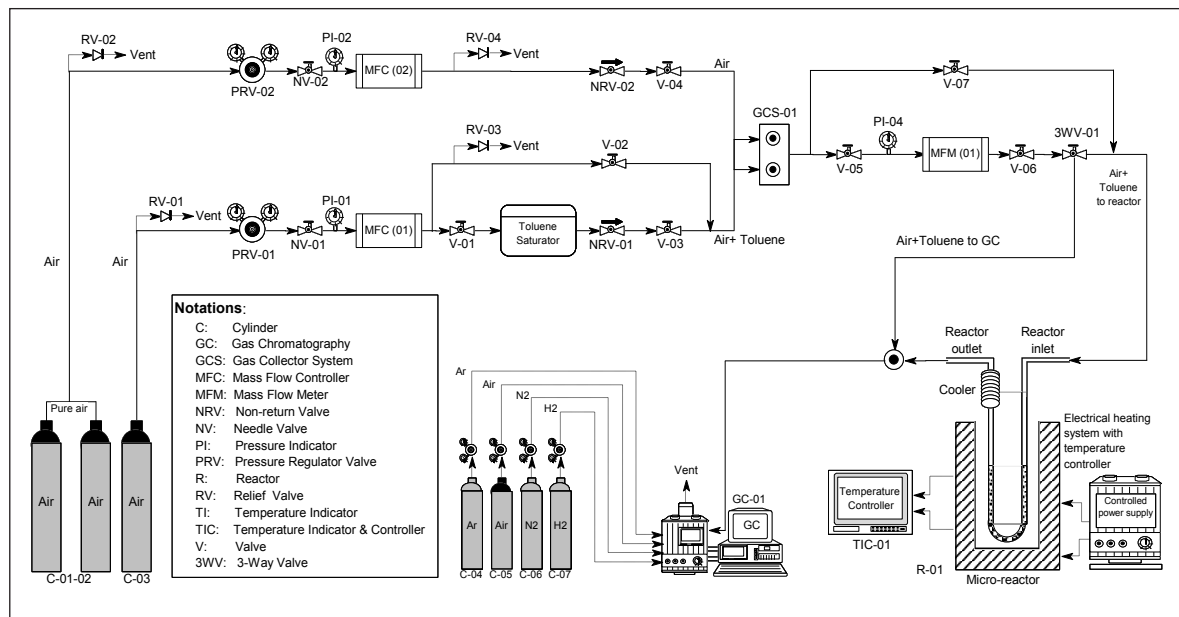
نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی

الگوهای XRD

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلینوپتیلولیت خام و فراوری شده در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به این شکل، پیک‌های موجود در ۲θ های برابر با ۹.۸، ۱۱.۲، ۲۲.۴، ۲۲.۷، ۲۶.۱، ۲۸.۲، ۳۰، ۳۲ مربوط به کلینوپتیلولیت است. با توجه به این شکل‌ها می‌توان گفت که کلینوپتیلولیت مورد استفاده در آزمایش‌ها پس از فرایند تعویض یونی و اسیدشویی ساختار بلورهای خود را حفظ کرده است. پس از انجام عملیات نشان‌دن فلز پالادیم روی ترکیب کاتالیستی بهینه، شدت پیک‌ها کاهش یافته‌اند که این امر می‌تواند به دلیل کم بودن پالادیم اکسید (خارج از محدوده شناسایی با XRD) باشد. پیک‌های ضعیف مربوط به پالادیم اکسید نشان‌دهنده توزیع بالای این فلز بر پایه کاتالیست در نتیجه به کارگیری فناوری فراصوت است.

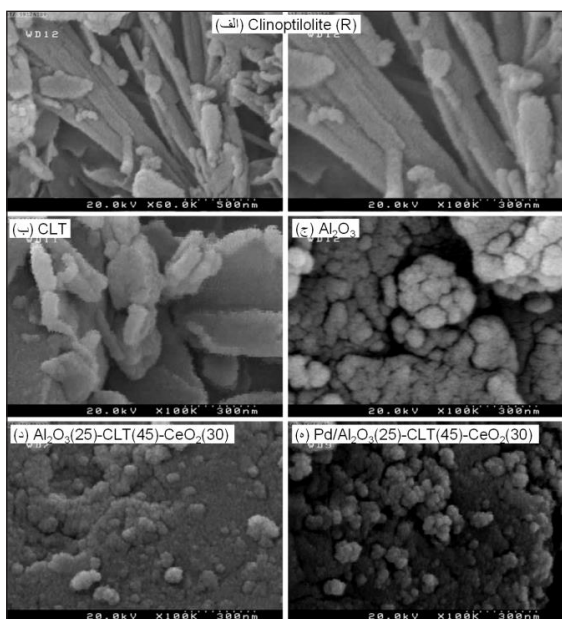
هوای غیر آلوده مخلوط می‌شد تا هوای آلوده با غلظت مورد نظر از تولوئن به دست آید. دبی این دو جریان هوا با سامانه الکترونیکی کنترل کننده دبی جرمی (MFC) کنترل می‌شد. سپس جریان به دست آمده از مخلوط این دو جریان وارد یک واکنشگاه U شکل از جنس پیرکس که درون کوره‌ای مجهز به سامانه کنترل دمایی قرار داشت، می‌شد. سرعت فضایی گازهای داخل ریزواکنشگاه برابر با $GHSV = 10000 \text{ h}^{-1}$ بود. جریان گاز پس از عبور از بستر بی‌اثر پیش گرم شده و به بستر کاتالیستی می‌رسد و در آنجا واکنش‌ها رخ داده و فراورده‌های فرایند از واکنشگاه خارج می‌شدند. جریان خوراک ورودی به راکتور و نیز فراورده‌ها با دستگاه کراماتوگرافی گازی (ساخت شرکت طیف گستر ایران)، دارای ستون PLOT-Q (ساخت شرکت Agilent)، تجزیه می‌شدند. این دستگاه مجهز به آشکارساز FID برای آشکارسازی جریان گاز بود. همچنین، عملکرد کاتالیست‌ها در بازه دمایی ۱۵۰ تا ۳۵۰°C بررسی می‌شد. روش محاسبه درصد تبدیل تولوئن به صورت زیر بود. در این رابطه C_{in} غلظت تولوئن ورودی و C_f غلظت تولوئن خروجی است.



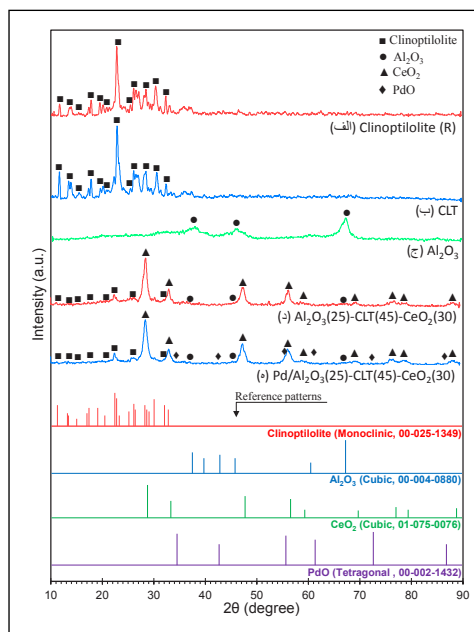
شکل ۵ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite-CeO₂ در حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسایش کاتالیستی

1. Reactor

نسبت همگنی برای زئولیت‌های طبیعی در اثر اصلاح اسیدی به وجود آمده است. در نهایت در شکل‌های (د) و (ه) تصاویر FESEM مربوط به نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ نشان‌دهنده ریخت همگن نانوکاتالیست تهیه شده است. تصویر FESEM نانوسریا سنتز شده به روش اکسایش- کاهش در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات سریا در گستره نانو قرار می‌گیرند. واکنش تشکیل نانوذرات سریا نیز در زیر ارائه شده است [۳۵ و ۳۶].



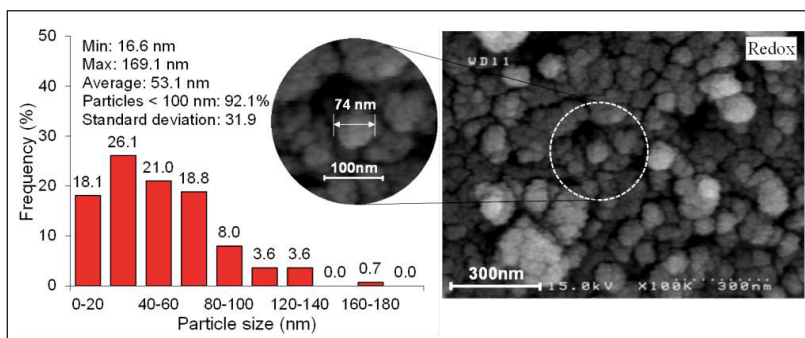
شکل ۷ تصاویر الگوهای FESEM کلینوپتیلولیت طبیعی یا خام (الف)، کلینوپتیلولیت فراوری شده (CLT)، (ج) آلومینا (b)، Al_2O_3 (d)، $\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ (ه) نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ تهیه شده



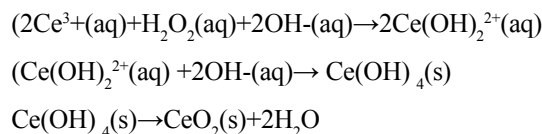
شکل ۶ الگوهای XRD کلینوپتیلولیت طبیعی یا خام (الف)، کلینوپتیلولیت فراوری شده (b)، کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite)، (c) آلومینا (d)، $\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ (ه) نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ تهیه شده

تصاویر FESEM

تصاویر FESEM کلینوپتیلولیت فراوری شده، پایه و نانوکاتالیست تهیه شده در شکل ۷ ارائه شده است. ذرات نانوکاتالیست تهیه شده کروی و کوچک بوده و در محدوده نانو قرار می‌گیرند. اندازه ذرات زئولیت در نمونه کلینوپتیلولیت فراوری نشده پس از عملیات تعویض یونی و استخراج اسیدی به شکل ذرات کوچک‌تر درآمده است (شکل‌های الف و ب). در این تصاویر مشاهده می‌شود که ریخت به

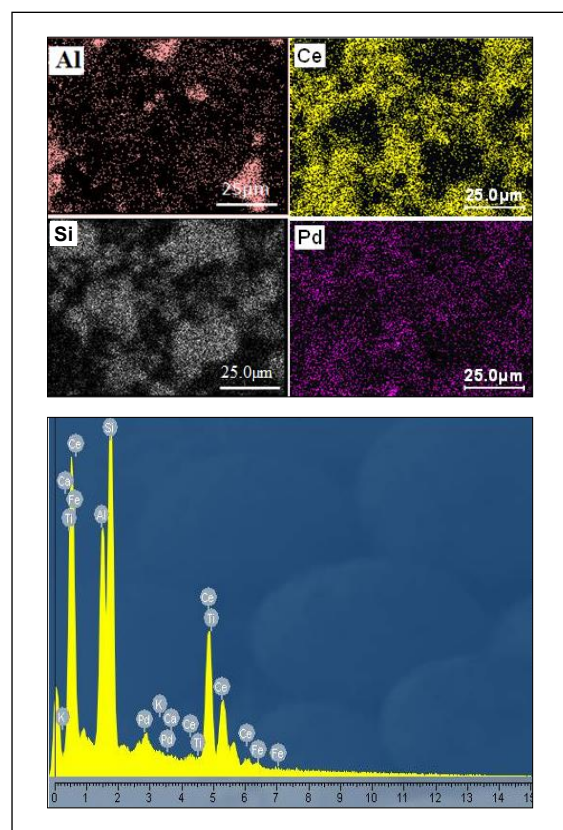


شکل ۸ تصویر FESEM نانوسریای سنتز شده به روش اکسایش- کاهش



تجزیه عنصری با روش EDS

به منظور تعیین عناصر در ساختار نانوکامپوزیت‌های کاتالیستی به صورت کیفی، نتیجه تجزیه EDS نمونه در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات سریا توزیع به نسبت مناسبی روی آلومینا دارند. از طرفی توزیع ذرات فاز فعال پالادیم روی سریا مناسب به نظر می‌رسد. سریم اکسید با توزیع مناسب فاز فعال از تجمع آن‌ها در کنار هم جلوگیری کرده و از کلوخه شدن ذرات فاز فعال و در نتیجه کک گرفتگی کاتالیست طی فرایند جلوگیری می‌کند.



شکل ۹ تجزیه عنصری نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ با روش EDS

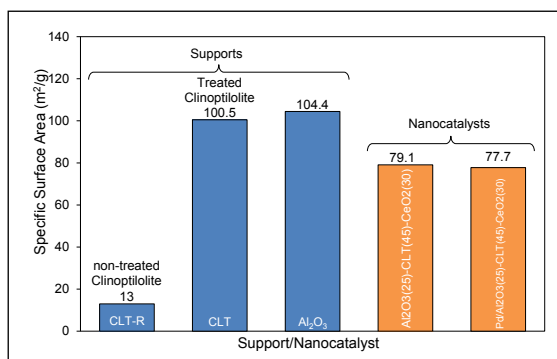
مساحت سطح ویژه

مساحت ویژه کلینوپتیلولیت خام، کلینوپتیلولیت فراوری شده با فرایندهای تعویض یونی و استخراج اسیدی، پایه کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ و نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ با استفاده از روش BET به دست آمده و در شکل ۱۰ به صورت نمودار ارائه شده است. زئولیت خام دارای مساحت ویژه $13 \text{ m}^2/\text{g}$ است. پس از انجام عملیات تبادل یونی بر زئولیت خام یون NH_4^+ جایگزین یون‌های Na^+ و Mg^{2+} و به مقدار جزئی یون‌های دیگر می‌شود. پس از کلسینه شدن NH_4^+ تبدیل به NH_3 و H^+ شده، NH_3 زئولیت را ترک می‌کند و H^+ بر روی زئولیت باقی می‌ماند. بنابراین، سطح زئولیت افزایش می‌یابد. در واقع خلل و فرج‌های زئولیت تا حدودی از یون‌های همراه آن پاک‌سازی می‌شود و باعث افزایش سطح زئولیت می‌شود [۲۷، ۳۴ و ۳۷].

پس از انجام عملیات تعویض یونی روی زئولیت، با انجام فرایند استخراج اسیدی سطح ویژه افزایش پیدا می‌کند، این افزایش سطح به دلیل خارج ساختن اتم‌های آلومینیم از داخل ساختار با یون‌های H^+ است. در واقع خروج اتم‌های Al^{3+} از ساختار چهاروجهی آن باعث ایجاد فضاهای خالی شده و در نتیجه افزایش سطح در زئولیت دیده خواهد شد. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود مساحت سطح ویژه پایه نانوکاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ که در واقع از افزودن سریم اکسید به کلینوپتیلولیت و آلومینا به دست آمده، برابر $79.1 \text{ m}^2/\text{g}$ است. افزایش سریم اکسید به کلینوپتیلولیت باعث کاهش سطح ویژه زئولیت و آلومینا می‌شود. این کاهش سطح ویژه می‌تواند به دو دلیل باشد: اول این که بارگیری سریم اکسید بر زئولیت منجر به انسداد حفرات زئولیت می‌شود و دوم این که سریم اکسید دارای سطح پایینی است و افزودن آن به کامپوزیت باعث کاهش سطح کلی کامپوزیت می‌شود. همچنین، با افزایش پالادیم به نمونه‌ی کامپوزیتی نیز کاهش سطح جزئی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این کاهش سطح به دلیل افزوده شدن ذرات پالادیم و گرفتگی حفرات با آن

۱۶۴۰ مربوط به آب جذب شده در زئولیت است [۴۰ تا ۴۲] البته مولکول‌های آب جذب شده در زئولیت یا به صورت جذب فیزیکی هستند که در دمای 100°C و کمتر حذف می‌شوند و یا به صورت عامل‌های O-H هستند که با گونه‌های Al^{3+} ، Si^{4+} و O^{2-} اتصال برقرار کرده و در دمای $200-400^{\circ}\text{C}$ حذف می‌شوند و یا این‌که با سیلیکات ایزوله شده است. این نوع از مولکول‌های آب و یا گروه‌های هیدروکسیل در دمایی که کلینوپتیلولیت کلسینه شده (550°C) به دلیل این‌که با مولکول‌های Si احاطه شده‌اند در کلینوپتیلولیت باقی می‌ماند [۴۳]. پیک موجود در 3450 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات پیوندهای O-H...O است [۴۴ تا ۴۵]. شانه پیک در عدد موج 3647 cm^{-1} که در نمونه‌ی زئولیت فراوری شده وجود دارد مربوط به پیوندهای Si-O(H)-Al است که در واقع مراکز اسیدی برونشده هستند. این پیک در نمونه‌ی کلینوپتیلولیت خام وجود ندارد. پس از فراوری با اسید، این فرایند باعث ایجاد مراکز اسیدی برونشده در زئولیت می‌شود. هر چه دمای فرایند فراوری زئولیت با اسید بیشتر و زمان بیشتری در مجاورت اسید قرار بگیرد، Al‌های بیشتری از ساختار خارج می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در طول موج 460 cm^{-1} در پایه کاتالیست و نانوکاتالیست سنتز شده پیک شاخصی وجود دارد. این پیک‌ها مربوط به پیوندهای Si-O-(Si) در ساختار زئولیت است. پیک‌های موجود در 720 cm^{-1} ، 790 cm^{-1} و 1075 cm^{-1} نیز مؤثر از ساختارهای چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 در زئولیت است و شدت این پیک‌ها به شدت به نسبت Si/Al وابسته است. پیک مربوط به عدد موج 2350 cm^{-1} هم نشان‌دهنده CO_2 جذب شده است. در 1640 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} بیانگر پیوندهای O-H-O است که شدت این پیک‌ها در نمونه آلومینا خالص بیشتر است. این افزایش می‌تواند به دلیل سطح بالاتر آلومینا باشد، زیرا هنگام افزایش سطح گروه‌های بیشتری امکان حضور در واحد سطح را پیدا می‌کنند.

است. توزیع بهتر پالادیم اکسید در نتیجه استفاده از سریم اکسید می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش جزئی سطح با افزودن پالادیم باشد. همچنین، چون مقدار پالادیم افزوده شده در کامپوزیت پایین است، کاهش سطح جزئی قابل قبول است.

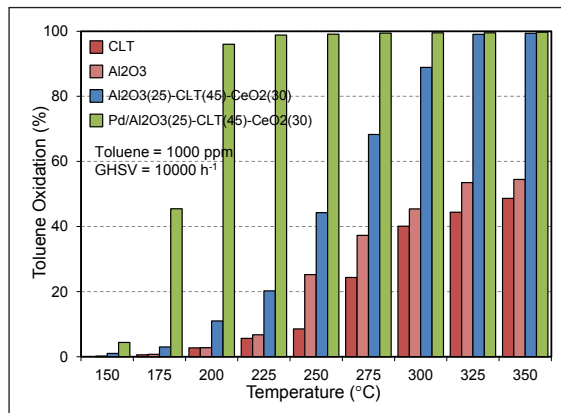


شکل ۱۰ مساحت سطح ویژه پایه و نانوکاتالیست Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite-CeO₂ تهیه شد

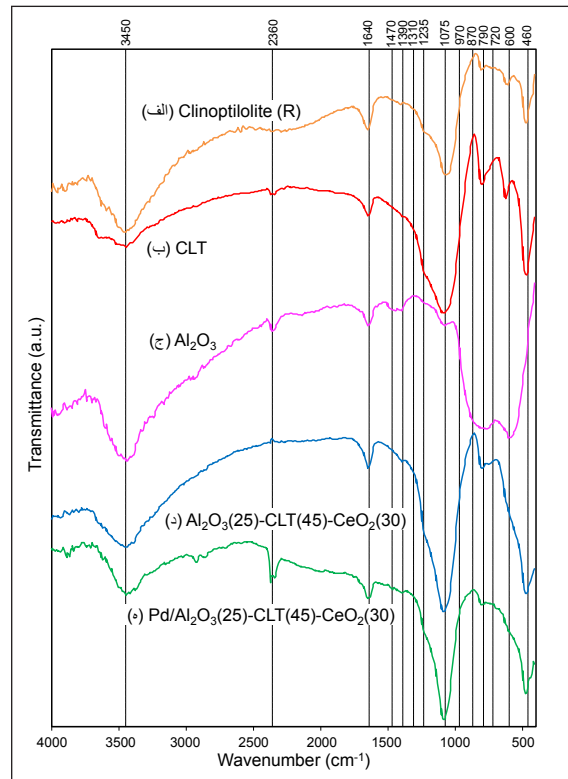
طیف‌های FTIR

طیف‌های FTIR کلینوپتیلولیت خام، کلینوپتیلولیت فراوری شده، پایه و نانوکاتالیست Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite-CeO₂ تهیه شده در شکل ۱۱ آورده شده‌اند. طیف‌سنجی FTIR در کلینوپتیلولیت برای بررسی ساختار کلینوپتیلولیت و اتصالات گروه‌های عاملی که در خلل و فرج کلینوپتیلولیت اتفاق می‌افتد، استفاده می‌شود. پیک‌های موجود در گستره عدد موج 200 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به شبکه‌ی اصلی زئولیت است. این پیک‌ها مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای ساختار داخلی Si-O(Si) و Si-O(Al) که در چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 قرار دارند، است. پیک موجود در 1075 cm^{-1} بسیار به نسبت Si به Al حساس بوده و همان‌طور که مشاهده می‌شود حین فراوری اسیدی و خروج Al از ساختار زئولیت شدت این پیک افزایش یافته است [۳۸ و ۳۹]. پیک cm^{-1}

جذب شده تغییر آرایش داده، واسطه‌های فعال شکل می‌گیرد و مکان‌های خالی برای جذب اکسیژن ایجاد می‌شود (جدول ۱). عملکرد بهتر پایه و نانوکاتالیست نسبت به کلینوپتیلولیت و آلومینا به دلیل حضور سریم اکسید و فلز نجیب پالادیم است. افزایش حذف تولوئن به دلیل واکنش‌های اکسایش- کاهش بین دو حالت ظرفیت سریم و در اختیار گذاشتن اکسیژن برای انجام واکنش است. از طرفی اندازه ذرات سریم اکسید بسیار کوچک است و همین باعث می‌شود که سریم اکسید در دماهای پایین‌تری کاهش یابد. وجود زئولیت با حفرات و مراکز مناسب موجب می‌شود که در خلل و فرج زئولیت امکان جذب اکسیژن و تولوئن بالا رفته و واکنش شروع شود که ممکن است احتمال این واکنش‌ها در فاز توده امکان‌پذیر نباشد. در نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ سریا باعث افزایش کاهندگی، آلومینا موجب بهبود ویژگی پخش شونده‌گی و کلینوپتیلولیت باعث جذب بهتر مولکول‌های آلاینده و اکسیژن شده و در نهایت نانوکاتالیست کامپوزیتی دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد خواهد بود [۸]. افزون بر این پایه کامپوزیتی به دلیل جایگزینی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به جای درصدی از آلومینا با کاهش قیمت همراه خواهد بود. با افزایش ۱٪ فلز فعال پالادیم به این کامپوزیت حذف تولوئن در دماهای پایین افزایش می‌یابد. زیرا فلز فعال پالادیم در دماهای به نسبت پایین کاهش یافته و حذف تولوئن را آغاز می‌کند.



شکل ۱۲ ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ در حذف تولوئن در دماهای متفاوت.



شکل ۱۱ طیف‌های FTIR کلینوپتیلولیت طبیعی یا خام (الف) Clinoptilolite (R)، (ب) کلینوپتیلولیت فراوری شده (CLT)، (ج) آلومینا Al_2O_3 ، (د) $\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ و (ه) نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(25)\text{-CLT}(45)\text{-CeO}_2(30)$ تهیه شده

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$

CeO_2 در حذف تولوئن در دماهای متفاوت

اکسایش تولوئن در دماهای متفاوت بین ۱۵۰ تا ۳۵۰ °C با استفاده از نانوکاتالیست کامپوزیتی $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ انجام شد. ابتدا ارزیابی واکنشگاهی از کلینوپتیلولیت فراوری شده و آلومینا انجام شد. سپس فعالیت کاتالیستی پایه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ و نانوکاتالیست $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ برای حذف تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این ارزیابی را در شکل ۱۲ می‌توان مشاهده کرد. در ابتدای شروع واکنش به علت پایین بودن دما تولوئن بر سطح کاتالیست جذب شده و مانع از جذب سطحی اکسیژن بر مراکز فعال می‌شود. با افزایش دما ابتدا لایه تولوئن

زئولیت است. همچنین، بارگیری سریا بر زئولیت و آلومینا باعث کاهش مساحت سطح نانوکامپوزیت می‌شود.

تجزیه عنصری EDS نشان داد که سریم اکسید توزیع مناسبی روی پایه آلومینا دارد. فاز فعال پالادیم نیز توزیع مناسبی روی نانوکامپوزیت داشته و حضور آلومینا و سریا از کلوخه‌شدن فاز فعال و کک‌گرفتگی کاتالیست جلوگیری می‌کند.

طیف‌های FTIR نیز نشان داد که پس از استخراج اسیدی کلینوپتیلولیت، مراکز اسیدی برونشده در زئولیت ایجاد می‌شود. نتیجه ارزیابی واکنشگاهی نانوکاتالیست کامپوزیتی نشان داد که این نانوکاتالیست فعالیت بالایی در دمای پایین دارد که می‌تواند به دلیل پراکندگی مناسب سریم اکسید روی آلومینا و فاز فعال پالادیم روی سریم اکسید و همچنین توانایی بالای کلینوپتیلولیت در جذب تولوئن روی مراکز خود باشد.

سیاسگزاری

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

جدول ۱ چگونگی اکسایش تولوئن

شماره	واکنش	مرجع
۱	جذب تولوئن $\text{Toluene} + [] \rightarrow [\text{Toluene}]$	[۸, ۱۰, ۴۶, ۴۷]
۲	فعال‌سازی اکسیژن $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O}^-$ $2\text{O}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	[۸, ۴۶, ۴۷]
۳	واکنش اکسیژن با تولوئن $[\text{Toluene}] + [\text{O}] \rightarrow [\text{T-O}]$ $\text{Toluene} + [\text{O}] \rightarrow [\text{T-O}]$ $[\text{T-O}] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[۴۶, ۴۷]
۴	واکنش سریا با تولوئن $\text{Toluene} + \text{CeO}_2 \rightarrow 2[\text{T-O}] + \text{Ce}$ $\text{Ce} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$	[۴۶]

نتیجه‌گیری

فرایند اکسایش کاتالیستی، عملکرد بالای نانوکاتالیست ترکیبی $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Clinoptilolite-CeO}_2$ را در حذف تولوئن نشان داد. این کاتالیست افزون بر ریخت مناسب، از نظر واکنشی نیز عملکرد خوبی دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش را می‌توان به‌صورت زیر ارائه کرد:

مساحت سطح کلینوپتیلولیت با انجام فرایند تعویض یونی و همچنین استخراج اسیدی افزایش می‌یابد که این امر به دلیل خروج کاتیون‌های فلزی و همچنین خروج آلومینیم از ساختار

مراجع

- [1] Yang, H.; Deng, J.; Liu, Y.; Xie, S.; Wu, Z.; Dai, H.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 414, 9-18, 2016.
- [2] Rezaei, F.; Moussavi, G.; Bakhtiari, A.R.; Yamini, Y.; Journal of Hazardous Materials 306, 348-358, 2016.
- [3] Chlala, D.; Giraudon, J.M.; Nuns, N.; Lancelot, C.; Vannier, R.-N.; Labaki, M.; Lamonier, J.F.; Applied Catalysis B: Environmental 184, 87-95, 2016.
- [4] Abbasi, Z.; Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Rahemi, N.; Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 7, 868-876, 2012.
- [5] Abbasi, Z., Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Saedy, S.; International Journal of Chemical Reactor Engineering 9, 1-19, 2011.
- [6] Wu, Z.; Deng, J.; Xie, S.; Yang, H.; Zhao, X.; Zhang, K.; Lin, H.; Dai, H.; Guo, G.; Microporous and Mesoporous Materials 224, 311-322, 2016.
- [7] Park, E.J.; Lee, J.H.; Kim, K.-D.; Kim, D.H.; Jeong, M.-G.; Kim, Y.D.; Catalysis Today 260, 100-106, 2016.
- [8] Abbasi, Z.; Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Saedy, S.; Journal of Hazardous Materials 186, 1445-1454, 2011.
- [9] Asgari, N.; Haghghi, M.; Shafiei, S.; Environmental Progress and Sustainable Energy 32,

- 587-597, 2013.
- [10] Asgari, N.; Haghghi, M.; Shafiei, S.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88, 690-703, 2013.
- [11] Rahmani, F.; Haghghi, M.; Estifae, P.; *Microporous and Mesoporous Materials* 185, 213-223, 2014.
- [12] Viswanadham, N.; Saxena, S.K.; Al-Muhtaseb, A.A.H.; *Materials Today Chemistry* 3, 37-48, 2017.
- [13] Li, Y.; Fan, Y.; Jian, J.; Yu, L.; Cheng, G.; Zhou, J.; Sun, M.; *Catalysis Today* 281, Part 3, 542-548, 2017.
- [14] Jiang, Y.; Xie, S.; Yang, H.; Deng, J.; Liu, Y.; Dai, H.; *Catalysis Today* 281, Part 3, 437-446, 2017.
- [15] Yosefi, L.; Haghghi, M.; Allahyari, S.; Shokrani, R.; Ashkriz, S.; *Advanced Powder Technology* 26, 602-611, 2015.
- [16] Zhou, Z.; Ouyang, J.; Yang, H.; Tang, A.; *Applied Clay Science* 121-122, 63-70, 2016.
- [17] Zeng, F.; Hohn, K.L.; *Applied Catalysis B: Environmental* 182, 570-579, 2016.
- [18] Sakai, M.; Nagai, Y.; Aoki, Y.; Takahashi, N.; *Applied Catalysis A: General* 510, 57-63, 2016.
- [19] Aghaei, E.; Haghghi, M.; *Journal of Porous Materials* 22, 187-200, 2015.
- [20] Baneshi, J.; Haghghi, M.; Jodeiri, N.; Abdollahifar, M.; Ajamein, H.; *Ceramics International* 40, 14177-14184, 2014.
- [21] Khajeh Talkhonch, S.; Haghghi, M.; *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 23, 16-25, 2015.
- [22] Baneshi, J.; Haghghi, M.; Jodeiri, N.; Abdollahifar, M.; Ajamein, H.; *Energy Conversion and Management* 87, 928-937, 2014.
- [23] Jamalzadeh, Z.; Haghghi, M.; Asgari, N.; *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 7, 365-381, 2013.
- [24] Parvas, M.; Haghghi, M.; Allahyari, S.; *Environmental Technology* 35, 1140-1149, 2014.
- [25] Lin, S.S.; Chen, C.L.; Chang, D.J.; Chen, C.C.; *Water Research* 36, 3009-3014, 2002.
- [26] Soylu, G.S.P.; Ozcelik, Z.; Boz, I.; *Chemical Engineering Journal* 162, 380-387, 2010.
- [27] Okumura, K.; Matsumoto, S.; Nishiaki, N.; Niwa, M.; *Applied Catalysis B: Environmental* 40, 151-159, 2003.
- [28] Tang, X.; Chen, J.; Huang, X.; Xu, Y.; Shen, W.; *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 115-121, 2008.
- [29] Abdollahifar, M.; Haghghi, M.; Babaluo, A.A.; Khajeh Talkhonch, S.; *Ultrasonics Sonochemistry* 31, 173-183, 2016.
- [30] Yahyavi, S.R.; Haghghi, M.; Shafiei, S.; Abdollahifar, M.; Rahmani, F.; *Energy Conversion and Management* 97, 273-281, 2015.
- [31] Sadeghi, S.; Haghghi, M.; Estifae, P.; *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 24, 302-310, 2015.
- [32] Askari, S.; Halladj, R.; Sohrabi, M.; *Microporous and Mesoporous Materials* 163, 334-342, 2012.
- [33] Yosefi, L.; Haghghi, M.; Allahyari, S.; Ashkriz, S.; *Process Safety and Environmental Protection* 95, 26-37, 2015.
- [34] Ates, A.; Hardacre, C.; *Journal of colloid and interface science* 372, 130-140, 2012.
- [35] Trovarelli, A.; *Catalysis Reviews* 38, 439-520, 1996.
- [36] Scholes, F.; Soste, C.; Hughes, A.; Hardin, S.; Curtis, P.; *Applied Surface Science* 253, 1770-1780, 2006.
- [37] Yosefi, L.; Haghghi, M.; Allahyari, S.; Ashkriz, S.; *Journal of Chemical Technology &*

- Biotechnology 90, 765-774, 2015.
- [38] Rahmani, F.; Haghghi, M.; Amini, M.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 31, 142-155, 2015.
- [39] Rahmani, F.; Haghghi, M.; Mahboob, S.; Ultrasonics Sonochemistry 33, 150-163, 2016.
- [40] Aghamohammadi, S.; Haghghi, M.; Karimi-pour, S.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13, 4872-4882, 2013.
- [41] Saedy, S.; Haghghi, M.; Amirkhosrow, M.; Particuology 10, 729-736, 2012.
- [42] Shikunov, B.; Lafer, L.; Yakerson, V.; Mishin, I.; Rubinshtein, A.; Russian Chemical Bulletin 21, 201-203, 1972.
- [43] Korkuna, O.; Leboda, R.; Vrublevs'ka, T.; Gun'ko, V.; Ryczkowski, J.; Microporous and Mesoporous Materials 87, 243-254, 2006.
- [44] Khoshbin, R.; Haghghi, M.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13, 4996-5003, 2013.
- [45] Aghamohammadi, S.; Haghghi, M.; Charghand, M.; Materials Research Bulletin 50, 462-475, 2014.
- [46] Spivey, J.J.; Industrial & Engineering Chemistry Research 26, 2165-2180, 1987.
- [47] Abbasi, Z.; Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Saedy, S.; International Journal of Chemical Reactor Engineering 9, 1-19, 2011.

Toluene abatement from polluted air over CeO₂-doped Pd/Al₂O₃-clinoptilolite nanocatalyst via low temperature catalytic oxidation

Maryam Hosseini¹, Mohammad Haghghi^{2,*}

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

2. Prof. of Reactor and Catalysis Research Center, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Received: September 2016, Revised: January 2018, Accepted: March 2018

Abstract: Technologies such as thermal and catalytic oxidation or biological treatment are used to remove or reduce volatile organic compounds (VOCs) which are a major part of air pollutants. Nowadays use of nanocatalysts to remove environmental pollutants are highly regarded. In this work, the composite of Al₂O₃/CeO₂/Clinoptilolite was synthesized, and then palladium active phase has been loaded on it by ultrasonic irradiation. Ultrasonic irradiation causes the profit description of active metal and improves structural properties of nanocatalysts. The purpose of using this catalyst is to take advantage of high specific surface area of alumina, acidic characteristic of clinoptilolite, and unique properties of CeO₂ at the same time. Existence of CeO₂ in catalyst causes increasing storage of oxygen, improving thermal and structural stability of composite and appropriate distribution of palladium metal on it. Characteristics of nanocatalysts are determined by XRD, FESEM, BET, FTIR, and EDX analyses. Gas chromatography and catalytic oxidation pilot are used for evaluation of catalytic performance toward toluene abatement from polluted air. XRD analysis results showed that the nanocatalysts have nanometer dimension crystals. BET analysis showed that the synthesized nanocatalysts have high specific surface areas. The reactor test results confirmed that the composite nanocatalysts have activity and absorption ability on toluene abatement.

Keywords: Sonochemistry, Pd/Al₂O₃-Clinoptilolite-CeO₂, Total oxidation, Toluene, Poluted air.