

بررسی شرایط و سینتیک اکسایش گاز مونو اکسید کربن توسط نانوکاتالیست زیست سنتز شده نانوذرات نقره-نانولوله کربنی

ناصر یوسفی، محمد پازوکی*، مهدی علیزاده و فریدون علیخانی حصارى

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۱/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۲/۱۷

چکیده

در تحقیق حاضر ابتدا زیست سنتز نانوذرات نقره بر روی نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده (Ag/MWF-CNT) توسط فارچ آسپر جیلوس فومیگاتوس انجام شده و سپس از آن به عنوان نانوکاتالیست جهت اکسایش گاز سمی مونو اکسید کربن استفاده شده است. جهت مشخصه یابی نانوکاتالیست زیست سنتز شده از آنالیزهای UV-Vis، FTIR، XRD، تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی (SAED) استفاده شده، که این آنالیزها سنتز نانوذرات کروی نقره با توزیع یکنواخت و با ابعاد کمتر از ۱۰ nm را بر نانولوله های کربنی تایید کردند. آزمایش های اکسایش گاز مونو اکسید کربن در یک راکتور بستر ثابت انجام شده و تاثیر دبی و جرم کاتالیست بر میزان اکسایش گاز و همچنین پایداری نانوکاتالیست در زمان طولانی بررسی و انرژی اکتیواسیون واکنش محاسبه شده است. نتایج نشان داد که دمای شروع واکنش کمی بعد از ۶۰ °C بوده و واکنش اکسایش در شرایط قبل از دمای ۲۵۰ °C نیز کامل شده و به ۱۰۰٪ تبدیل خود می رسد. همچنین نانوکاتالیست در مدت زمان طولانی ۱۰ ساعت کارایی خود را حفظ کرده و به میزان اندک از میزان تبدیل کاسته می شود. انرژی اکتیواسیون در شرایط مختلف محاسبه و در محدوده بین ۶۷-۵۱ kJ/mol قرار داشته که مقدار آن نسبت به تحقیقات مشابه کاهش داشته است.

واژه های کلیدی: زیست سنتز نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT، سینتیک اکسایش گاز CO، انرژی اکتیواسیون.

۱- مقدمه

بالا یا فشار خیلی پایین و مضرات محیطی هستند و بیشتر واکنش های سنتز دارای هزینه بالایی هستند. بعلاوه، استفاده از مواد شیمیایی سمی و حلال های آلی در طول سنتز نانوذرات و تولید آنها، بر سطح نانوذرات محدودیت هایی را در کاربرد آنها ایجاد می کند. نقاط ضعف اشاره شده توسعه روش های پاک، سازگار با بافت های بدن، غیرسمی و دوست دار محیط زیست را برای سنتز نانوذرات

بطور کلی، روش های مورد استفاده برای سنتز نانوذرات با روش های شیمیایی دنبال می شود که دوست دار محیط زیست نیستند و اغلب محصولات جانبی سمی تولید می کنند که بالقوه آلوده کننده محیط زیست هستند. روش های شیمیایی شامل شرایطی مانند دمای بالا، فشار

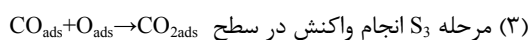
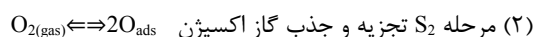
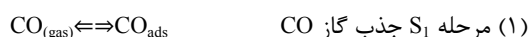
*عده دار مکاتبات: محمد پازوکی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۲۸۵-۶۷۰۲۶۳، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۰۴۱۳۹، پست الکترونیکی: mpazouki@merc.ac.ir

طلا داشته باشد. با توجه به اینکه نقره بطور قابل ملاحظه‌ای ارزان‌تر و فراوان‌تر از طلا است به عنوان گزینه‌ای مناسب برای جانمایی طلا در کاربردهای کاتالیستی مد نظر است [۴،۱۱].

سنتز نانوذرات نقره بر روی نگهدارنده‌های مختلف با توزیع یکنواخت و یک شکل در غلظت‌های بالا مورد چالش است. در پژوهشی دای و همکاران نانوذرات نقره به اندازه ۸ تا ۱۰ nm را بر نانولوله‌های کربنی سنتز کرده و فعالیت آن را برای اکسایش CO بررسی کردند. آنها واکنش اکسیداسیون CO را در یک راکتور بستر ثابت در فشار اتمسفر انجام دادند. راکتور مورد استفاده در این پژوهش از شیشه پیرکس ساخته شده و به صورت عمودی قرار گرفت. ۷۰-۲۰ میلی‌گرم کاتالیست در وسط راکتور بین دو نگهدارنده از لایه‌های پشم شیشه قرار گرفته شد. واکنش بین دماهای ۳۰۳-۳۸۳ K تحت دمش گاز واکنشگر غنی از هیدروژن انجام شد. گاز ورودی حاوی CO ۱٪، O₂ ۱٪، H₂ ۲۸٪ و مابقی هلیوم بوده و با دبی ۵۰ cc/min دمیده شد. محصولات واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به سنسور هدایت حرارتی (TCD) بوده مورد آنالیز قرار گرفته است. ملاحظه شد که در دمای ۱۱۰ °C نزدیک به ۱۰۰٪ گاز مونو اکسید کربن اکسید شده است. پایداری کاتالیست طی ۲۰ ساعت واکنش مداوم در دمای ۸۰ °C اندازه گرفته شده و نتیجه حاصل نشان داد که پس از این مدت کاتالیست ۹۵٪ کارایی خود را دارد [۱۰]. بوران و بیانچی با انجام آزمایش‌هایی برای اکسایش گاز CO در یک راکتور لوله‌ای مکانیزمی جهت اکسایش گاز CO با کاتالیست Pt/Al₂O₃ طی واکنش‌های ۱ تا ۴ به صورت زیر پیشنهاد نمودند [۱۲]:



لازم می‌کند، در نتیجه سیستم‌های زیستی مورد توجه قرار گرفته و به عنوان روشی سبز ترجیح داده شدند. بدون شک سیستم‌های زیستی توانایی منحصربفردی در کنترل ساختار، فاز، جهت‌گیری و مورفولوژی نانوساختار بلورهای غیرآلی دارند. از دیدگاه شیمی سبز تولید نانوذرات با اندازه و مورفولوژی‌های متفاوت در دمای اتاق بدون استفاده از افزودنی‌هایی مانند عوامل پوشاننده و کاهنده بسیار مطلوب است. سیستم‌های زیستی انرژی کمتری مصرف کرده و از نظر زیست محیطی ایمن‌تر هستند [۱،۲]. نقش میکروارگانیزم‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها و عصاره گیاهان) در سنتز نانوذرات می‌تواند در چند برابر کردن مراکز هسته‌زایی، پایداری شرایط برای سنتز نانوذرات با توزیع یکنواخت و کاهش توده‌ای شدن ذرات باشد. ذرات زیست سنتز شده دارای توزیع اندازه نزدیک بهم بوده و همچنین یک شکل هستند، بعلاوه دارای جهت‌گیری یکسان و تقارن هندسی هستند [۳،۴].

با توجه به سمیت شدید گاز CO و تولید بالای این گاز از سوختن سوخت خودروها و سایر صنایع، لزوم جلوگیری از ورود این گاز به محیط زیست کاملاً ضروری بوده و فعالیت‌های زیادی در این زمینه انجام شده است. اکسیداسیون کاتالیستی گاز CO توسط کاتالیست‌های فلزی مختلفی مانند Pt، Pd، Ru، Au، Ag و Cu مورد بررسی قرار گرفته است [۵-۹]. اکسیداسیون کاتالیستی CO جهت پالایش گازهای سمی خروجی از آگزوز خودروها فرآیندی ضروری است. به تازگی گسترش اکسایش دما پایین کاتالیستی گاز CO مورد توجه واقع شده است. فلزات گرانبها مانند طلا و پلاتین در حین اکسایش گاز CO فعالیت و پایداری زیادی نشان می‌دهند. فاکتورهای متعددی مانند اندازه ذرات، روش آماده‌سازی و نوع نگهدارنده بر روی فعالیت کاتالیستی موثر هستند. اندازه ذرات فلز با ارزش و پراکندگی آن بر روی نگهدارنده مهمترین عوامل تاثیرگذار بر اکسایش CO می‌باشد [۱۰]. نقره کاتالیستی عالی برای تعداد زیادی از واکنش‌های اکسیداسیون مانند اکسایش اتیلن، اکسایش جزئی الکل‌های بنزین و اکسایش متان است. نقره در جدول تناوبی در ستونی مشابه با طلا قرار گرفته و از نظر آرایش الکترونی مشابه طلا است که باعث می‌شود خواصی مشابه

علم نانومواد در این زمینه دارای سهم بسزایی است. در مقاله حاضر زیست سنتز همزمان نانوذرات نقره توسط یک میکروارگانیزم (قارچ آسپرگیلوس فومیگاتوس *Aspergillus fumigatus*) و نشانیدن آن بر روی نانولوله کربنی عامل دار شده صورت گرفت و سپس به عنوان نانوکاتالیست اکسیدکننده گاز مونو اکسید کربن در یک راکتور بستر ثابت بکار گرفته شد. شرایط اکسایش از جمله تاثیر دبی گاز، وزن کاتالیست و پایداری کاتالیست در طولانی مدت جهت اکسایش مونو اکسید کربن بررسی شده و همچنین انرژی اکتیواسیون واکنش در شرایط مختلف جهت مقایسه محاسبه شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها عبارتند از: قارچ آسپرگیلوس فومیگاتوس U_{B260}^0 جداسازی شده از محل کارخانه بیدستان قزوین، نانولوله کربنی عامل دار با عامل‌های هیدروکسیل و کربوکسیل (با طول ۵۰-۱۰ μm و قطر خارجی حدود ۴۰ nm) ساخته شده در پژوهشگاه صنعت نفت، اسید سولفوریک و سود سوزآور ساخت شرکت مرک آلمان برای تنظیم pH، نیترات نقره مرک آلمان، استون مرک آلمان و پشم شیشه، که مورد استفاده هر یک توضیح داده خواهد شد.

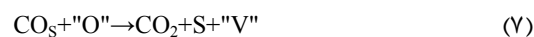
۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

شیکر انکوباتور، لوله کوارتز به قطر خارجی ۷ mm و قطر داخلی ۶ mm، دستگاه آلتراسونیک پروبی و حمام دار، کوره تیوبی، ترموکوپل دیجیتالی (نوع K)، کپسول گاز فشرده شامل ترکیبات ۱٪ مونو اکسید کربن، ۵٪/۰/۵ اکسیژن و مابقی گاز بی اثر نیتروژن، دستگاه آنالیزور گازی دیجیتالی (ساخت کمپانی Testo مدل ۳۵۰)، دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Vector 33, Bruker)، دستگاه XRD (Philips Expert, Germany)، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (Philips, CM200 FEG, Germany)، که مورد استفاده هر یک مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

وزن کاتالیست مورد استفاده در راکتور ۲۰۰ mg و دبی گاز ورودی به راکتور بین ۱۰۰ تا ۶۰۰ cc/min متغیر بوده، همچنین گاز ورودی حاوی CO ۱٪، اکسیژن و هلیوم می‌باشد که درصد اکسیژن از ۰/۱۲۵ تا ۵۰٪ متغیر بود.

شیند و مدرس آزمایش‌های اکسیداسیون گاز CO توسط کاتالیست $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_{2-d}$ (M=Cu, Fe, Mn, Co) را در یک راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز با قطر داخلی ۸/۵ mm و به طول ۳۵ cm انجام دادند. کاتالیست در وزن‌های مختلف با گلوله‌های شیشه‌ای به قطر ۱۸۰ میکرون مخلوط شد تا بستری به ضخامت ۱/۱ cm ساخته شود.

کاتالیست بین دو لایه از پشم شیشه جاسازی شده در مرکز راکتور قرار گرفت. ترکیب گاز ورودی به صورت ۲/۲/۴ حجمی گاز CO، ۲/۲/۴ حجمی گاز O_2 و بقیه نیتروژن بود. دبی گاز ورودی به راکتور ثابت و برابر ۲۰۰ cc/min و وزن کاتالیست مورد استفاده ۲۰۰ mg می‌باشد. ترکیب گازهای خروجی از راکتور با استفاده از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی بطور مداوم اندازه‌گیری شد [۱۳]. آنها مکانیزم احتمالی اکسایش گاز CO را طی واکنش‌های ۵ تا ۷ به صورت زیر پیشنهاد نمودند:

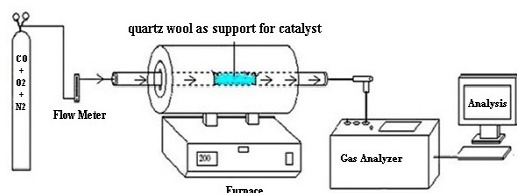


S، V'' و O'' به ترتیب به جاهای خالی بر روی نگهدارنده، اکسید یون‌های روی نگهدارنده و اکسیژن اتمی نسبت داده می‌شوند.

در این مکانیزم فرض می‌شود که CO بر روی اکسید یون‌ها جذب شده با اکسیژن جذب و تجزیه شده واکنش می‌دهد [۱۳]. با توجه به اهمیت کاربرد کاتالیست‌ها در فرآیندهای مختلف شیمیایی و همچنین تاثیر آنها بر سرعت انجام واکنش و مسائل اقتصادی، نیاز به ساخت کاتالیست‌های کارا تر، با عمر و دوام بیشتر و قابل بازیافت در صنایع احساس می‌شود.

۲-۳- آماده‌سازی نانوکاتالیست

تمامی آزمایش‌ها ثابت است. گاز ورودی شامل ترکیبات ۱٪ مونو اکسید کربن، ۵٪ اکسیژن و مابقی گاز بی‌اثر نیتروژن (کپسول هوای فشرده) انتخاب شده است. مخلوط گازی با دبی معلوم وارد کوره می‌شود و با استفاده از دستگاه آنالیزور گازی دیجیتال که در مسیر گاز خروجی از کوره قرار گرفته است به صورت مداوم میزان مونو اکسید کربن در گاز خروجی اندازه‌گیری می‌شود. دمای کوره از دمای اتاق تا دمایی که در آن تبدیل گاز مونو اکسید کربن برای هر کاتالیست کامل شود، با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش می‌یابد. در داخل بستر کاتالیستی ترموکوپل نوع K قرار داده می‌شود تا بطور مستقیم دمای بستر کاتالیستی توسط ترموکوپل دیجیتالی مشاهده و گزارش شود. آزمون‌های کاتالیستی شامل آزمون بررسی تاثیر دبی گاز ورودی و جرم کاتالیست بر روی میزان اکسایش گاز مونو اکسید کربن و پایداری کاتالیست انجام شد. شمایی از چینش دستگاه‌های مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: چینش دستگاه‌های مورد استفاده جهت انجام آنالیز گازی.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)

نانوذرات فلزی از خود یک پیک جذب مشخصه نشان می‌دهند که سطح پلاسمون بند رزونانس آن فلز است. عموماً سطح پلاسمون بند در نانوذرات بدلیل نوسان دانسیته الکترون احاطه شده در فلزات نانو اندازه ایجاد شده و بستگی به اندازه و شکل نانوذرات دارد. در مورد نقره سطح پلاسمون بند رزونانس در حدود 420 nm اتفاق می‌افتد که توسط آنالیز طیف‌سنج مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار می‌گیرد. طیف UV-Vis محلول حاوی نانولوله کربنی قبل و پس از سنتز نانوذرات در شکل ۲ مشاهده می‌شود. طیف جذبی نانولوله‌ها در 252 nm دارای پیک

از قارچ اسپرجیلوس فومیگاتوس $\text{U}_{\text{B}260}^0$ جداسازی شده از محل کارخانه بیدستان قزوین به منظور زیست سنتز نانوذرات نقره بر نانولوله‌های کربنی استفاده شد. ترکیب محیط کشت و شرایط بهینه رشد این قارچ در مراجع شماره [۱۴، ۱۵] ذکر گردیده است. برای نشان دادن نقره بر روی نانولوله‌های کربنی، به مایع حاصل از توده زیستی که در مرحله قبل حاصل شده، محلول نانولوله کربنی اضافه کرده و سپس محلول نیترات نقره با غلظت معلوم اضافه شده و محلول بر روی شیکر انکوباتور به مدت ۷۲ ساعت در محیط تاریک و در دمای 30°C با دور همزن 160 rpm قرار گرفت. برای تهیه محلولی همگن از نانولوله کربنی، نانولوله‌ها را در آب ریخته و با استفاده از دستگاه اولتراسیون پروبی طی مدت زمان مناسب مورد صوت‌دهی قرار می‌گیرد. میزان محلول اضافه شده به ارلن حاوی مایع ترشح شده زیستی به اندازه‌ای است که غلظت نانولوله‌ها برابر 1 g/l تنظیم شود. همچنین به میزانی محلول یون نقره اضافه می‌شود که غلظت نهایی یون نقره در محلول‌ها یک میلی‌مولار (mM) گردد. پشم کوارتز، به منظور نشان دادن پودرهای کاتالیستی بر آن به عنوان بستر کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از استون Merck به عنوان حلال، به دلیل بی‌اثر بودن آن روی عملیات اکسیداسیون و همچنین فراریت آن برای همگن کردن پودرهای نانوکاتالیستی جهت توزیع یکنواخت آنها روی پشم کوارتز، استفاده شده است. نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT تهیه شده ابتدا در استون و بوسیله دستگاه تراسونیک پراکنده می‌شود، سپس در حین التراسونیک، پشم کوارتز با وزن مشخص را تکه تکه کرده و در ظرف حاوی محلول نانوکاتالیست و استون ریخته و بدینوسیله پودرهای کاتالیستی به صورت نسبتاً همگنی روی پشم کوارتز نشانده می‌شوند.

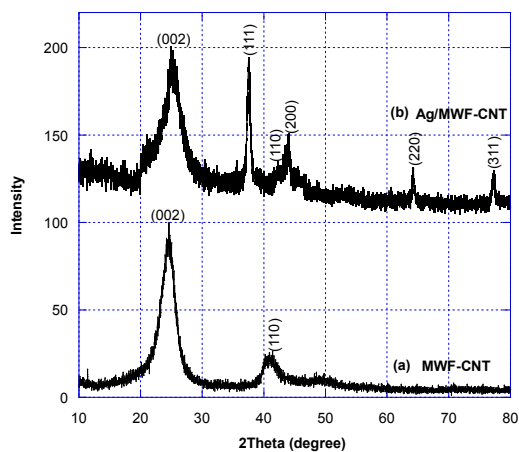
۲-۴- انجام آزمون‌های کاتالیستی

نانوکاتالیست نشانده شده بر روی بستر، پس از خشک شدن در هوا، در داخل یک لوله کوارتز به قطر داخلی 6 mm قرار داده می‌شود و این لوله وارد یک کوره تیوبی می‌شود. طول بستر کاتالیستی و وزن پشم کوارتز در

گروه عاملی کربوکسیل می‌باشد. همانطور که در شکل ۳b گروه مشاهده می‌شود، پس از سنتز نانوذرات از شدت پیک مربوط به پیوند هیدروکسیل کاسته شده است که می‌توان آن را به واکنش یون نقره (Ag^+) با این عامل و شرکت گروه اکسیژنی موجود در تشکیل نانوذرات نقره دانست. وجود پیوندهای مربوط به فرآیند عامل‌دار شدن نانولوله‌های کربنی مکان‌های بالقوه‌ای جهت احیای یون‌های نقره بر روی نانولوله کربنی ایجاد می‌کند که علاوه بر افزایش پایداری نانوذرات سنتز شده بر نانولوله‌های کربنی باعث توزیع مناسب نانوذرات بر سطح نانولوله‌ها می‌شود [۱۰، ۱۹، ۲۰].

۳-۳- الگوی پراش اشعه ایکس

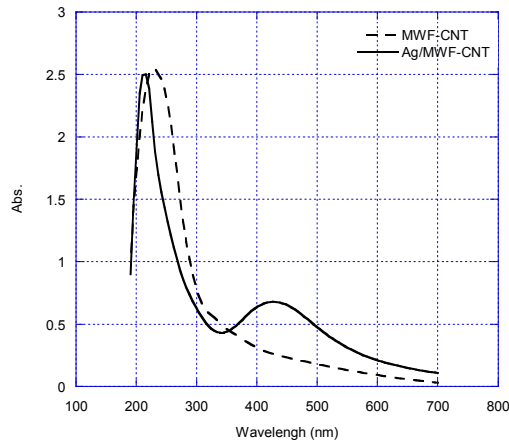
شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس را قبل (۴a) و پس از زیست سنتز نانوذرات نقره بر روی نانولوله‌های کربنی (۴b) نشان می‌دهد.



شکل ۴: الگوی XRD. (a) نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار و (b) نانوکاتالیست نقره-نانولوله کربنی.

همانطور که از هر دو شکل ۴a و ۴b مشخص است پیک‌های مشخصه گرافیت در موقعیت‌های 2θ حدوداً برابر ۲۵ و $41/19$ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۱۰) در هر دو طیف قابل تشخیص هستند. در شکل ۴b نیز پیک‌های مربوط به نقره در موقعیت‌هایی تقریباً برابر $37/57$ ، $44/04$ ، $64/09$ و $77/32$ درجه متناظر با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) قابل تشخیص بوده و

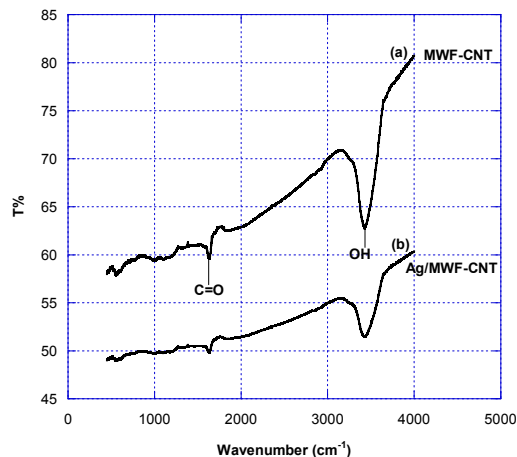
است که مشخصه نانولوله کربنی عامل‌دار (باند دوگانه $C=C$) می‌باشد. با سنتز نانوذرات نقره بر روی نانولوله‌ها پیک مشخصه نقره نیز ظاهر می‌شود [۱۶-۱۸].



شکل ۲: طیف UV-Vis نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده قبل و بعد از سنتز نانوذرات نقره بر روی آن.

۳-۲- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف‌سنجی مادون قرمز در مورد نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده قبل (شکل ۳a) و بعد از سنتز نانوذرات نقره بر روی آن (شکل ۳b) انجام شد.



شکل ۳: طیف FTIR. (a) نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار و (b) نانوکاتالیست نقره-نانولوله کربنی.

پیک مشاهده شده در شکل ۳a در عدد موج 3430 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل و پیک موجود در عدد موج 1600 cm^{-1} به پیوند $C=O$ حاصل از ارتعاش‌های

محدودی کریستال تهیه شود تعدادی نقطه درخشان که بر دایره‌های هم مرکز متمرکز شده‌اند بوجود می‌آید. الگوهای پراش حلقه‌ای زمانی ایجاد می‌شوند که تعداد زیادی بلور با جهت‌گیری متفاوت نسبت به باریکه الکترونی تابیده شده قرار داشته باشند و پراش الکترونی نیز بطور همزمان رخ دهد. در این حالت الگوی پراش پیچیدگی بیشتری خواهد داشت. بدلیل اینکه پراش فقط در صفحات بلوری خاص می‌تواند صورت گیرد، نقاط نورانی بطور تصادفی پراکنده می‌شوند، اما در عوض بر روی حلقه‌های منظمی قرار می‌گیرند. در این حالت نقاط نورانی در روی حلقه‌ها به قدری نزدیک به یکدیگرند که به صورت پیوسته دیده می‌شوند [۱۸،۲۲،۲۳]. همانطور که در شکل (۵c) ملاحظه می‌شود حلقه‌های هم مرکز درخشان مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) ایجاد شده که به صفحات کریستالی نقره با ساختار FCC نسبت داده می‌شود [۲۴-۲۷]. الگوی ایجاد شده در این نمونه (حلقه‌های هم مرکز درخشان) نشان می‌دهد که هر نانوذره از چندین بلور با جهت‌گیری متفاوت تشکیل شده است.

۳-۵- بررسی اثر دبی گاز ورودی بر روی میزان تبدیل گاز CO به CO₂

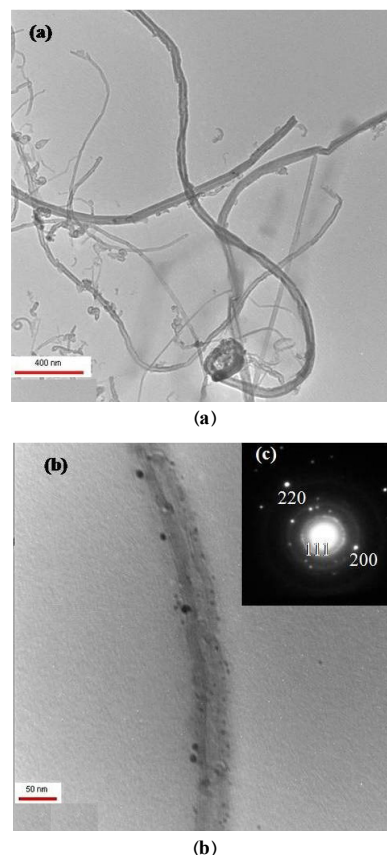
به منظور بررسی اثر دبی گاز ورودی بر روی میزان تبدیل مونو اکسید کربن به دی اکسید کربن، ۴ نمونه از نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT با جرم‌های یکسان ۴۰ mg، به ترتیب در معرض گاز ورودی با دبی‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ cc/min قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در دبی همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در دبی ۲۰ cc/min، تبدیل مقداری به تاخیر افتاده است که این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که گاز با این میزان دبی، سرعت نفوذ کمی در بستر داشته است و نتوانسته با سرعت مناسب نفوذ کرده و از روی کاتالیست عبور کند. نکته قابل توجه در اینجا این است که دمای شروع عملیات اکسیداسیون نمونه‌ها نزدیک بهم بوده و اختلاف چندانی ندارد. یعنی به نظر می‌رسد که دمای شروع واکنش تبدیل، مستقل از دبی گاز ورودی است. می‌توان ملاحظه نمود که برای این واکنش کاتالیستی پس از دمای ۶۰ °C اکسایش

مربوط به ساختار FCC هستند. با توجه به عدم وجود پیک‌های دیگر مواد می‌توان ادعا نمود که در نانوکاتالیست زیست سنتز شده ناخالصی وجود ندارد [۱۸،۱۹،۲۱].

۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

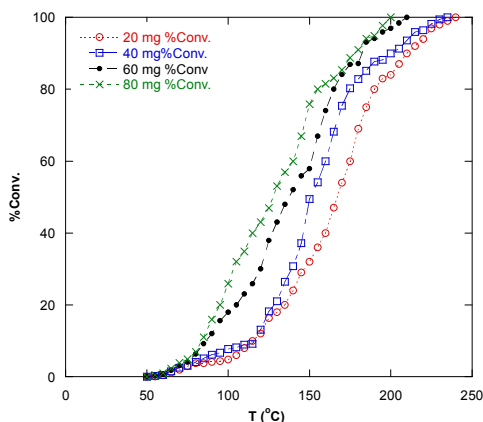
در شکل ۵ تصاویر نانولوله‌های کربنی قبل (۵a) و بعد از زیست سنتز نانوذرات نقره (۵b) بر روی آنها نشان داده شده است.



شکل ۵: تصاویر TEM نانولوله‌های کربنی، (a) قبل، (b) بعد از زیست سنتز نانوذرات نقره بر روی آن و (c) الگوی پراش الکترونی نانوذرات.

همانطور که در شکل (۵b) ملاحظه می‌شود نانوذرات نقره کروی بوده و توزیع آنها بر روی نانولوله کربنی یکنواخت بوده و می‌توان تخمین زد که اندازه نانوذرات کمتر از ۱۰ nm است. جهت اطمینان از نقره بودن و کریستالی بودن نانوذرات سنتز شده، آنالیز الگوی پراش الکترونی (SAED) انجام شد. هنگامیکه الگوی پراش الکترونی از تعداد

بدین معنی است که با افزایش میزان جرم نانوکاتالیست، درصد تبدیل مونو اکسید کربن به دی اکسید کربن، در دماهای پایین‌تر افزایش می‌یابد. بطوریکه با توجه به شکل ۷ می‌توان دریافت، دمای تبدیل ۸۰٪ هر کدام از نمونه‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ mg مورد آزمایش، به ترتیب ۱۹۰، ۱۷۵، ۱۶۵ و ۱۵۵ °C می‌باشد.

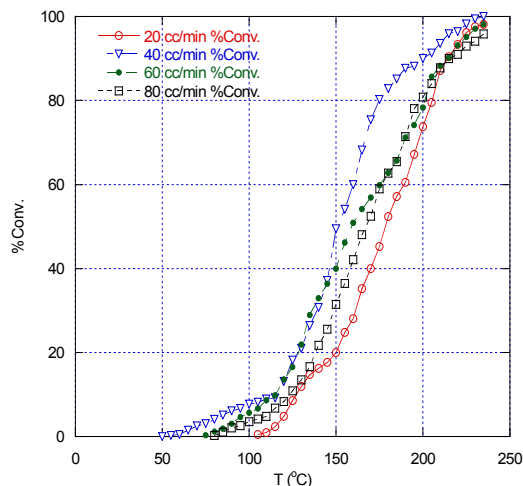


شکل ۷: بررسی اثر جرم نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT

بر روی تبدیل گاز CO₂ به CO.

نتیجه بدست آمده کاملاً قابل توجیه است، زیرا هر چه میزان کاتالیست بیشتری بر سر راه گاز ورودی قرار بگیرد، سایت‌های فعال کاتالیستی نیز بیشتر می‌شود و میزان مونو اکسید کربن بیشتری به دی اکسید کربن تبدیل می‌شود و به همین دلیل تبدیل در دماهای پایین‌تر راحت‌تر رخ می‌دهد. البته باید به این موضوع توجه داشت که میزان پودر استفاده شده باید به اندازه‌ای باشد که این پودرها در دمای بالا به راحتی آگلومره نشوند. بنابراین احتمال می‌رود که اگر پودر مورد استفاده از یک حدی بیشتر باشد، نه تنها درصد تبدیل افزایش نیابد بلکه در اثر زینترینگ ذرات و در نتیجه کاهش سطح ویژه کاتالیست و کاهش تعداد سایت‌های فعال کاتالیستی، میزان تبدیل کاهش نیز یابد [۲۸، ۲۹]. نکته قابل توجه در اینجا این است که دمای شروع به واکنش نمونه‌ها باهم یکسان است. یعنی به نظر می‌رسد که دمای شروع واکنش تبدیل، مستقل از میزان جرم کاتالیست استفاده شده است. همچنین با افزایش میزان جرم کاتالیست واکنش تبدیل در دمای کمتری کامل شده و به ۱۰۰٪ تبدیل می‌رسد.

گاز مونو اکسید کربن هر چند با مقدار کم و شیب ملایم آغاز شده و این مقدار به غلظت واکنشگرها وابسته نیست.



شکل ۶: تاثیر دبی گاز ورودی بر روی میزان تبدیل

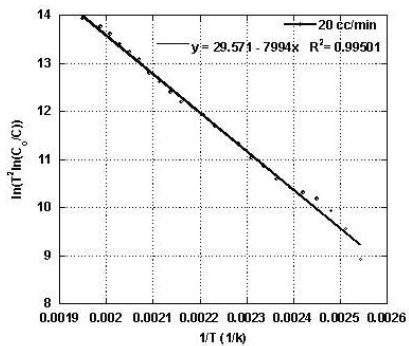
CO روی نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT.

از شکل ۶ مشخص می‌شود که شروع واکنش در تمامی دبی‌ها با شیب ملایم آغاز شده و سپس با افزایش دما نرخ تبدیل گاز مونو اکسید کربن به دی اکسید کربن افزایش می‌یابد، بطوریکه می‌توان ادعا نمود بین دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C نرخ افزایش تبدیل به صورت خطی بالا می‌رود. سپس مجدد در انتهای واکنش نرخ تبدیل کند می‌شود. نکته قابل توجه دیگر اینکه تا قبل از دمای ۲۵۰ °C واکنش اکسایش کامل شده و می‌توان به ۱۰۰٪ تبدیل دست یافت.

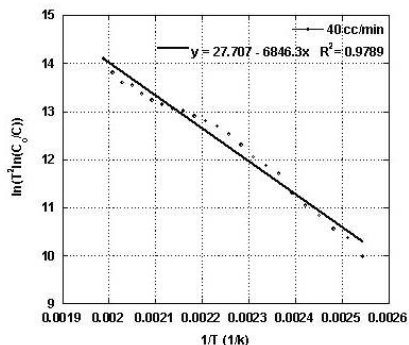
۳-۳- بررسی اثر جرم کاتالیست بر روی میزان

تبدیل گاز CO به CO₂

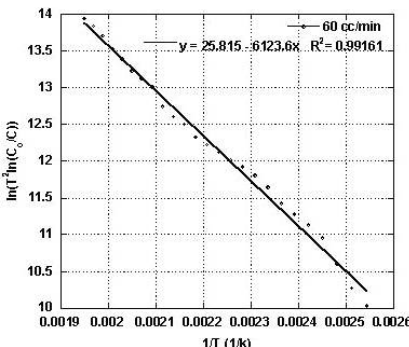
برای بررسی اثر جرم کاتالیست بر روی میزان تبدیل گاز مونو اکسید کربن به دی اکسید کربن، به ترتیب مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم از نانوکاتالیست Ag/MWF-CNT، تحت گاز ورودی با ترکیب ثابت و دبی یکسان ۴۰ cc/min برای تمام نمونه‌ها قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایش در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج آزمایش پیداست، با بیشتر شدن جرم نانوکاتالیست مورد استفاده، نمودار تبدیل به سمت چپ منتقل شده و این



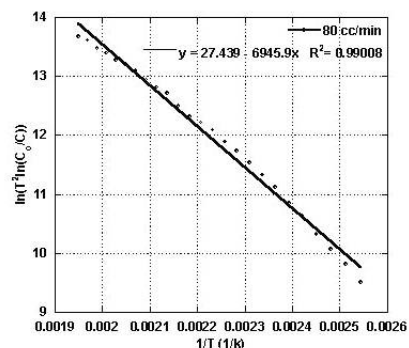
(a)



(b)



(c)

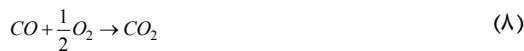


(d)

شکل ۸: رسم $\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}))$ بر حسب $\frac{1}{T}$ جهت محاسبه انرژی اکتیواسیون واکنش در دبی‌های، (a) ۲۰، (b) ۴۰، (c) ۶۰ و (d) ۸۰ cc/min.

۳-۴- بررسی سینتیکی واکنش اکسایش گاز CO

با توجه به منابع موجود واکنش برای CO از مرتبه اول و برای O₂ از مرتبه صفر است، در نتیجه درجه کلی واکنش نیز از مرتبه اول خواهد بود [۳۰-۳۴]. نتایج حاصل از آزمایش‌ها شامل غلظت باقیمانده گاز CO بر حسب دما می‌باشد که با استفاده از آن درصد تبدیل گاز CO به CO₂ در هر دما محاسبه شده است. با توجه به اینکه تغییرات دما بر حسب زمان برای هر آزمایش معلوم و ثابت بوده است، با انجام محاسبات زیر می‌توان تغییرات غلظت گاز مونو اکسید کربن باقیمانده را توسط رابطه ۱۳ به زمان مرتبط کرد. محاسبات مربوط به شرح زیر است.



$$-\frac{dC}{C} = k.C^n \quad (۹)$$

$$k = A.\exp(-Q/RT) \quad (۱۰)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{if } n=1 \Rightarrow \\ -\frac{dC}{dt} = A.\exp(-\frac{Q}{RT}).C \\ \frac{dT}{dt} = \alpha(\text{Cons.}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\frac{dC}{C} = \frac{A}{\alpha}.\exp(-\frac{Q}{RT}).dT \quad (۱۱)$$

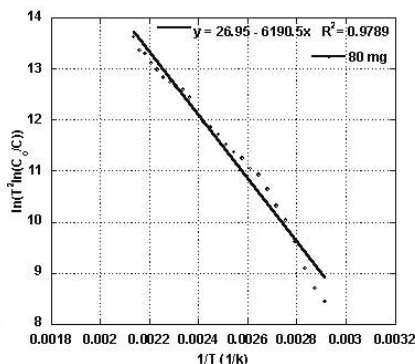
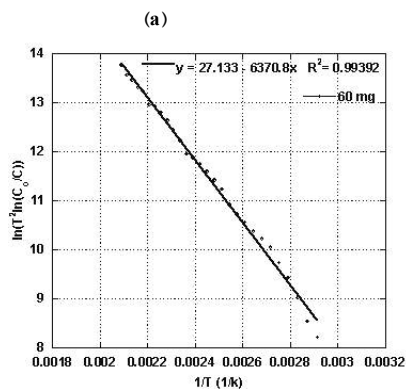
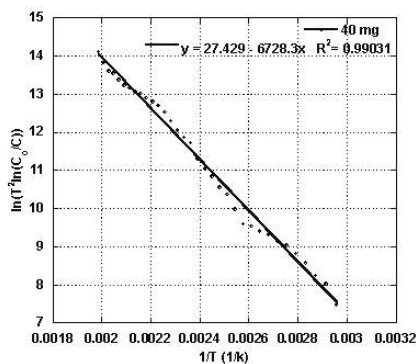
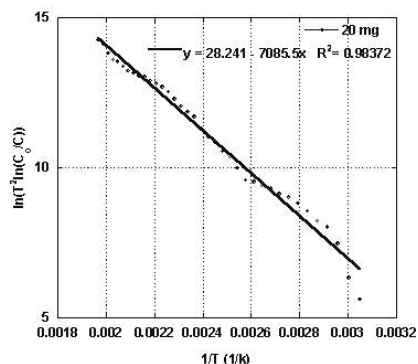
$$\ln(\frac{C_0}{C}) = \frac{A}{\alpha} \times \frac{Q}{RT^2} \times \exp(-\frac{Q}{RT}) \Rightarrow T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}) = \frac{A}{\alpha} \times \frac{Q}{R} \times \exp(-\frac{Q}{RT}) \quad (۱۲)$$

$$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = \ln(\frac{A \times Q}{\alpha \times R}) - \frac{Q}{R} \times \frac{1}{R} \quad (۱۳)$$

C₀ غلظت اولیه گاز مونو اکسید کربن، C غلظت مونو اکسید کربن در هر لحظه، k ثابت سرعت واکنش، n درجه واکنش، t زمان، T دما (کلوین)، Q انرژی اکتیواسیون، R ثابت جهانی گازها و α شیب تغییرات دما با زمان می‌باشد. با رسم $\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}))$ بر حسب $\frac{1}{T}$ می‌توان انرژی اکتیواسیون واکنش را محاسبه نمود. در شکل ۸ در مورد چهار دبی ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ cc/min نمودار $\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}))$ بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم شده و انرژی اکتیواسیون در هر دبی محاسبه شده است.

جدول ۱: اطلاعات سینتیکی مربوط به آزمایش تاثیر دبی بر روی اکسایش گاز مونو اکسید کربن.

دبی (cc/min)	$\alpha = \frac{dT}{dt} (^{\circ}C/min)$	معادله	R ²	Q (kJ/mol)
۲۰	۴/۶۶	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 29.571 - 7994 \frac{1}{T}$	۰/۹۹۵	۶۶/۴۶
۴۰	۴/۷۷	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 27.429 - 6728.3 \frac{1}{T}$	۰/۹۹۰	۵۵/۳۹
۶۰	۴/۸۰	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 27.53 - 6917.9 \frac{1}{T}$	۰/۹۸۸	۵۵/۵۱
۸۰	۴/۷۳	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 28.264 - 7351.2 \frac{1}{T}$	۰/۹۹۱	۶۱/۱۲

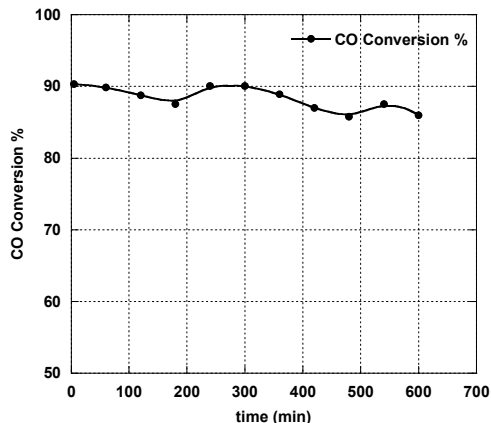


شکل ۹: رسم $\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}))$ بر حسب $\frac{1}{T}$ جهت محاسبه انرژی اکتیواسیون واکنش برای جرم‌های، (a) ۲۰، (b) ۴۰، (c) ۶۰ و (d) ۸۰ mg.

جدول ۲: اطلاعات سینتیکی مربوط به آزمایش تاثیر جرم نانوکاتالیست بر روی اکسایش گاز مونو اکسید کربن.

دبی (cc/min)	$\alpha = \frac{dT}{dt} (^{\circ}C/min)$	معادله	R ²	Q (kJ/mol)
۲۰	۴/۷۷	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 28.241 - 7085.5 \frac{1}{T}$	۰/۹۸۴	۵۸/۹۱
۴۰	۴/۷۷	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 27.429 - 6728.3 \frac{1}{T}$	۰/۹۹۰	۵۵/۳۹
۶۰	۴/۷۷	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 27.133 - 6370.8 \frac{1}{T}$	۰/۹۹۴	۵۲/۹۷
۸۰	۴/۷۷	$\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C})) = 26.95 - 6190.5 \frac{1}{T}$	۰/۹۷۹	۵۱/۱۵

که نشان از پایداری خوب کاتالیست در این مدت زمان را دارد.



شکل ۱۰: آزمایش پایداری فعالیت کاتالیستی در مدت زمان ۱۰ ساعت.

۴- نتیجه‌گیری

ابتدا نانوذرات نقره با استفاده از قارچ *آسپرژیلوس فومیگاتوس*، به عنوان روشی سبز و دوست‌دار محیط زیست، بر روی نانولوله‌های کربنی زیست سنتز شد. آنالیزهای UV-Vis، FTIR، XRD، تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی (SAED) استفاده شده، که این آنالیزها سنتز نانوذرات کروی نقره با توزیع یکنواخت و با ابعاد کمتر از ۱۰ nm را بر روی نانولوله‌های کربنی تایید کردند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها انجام گرفته نشان داد که نانوکامپوزیت زیست سنتز شده نقره-نانولوله کربنی (Ag/MWF-CNT) نانوکاتالیست مناسبی جهت اکسایش گاز مونو اکسید کربن می‌باشد. با استفاده از این کاتالیست دمای شروع واکنش اکسایش به ۶۰ °C رسیده و تا قبل از دمای ۲۵۰ °C واکنش کامل می‌شود. آزمایش‌ها نشان داد که با بیشتر شدن جرم نانوکاتالیست مورد استفاده، نمودار تبدیل به سمت چپ منتقل شده و این بدین معنی است که با افزایش میزان جرم نانوکاتالیست و به تبع آن افزایش سطح کاتالیست و تعداد مکان‌های فعال کاتالیست، درصد تبدیل مونو اکسید کربن به دی اکسید کربن، در دماهای پایین‌تر افزایش می‌یابد. همچنین در دبی‌های کمتر بدلیل نفوذ کمتر گاز به بستر کاتالیستی میزان تبدیل کاهش

نتایج حاصل به همراه معادله خطوط و سایر اطلاعات در جدول ۱ آورده شده است. میزان بالاتر انرژی اکتیواسیون در دبی ۲۰ cc/min را می‌توان به نفوذ کمتر گاز در این دبی به بستر نسبت داد. همچنین افزایش این مقدار را در دبی ۸۰ cc/min را نیز می‌توان به مقدار بیشتر دبی در این حالات و بالا بودن نرخ گاز مونو اکسید کربن عبوری از بستر نسبت داد. در شکل ۹ در مورد چهار جرم کاتالیست ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ mg نمودار $\ln(T^2 \times \ln(\frac{C_0}{C}))$ بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم شده و انرژی اکتیواسیون در هر جرم محاسبه شده است. نتایج حاصل به همراه معادله خطوط و سایر اطلاعات در جدول ۲ آورده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش جرم کاتالیست میزان انرژی اکتیواسیون واکنش اکسایش کاهش یافته که می‌توان آن را نیز به افزایش مکان‌های فعال کاتالیستی و در واقع افزایش سطح در دسترس گاز برای انجام اکسایش در نظر گرفت. منابع مختلف که به بررسی اکسایش گاز مونو اکسید کربن در شرایط مختلف و کاتالیست‌های مختلف پرداخته‌اند، انرژی اکتیواسیون واکنش را ۴۰ تا ۱۱۰ kJ/mol محاسبه و گزارش کرده‌اند [۹، ۱۰، ۳۵، ۳۶] که تطابق خوبی با نتایج حاصل دارد که البته در بیشتر موارد نیز انرژی اکتیواسیون محاسبه شده در اینجا کمتر بوده که نقطه قوت کاتالیست زیست سنتز شده است.

۳-۵- پایداری کاتالیست‌ها در زمان طولانی تبدیل

از آنجائیکه کاتالیست‌ها در شرایط صنعتی، ممکن است به مدت زمان‌های طولانی در معرض دماهای بالا قرار بگیرند، به همین دلیل لازم است تا پایداری آنها در دمای بالا و در مدت زمان طولانی سنجیده شود تا مشخص شود که آیا کاتالیست مورد نظر در مدت زمان طولانی همچنان خاصیت فعالیت کاتالیستی خود را حفظ می‌کند یا خیر. جهت انجام این آزمایش ۴۰ mg از کاتالیست در درصد تبدیل ۹۰٪ (دمای ۲۱۰ °C) تحت دبی ۴۰ cc/min به مدت ۱۰ ساعت تحت آزمایش قرار گرفت. نتیجه آزمایش پایداری در شکل ۱۰ آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود درصد تبدیل پس از ۱۰ ساعت افت چندانی ندارد

- [16] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**, 2003, 89.
- [17] G.M. Neelgund, A. Oki, *Applied Catalysis B: Environmental*, **110**, 2011, 99.
- [18] M.R. Das, R.K. Sarmab, R. Saikiab, V.S. Kalec, M.V. Shelkec, P. Senguptaa, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **83**, 2011, 16.
- [19] G.M. Neelgund, A. Oki, *Journal of Nanosci and Nanotechnology*, **11**, 2011, 3621.
- [20] G.V. White, P. Kerscher, R.M. Brown, J.D. Morella, W. McAllister, D. Dean, C.L. Kitchens, *Journal of Nanomaterials*, **12**, 2012, 1.
- [21] W. Yuan, G. Jiang, J. Che, X. Qi, R. Xu, M.W. Chang, Y. Chen, S.Y. Lim, J. Dai, M.B. Chan-Park, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2008, 18754.
- [22] W. Zhao, H. Wang, X. Qin, X. Wang, Z. Zhao, Z. Miao, L. Chen, M. Shan, Y. Fang, Q. Chen, *Talanta*, **80**, 2009, 1029.
- [۲۳] مرتضی رزم‌آرا، "مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته"، انتشارات ارسلان، مشهد، ۱۳۸۴، ص ۶۷-۷۰.
- [24] R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, *Chemistry-an Asian Journal*, **1**, 2006, 888.
- [25] L. Qu, L. Dai, E. Osawa, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 2006, 5523.
- [26] L.B. Kong, R.T. Wang, X.W. Wang, Z.S. Yang, Y.C. Luo, L. Kang, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, **1**, 2011, 59.
- [27] K. Vahabi, G. Ali Mansoori, S. Karimi, *Insciences Journal*, **1**, 2011, 6579.
- [28] A.K. Santra, D.W. Goodman, *Electrochimica Acta*, **47**, 2002, 3595.
- [29] C.G. Long, J.D. Gilbertson, G. Vijayaraghavan, K.J. Stevenson, C.J. Pursell, B.D. Chandler, *Journal of American Chemical Society*, **130**, 2008, 10103.
- [30] M.H. Khedr, K.S. Abdel Halimb, M.I. Nasr, A.M. El-Mansy, *Materials Science and Engineering A*, **430**, 2006, 40.
- [31] P. Li, D.E. Miser, S. Rabiei, R.T. Yadav, M.R. Hajaligol, *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**, 2003, 151.
- [32] M. Moreno, G.T. Baronetti, M.A. Laborde, F.J. Marino, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 2008, 3538.
- [33] R. Prasad, P. Singh, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **54**, 2012, 224.
- [34] H. Zhang, X. Hu, *Separation and Purification Technology*, **34**, 2004, 105.
- [35] W. Hert, R.J. Farrauto, *Journal of Catalysis*, **29**, 1973, 352.
- [36] W. Xue, Z.C. Wang, S.G. He, Y. Xie, E.R. Bernstein, *Journal of American Chemical Society*, **130**, 2008, 15879.

می‌یابد. انرژی اکتیواسیون واکنش اکسایش نیز در شرایط مختلف در محدوده بین ۶۷-۵۱ kJ/mol قرار دارد که کاهش مناسبی را نسبت به سایر تحقیقات نشان می‌دهد. با انجام آزمایش پایداری، نانوکاتالیست به مدت ۱۰ ساعت تحت جریان گاز در دمای °C ۲۱۰ (۹۰٪ تبدیل) قرار گرفته و مشاهده شد که کارایی نانوکاتالیست تغییر محسوسی را نداشت.

مراجع

- [1] I. Ahmad, F. Ahmad, J. Pichtel, "Microbes and Microbial Technology", Springer, New York, 2011.
- [2] Y. Zhao, J. Li, C. Wu, L. Guan, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011, 71.
- [3] P. Mohanpuria, K.N. Rana, S.K. Yadav, *Journal of Nanoparticle Research*, **10**, 2008, 507.
- [4] N. Vigneshwaran, N.M. Ashtaputre, P.V. Varadarajan, R.P. Nachane, K.M. Paralikar, R.H. Balasubramanya, *Materials Letters*, **61**, 2007, 1413.
- [5] B. Nowack, *Environmental Pollution*, **150**, 2007, 5.
- [6] S.E. Mason, I. Grinberg, A.M. Rappe, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2008, 1963.
- [7] B. Shan, N. Kapur, J. Hyun, L. Wang, J.B. Nicholas, K. Cho, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2009, 710.
- [8] R. Jin, *Nanotechnol Review*, **1**, 2012, 31.
- [9] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **57**, 2015, 79.
- [10] Y.M. Dai, P.T. Chi-Pan, W.J. Liu, J.M. Jehng, *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**, 2011, 221.
- [11] T.M. Tolaymat, A.M. Badawy, A. Genaidy, K.G. Scheckel, T.P. Luxton, M. Suidan, *Science of the Total Environment*, **408**, 2010, 999.
- [12] A. Bourane, *Journal of Catalysis*, **222**, 2004, 499.
- [13] V.M. Shinde, G. Madras, *Catalysis Science and Technology*, **2**, 2012, 437.
- [14] M. Pazouki, A. Hussainnia, J. Shayegan, M. Banifathemi, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, **2**, 2005, 49.
- [15] M. Pazouki, A. Hussainnia, F. Moztarzadeh, M. Banifathemi, *Biodeterioration and Biodegradation Journal*, **57**, 2006, 195.