

الله اعلم
بما نزلنا من
القرآن



دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

عنوان

تثبیت کاتالیست‌های پروسکیتی با ساختار نانو بر روی پایه‌های صنعتی

استاد راهنما

دکتر علیقلی نیایی

استاد مشاور

دکتر داریوش سالاری

پژوهشگر

شهریار حسین پور اقدم

شهریور ۱۳۹۲

حمد و سپاس فراوان پروردگار بی‌همتا را که هستی‌ام بخشید و مرا به
طریق علم و دانش رهنمون ساخت و به همنشینی رهروان دانش
مفتخرم نمود.

گذر از این راه و فائق آمدن بر مشکلات و دشواری‌ها ممکن نبود
مگر به لطف و یاری او

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که راستی قامت‌م در شکستی قامتشان تجلی یافت
والدینی که بودنشان تاج افتخاریست بر سرم و دلیلیست بر بودنم
چرا که این دو پس از پروردگار مایه‌ی هستی‌ام بودند و هستند.
حال این برگ سبزیست تفته درویش، چه کند بینوا همین دارد.

با سپاس و قدردانی از:

✓ استاد بزرگوار دکتر نیایی استاد راهنمای این پایان نامه

✓ استاد ارجمند دکتر سالاری مشاور و مدیر گروه شیمی کاربردی

✓ استاد محترم دکتر حسینی که زحمت ارزیابی این پایان نامه را تقبل

نمودند

✓ کلیه دوستان عزیز در آزمایشگاه‌های پژوهشی ذاکتور کاتالیست و نفت-

و فرایندهای شیمیایی

✓ و نیز دیگر دوستانم در سایر آزمایشگاه‌های پژوهشی گروه شیمی کاربردی

نام خانوادگی دانشجو: حسین پور اقدم	نام : شهریار
عنوان پایان نامه : تثبیت کاتالیست‌های پروسکیتی با ساختار نانو بر روی پایه‌های صنعتی	
استاد راهنما : دکتر علیقلی نیایی	
استاد مشاور : دکتر داریوش سالاری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: کاربردی دانشگاه: تبریز	
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۹۲
تعداد صفحه: ۹۴	
کلیدواژه‌ها: اکسایش کاتالیستی، پروسکیت، سل-ژل، پایه‌های صنعتی، تثبیت، مونولیت، پوشش دادن، آلاینده‌های هوا	
<p>چکیده:</p> <p>امروزه آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین مشکلاتی است که جوامع بشری با آن مواجه است. اگرچه پیشرفت‌های زیادی در تکنولوژی‌ها حاصل شده است ولی آلودگی ناشی از فرایندهای مختلف همچنان وجود دارد که راهی به جز حذف آلاینده‌های تولید شده باقی نمی‌گذارد. در این زمینه پژوهش‌های زیادی صورت گرفته است که استفاده از کاتالیست‌ها روش موثری معرفی شده است. حال معرفی کاتالیست‌های فعال با پایداری بالاتر برای حذف آلاینده‌ها موضوع مهمی در این زمینه می‌باشد. کاتالیست‌های با ساختار پروسکیتی (ABO_3) فعالیت کاتالیتیکی بالایی برای اکسیداسیون آلاینده‌ها از خود نشان می‌دهند، ولی هم مساحت سطح پایین و هم تمایل به سینترینگ در دماهای بالا دارند. برای رفع محدودیت‌های این کاتالیست‌های فعال تثبیت آنها بر روی پایه‌های دارای مساحت سطح بالا و مقاوم حرارتی پیشنهاد می‌شود.</p>	

در کار پژوهشی حاضر کاتالیست پروسکیتی با فرمولاسیون $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_3$ جهت حذف آلاینده‌های هوا انتخاب شد. پایه‌های آلومینا، سیلیکاژل، منیزیا، زئولیت، ساپو و نیز بستر مونولیت سرامیکی برای تثبیت این کاتالیست انتخاب شدند. برای تثبیت کاتالیست بر روی پایه‌ها از روش سل-ژل و برای مونولیت از روش dipcoating استفاده شد. برای تایید تشکیل فاز کریستالی کاتالیست پروسکیتی بر روی پایه‌ها، از تکنیک XRD کمک گرفته شد. الگوهای XRD تشکیل فاز پروسکیتی را بر روی پایه‌های آلومینا و زئولیت تایید کرد. این کاتالیست‌های ساپورت شده با درصد-های وزنی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ تهیه شدند.

فعالیت کاتالیست‌های تثبیت شده در دو سامانه اکسایش کاتالیستی مونوکسیدکربن و تولوئن بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده از تست فعالیت در سامانه‌ی حذف مونوکسیدکربن، کاتالیست‌های ساپورت شده بر روی آلومینا و زئولیت دارای ۴۰ درصد وزنی فاز پروسکیتی بهترین عملکرد را از خود نشان داده و فعالیت آن‌ها در حد کاتالیست بالک بدست آمد. برای کاتالیست تثبیت شده بر روی مونولیت سرامیکی، حذف کامل مونوکسیدکربن در ۵۰ درجه سانتی‌گراد پایین‌تر از حالت پودری انجام شد.

نتایج بدست آمده از تست فعالیت در سامانه حذف تولوئن، نشان داد که پوشش دادن کاتالیست‌های بالک و نیز ساپورت شده بر روی مونولیت سرامیکی تاثیر چشم‌گیری در افزایش فعالیت این کاتالیست‌ها دارد.

فهرست مطالب

۱	فصل اول
۲	۱-۱-مقدمه
۳	۲-۱- ترکیبات آلی فرار
۳	۱-۲-۱- ضرورت حذف ترکیبات آلی فرار
۴	۲-۲-۱- تکنیک‌های حذف ترکیبات آلی فرار
۵	۳-۱- اکسیداسیون کاتالیستی
۶	۱-۳-۱- کاتالیست‌های مورد استفاده در اکسیداسیون کاتالیستی
۷	۴-۱- کاتالیست‌های پروسکیتی
۸	۱-۴-۱- ساختار کریستالی پروسکیت‌ها
۱۰	۲-۴-۱- روش‌های سنتز کاتالیست‌های پروسکیتی
۱۱	۵-۱- کاتالیست‌های ساپورت شده
۱۲	۱-۵-۱- ساپورت‌ها
۱۳	۲-۵-۱- نقش ساپورت در عملکرد کاتالیست
۱۵	۳-۵-۱- کاتالیست‌های پوشش داده شده
۱۶	۶-۱- مونولیت
۱۶	۱-۶-۱- مونولیت چیست و چگونه در راکتورهای کاتالیستی استفاده می‌شود؟
۱۷	۲-۶-۱- مزایای مونولیت در مقایسه با بسترهای پر شده
۲۰	۳-۶-۱- اشکالات مونولیت به عنوان ساپورت کاتالیست

۲۰	۴-۶-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی مونولیت‌ها
۲۲	۷-۱- کاربردهای مونولیت
۲۲	۱-۷-۱- کاتالیست‌های Three way
۲۳	۲-۷-۱- کاتالیست‌های دیزل
۲۳	۳-۷-۱- کاهش اوزون در هواپیما
۲۳	۴-۷-۱- موتورهای گاز طبیعی
۲۳	۵-۷-۱- تخریب اوزون رادیاتور های اتومبیل
۲۴	۶-۷-۱- موتورهای کوچک
۲۴	۷-۷-۱- کاهش انتخابی NOx
۲۴	۸-۷-۱- تخریب مواد آلی فرار (VOCs) در رستوران‌ها
۲۴	۹-۷-۱- احتراق کاتالیستی
۲۵	۸-۱- پیشینه تحقیق
۳۲	۹-۱- اهداف پروژه حاضر
۳۶	فصل دوم
۳۷	۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۸	۲-۲- تجهیزات مورد استفاده
۴۱	۳-۲- تهیه کاتالیست‌ها
۴۱	۱-۲-۳- تهیه کاتالیست بالک
۴۲	۲-۳-۲- تهیه کاتالیست‌های ساپورت شده
۴۲	۳-۳-۲- تهیه کاتالیست پوشش داده شده بر روی مونولیت
۴۴	۴-۲- شناسایی کاتالیزور
۴۴	۱-۴-۲- تعیین ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)
۴۵	۲-۴-۲- تعیین تصاویر ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۵	۳-۴-۲- آنالیز احیا با برنامه دمایی (TPR)

- ۴۶-۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در حذف آلاینده‌ها.....
- ۴۶-۱-۵-۲- سامانه اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار.....
- ۴۷-۲-۵-۲- سامانه اکسایش کاتالیستی مونوکسیدکربن.....
- ۴۸-۳-۵-۲- روش تست فعالیت کاتالیست‌ها.....
- ۴۹-۶-۲- مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده.....
- ۵۱- **فصل سوم**.....
- ۵۲-۱-۳- انتخاب فرمولاسیون کاتالیست پروسکیتی.....
- ۵۲-۲-۳- بررسی ساختار کاتالیست‌های تهیه شده.....
- ۵۳-۱-۱-۳- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های اولیه.....
- ۶۰-۲-۱-۳- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های تایید شده.....
- ۶۱-۱-۲-۱-۳- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های ساپورت‌شده روی گاما-آلومینا.....
- ۶۳-۲-۲-۱-۳- بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس کاتالیست‌های ساپورت‌شده روی زئولیت.....
- ۶۵-۲-۳- بررسی کاتالیست پوشش داده شده بر روی مونولیت.....
- ۶۷-۳-۳- آنالیز SEM کاتالیست‌ها.....
- ۶۷-۱-۳-۳- تصاویر SEM کاتالیست بالک.....
- ۶۸-۴-۳- آنالیز احیا با برنامه دمایی (TPR).....
- ۶۹-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست‌ها.....
- ۶۹-۱-۵-۳- بررسی فعالیت در سامانه اکسایش کاتالیستی مونوکسیدکربن.....
- ۷۰-۱-۱-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیست بالک.....
- ۷۱-۲-۱-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده.....
- ۷۱-۱-۲-۱-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده بر روی گاما-آلومینا.....
- ۷۲-۲-۲-۱-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده بر روی زئولیت.....
- ۷۳-۳-۲-۱-۵-۳- مقایسه‌ی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده بر روی گاما-آلومینا و زئولیت.....
- ۷۳.....

- ۳-۵-۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیست پوشش داده شده بر روی مونولیت ۷۴
- ۳-۵-۲- بررسی فعالیت در سامانه اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار ۷۵
- ۳-۵-۲-۱- بررسی فعالیت کاتالیست بالک ۷۶
- ۳-۵-۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده ۷۷
- ۳-۵-۲-۲-۱- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده بر روی گاما-آلومینا ۷۷
- ۳-۵-۲-۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده بر روی زئولیت ۷۸
- ۳-۵-۲-۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیست پوشش داده شده بر روی مونولیت ۷۹
- ۳-۶- بحث و نتیجه گیری ۸۴
- ۳-۷- پیشنهادات برای کارهای آینده ۸۵
- ۸۶ **منابع**
- پیوست ۹۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ : ساختار پروسکیت (ABO_3) ۸
- شکل ۱-۲ : واکنش در کانال مونولیت ایده آل ۱۷
- شکل ۱-۳ : شکل انواع مونولیت ۱۸
- شکل ۲-۱ : تصاویر مونولیت استفاده شده ۴۳
- شکل ۲-۲ : سامانه اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی فرار ۴۶
- شکل ۲-۳ : سامانه اکسایش کاتالیستی مونوکسید کربن ۴۷
- شکل ۳-۱ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی خالص ۵۳
- شکل ۳-۲ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی ساپورت شده روی گاما-آلومینا ۵۵
- شکل ۳-۳ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی ساپورت شده روی منیزیا (20 % wt.) ۵۶
- شکل ۳-۴ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی ساپورت شده روی سیلیکاژل (20% wt.) ۵۷
- شکل ۳-۵ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی ساپورت شده روی ساپو ۳۴ (20 % wt.) ۵۸
- شکل ۳-۶ : الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست پروسکیتی ساپورت شده روی ZSM-5 ۵۹
- شکل ۳-۷ : الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های ساپورت شده روی گاما-آلومینا ۶۱
- شکل ۳-۸ : الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های ساپورت شده روی ZSM-5 ۶۳
- شکل ۳-۹ : تصاویر مونولیت (a) قبل و (b) بعد از پوشش دادن کاتالیست ۶۵
- شکل ۳-۱۰ : تصاویر مونولیت‌های ۵ cm (الف) و ۲/۵ cm (ب) قبل و بعد از پوشش دادن کاتالیست ۶۶
- شکل ۳-۱۱ : تصاویر SEM کاتالیست پروسکیتی بالک ($La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.34}Co_{0.66}O_3$) ۶۷
- شکل ۳-۱۲ : نمودار H_2 -TPR کاتالیست پروسکیتی بالک ۶۸
- شکل ۳-۱۳ : فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست بالک ۷۰
- شکل ۳-۱۴ : منحنی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت شده روی آلومینا ۷۱

- شکل ۳- ۱۵ : منحنی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده روی زئولیت ۷۲
- شکل ۳- ۱۶ : مقایسه‌ی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده مطلوب ۷۳
- شکل ۳- ۱۷ : مقایسه‌ی فعالیت کاتالیست مونولیتی با کاتالیست بالک ۷۴
- شکل ۳- ۱۸ : فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست بالک ۷۶
- شکل ۳- ۱۹ : منحنی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده روی آلومینا ۷۷
- شکل ۳- ۲۰ : منحنی فعالیت کاتالیست‌های ساپورت‌شده روی زئولیت ۷۸
- شکل ۳- ۲۱ : مقایسه‌ی فعالیت کاتالیست مونولیتی با کاتالیست بالک ۷۹
- شکل ۳- ۲۲ : بررسی تاثیر طول مونولیت بر روی فعالیت ۸۰
- شکل ۳- ۲۳ : فعالیت کاتالیست ۴۰ درصد وزنی روی آلومینا در دو حالت پودری و مونولیتی ۸۱
- شکل ۳- ۲۴ : فعالیت کاتالیست ساپورت شده و بالک مونولیتی ۸۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ : مشخصات مونولیت سرامیکی ۲۱
- جدول ۲-۱ : مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده ۳۷
- جدول ۲-۲ : مشخصات و مراکز ارائه‌دهنده دستگاه‌های استفاده شده ۴۰
- جدول ۲-۳ : مشخصات ساپورت‌های انتخاب شده ۴۹
- جدول ۲-۴ : مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده ۵۰

فصل اول ✓

مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

رشد و توسعه صنعت در جهان با مصرف سوخت‌های فسیلی مثل زغال سنگ، گاز طبیعی و نفت همراه است. انرژی ذخیره شده در سوخت‌های فسیلی، زیست توده^۱، پسماندهای صنعتی و خانگی بیشتر از طریق احتراق کامل و نیز جزئی آزاد می‌شود که آلاینده‌های گازی متعددی را به اتمسفر وارد کرده و باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند. این آلاینده‌ها هر روز توسط منابع ساکن و سیار تولید شده و منتشر می‌شوند. منابع انتشار سیار شامل اتومبیل‌ها و هواپیماها و... است و در مقابل منابع ساکن فرایندهای صنعتی، نیروگاه‌ها، سوزاندن زیست توده و پسماندها و احتراق خانگی می‌باشند.

عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که اغلب در مناطق شهری یافت می‌شوند عبارتند از: مونوکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، هیدروکربن‌ها و ذرات ریز.

ترکیبات آلی فرار^۲ (از دسته آلاینده‌های هیدروکربنی) یکی از آلاینده‌های اصلی در آلودگی هوا به شمار می‌روند. زیرا هم در پدیده مه دود فوتوشیمیایی شرکت دارند و هم مستقیماً برای سلامتی انسان‌ها مضر می‌باشند.

منابع تولید ترکیبات آلی فرار به دو دسته عمده تقسیم می‌شوند:

۱- منابع داخلی: چوب‌های پرس شده، محصولات پاک‌کننده و ...

۲- منابع خارجی: فرآیندهای صنعتی، آگزوز اتومبیل‌ها و ...

با توجه به اهمیت ترکیبات آلی فرار در آلودگی محیط‌زیست و اثرات نامطلوبی که بر روی زندگی انسان‌ها دارند در این کار پژوهشی به ساخت کاتالیست‌هایی با عملکرد مطلوب‌تر برای حذف ترکیبات آلی فرار پرداخته شده است.

¹Biomass

²Volatile organic compound

۲-۱- ترکیبات آلی فرار

در منابع مختلف تعاریف متفاوتی از ترکیبات آلی فرار به چشم می‌خورد. در حالت کلی تعاریف مربوط به ترکیبات آلی فرار را به دو دسته می‌توان تقسیم بندی کرد:

دسته‌ی اول: تعاریفی که مربوط به اثرات این ترکیبات می‌شود. به عنوان مثال، US-EPA ترکیبات آلی فرار را به صورت ترکیباتی آلی که در پدیده‌ی فتوشیمیایی^۱ اوزون شرکت دارند، تعریف می‌کند [۱].

دسته‌ی دوم: تعاریفی که در آنها از مفاهیم فیزیکی و شیمیایی مانند فشار، استفاده می‌شود. کنس^۲ و ویقا^۳ ترکیبات آلی فرار را به صورت ترکیبات آلی (بخارات) کربن‌دار که در فشار ۱۰۱ Kpa نقطه جوش پایین‌تر از ۳۷۳/۱۵ K دارند، تعریف کردند [۲]. طبق روش تست D3960 مربوط به جامعه‌ی آمریکایی^۴، ترکیبات آلی فرار ترکیباتی هستند که در دمای ۲۵ °C فشار بخار آنها بالاتر از ۱۳/۳ Pa می‌باشد.

ترکیبات آلی فرار طیف وسیعی از ترکیبات مانند آلکان‌ها، اولفین‌ها، الکل‌ها، کتون‌ها، آلدهیدها، آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های هالوژن‌دار را در بر می‌گیرد [۳].

۱-۲-۱- ضرورت حذف ترکیبات آلی فرار

در سال‌های اخیر ترکیبات آلی فرار سهم عمده‌ای در آلودگی هوا داشته‌اند، زیرا علاوه بر این که سمی و بدبو هستند، یکی از منابع اصلی واکنش‌های فتوشیمیایی در اتمسفر محسوب می‌شوند که منجر به خطرات محیطی گوناگون از جمله تشکیل اوزون در لایه‌های پایینی اتمسفر شده و اغلب به عنوان گازهای گلخانه‌ای عمل می‌کنند. مقدار زیاد ترکیبات آلی فرار به عنوان یکی از عوامل سرطان‌زایی شناخته شده است. این آلاینده‌ها به اندازه‌ای در جو زمین پراکنده شده‌اند و به قدری مقدار آنها زیاد شده است که باعث به خطر

¹Photochemical

²Kennes

³Veiga

⁴American society of Testing and Materials

افتادن سلامت انسان‌ها شده‌اند. از دیدگاه زیست محیطی کنترل و محدود کردن نشر بخارات این ترکیبات ضروری است، زیرا آن‌ها در تغییر آب و هوا، از بین بردن پوشش‌های گیاهی، تهدید سلامتی انسان‌ها و حیوانات موثر هستند.

افزایش تصاعدی نشر VOC، طبیعت خطرناک آن‌ها و افزایش آئین نامه‌های زیست محیطی محدود کننده در کشورهای صنعتی باعث ضرورت حذف ترکیبات آلی فرار شده و این امر سبب توسعه‌ی روش‌های مختلف برای حذف این ترکیبات شده است [۴].

۱-۲-۲- تکنیک‌های حذف ترکیبات آلی فرار

بهترین تکنیک‌های موجود برای کاهش نشر ترکیبات آلی فرار از اکثر منابع ثابت شامل اقدامات اولیه و اقدامات ثانویه می‌باشد. اقدامات اولیه شامل بهبود فرآیند مثلا بهبود پارامترهای جریان، بهبود دمای فرآیند و بهبود ترکیب خوراک گازی می‌باشد. بهبود فرآیند غالبا پر هزینه بوده و در اغلب موارد غیرممکن است، بنابراین در اغلب موارد برای کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار باید از اقدامات ثانویه بهره برد. اقدامات ثانویه عبارت اند از:

۱- اکسیداسیون گرمایی^۱

۲- اکسیداسیون کاتالیستی^۲

۳- جذب^۳

۴- فیلتراسیون^۴

موثرترین روش برای حذف ترکیبات آلی با غلظت کم، اکسیداسیون کاتالیستی می‌باشد [۵].

¹Thermal oxidation

² Catalytic oxidation

³ Adsorption

⁴ Filtration

۱-۳- اکسیداسیون کاتالیستی

از مزایای روش اکسیداسیون کاتالیستی در مقابل اکسیداسیون حرارتی، می‌توان به پایین بودن دماهای عملیاتی، مصرف سوخت پایین و هزینه‌های کمتر، تشکیل کمتر اکسید نیتروژن، تشکیل محصول فرعی کمتر (منوکسیدکربن و آلدهیدها) و راندمان بالا اشاره نمود. از معایب اکسایش کاتالیستی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: سموم کاتالیزوری (پلیمرها، خاکستر، هالوژن‌ها، سیلیکون، فسفر، گوگرد، آرسنیک، سرب، روی، جیوه و دیگر فلزات سنگین و ترکیباتشان) موجب غیر فعال شدن کاتالیزور می‌گردند. ذرات معلق و گرد و خاک باید قبل از این که وارد اکسیدکننده‌ی کاتالیزوری شوند، از گاز آلوده حذف گردند. حتی در غیاب سموم کاتالیزور، کاتالیزور به دلیل کهنه شدن باید تعویض گردد. برای کاتالیزورهای غیر فعال و بدون استفاده مشکل دفع کردن وجود دارد. دماهای بالا و فشارهای مکانیکی به کاتالیزور آسیب می‌رساند و باید از آن اجتناب گردد. فعالیت کاتالیزور در طول زمان کاربرد به تدریج کم می‌شود و سرانجام باید تعویض شود. پارامترهایی که بر روی زمان عمر کاتالیزور تاثیر می‌گذارند شامل دمای بالا و عوامل مسموم کننده یا پوشاننده کاتالیزورها می‌باشند. با کنترل دما و بکار بردن کاتالیزورهای مقاوم در برابر سموم و پیش تصفیه جریان گازی، می‌توان از غیر فعال شدن کاتالیزور جلوگیری کرد که این امر موجب افزایش طول عمر کاتالیزور می‌شود [۶]. در اکسایش کاتالیستی مهم‌ترین عامل انتخاب کاتالیست، فعالیت^۱ آن می‌باشد. یک کاتالیزور خوب باید فعالیت بالایی داشته باشد. در کل فعالیت یک کاتالیست معیاری از کارکرد مفید آن در فرآیند است. در بهترین حالت کاتالیست باید فعالیت، انتخابگری^۲ و پایداری^۳ بالایی داشته باشد.

¹Activity

²Selectivity

³Stability

۱-۳-۱- کاتالیست‌های مورد استفاده در اکسیداسیون کاتالیستی

در اکسیداسیون کاتالیستی ترکیبات آلی فرار دو دسته از کاتالیست‌ها بسیار مورد استفاده قرار

می‌گیرند:

۱- فلزات نجیب

۲- اکسید فلزات واسطه [۵].

فلزات نجیب مانند پلاتین، پالادیوم، رودیوم و طلا به صورت تثبیت شده بر روی پایه مناسب از جمله SiO_2 یا $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶-۸]. این کاتالیست‌ها فعالیت بالایی نسبت به سایر فلزات دارند. خصوصاً کاتالیزورهای پالادیوم و پلاتین بطور وسیعی برای این اهداف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال هزینه ساخت آنها بالاست و به آسانی با ترکیبات سمی مانند کلر، سولفور یا فلزات موجود در هوای آلوده، غیر فعال می‌شوند. ولی در میان این فلزات با ارزش، پالادیوم نسبتاً ارزانتر بوده و اغلب برای اکسیداسیون فعالیت بیشتری نسبت به پلاتین از خود نشان می‌دهد [۹].

فلزات نجیب علی‌رغم داشتن فعالیت زیاد به دلیل قیمت بالا دانشمندان را بر آن داشته که به دنبال کاتالیست‌های با فعالیت قابل قبول و قیمت ارزان‌تر برای استفاده در اشل صنعتی باشند. اکسیدهای فلزات واسطه گزینه خوبی برای این منظور می‌باشند. کاتالیزورهای فلزات واسطه نسبت به کاتالیزورهای فلزات نجیب ارزان‌تر بوده و این کاتالیزورها پایداری حرارتی بالایی داشته و نیز در برابر مسمومیت ناشی از ترکیبات کلردار و گوگرددار مقاوم می‌باشند. حتی با توجه به ماهیت ترکیبات آلی فرار این کاتالیزورها می‌توانند در برخی موارد از کاتالیزورهای فلزات نجیب نیز فعال‌تر باشند. از بین اکسیدهای فلزی، اکسیدهای از نوع پروسکیتی (ABO_3) برای حذف ترکیبات آلی فرار کاتالیست‌های موثری معرفی شده‌اند.

۴-۱- کاتالیست‌های پروسکیتی^۱

قسمت اعظم کاتالیست‌هایی که در صنایع شیمیایی مدرن استفاده می‌شوند بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی مختلط می‌باشند. در بین اکسیدهای فلزی مختلط، اکسیدهای فلزی از نوع پروسکیتی با فرمول عمومی ABO_3 حائز اهمیت می‌باشند [۱۰].

از سال ۱۹۸۰ مطالعات زیادی در راستای گسترش استفاده از کاتالیست‌های پروسکیتی در واکنش‌های اکسایشی مختلف، انجام شده است. اکسیدهای پروسکیتی در واکنش‌های زیادی از جمله تخریب N_2O ، احیای SO_2 ، اکسیداسیون جزئی یا کامل هیدروکربن‌ها و اکسیداسیون کامل هیدروکربن‌های کلردار و ... فعالیت کاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهند [۱۱].

یکی از دلایلی که باعث می‌شود اکسیدهای پروسکیتی فعالیت کاتالیستی خوبی از خود نشان دهند، وجود تعداد زیادی نقص ساختاری در ساختار بلوری آن‌ها می‌باشد. مهم‌ترین موارد نقص بلوری که در پروسکیت‌ها مشاهده می‌شوند عبارتند از [۱۲]:

۱- حفره کاتیونی و آنیونی در ساختار بلوری

۲- میزان اکسیژن غیراستوکیومتری (بیشتر یا کمتر از مقدار استوکیومتری)

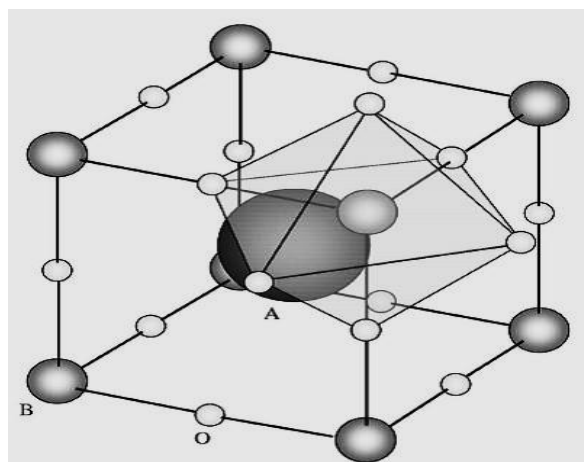
ویژگی‌های بسیار متنوعی که این ترکیبات از خود نشان می‌دهند از این واقعیت ناشی می‌شود که نزدیک ۹۰٪ از عناصر فلزی طبیعی موجود در جدول تناوبی در ساختار اکسید پروسکیتی پایدار می‌باشند و هم چنین امکان سنتز پروسکیت‌های چند جزئی با جانشینی جزئی کاتیون‌های موقعیت A و B وجود دارد که منجر به تولید ترکیباتی با فرمول عمومی $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ می‌شود. نشان داده شده است که نتیجه جانشینی جزئی، بهبود خواص کاتالیزوری می‌باشد. این مشخصات باعث می‌شوند که پروسکیت‌ها در واکنش‌های متنوعی به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند [۱۰].

^۱Perovskite

یکی دیگر از ویژگی‌های مهم پروسکیت‌ها، حالت‌های اکسایشی غیرعادی در ساختار کریستالی آن‌ها می‌باشد. در واقع معلوم شده است که یون‌های فلزی در کریستال‌های پروسکیتی می‌توانند ظرفیت‌های غیرعادی داشته باشند. این ویژگی پروسکیت‌ها با کشف ظرفیت فلزی مختلط $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{3+}$ در اکسید La-Ba-Cu نشان داده شد [۱۴]. به عنوان مثال در ساختار $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ با ورود یک Sr دو ظرفیتی به موقعیت A، کبالت چهار ظرفیتی (ظرفیت چهار برای کبالت ظرفیت غیرعادی محسوب می‌شود) تولید می‌شود. تحقیقات نشان داده‌اند که قدرت اکسیدکنندگی $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ در مقایسه با LaCoO_3 بیشتر می‌باشد. در واقع وقتی حداقل دو حالت اکسایشی از یک یون فلز واسطه به طور همزمان در ساختار بلوری پروسکیت‌ها حضور دارند، توانایی اکسایش-کاهش و در نتیجه فعالیت کاتالیستی آن‌ها افزایش می‌یابد [۱۲].

۱-۴-۱- ساختار کریستالی پروسکیت‌ها

ساختار ایده‌آل برای پروسکیت‌ها ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m-oh}$ می‌باشد [۱۴]. فرمول سلول واحد اکسیدهای پروسکیتی ABO_3 می‌باشد که A نشان دهنده‌ی کاتیون بزرگ‌تر و B نشان دهنده‌ی کاتیون کوچک‌تر می‌باشد. در این ساختار عدد کئوردیناسیون کاتیون B و کاتیون A نسبت به آنیون‌های اکسیژن به ترتیب ۶ و ۱۲ می‌باشد.



شکل ۱-۱: ساختار پروسکیت (ABO_3)