



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری رشته مهندسی شیمی

سنتز و بررسی نانو کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه
جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار

سارا مقصودی

استادان راهنما:

دکتر جعفر توفیقی

دکتر عباسعلی خدادادی

اردیبهشت ۱۳۹۲





بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم سارا مقصودی رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان سنتز و بررسی نانو کاتالیست های اکسید فلزات واسطه جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار در تاریخ ۱۳۹۲/۲/۳۱ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری مهندسی شیمی - مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد راهنمای دوم	دکتر عباسعلی خدادادی	استاد	
استاد مشاور	دکتر یداله مرتضوی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرين	استاد	
استاد ناظر	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
استاد ناظر	دکتر احمد توسلی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرين	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسان‌ها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تأیید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

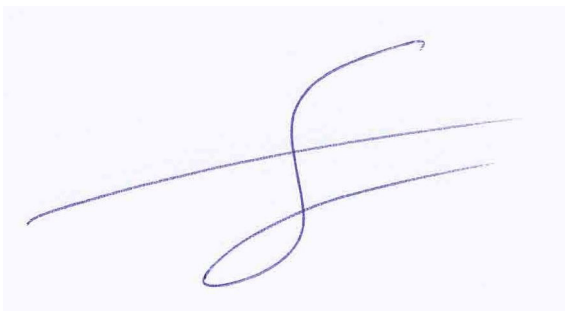
تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تأیید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب سارا مقصودی دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۶ مقطع دکتری دانشکده مهندسی شیمی متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه/ رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع به نام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم.»



امضا: سارا مقصودی

تاریخ: ۹۲/۳/۱۵

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی-پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر جعفر توفیقی و آقای دکتر عباسعلی خدادادی، مشاوره جناب آقای دکتر یداله مرتضوی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

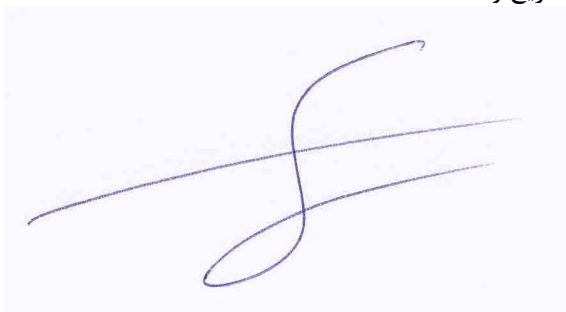
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶: اینجانب سارا مقصودی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سارا مقصودی

تاریخ و امضا: ۹۲/۳/۱۵





دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری رشته مهندسی شیمی

سنتز و بررسی نانو کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار

سارا مقصودی

استادان راهنما:

دکتر جعفر توفیقی

دکتر عباسعلی خدادادی

استاد مشاور:

دکتر یداله مرتضوی

اردیبهشت ۱۳۹۲

تقدیم به:

پدرم که به استواری و صلابت کوه است برایم؛

مادرم که به زاللی چشمه وجودش پر از مهر است و مهر برایم؛

همسرم که به صمیمیت باران و طراوت شبنم پناه خستگی است برایم؛

و فرزندم که به زیبایی حس ناب مادر شدن در پیچ و خم این زندگی برایم ...

تشکر و قدردانی:

فائق آمدن بر مشکلات و دشواری‌ها ممکن نبوده مگر به لطف و یاری پروردگار یکتا و مهربانانی که از عطای وجودشان بهره‌مند گشته‌ام، بالأخص:

اساتید محترم جناب آقای دکتر توفیقی، جناب آقای دکتر خدادادی و جناب آقای دکتر مرتضوی که راهنمایی‌ها و مساعدتشان همواره در انجام این رساله برای من گره‌گشا بوده است و هیچ لطفی را از بنده دریغ نداشته‌اند و تلمذ در محضرشان افتخاری بس بزرگ برای من بوده است.

خانواده عزیزم که در تمام مراحل زندگی مرا مهربانانه یاری، همفکری و تشویق نموده‌اند.

همسر مهربانم که با صبر و همدلی‌های فراوان، سختی‌های مسیر را برایم آسان نمود.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید...

چکیده:

در این رساله برای حذف ترکیبات آلی فرار مختلف (تری کلرو اتیلن، استن، اتانول، استالدهاید و تولوئن) از هوا، کاتالیست جدیدی معرفی شده است که دارای منگنز اضافی در ساختار پروسکایت لانتانیوم- منگنیت می باشد. کاتالیست های $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0/0, 0/1, 0/2, 0/3, 0/4$) به روش "ژل- احتراقی" با استفاده از مایکروویو سنتز و در دمای 600°C در مجاورت هوا کلسینه شدند.

نتایج نشان می دهد که وجود منگنز اضافی در طیف XRD قابل تشخیص نمی باشد، اما در تصاویر TEM وجود نانو ذرات بسیار ریزی ($7-30 \text{ nm}$) که به اکسیدهای منگنز و/ یا لانتانیوم خارج ساختار پروسکایت نسبت داده می شوند، تأیید شده است. مطالعات $\text{H}_2\text{-TPR}$ بیانگر این است که با افزایش منگنز، مقدار فرا استوکیومتری اکسیژن و مقدار MnO_x خارج ساختار پروسکایت افزایش می یابد. فازهای MnO_x مذکور، تا نسبت $\text{Mn/La} = 0/2$ در پروسکایت لانتانیوم- منگنیت ($\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$) سطح ویژه را بیش از دو برابر افزایش می دهند و منجر به بهبود قابلیت تحرک اکسیژن در آنالیز $\text{O}_2\text{-TPD}$ می گردند. این مقدار منگنز اضافی همچنین بهترین فعالیت کاتالیستی را در اکسایش تمام ترکیبات آلی فرار منتخب به همراه دارد.

در گام بعدی تأثیر جانشینی جزئی لانتانیوم با یکی از فلزات قلیایی خاکی (Ba و Sr , Ca , Mg) در کاتالیست $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ در اکسایش تری کلرو اتیلن مطالعه گردید و این نتیجه به دست آمد که با وجود 20% منگنز اضافی و جانشینی لانتانیوم با باریوم به میزان 30% ($\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$) بالاترین سطح ویژه، بیشترین قابلیت تحرک اکسیژن و بهترین فعالیت کاتالیستی در اکسایش تری کلرو اتیلن حاصل می گردد.

کاتالیست های $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ و $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ پس از افت اولیه فعالیت در حدود 7% - 12% که به کاهش سطح ویژه پس از واکنش مربوط می باشد، پایداری قابل قبولی در اکسایش تری کلرو اتیلن از خود نشان می دهند و ساختار پروسکایت در حضور هوا ابقا می گردد. وجود بخار آب در اکسایش تری کلرو اتیلن، به واسطه جدایش کلر از سطح کاتالیست، فعالیت کاتالیست ها را در تمام دماهای مورد بررسی حدود 10% بهبود می دهد. کلر طبق مطالعات XPS در سطح کاتالیست تمایل به اتصال به لانتانیوم و تشکیل ترکیب LaOCl دارد.

کلمات کلیدی: ترکیبات آلی فرار؛ لانتانیوم- منگنیت؛ پروسکایت؛ اکسایش؛ کاتالیست.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: پیشگفتار
۲	۱-۱ ضرورت و اهمیت موضوع تحقیق
۴	۲-۱ اهداف تحقیق
۴	۳-۱ ساختار رساله
۶	فصل دوم: مروری بر منابع علمی
۷	۱-۲ مقدمه
۷	۲-۲ ترکیبات آلی فرار
۷	۱-۲-۲ معرفی، منابع انتشار و مضرات
۱۱	۲-۲-۲ اکسایش کاتالیستی
۲۰	۳-۲ پروسکایت‌ها
۲۰	۱-۳-۲ معرفی ساختار
۲۲	۲-۳-۲ نقص‌های ساختاری
۲۴	۳-۳-۲ پروسکایت‌ها در نقش کاتالیست
۲۹	۴-۲ روش سنتز ژل-احتراقی
۳۲	۵-۲ جمع‌بندی
۳۴	فصل سوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی
۳۵	۱-۳ مقدمه
۳۵	۲-۳ روش ساخت کاتالیست
۳۷	۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیست‌ها و سامانه‌ی طراحی شده
۴۳	۴-۳ تعیین مشخصات کاتالیست‌ها
۴۳	۱-۴-۳ آنالیز XRD
۴۴	۲-۴-۳ آنالیز SEM و EDX
۴۵	۳-۴-۳ آنالیز TEM
۴۵	۴-۴-۳ آنالیز BET
۴۶	۵-۴-۳ آنالیز H ₂ -TPR

۴۷	۳-۴-۶ آنالیز O ₂ -TPD
۴۸	۳-۴-۷ آنالیز XPS
۴۹	فصل چهارم: نتایج و بحث
۵۰	۴-۱ مقدمه
۵۱	۴-۲ پروسکایت‌های LaMn _{1+x} O _{3+δ}
۵۱	۴-۲-۱ تعیین مشخصات کاتالیست‌های LaMn _{1+x} O _{3+δ}
۶۶	۴-۲-۲ بررسی فعالیت کاتالیست‌های LaMn _{1+x} O _{3+δ}
۷۷	۴-۲-۳ بررسی پایداری کاتالیست LaMn _{1.2} O _{3+δ} و تأثیر اکسیژن خوراک
۸۱	۴-۲-۴ بررسی تأثیر بخار آب در خوراک
۸۳	۴-۲-۵ بررسی سینتیک واکنش اکسایش تری‌کلرو اتیلن
۸۷	۴-۳ پروسکایت‌های La _{1-y} B _y Mn _{1.2} O _{3+δ}
۸۷	۴-۳-۱ تعیین مشخصات کاتالیست‌های La _{1-y} B _y Mn _{1.2} O _{3+δ}
۹۲	۴-۳-۲ بررسی فعالیت کاتالیست‌های La _{1-y} B _y Mn _{1.2} O _{3+δ}
۹۴	۴-۳-۳ بررسی پایداری کاتالیست LaMn _{1.2} O _{3+δ}
۹۷	۴-۳-۴ بررسی تأثیر بخار آب در خوراک
۹۸	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۹۹	۵-۱ نتیجه‌گیری
۱۰۲	۵-۲ پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی
۱۰۴	مراجع
۱۱۳	پیوست‌ها
۱۱۴	پیوست الف

فهرست علائم و نشانه‌ها

نماد	توضیح
β	عرض پیک شاخص در نصف ارتفاع پیک در طیف XRD، °
λ	طول موج اشعه X، nm
θ	زاویه میان پرتوهای پراش شده و ورودی، °
d_{XRD}	اندازه‌ی کریستال‌ها، nm
d_{BET}	قطر متوسط نانو ذرات، nm
ρ	چگالی، g/cm ³
f_a	ضریب تجمع
$(-r_{TCE})$	سرعت اکسایش تری کلرو اتیلن، (mol kg _{catalyst} ⁻¹ s ⁻¹)
P_{TCE}	فشار جزئی تری کلرو اتیلن، Pa
n	درجه واکنش
k	ثابت سرعت واکنش اکسایش تری کلرو اتیلن، mol. kg _{catalyst} ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻ⁿ
E_a	انرژی فعال‌سازی
A	ضریب پیش‌نمایی
R	ثابت جهانی گازها، J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	دما، K
W	جرم کاتالیست، kg
F_0	شدت جریان مولی خوراک، mol. s ⁻¹
P_0	فشار کل، Pa
R^2	ضریب همبستگی

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
۹	جدول ۱-۲ ترکیبات آلی فرار رایج در فضای بسته و منابع انتشار آن
۱۱	جدول ۲-۲ مقادیر استاندارد TWA (ppm) و STEL (ppm) مختص چند ترکیب آلی فرار
۱۳	جدول ۳-۲ خلاصه‌ای از تحقیقات مهم در زمینه‌ی اکسیداسیون کاتالیستی VOCها ...
۱۷	جدول ۴-۲ خلاصه‌ای از تحقیقات مهم در زمینه‌ی اکسیداسیون کاتالیستی ترکیبات آلی ...
۵۹	جدول ۱-۴ سطوح ویژه، d_{BET} ، d_{XRD} ، ضریب تجمع و میزان فرا استوکیومتری اکسیژن ...
۷۱	جدول ۲-۴ T_{50} و T_{90} در اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری کلرو اتیلن (TCE)، تولوئن، استن ...
۷۵	جدول ۳-۴ موقعیت پیک‌های XPS مربوط به La 3d و Mn 2p در کاتالیست ...
۸۱	جدول ۴-۴ سطح مخصوص کاتالیست‌های $LaMn_{1+x}O_{3+\delta}$ قبل و بعد از واکنش با ...
۸۳	جدول ۵-۴ مدل قانون توانی ساده با درجات صفر و یک برای واکنش اکسایش TCE
۸۴	جدول ۶-۴ پارامترهای سینتیکی شامل ضریب پیش‌نمایی (A)، انرژی فعال‌سازی (E_a) ...
۹۰	جدول ۷-۴ سطوح ویژه‌ی پروسکایت‌های $La_{1-y}B_yMn_{1.2}O_{3+\delta}$ ($y=0/2-0/6$)
۹۵	جدول ۸-۴ T_{50} و T_{90} در اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری کلرو اتیلن در هوا توسط ...

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان شکل
۸	شکل ۱-۲ سهم هر یک از مهم‌ترین منابع انتشار VOCها در کانادا در سال ۲۰۱۰
۱۲	شکل ۲-۲ طبقه‌بندی روش‌های حذف ترکیبات آلی فرار
۲۱	شکل ۳-۲ ساختار شبکه‌ی پروسکایت
۳۱	شکل ۴-۲ نمایی از فرآیند سنتز احتراقی
۳۷	شکل ۱-۳ نمای ساده‌ای از سامانه‌ی آزمایشگاهی طراحی شده به منظور بررسی فعالیت ...
۳۸	شکل ۲-۳ تصویری از سامانه‌ی آزمایشگاهی بررسی فعالیت کاتالیست‌ها
۴۱	شکل ۳-۳ نمای سیستم گاز کروماتوگراف Carl 400 A به همراه شیرهای نمونه‌گیری ...
۴۲	شکل ۴-۳ رابطه‌ی خطی مساحت پیک و غلظت TCE در هوا در آشکارساز FID
۵۲	شکل ۱-۴ طیف XRD کاتالیست‌های (a) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ، (b) $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$...
۵۴	شکل ۲-۴ تصاویر SEM کاتالیست‌های (الف و ب) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ و (ج و د) $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$
۵۵	شکل ۳-۴ آنالیز EDX برای کاتالیست $\text{LaMn}_{1.1}\text{O}_{3+\delta}$
۵۷	شکل ۴-۴ تصاویر TEM کاتالیست (الف، ب) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ، (پ، ت، ث، ج) $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$...
۵۸	شکل ۵-۴ هیستوگرام حاصل از تصاویر TEM کاتالیست (الف) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$...
۶۲	شکل ۶-۴ (الف) طیف TPR و (ب) مساحت پیک $<600^\circ\text{C}$ کاتالیست‌های ...
۶۴	شکل ۷-۴ (الف) طیف TPD و (ب) مساحت پیک اول کاتالیست‌های (۱) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$...
۶۶	شکل ۸-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری‌کلرو اتیلن در هوا توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$...
۶۷	شکل ۹-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تولوئن در هوا توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$...
۶۷	شکل ۱۰-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm استن در هوا توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$...
۶۸	شکل ۱۱-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm استالدهاید در هوا توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$...
۶۸	شکل ۱۲-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm اتانول در هوا توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$...
۷۲	شکل ۱۳-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm TCE در هوا و میزان CO_2 تولیدی توسط ...
۷۲	شکل ۱۴-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm استن در هوا و میزان CO_2 تولیدی توسط ...
۷۳	شکل ۱۵-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm اتانول در هوا و میزان CO_2 تولیدی توسط ...
۷۶	شکل ۱۶-۴ طیف XPS مربوط به La 3d و Mn 2p در کاتالیست $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$
۷۷	شکل ۱۷-۴ طیف XRD کاتالیست $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ (a) پس از یک دور آزمایش و ...
۷۸	شکل ۱۸-۴ پایداری کاتالیست $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ در حضور ۱۰۰۰ ppm تری‌کلرو اتیلن ...
۷۹	شکل ۱۹-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری‌کلرو اتیلن در هوا و در هلیوم حاوی ۳/۳٪ اکسیژن ...
۸۲	شکل ۲۰-۴ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری‌کلرو اتیلن توسط کاتالیست $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$...
۸۵	شکل ۲۱-۴ اکسایش ۷۵۰ و ۱۰۰۰ ppm تری‌کلرو اتیلن در هوا توسط ...

- شکل ۴-۲۲ طیف XRD کاتالیست‌های LaMnO_3 ، $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_3$ و $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$... ۸۸
- شکل ۴-۲۳ تصاویر SEM کاتالیست‌های (الف) $\text{La}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ و ... ۸۹
- شکل ۴-۲۴ (الف) طیف TPD و (ب) مساحت پیک اول کاتالیست‌های (۱) $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$... ۹۱
- شکل ۴-۲۵ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری کلرو اتیلن در هوا توسط کاتالیست‌های ... ۹۳
- شکل ۴-۲۶ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری کلرو اتیلن در هوا توسط کاتالیست‌های ... ۹۳
- شکل ۴-۲۷ پایداری کاتالیست $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$ در حضور ۱۰۰۰ ppm ... ۹۵
- شکل ۴-۲۸ طیف XRD کاتالیست $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ قبل و بعد از واکنش پایداری ... ۹۶
- شکل ۴-۲۹ اکسایش ۱۰۰۰ ppm تری کلرو اتیلن توسط کاتالیست $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$... ۹۷
-



فصل اول

پیشگفتار



۱-۱ ضرورت و اهمیت موضوع تحقیق

انقلاب صنعتی در کنار ایجاد آسایش و رفاه بشر و کوتاه کردن فاصله‌ها، متأسفانه باعث ایجاد مشکلاتی نیز گردیده است که گذشت زمان عمق این مشکلات را هرچه بیشتر نمایان می‌سازد. هراس از این است زمانی فرا رسد که بشر قادر به ترمیم آن نباشد. آلودگی‌های هوای شهری، مخصوصاً شهرهای صنعتی، توسط گازهای سمی و خطرناک یکی از پیامدهای جدی صنعتی شدن جوامع شهری است. این مسئله باعث پیری زودرس، تولد کودکان ناقص از یک بعد و ضررهای اقتصادی چون استهلاک و از بین رفتن سریع مصالح به کار رفته در ابنیه، باران‌های اسیدی و تشدید خوردگی فلزات از سوی دیگر و صدها پیامد اینگونه می‌گردد.

ترکیبات آلی فرار^۱ (VOCs) به عنوان یکی از عوامل مهم آلودگی هوا شناخته می‌شوند که در اتمسفر نزدیک به زمین و بیشتر در مناطق صنعتی و شهری دارای غلظت بالایی می‌باشند. آلودگی این ترکیبات از دو منظر قابل بررسی است:

(۱) اثرات انسانی: آسیب رساندن به سلامتی انسان در اثر تنفس مستقیم آنها؛

(۲) اثرات محیط زیستی: شرکت کردن در تشکیل مه دود فتوشیمیایی، تشکیل ازن و باران‌های اسیدی و ...

آلودگی‌های ناشی از ترکیبات آلی فرار می‌تواند ناشی از منابع موجود در فضاهای باز^۲ و یا فضاهای بسته^۳ باشد. وجود ترکیبات آلی فرار اجتناب ناپذیر است؛ چون این ترکیبات از صنایع تولید انرژی، صنایع تولیدی، حمل و نقل، احتراق‌های کوچک مقیاس، فرآیندهای صنعتی، حلال‌ها، کشاورزی، محل‌های دفن زباله و ... در محیط‌های باز و از طریق تمامی مواد ساخته شده از ترکیبات

¹ Volatile Organic Compounds

² Outdoor

³ Indoor

آلی همچون چاپگرها، فرش‌های ماشینی، رنگ‌ها، چسب‌ها، دود سیگار و ... در محیط‌های بسته انتشار می‌یابند.

روش‌های مختلفی برای کنترل انتشار ترکیبات آلی فرار وجود دارند و اکسایش کاتالیستی یکی از مهم‌ترین این روش‌ها می‌باشد که پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام شده است. حجم وسیع مطالعات در سال‌های اخیر مؤید این نکته است که هنوز حذف ترکیبات آلی فرار یکی از موضوعات چالش‌برانگیز در مبحث آلودگی هوا می‌باشد. تلاش محققان بر این است که کاتالیست‌های جدیدی برای انجام فرایند اکسیداسیون VOCها معرفی نمایند و بتوانند به نحوی بازدهی بالاتری برای اکسایش VOCها در دماهای پایین‌تر به دست آورند تا هزینه‌های عملیاتی فرایند را کاهش دهند. از طرفی کاتالیستی در فرایند اکسایش مناسب‌تر است که علاوه بر فعالیت، پایداری مناسبی تحت شرایط موجود از خود نشان دهد. یکی دیگر از خواص یک کاتالیست مناسب اکسایش این است که نسبت به تشکیل محصولات میانی مضر محدودیت داشته باشد و نسبت به تولید CO_2 ، H_2O و HCl (در احتراق ترکیبات VOC کلردار) انتخاب‌گر^۱ باشد. چون اکسایش برخی از ترکیبات VOC کلردار ممکن است منجر به تشکیل ترکیبات سمی نظیر COCl_2 گردد که حتی از VOC اولیه سمی‌تر و خطرناک‌تر باشد. علاوه بر همه این موارد، مواد اولیه کاتالیست نیز باید به آسانی در دسترس باشند.

در میان کاتالیست‌های موجود که شرایط فوق‌الذکر را دارا هستند، مخلوط اکسیدهای فلزی پروسکایت^۲ نتایج امیدوارکننده‌ای از خود نشان داده‌اند. خواص کاتالیستی پروسکایت‌ها برای اکسایش آلاینده‌ها، به فاکتورهای متعددی از جمله طبیعت کاتیون‌های سایت B، جانشینی درصدی از کاتیون‌ها با سایر عناصر، تهی‌جای‌های آنیونی و کاتیونی موجود در ساختار و غیره بستگی دارد.

^۱ Selective

^۲ Perovskite

۱-۲ اهداف تحقیق

با توجه به ضرورت پژوهش در این حیطة می‌توان مسئله کلیدی در این رساله را بدین‌گونه تعریف نمود که در اکسایش کاتالیستی هر چه دمای اکسایش کامل پایین‌تر باشد، هزینه‌های عملیاتی فرایند به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. تولید محصولات جانبی نیز باید تا حد امکان حداقل گردد، چون گاهی محصولات میانی از خود ترکیب اکسید شونده، سمی‌تر هستند. در ضمن کاتالیست مصرفی باید تحت شرایط اکسایش پایدار باشد و به عبارت دیگر افت فعالیت شدید نداشته باشد.

هدف از انجام این پروژه سنتز ترکیب‌های جدید و فعال نانو کاتالیست است که موجب پایین آمدن دمای حذف ترکیبات آلی فرار گردد. همچنین ترکیب جدید بایستی منجر به افزایش سطح، بهبود فعالیت کاتالیستی و پایداری کاتالیست تحت شرایط واکنش شود.

در قسمت اول این رساله، کاتالیست جدیدی بر مبنای پروسکایت لانتانیوم- منگنیت به همراه منگنز اضافی ($\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$) بررسی شده است که موضوع اصلی تأثیر فرا استوکیومتری سایت B و میزان بهینه‌ی آن در پروسکایت لانتانیوم- منگنیت به منظور بهبود اکسایش ترکیبات آلی فرار مختلف است.

در قسمت دوم رساله هدف این است که با استفاده از مواد افزودنی مانند فلزات قلیایی خاکی به نانو کاتالیست بهینه‌ی لانتانیوم- منگنیت به همراه منگنز اضافی، تجزیه و حذف ترکیبات آلی فرار از جمله ترکیبات کلردار بهبود یابد.

۱-۳ ساختار رساله

برای روشن‌تر شدن مسیر پژوهش در این رساله در فصل ۲ مروری بر تحقیقات گذشته انجام شده است که با معرفی ترکیبات آلی فرار و مضرات و روش‌های حذف این ترکیبات شروع شده است و با

تفصیل بیشتر به پژوهش‌های انجام شده در مورد اکسایش کاتالیستی و بالاخص پروسکایت‌ها و روش احتراقی در سنتز آنها پرداخته شده است.

در فصل ۳ به معرفی مواد اولیه، روش ساخت کاتالیست و آزمایش‌های انجام شده برای شناسایی کاتالیست‌ها پرداخته شده است. همچنین سامانه‌ی آزمایشگاهی طراحی شده به منظور بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در اکسایش ترکیبات آلی فرار و شرایط آزمایش‌های راکتوری معرفی شده است.

فصل ۴ نتایج تعیین مشخصات کاتالیست‌ها، عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند اکسایش ترکیبات آلی فرار مختلف، پایداری کاتالیست‌ها، تأثیر بخار آب و اکسیژن در فعالیت کاتالیست‌ها به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

در نهایت در فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادهایی برای ادامه یافتن مسیر پژوهش در این زمینه ارائه گردیده است.