

بررسی حذف اکسایش CO طی فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست نانو ساختار اسپینلی ZnCr₂O₄ بر روی پایه ZSM-5

مراد خضری^{۱*}، علیقلی نیایی^۲، داریوش سالاری^۳، جواد ریسی پور^۴، اعظم سیفی^۵

- ۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران.
- ۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران.
- ۳- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران.
- ۴- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران.
- ۵- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۱۸

چکیده

آلاینده گازی CO گونه‌ی از گازهای خطرناک در میان گازهای خروجی از آگروز وسایل نقلیه خودرو، نیروگاه‌های صنایع زغال‌سنگ و معدن، کوره کارخانه‌های ذوب و غیره می‌باشد که این گاز باعث آسیب دیدن پوشش گیاهی، موجودات آبی در اثر واکنش فوتوشیمیایی و همچنین باعث باران‌های اسیدی خطرناک می‌شود. فوتوکاتالیست مورد استفاده در این کار پژوهشی اسپینل ZnCr₂O₄ بر پایه ZSM-5 است. این فوتوکاتالیست به روش سل-ژل خود احتراقی تهیه خواهد شد و در ادامه مطالعات میزان حذف CO در فوتوراکتور ناپیوسته بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) بررسی خواهد شد. و سپس ویژگی‌های کاتالیست بررسی شده به روش‌های FT-IR, SEM, XRD و غیره تعیین می‌شود. هدف از انجام این پروژه حذف حداکثری CO در حداقل زمان ممکن است.

واژگان کلیدی: حذف اکسایشی مونوکسید کربن-آلاینده های گازی- فوتوکاتالیست-اسپینل

مقدمه

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ناهمگن ماوراء بنفش، منافع گسترده ای به عنوان یک فرایند کاتالیزوری اطمینان بخش برای تخریب مونوکسید کربن دارد. که با مصرف انرژی کم و کارایی بالا برای کاربردهای مختلف مسکونی، تجاری و صنعتی مناسب می باشد. افزایش در تعداد مقالات چاپ شده مربوط به PCO در این چند دهه گذشته که به طور عمده در آن بسیاری از مطالعات بر روی فرایند فوتوکاتالیستی فاز گاز به دلیل سرعت واکنش بالای برخی از ترکیبات آلاینده مانند مونوکسید کربن متمرکز شده است بیانگر اهمیت این موضوع می باشد [۱-۲].

سیستم اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متشکل از یک ماده نیمه هادی فعال با تابش نور ماوراء بنفش و یا قابلیت تبدیل گازهای گلخانه ای موجود در هوا به مواد بی خطر مانند آب و دی اکسید کربن می باشد. ثابت شده است که کامل بودن سرعت واکنش PCO و سرعت تشکیل و تخریب برخی از محصولات به پارامترهای مختلف تجربی و زیست محیطی بستگی دارد [۳-۴]. پیچیدگی سینتیک PCO همراه با محصولات جانبی پیش بینی نشده، که از واکنش های مختلف PCO تولید می شود، پیش بینی دقیق از کارایی سیستم PCO تحت شرایط مختلف محیطی را دشوار می کند. همه این عوامل نشان می دهد که کاربرد و روش کار سیستم های PCO هنوز مشخص نیست و تحقیقات بیشتری مورد نیاز است [۵-۶]. اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یک فرایندی است که شامل هفت مرحله با واکنش های مختلف می باشد، که عبارتند از: جذب، مهاجرت الکترون به نقاط خالی، هیدروژن زدایی، انتقال هیدروژن، اکسیداسیون، تخریب آلاینده و دفع می باشد. در حالی که در واکنش کاتالیزور معمولی با استفاده از روش فعال سازی حرارتی، واکنش انجام می شود اما در واکنش فوتوکاتالیستی به روش فعال سازی فوتونی واکنش انجام می شود و در آن همه واکنش های روی سطح کاتالیست رخ می دهد [۷-۸]. بسیاری از تحقیقات برای بهبود فعالیت کاتالیزوری از فوتوکاتالیست توسط سنتز نیمه هادی (SC) و کائوچو و ترکیب کامپوزیتی از نانوذرات فلزی و برای رسیدن به انجام واکنش در محدوده نور مرئی و با روش دوپه کردن این فوتوکاتالیست ها به TiO_2 انجام شده است [۹-۱۰]. اگر چه فوتوکاتالیست های مختلف با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا و پاسخ نور مرئی سنتز شده اند، اما تلاش تحقیقاتی نسبتاً کمی برای ساختن فوتوکاتالیست با کاربرد گسترده برای مثال به عنوان پاک کننده هوای داخل ساختمان و یا محصولات شبیه به این انجام گرفته است. که در این میان اسپینل و نیمه هادی ها به دلیل داشتن یک باند گپ باریک می تواند بیش از کل طیف نور خورشید را جذب کند. اسپینل XM_2O_4 ، که در آن M یک فلز واسطه است، به عنوان یک خانواده جالب برای تبدیل فوتوالکتروشیمیایی است و با داشتن خواص نوری خوب آنها را برای استفاده به عنوان یک فوتوکاتالیست بسیار مفید و موثر می سازد [۱۱]. مواد فوتوکاتالیست باید از نظر شیمیایی پایدار باشد و همچنین ترکیب باید دارای انرژی باند گپ کوچکی باشد [۱۳-۱۲]. خواص فوتوکاتالیستی با اندازه گیری خواص حالت جامد تعیین می شود که افزایش خواص فوتوکاتالیستی با روشهای شیمیایی قابل اندازه گیری است [۱۴]. در این مقاله هدف ما حذف مونوکسید کربن توسط یک فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته در حضور اشعه فرابنفش می باشد.

بخش تجربی

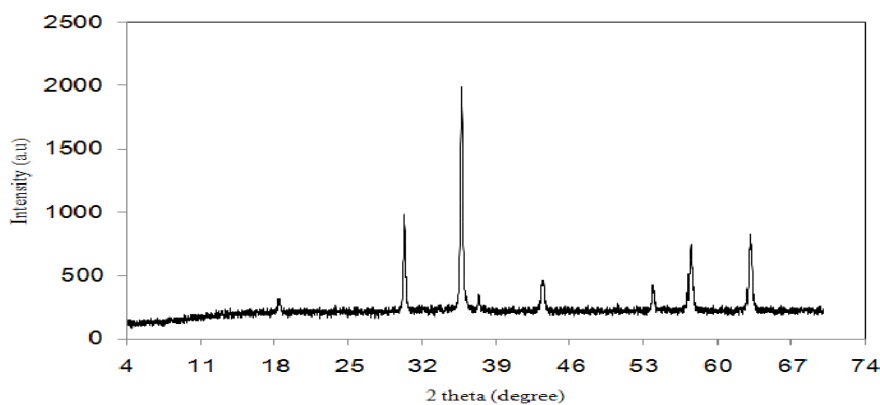
در این کار تحقیقاتی در ابتدا فوتوکاتالیست اسپینلی $ZnCr_2O_4$ را به روش سل ژل خود احتراقی سنتز کرده و سپس با روش تلقیح بر روی پایه زئولیتی ZSM-5 نشانده شده و بر روی لام شیشه ای تثبیت شد، و بعد از خشک شدن و کلسیناسیون مجدد با استفاده از فوتوراکتور ناپیوسته کارایی آن در حذف اکسایشی مونوکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. برای سنتز نانو

ذرات $ZnCr_2O_4$ با ساختار کریستالی اسپینل، $Zn(NO_3)_2$ و $Cr(NO_3)_3$ با نسبت‌های استوکیومتری موجود برای Zn و Cr در $ZnCr_2O_4$ ، در محلول ($HNO_3/H_2O: 1/1$) حل شدند. محلول به منظور واکنش‌دهی مواد اولیه و تا تبخیر کامل و خشک شدن مواد حاصل روی همزن و در زیر هود قرار داده شد. ماده جامد بدست آمده در دمای $700^\circ C$ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. پس از خروج از کوره و سایش با هاون نمونه‌ی بدست آمده لزوماً باید در دمای $300^\circ C$ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۳ ساعت کلسینه گردد. در نهایت پودری یکنواخت و همگن به رنگ سبزخاکستری بدست آمد که به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفت و برای تهیه پایه کاتالیست مقدار مشخصی زئولیت ZSM-5، را در محلول آمونیوم کلرید 0.5 مولار به مدت ۲۴ ساعت به کمک همزن مغناطیسی بهم زده شد. سپس زئولیت به داخل ظرف‌های پلاستیکی در بسته مخصوص منتقل شد و سانتریفوژ گردید. رسوب ته‌نشین شده در ته ظرف از محلول بالایی جداسازی شده و سپس به رسوب حاصل آب مقطر اضافه شد و توسط هم زدن به صورت معلق درآمد. سوسپانسیون حاصل سانتریفوژ گردید. این عمل چندین بار انجام شد، تا یون‌های مبادله نشده بطور کامل از زئولیت جدا شوند. برای اطمینان از خارج شدن مازاد نمک از تست تشخیصی کلر به توسط نیترات نقره استفاده شد. به این صورت که محلول بالایی رسوب حاصل از سانتریفوژ را جدا کرده و با افزودن محلول 0.1 مولار نیترات نقره و از روی تشکیل رسوب سفید کلرید نقره به وجود نمک در زئولیت پی برده می‌شد که لازم می‌شد تا شستشوی بیشتری صورت بگیرد. بعد از شستشوی کامل، کاتالیست به مدت ۲۴ ساعت در دمای $105^\circ C$ درجه سانتیگراد در داخل آون قرار داده شد. کاتالیست خشک شده حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای $500^\circ C$ درجه سانتیگراد در داخل کوره کلسینه شد. کاتالیست حاصل در داخل کوره باقی ماند تا به دمای اتاق برسد. برای نگهداری کاتالیست فوق و برای جلوگیری از جذب رطوبت، کاتالیست در داخل دسیکاتور قرار داده شد. به منظور بررسی تأثیر HZSM-5 بر روی میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات $ZnCr_2O_4$ در حذف اکسایشی فوتوکاتالیزی مونوکسید کربن طی فرآیند اکسایش فوتوکاتالیزوری تحت اشعه‌ی UV، این ترکیب به نانوکاتالیزور $ZnCr_2O_4$ افزوده شد؛ بدین صورت که مخلوط نهایی دارای نسبت وزنی ۱۰ به ۳ ($ZnCr_2O_4$ نسبت به HZSM-5) پس از اختلاط فیزیکی به صورت یک مخلوط یکنواخت تهیه گردید و سپس بر روی لام تثبیت گردید و در دمای $480^\circ C$ درجه سانتیگراد کلسینه شد و در راکتور فوتوکاتالیستی ناپیوسته با لامپ فرابنفش با توان ۱۵ وات مورد بررسی قرار گرفت و محصولات توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با دنکتور TCD مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج حاصله حذف بالای نود درصد در مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد.

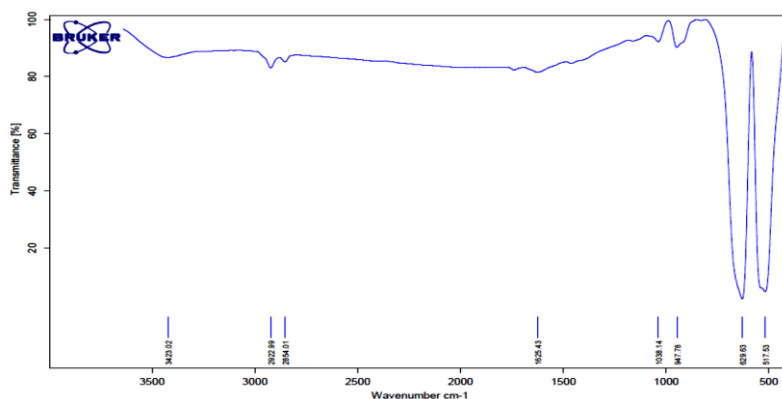
نتایج و بحث

در شکل (۱) طیف XRD نانوذرات $ZnCr_2O_4$ سنتز شده نشان داده شده است. طیف XRD نمونه‌ی $ZnCr_2O_4$ سنتز شده بطور کامل با طیف XRD، $ZnCr_2O_4$ شاهد مطابقت دارد. شکل (۲) طیف FT-IR کرومیت روی سنتز شده با ساختار

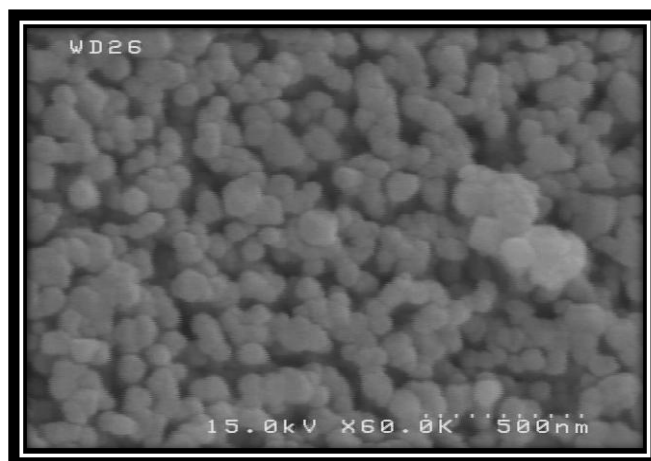
کریستالی اسپینل را نشان می‌دهد. باند پهنی که در ناحیه 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به گروه هیدروکسیل است. ترکیبات اسپینلی دارای دو پیک شاخص در محدوده 400 الی 700 نانومتر می‌باشند. پیک اول در زیر 500 نانومتر ظاهر شده و مربوط به ساختار تتراگونال می‌باشد و پیک دوم در بالای 600 نانومتر ظاهر شده و مربوط به ساختار تتراگونال می‌باشد. این دو پیک برای کرومیت روی ظاهر شده‌اند که حاکی از عدم وجود ناخالصی اکسید روی در نمونه‌ی سنتز شده می‌باشد. تصویر SEM نمونه‌ی سنتز شده در حالت پودری و به صورت تازه و شکل (۳) تصویر SEM نمونه‌ی سنتز شده در حالت تثبیت شده تازه و شکل (۴) تصویر نانو ذرات اسپینل کرومیت روی پایه ZSM-5 تثبیت شده را نشان می‌دهد. اندازه‌ی بلورهای این نمونه با توجه به تصویر SEM و با استفاده از طیف XRD (رابطه‌ی دی-شرر) حدود 32 nm محاسبه شد. همانطور که کارایی فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیزی علاوه بر اندازه و نوع ساختار کریستالی زئولیت ZSM-5 به وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیزور ZSM-5 بستگی دارد، به همین دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیزور کرومیت روی نیز بوسیله‌ی طیف FT-IR بررسی گردید.



شکل ۱- طیف XRD کرومیت روی سنتز شده با ساختار کریستال اسپینل

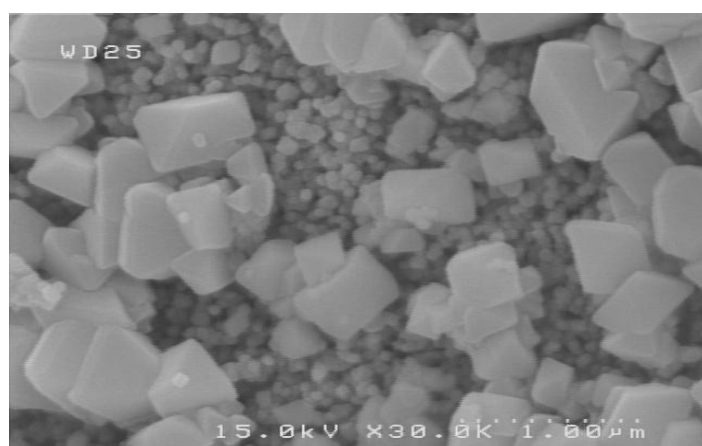


شکل ۲- طیف FT-IR کرومیت روی سنتز شده



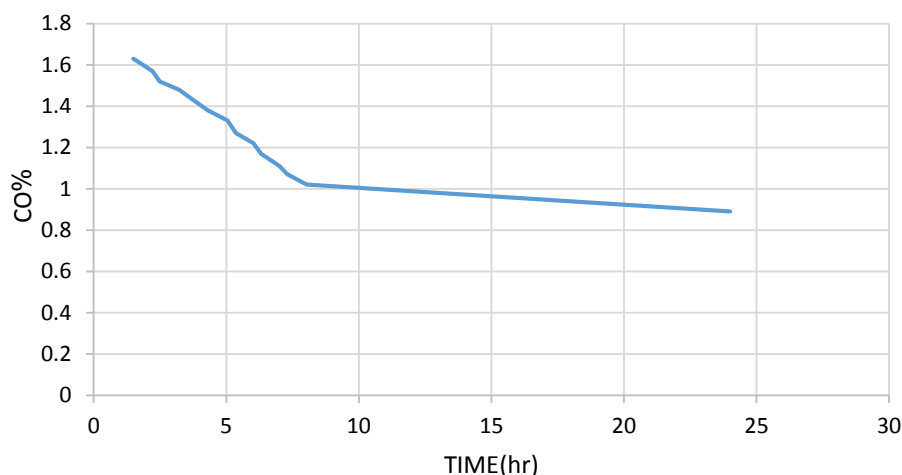
شکل ۳- تصویر کرومیت روی سنتز شده به حالت پودری و تازه

همچنین شکل ۴ تصویر SEM کرومیت روی بر روی پایه ZSM-5 را نشان می دهد که بر روی لام های شیشه ای با موفقیت تثبیت شد.



شکل ۴- تصویر نانو ذرات اسپینل کرومیت روی پایه ZSM-5 تثبیت شده

در شکل (۵) میزان حذف اکسایشی مونوکسید کربن در مدت زمان ۲۴ ساعت را نشان می دهد. نتایج این بررسی نشان می دهد که در ابتدای واکنش با آهنگ نسبتاً سریعی از ۱۰٪ در ساعت شروع شده؛ تا اینکه پس از ۲۴ ساعت از شروع انجام واکنش به ۱٪ در ساعت می رسد. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان تبدیل در زمان های اولیه بالا می باشد که علت آن می تواند بالا بودن سطح کاتالیستی و حجم حفرات و غلظت بالای آلاینده در ابتدای کار باشد. با گذشت زمان و تبدیل آلاینده روی کاتالیست بتدریج از غلظت آلاینده کم شده و حفرات کاتالیست پر می شود و مولکول های آلاینده کمتر می توانند به حفرات نفوذ کرده و جذب سطحی کاتالیست شوند. در نتیجه کاتالیست با گذشت زمان دارای سرعت تبدیل کمتری می شود و سرعت تبدیل آلاینده بر روی کاتالیست کاهش می یابد.



شکل ۵- میزان حذف مونوکسید کربن در مدت زمان ۲۴ ساعت

نتیجه گیری

نانو اسپینل کرومیت با موفقیت بر روی ساپورت سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیزوری این کاتالیست در حذف اکسیداسیونی مونوکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصله فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را در حذف فوتوکاتالیستی مونوکسید نشان می دهد. بنابراین استفاده از ترکیبات اسپینلی بر پایه زئولیت ها می تواند یک گزینه بسیار مناسب جهت حذف اکسیداسیونی مونوکسید کربن با استفاده از روش فوتوکاتالیستی باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

- [1] Zhong L, Haghghat F, Blondeau P, Kozinski J. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. *Build Environ* 2010;45:2689e97.
- [2] Fu X, Zeltner WA, Anderson MA. Applications in photocatalytic purification of air. In: Prashant VK, Dan M, editors. *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 103. Elsevier; 1997. p. 445e61.
- [3] Farhanian D, Haghghat F, Lee C-S, Lakawala N. Impact of design parameters on the performance of ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaner. *Build Environ* 2013;66:148e57.
- [4] Zhong L, Haghghat F, Lee CS, Lakdawala N. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: systematic experimental evaluation. *J Hazard Mater* 2013;261:130e8.
- [5] Peral J, Ollis DF. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and mxylene oxidation. *J Catal* 1992;136:554e65.

- [6] d'Hennezel O, Pichat P, Ollis DF. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *J Photochem Photobiol A-Chem* Nov 13 1998;118:197e204.
- [7] Sauer ML, Ollis DF. Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *J Catal* Feb 1996;158:570e82.
- [8] Kolinko PA, Kozlov DV. Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts. *Appl Catal B Environ* 2009;90:126e31.
- [9] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 1995;95:69e96.
- [10] Yu K-P, Lee GWM, Huang W-M, Wu C, Yang S. The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds. *Atmos Environ* 2006;40:375e85.
- [11] Saadi S, Bouguelia A, Trari M, photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M= Al, Cr, Mn, Fe and Co). *Renew Energ.*31 (2006) 2245-2256.
- [12] Bassekhouad Y, Trari M. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMNO4 (A 1/4 Cu and Zn). *Int J Hydrogen Energ.* 27(2002) 357-362.
- [13] Hodgson AT, Sullivan DP, Fisk WJ. Parametric evaluation of an innovative ultra-violet photocatalytic oxidation (UVPCO) air cleaning technology for indoor applications. Berkeley, CA, USA: E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory; 2005. LBNL-59074.
- [14] Kumar K, Ramamoorthy K, Koinkar PM, Chandramohan R, Sankaranarayanan K. A novel in situ synthesis and growth of ZnAl₂O₄ thin films. *J Cryst Growth.* 289 (2006) 405-407.