



Catalytic Removal of Nitrogen Dioxide in the Air Stream by Nickel and Nickel-platinum Supported Multiwall Carbon Nanotube.

Reza Aghababaei Talkhonche, Center of Excellence for Occupational Health and Research Center for Health Sciences, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

• **Farshid Ghorbani Shahna**, (*Corresponding author), Center of Excellence for Occupational Health, Occupational Health and Safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. fgorbani@umsha.ac.ir.

Alireza Mohammad Rezaei, Applied Chemistry, Board of Directors Exir Novin Farayand Asia, Tehran, Iran.

Maryam Farhadian, Department of Biostatistics, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

Abstract

Background and aims: Nitrogen oxide, as one of the most dangerous environmental pollutants, have harmful effects on the health of people in the workplace. Today, the catalytic oxidation of nitrogen oxide, is a highly efficient method for removing these gases; many researches have been dedicated to this matter. The aim of this study was to investigate the removal efficiency of nitrogen dioxide (NO₂) by nickel and nickel-platinum supported on multi-walled carbon nanotubes, from air streams in the catalytic oxidation process.

Methods: In this experimental study, structural and functional specifications of the catalysts were characterized by analysis Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Temperature-Programmed Reduction (H₂-TPR) after stabilization of nickel and nickel-platinum nanoparticles on carbon nanotube substrate. The removal efficiency of the synthesized catalysts, was studied at the temperature of 250 °C, space velocities of 15000 – 20000 hr⁻¹ and the NO₂ concentrations of 3000,4000,5000 ppm.

Results: The results of the FESEM and XRD analysis showed that the diameter of carbon nanotubes, ranged from 11 to 18 nm, and the size of crystalline nickel and platinum nanoparticle on the catalyst bed were between 10 to 50 nm. The results of catalytic removal of NO₂ showed that the highest efficiency was related to the condition of 250°C temperature, the concentration of 3000 ppm and the space velocities of 20000-15000 per hour.

Conclusion: According to the acquired results, the use of carbon nanotubes as a catalyst support, is appropriate for the removal of NO₂ from air streams. Bimetallic catalysts that used the supported nickel and platinum on carbon nanotubes, had a high efficiency and productivity in NO₂ removal at various temperatures, retention times, and the concentration of pollutants.

Conflicts of interest: None

Funding: None

Keywords

Multi-walled carbon

nanotube

Catalytic oxidation

Nitrogen dioxide

Nickel nanoparticles

Platinum nanoparticles

Received: 2020/01/4

Accepted : 2021/04/2

INTRODUCTION

Nitrogen dioxide is caused by various industrial processes, and results in acidic rain, photochemical smog, and ozone depletion in the environment (1). Nowadays, various methods such as catalytic oxidation, photocatalytic oxidation, scrubbers, etc., are utilized to diminish the discharge of nitrogen oxides and eradicate this hazardous pollutant. Catalytic oxidation is a new method, used to eliminate this dangerous environmental pollutant. These catalysts, remove nitrogen oxide at a nanoscale (2, 3). In the present study, nickel-based mono-metallic catalysts were loaded on Multi-walled Carbon Nanotubes (Ni / MWCNT), and nickel-platinum bimetallic catalysts were loaded on Multi-walled Carbon Nanotubes (Ni-Pt / MWCNT), as the new catalysts were synthesized to eliminate nitrogen dioxide. Finally, after the structural assessment of the amount of hydrogenation of the synthesized catalysts at different temperatures, tests were conducted to determine the optimal operating conditions.

EXPERIMENTAL SECTION

Nickel and nickel-platinum nano-catalysts, were synthesized and loaded onto Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT), respectively:

1. The first step is the acid treatment of multi-walled carbon nanotubes, and the removal of any impurities on multi-walled carbon nanotubes (4).

2. The second step is the preparation and synthesis of the catalysts. In this stage, nickel-based catalysts were loaded on Multi-walled Carbon Nanotubes (Ni / MWCNT), with a 20% nickel content and nickel-platinum catalyst, loaded on Multi-walled Carbon Nanotubes (Ni-

Pt / MWCNT), were synthesized with 25% nickel and 3% platinum (5, 6).

The structural characteristics of nano-catalysts, was synthesized by 200 nanometers Scanning Electron Microscope (SEM), and the phases of the catalysts was formed by X-ray Diffraction (XRD), in the ranges of 5° to 80°; to determine the hydrogenation rate of the catalysts, synthesized from reductase test with the Temperature-programmed Reduction (H_2 -TPR) was utilized. Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR) was employed to investigate the functions on the structure of acid-purified multi-walled carbon nanotubes.

In the current study, the laboratory system of nitrogen dioxide, continuous its production with a 28% humidity airflow, according to the required NO_2 concentration, and the targeted spatial velocities were mixed and then imported to the reactor. The catalysts that were synthesized in the reactor were mixed and placed with ceramic stones. The nitrogen dioxide emitted from the reactor, was measured by a Pollytector G 750 equipped with an electrochemical sensor.

FINDINGS

Pre-tests were executed on Ni/MWCNT catalysts, with various weight percentages of nickel and platinum. The results of the pre-tests demonstrated an outstanding removal efficiencies of 20% W.Ni / MWCNT catalysts, and 25% W.Ni-3% W.Pt / MWCNT catalysts. The following are the results of the removal period of these catalysts, in different operating conditions.

X-ray Diffraction pattern (XRD): The X-ray diffraction peaks of the Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts are displayed in **Figure 1**.

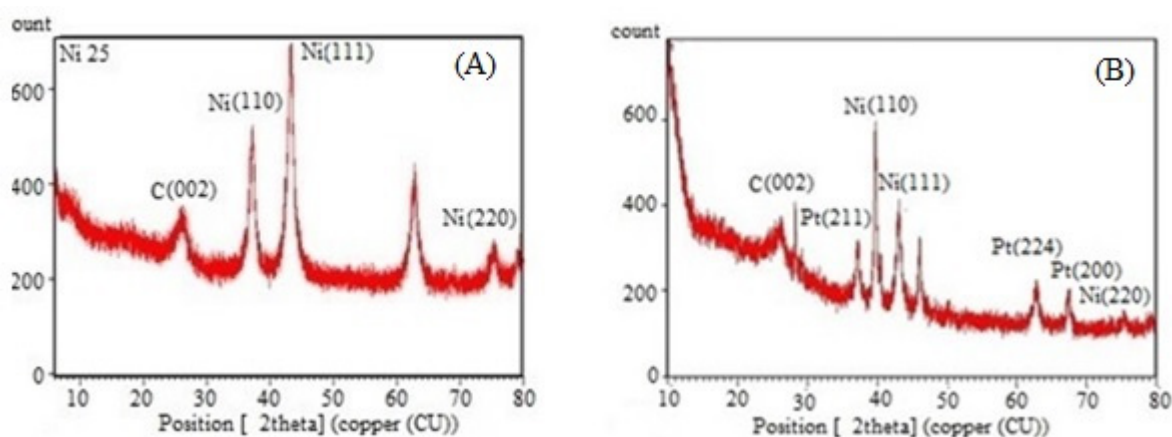


Figure 1. X-ray diffraction pattern related to catalysts: (A) Ni/MWCNT (B) Ni-Pt/MWCNT

The results of Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM): The results of the FE-SEM tests regarding synthesized catalysts presented in **Figure 2**, show that the carbon nanotubes are 11 to 18 nanometers in diameter, and have a porous interstitial space

and separate strands. **Energy Dispersive X-ray (EDS):** The results of the EDS tests on the base and synthesized catalysts presented in **Figure 2**, indicate the presence of nickel, platinum, carbon particles, and a small amount of oxygen and chlorine. **Table 1** displays the percentage of

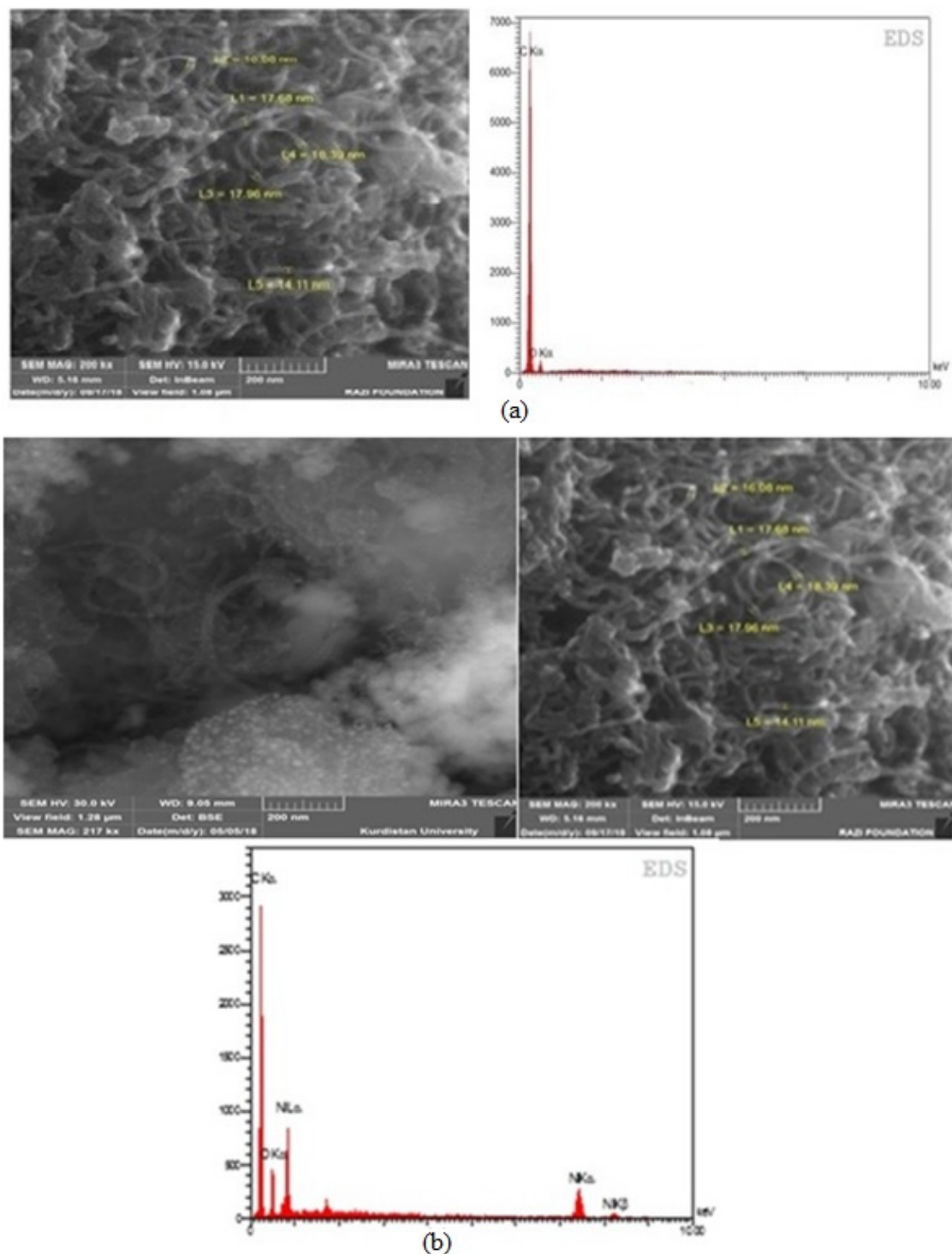
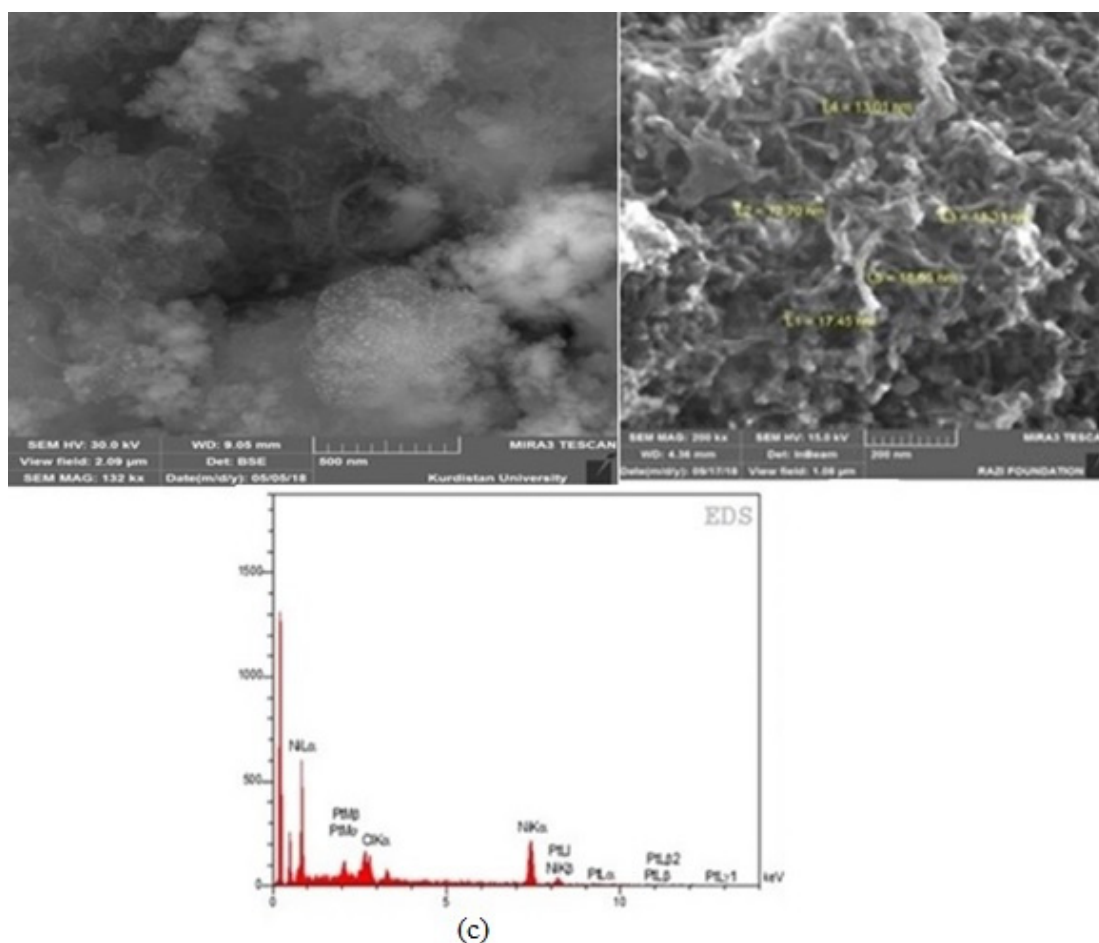


Figure 2. Results of electron imaging (FESEM) and X-ray spectroscopy (EDS) of catalysts: (a) MWCNT, (b) Ni/MWCNT and (c) Ni-Pt/MWCNT.



Continued Figure 2. Results of electron imaging (FESEM) and X-ray spectroscopy (EDS) of catalysts: (a) MWCNT, (b) Ni/MWCNT and (c) Ni-Pt/MWCNT.

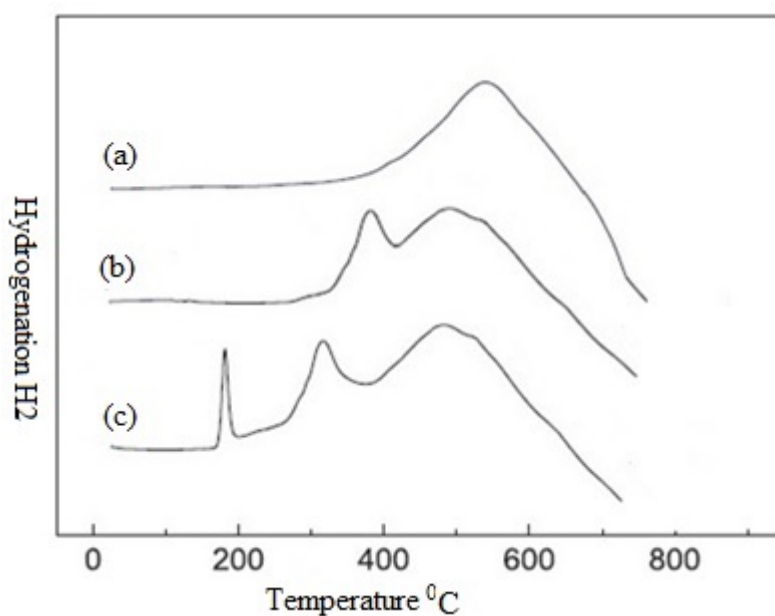
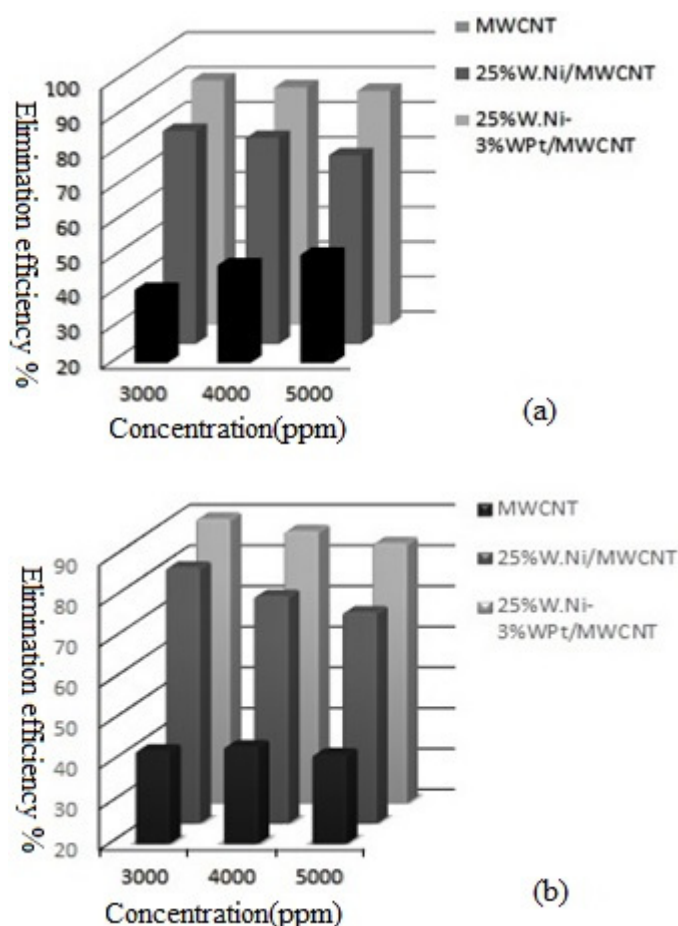


Figure 3. Temperature analysis (TPR) diagrams for catalysts (a) MWCNT, (b) Ni / MWCNT, (c) Ni-Pt / MWCNT.

Table 1. Mean weight percentage of elements in Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts

Catalyst type	%W.C	%W.O	%W.Ni	%W.Pt	%W.Cl
MWCNT	85.11	14.89	-	-	-
25%w. Ni/MWCNT	64.20	14.05	21.75	-	-
3%w. Pt-25%w. Ni/MWCNT	63.08	4	23.68	7.09	2.15

**Figure 4.** Catalytic removal efficiency at NO₂ concentrations of 3000-4000-5000 ppm, temperature 250 °C and spatial velocities (a) 15000/ hr. (b) 20000/ hr.

elements in catalysts separately.

Temperature-programmed Reduction (H₂-TPR) test results: The results of the TPR test of MWCNT, Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts presented in **Figure 3**, demonstrated that the hydrogenation rate of Ni-Pt / MWCNT catalyst, is higher at lower temperatures. The highest hydrogenation of functionalized carbon nanotubes, Ni / MWCNT catalyst, and Ni-Pt / MWCNT catalyst, are in the temperature ranges of 500-700 °C, 350-400 °C, and 200 °C, respectively. The reduction temperature of the synthesized catalysts was determined according to the temperature-programmed reduction,

which was consistent with the results of NO₂ removal in the present study.

Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR): The infrared spectroscopy of acid-purified multi-walled carbon nanotubes presented, revealed the presence of oxygenated functional groups at specific wavelengths. The peak appearing at the distance of 2800-3400 cm⁻¹ (2926 cm⁻¹) and 1550-1610 cm⁻¹, is related to the formation of carboxyl functional groups (R-COOH) (R-CO-O).

The impact of concentration, on N catalytic removal efficiency: The results of the study of synthesized catalyst removal efficiency in **Figure 4**

(a and b), demonstrated that as the concentration increases, at 250 °C, NO₂ removal efficiency at different spatial velocities was associated with a decreasing trend. It should be noted that the results of catalyst removal efficiency were unaffected for 120 minutes.

The impact of spatial velocity on the removal efficiency: The results showed that with the increasing spatial velocity at a concentration of 3000 ppm and 250 °C, the removal efficiency of NO₂ on catalysts was constant and associated with slight changes to increase the efficiency.

However, as the concentration was enhanced from 3000 ppm to 5000 ppm, the removal efficiency of NO₂ at the space velocity, had a decreasing trend from 20000/hr to 15000/hr (Figure 5).

DISCUSSION

The XRD results in Figure 1, indicated the presence of nickel particles in the Ni / MWCNT catalyst, and nickel-platinum particles in the Ni-Pt / MWCNT catalyst, as active phases at the scattering angles of (with Miller index) (220)

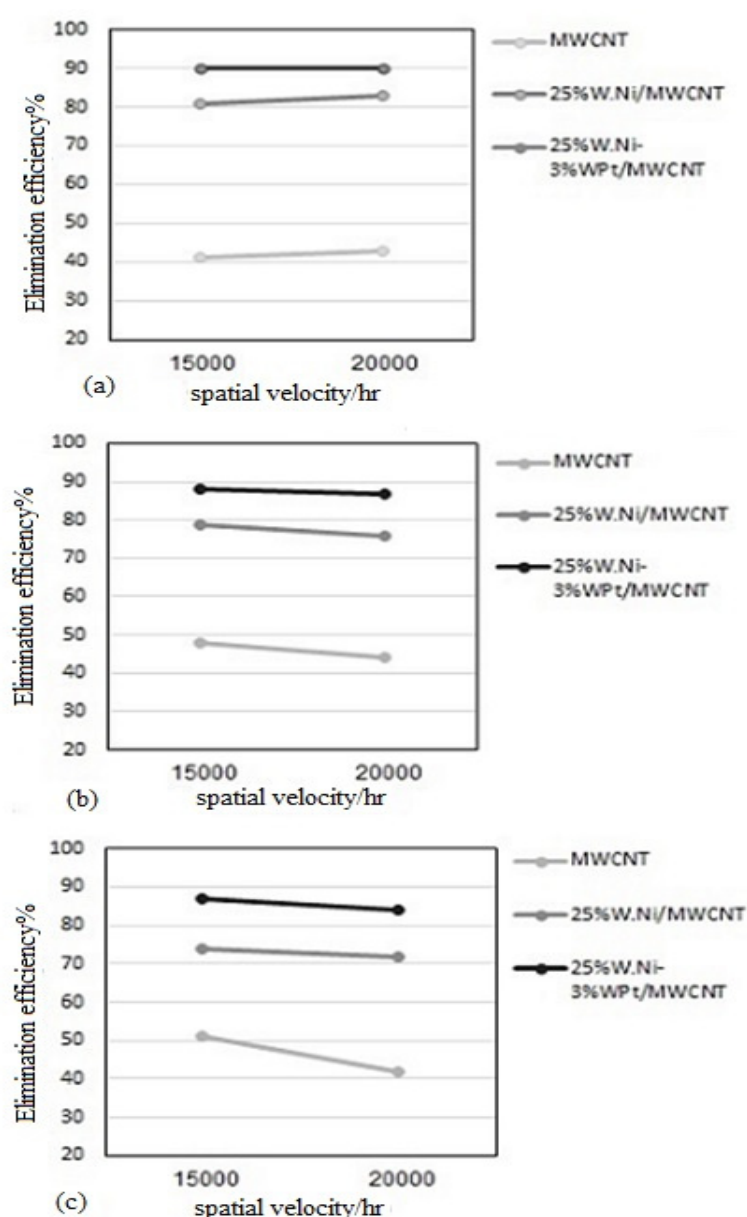


Figure 5. Catalytic removal efficiency NO₂ at space velocities 15000-20000/hr, temperature 250 °C and concentrations of (a) 3000 ppm, (b) 4000 ppm, (c) 5000 ppm.

6/67, (211) 24/37, (224) 6/62, (111) 07/43, (220) 23/75, and (121) 69/39. The active phases of these catalysts were consistent with the results of similar research studies, including Rosado et al. (7), Abolanel et al. (8).

The FESEM results, showed that the structure of carbon nanotubes and their diameter, were intact in catalyst synthesis. The EDS test confirms an 85% decrease in nickel ions to nickel particles in catalyst synthesis. The presence of oxygen in the structure of the catalysts, could indicate the modification of nickel and platinum nanoparticles to nickel and platinum oxides.

The results showed that the highest rate of hydrogenation of functionalized carbon nanotubes, is at 650 °C. Adding nickel nanoparticles to carbon nanotubes, diminished the hydrogenation temperature to 400 °C. However, the lowest hydrogenation temperature was associated with Ni-Pt/MWCNT catalyst, at 200 °C, which had a higher regenerative activity than other catalysts. The results of similar studies on different catalysts such as the coating of nickel and platinum nanoparticles on multi-walled nanotubes (9), and the coating of nickel and platinum nanoparticles on alumina (10) were consistent. The peak demonstrated in **Figure 4**, indicates a reduction of platinum particles to platinum ions at 200 °C. Furthermore, it indicates a reduction of nickel on the surface of the catalyst at 400 °C (11, 12).

The impact of concentration and spatial velocity on NO₂ catalytic removal efficiency: The results of removal efficiency of synthesized catalysts in different concentrations in **Figure 6**, demonstrate that the efficiency diminishes as the concentration enhances. MWCNT catalyst at 250 °C, at concentrations between 3000 and 5000 ppm, has a removal efficiency of 20 to 45%. Similar studies have revealed that this removal efficiency of the MWCNT catalyst is due to impurities and oxygenated functional groups on carbon nanotubes (13). Adding nickel and platinum particles to nanotubes, increases the NO₂ removal efficiency by Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts. The results of the TPR tests on the activity of catalysts in the oxidation and reduction process, illustrated the high activity of Ni-Pt / MWCNT catalyst as opposed to Ni / MWCNT catalyst, which was consistent with the results of this section in terms of increased efficiency.

Retention Time (RT), is one of the important factors in performing a chemical reaction in the

gaseous state. The results of NO₂ removal tests at different spatial velocities presented in **Figure 5**, demonstrated that the changes in spatial velocity are inversely related to changes in catalyst removal efficiencies, which differs, depending on the type of flow and the type of catalysts. Reduction of gas flow retention time in Ni-Pt / MWCNT bimetallic catalysts has more resistance in reducing removal efficiency than Ni / MWCNT mono-metallic catalyst. In other words, the spatial velocity in this study, had a smaller impact on the removal efficiency of nickel-platinum bimetallic catalysts. The catalytic reduction process: Studies have indicated that water vapor, in addition to having a significant role in catalytic reduction, has the greatest impact on the production of N₂ in the SCR process as opposed to N₂O in the NO_x catalytic reduction process (11, 12). Water vapor plays an active role in reducing the temperature of nitrogen oxides, and does not play an active role in the oxidation process of nitrogen oxides (14). In the present study, 28% humidity was utilized. However, the impact of water vapor at different concentrations, needs to be further investigated in other studies. Reduction of NO₂ on Ni-Pt / MWCNT and Ni / MWCNT catalysts, depends on the adsorption and desorption of H₂O and NO₂ on the catalyst, and the ability of this catalyst to oxidize H₂O. Water vapor is produced on the surface of the oxidized catalyst and hydrogen ions. These hydrogen radicals reduce the nickel and platinum particles on the catalyst by adsorption on the active centers of the catalyst. This reduction in the electron density of the metals on the catalyst, undermines the bonds between oxygen and nitrogen in NO₂, and eventually causes the formation of N₂, CO₂, H₂O, O₂, and N₂O.

CONCLUSION

The results of the present study, ascertained that the use of acid-purified carbon nanotubes with regards to the oxygenated functional groups on their surface, has a relatively good removal efficiency at moderate spatial velocities. The efficiencies of Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts, vary at different input concentrations and spatial velocities. The results of NO₂ removal in the process of increasing the concentration by the synthesized catalysts, demonstrated that at high spatial velocities, further changes occur in NO₂ removal efficiency. Efficiency changes show that the retention time has a significant impact on the number of pollutants treated at different

concentrations of NO₂. Using optimal water vapor flow in the SCR process, plays a significant role in NO₂ removal. Using 28% relative humidity at 32 °C on Ni / MWCNT and Ni-Pt / MWCNT catalysts at tested operating conditions, reflects stable conditions and high NO₂ removal capabilities. It is recommended that the impact of various amounts of relative humidity on the

performance of these catalysts be evaluated, and the modification status of NO₂ to different products be assessed.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this manuscript.

How to cite this article:

Reza Aghababaei Talkhonche, Farshid Ghorbani Shahna, Alireza Mohammad Rezaei, Maryam Farhadian. Catalytic Removal of Nitrogen Dioxide in the Air Stream by Nickel and Nickel-platinum Supported Multiwall Carbon Nanotube.. Iran Occupational Health. 2022 (01 Jan);19:2.

***This work is published under CC BY-NC 4.0 licence**



حذف کاتالیستی دی اکسید نیتروژن از جریان هوا توسط کاتالیست های نیکل و نیکل-پلاتین بارگذاری شده بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره

رضا آقابابایی طالخونچه: کارشناس ارشد، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه ای، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

فرشید قربانی شهنا: (* نویسنده مسئول) استاد، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه ای، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. fghorbani@umsha.ac.ir

غلیرضا محمد رضایی: مدیر تولید، فناوری و تجاری سازی، شرکت اکسیرنوبین فرآیند آسیا، تهران، ایران.
مریم فرهادیان: دانشیار، گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: اکسید های نیتروژن به عنوان یکی از آلاینده های خطرناک هوا، اثرات زیان آوری بر روی سلامت افراد در محیط های کاری دارند. امروزه اکسیداسیون کاتالیستی در فرآیند حذف اکسید های نیتروژن یکی از روش های کارآمدی است که بخشی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. این پژوهش با هدف بررسی بازده حذف دی اکسید نیتروژن (NO_2) توسط کاتالیست های نیکل و نیکل-پلاتین بارگذاری شده بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره از جریان هوا در فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی، انجام گردیده است.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی پس از تثبیت نانوذرات نیکل و نیکل-پلاتین بر روی بستر نانولوله های کربنی، ویژگی های ساختاری و عملکردی کاتالیست ها توسط آنالیز های میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، تبدیل فوری طیف سنج مادون قرمز (FTIR) و احیا با برنامه دمایی (H_2 -TPR) مشخص شدند. بازده حذف کاتالیستی های سنتز شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد، سرعت های فضایی ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ بر ساعت و غلظت های ۳۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون NO_2 ، مورد بررسی قرار گرفته اند.

یافته ها: نتایج حاصل از آنالیز FESEM و XRD نشان می دهد که قطر نانولوله های کربنی در محدوده ۱۱ تا ۱۸ نانومتر و اندازه نانوذرات کریستالی نیکل و پلاتین بر روی بستر کاتالیست ها بین ۱۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد. نتایج حذف کاتالیستی NO_2 نشان می دهد که کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دمای ۲۵۰°C دارای بیشترین بازده حذف در غلظت ۳۰۰ ppm و سرعت های فضایی ۲۰۰۰ و ۱۵۰۰ بر ساعت می باشد.

نتیجه گیری: مطابق با نتایج مطالعه حاضر، استفاده از نانولوله های کربنی جهت حذف NO_2 از جریان هوا به عنوان پایه کاتالیست، مناسب است. استفاده از کاتالیست های دوفازی ترکیبی نیکل و پلاتین بارگذاری شده بر روی نانولوله های کربنی دارای بازده و بهره وری بالایی در جهت حذف NO_2 در دما، زمان ماند و غلظت های مختلف آلاینده می باشد.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت کننده: ندارد.

کلیدواژه ها

نانولوله های کربنی چند دیواره
اکسیداسیون کاتالیستی
دی اکسید نیتروژن
نانوذرات نیکل
نانوذرات پلاتین

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۱۳

شیوه استناد به این مقاله:

Reza Aghababaei Talkhonche, Farshid Ghorbani Shahna, Alireza Mohammad Rezaei, Maryam Farhadian. Catalytic Removal of Nitrogen Dioxide in the Air Stream by Nickel and Nickel-platinum Supported Multiwall Carbon Nanotube.. Iran Occupational Health. 2022 (01 Jan);19:2.

*انتشار این مقاله به صورت دسترسی آزاد مطابق با CC BY-NC 4.0 صورت گرفته است

مقدمه

کربنی و ... باعث افزایش بازده کاتالیستها می شود. ذرات فلزات نجیب به عنوان فاز فعال بر روی سطح کاتالیست، از جمله پلاتین دارای انرژی فعال سازی بالا، مقاومت بالا در دما های مختلف می باشند. ذرات فلزات غیر نجیب از جمله نیکل در دسترس تر و ارزانتر از فلزات نجیب و به عبارتی دارای فعالیت بیشتری نسبت به برخی فلزات از جمله مس و آهن می باشند (۲۱). هدف از این مطالعه سنتز کاتالیست تک فلزی نیکل بارگذاری شده بر روی نانولوله کربنی چند دیواره (Ni/MWCNT) و کاتالیست دو فلزی نیکل- پلاتین بارگذاری شده بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره (Ni-Pt/MWCNT) به عنوان کاتالیستی جدید در راستای حذف NO_x می باشد. در مرحله بعد ارزیابی ساختاری و میزان هیدروژناسیون کاتالیست های سنتز شده در دماهای مختلف انجام پذیرفته و در نهایت میزان بازده حذف گاز NO_x توسط هر دو نوع کاتالیست در شرایط عملیاتی مختلف تعیین و شرایط بهینه مشخص گردیده است.

بخش تجربی

مواد: مواد شیمیایی پتاسیم تترا کلرو پلاتین (K_2PtCl_6 , CAS: ۱۰۰۲۵-۹۹-۷) و نیترات نیکل ۶ آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS: ۱۳۴۷۸-۰۰-۷)، اسید نیتریک و اتیلن گلیکول، ساخت شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفته است. نانولوله های کربنی چند دیواره با مساحت سطحی $825 \text{ m}^2/\text{g}$ به عنوان پایه کاتالیست از آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شده اند.

تصفیه اسیدی نانولوله های کربنی چند دیواره

پیش از بارگذاری نانولوله های کربنی و پلاتین بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره، به منظور کاهش یونهای فلزی بر سطح حمایتی کاتالیست و افزایش تعاملات و فعالیت کاتالیزوری در فرآیند SCR از فرآیند اسید شویی به روش توصیه شده توسط Reddy و همکاران استفاده شده است (۴). سپس فرآیند شستشو با استفاده از آب دی یونیزه تا رسیدن به PH خنثی انجام پذیرفته و پس از آن سوسپانسیون حاصل در آون با درجه حرارت 70°C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردیده است.

آماده سازی و سنتز نانوکاتالیست

کاتالیست های نیکل بارگذاری شده بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره (Ni/MWCNT) و نیکل- پلاتین

دی اکسید نیتروژن (NO_x) در فرآیند های تولید اسید نیتریک، احتراق سوخت های فسیلی، عملیات جوشکاری و مهمات سازی منتشر می شوند که به عنوان یکی از مهم ترین منابع آلوده کننده محیط زیست و هوا در نظر گرفته می شود. انتشار اکسیدهای نیتروژن (NO_x) در هوا باعث ایجاد باران های اسیدی، مه دود فتوشیمیایی و تخریب لایه ازن در محیط زیست می شود. مواجهه ی افراد با این گازها باعث بیماری های تنفسی می گردد (۱). به منظور کنترل و کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن از کاتالیست های مختلفی استفاده می شود که گاهی با محدودیت هایی مواجه است که از جمله کاتالیست وانادیوم اکسید- تری اکسید تنگستن بارگذاری شده بر تیتانیوم اکسید ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MnO}_2)$) (TiO_2) برای کاهش انتشار اکسید های نیتروژن در محدوده دماهای پائین (کمتر از 400°C)، دارای فعالیت (۶) و استحکام محدود می باشند (۱۵، ۱۶). ساختار مواد نانو به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد از جمله مساحت و انرژی های سطحی بالا، تثبیت نانو ذرات دیگر را بر روی سطحشان تسهیل می کنند. نانولوله های کربنی (CNT) با ساختار کربنی منظم و ویژگی های الکترونی خاص (۲، ۳)، جاذبی ارزشمند (۱۷) با قدرت تجزیه کننده ی بالا (۸) برای NO_x ، به عنوان سطح پشتیبان برای ساخت کاتالیست ها مورد توجه قرار گرفته اند. احیاء انتخابی کاتالیستی (SCR^2) اکسید های نیتروژن با عامل های احیای آمونیاک، هیدروکربن ها و بخار آب یکی از موثر ترین روش ها جهت تصفیه این گاز ها می باشد. اخیرا در مطالعات از نانولوله های کربنی در فرآیند SCR در درجه حرارت های پائین برای حذف آلاینده هایی مانند مونواکسید نیتروژن (NO)، مونواکسید کربن (CO) و هیدروکربن ها (HC) استفاده شده است (۱۸، ۱۹). اکسیداسیون کاتالیستی آلاینده های مختلف از جمله NO_x با توجه به ساختار کاتالیست، میزان ظرفیت کاتالیست، دما و زمان ماند آلاینده دارای هزینه می باشد (۲۰). در همین راستا تحقیقات زیادی بر روی ساختار کاتالیست ها، عامل های احیاکننده، سرعت های فضایی، دماهای متفاوت در جهت افزایش بازده حذف آلاینده ها و کاهش هزینه های اقتصادی ساخت و بهره وری کاتالیست ها انجام شده است. استفاده از ذرات فلزی بر روی بسترهای آلومینا، گرافیت، نانولوله های

1 Carbon Nanotube

2 Selective Catalytic Reduction

۷۰°C، در کوره حرارتی (مدل SHIMIFAN F.۴۷) با دمای ۳۵۰°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شده اند (۲۳).

تعیین مشخصات نانو کاتالیست ها

جهت بررسی مشخصات ساختاری نمونه های کاتالیست از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل MIRA۳ TESCAN در محدوده مقیاس ۲۰۰nm استفاده شده است. به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده ی کاتالیست ها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) با مدل EXPLORER و لامپ مس ۰/۰۳ آمپر با طول موج ۰/۱۵۴nm استفاده گردیده است. الگوی پراش نمونه ها در گستره ی ۲θ بین ۵ تا ۸۰ درجه ثبت شده اند. میانگین اندازه ذرات کریستالی با استفاده از رابطه ی SCHERRER رابطه ۱ برآورد شده است. آزمون احیا با برنامه دمایی (H_۲-TPR)، از راکتور بستر ثابت با ۲۰ میلی گرم پودر هر کاتالیست انجام گردید. جریان مخلوط گازی شامل ۵ درصد هیدروژن همراه با گاز آرگون، جریان ۰/۰۲ لیتر بر دقیقه هوا و درجه گرمایش ۱۰°C می باشد. کاهش مقدار هیدروژن خروجی توسط آشکار ساز هدایت حرارتی (TCD) با دستگاه ۲۹۰۰ Micromeritic اندازه گیری شده است. جهت بررسی و شناسایی ذرات نیکل و پلاتین به صورت نیمه کمی و همچنین توزین ذرات از طیف بین توزیع انرژی (EDS) مدل SAMX در محدوده مقیاس ۲۰۰μm و طیف انرژی ۱۵KeV استفاده شده است. بررسی گروه های عاملی تشکیل شده بر روی ساختار نانو لوله های کربنی چند دیواره بعد از تصفیه اسیدی توسط دستگاه تبدیل فوریه طیف سنج مادون قرمز (FTIR) با مدل PERKIM ELMER Spectrom ۲ انجام شده اند. رابطه ۱.

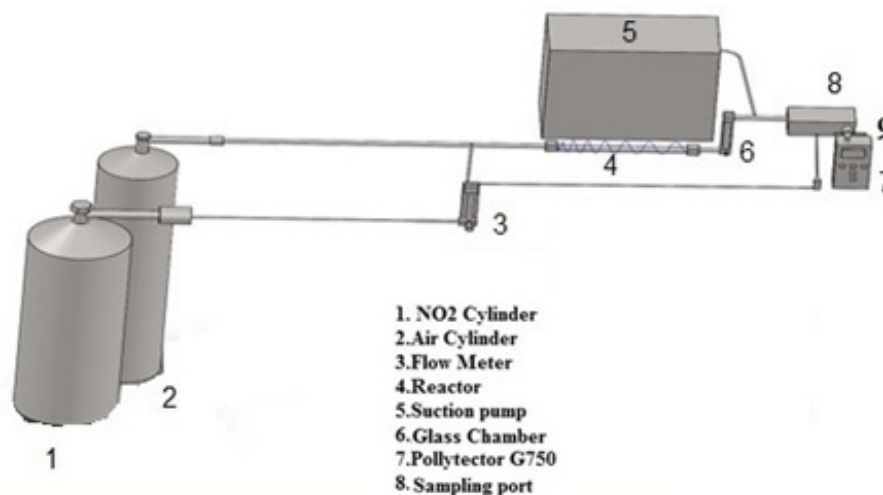
$$D = (0.9 \times \lambda) / (B_{2\theta} \times \cos\theta_{Max})$$

D: قطر ذرات کریستالی کاتالیست بر حسب نانو متر
λ: طول موج پرتو اشعه ایکس بر حسب نانو متر
B_{2θ}: پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)
θ: زاویه پراکنش بر حسب درجه

سیستم آزمایشگاهی تولید مداوم دی اکسید نیتروژن

ابتدا در این مطالعه کاتالیست های مورد نظر با درصد های وزنی مختلف سنتز شده اند. سپس با روش آزمون و خطا شرایط عملیاتی مورد آزمایش از جمله غلظت، سرعت فضایی و ... مورد بررسی قرار گرفته اند. به منظور

بارگذاری شده بر روی نانو لوله های کربنی چند دیواره (Ni-Pt/MWCNT) به عنوان کاتالیستی جدید در راستای حذف NO_x بر اساس مطالعات مشابه سنتز شده است (۵، ۶). در این مطالعه کاتالیست Ni/MWCNT با ۲۰ درصد وزنی نیکل و کاتالیست Ni-Pt/MWCNT با ۲۵ درصد وزنی نیکل و ۳ درصد وزنی پلاتین جهت بررسی شرایط بهینه عملیاتی سنتز گردیده است (۲۲). جهت سنتز کاتالیست Ni/MWCNT با ۲۰ درصد وزنی نیکل، ابتدا ۵ گرم از پیش ماده Ni(NO_۳)_۲·۶H_۲O، در ۳۰ میلی لیتر آب دی یونیزه مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه جهت انحلال کامل، در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شده و مقدار ۴ گرم از نانو لوله های کربنی چند دیواره تصفیه شده با اسید، با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول اتانول رقیق شده (نسبت ۱ به ۵ اتانول به آب)، مخلوط گردیده است. سپس محلول حاوی پیش ماده نیکل، به ظرف حاوی نانو لوله کربنی چند دیواره اضافه شده، مخلوط حاصل، بر روی هیتر حرارتی در دمای ۹۰°C به مدت ۵ ساعت هم زده شد تا مخلوط خمیری بدست آید. جهت سنتز کاتالیست Ni-Pt/MWCNT با ۲۵ درصد وزنی نیکل و ۳ درصد وزنی پلاتین، ابتدا مقدار ۱/۲۵ گرم از پیش ماده Ni(NO_۳)_۲·۶H_۲O را در ۳۰ میلی لیتر آب دی یونیزه مخلوط شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شده است. مقدار ۱ گرم نانو لوله های کربنی چند دیواره تصفیه شده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتانول رقیق شده (نسبت ۱ به ۵ الکل به آب)، مخلوط گشته و سپس محلول حاوی نیکل، به ظرف نانو لوله کربنی چند دیواره منتقل شده است. مخلوط حاصل بر روی هیتر حرارتی در دمای ۹۰°C هم زده تا مخلوط خمیری بدست آید. سپس مخلوط خمیری را به کوره خشک کن در دمای ۸۰°C جهت خشک سازی کاتالیست انتقال می دهند. مقدار ۰/۰۷۹ گرم از پیش ماده K_۲PtCl_۶، در ۳۰ میلی لیتر از اتیلن گلیکول مخلوط، و به مدت ۱۵ دقیقه جهت انحلال بیشتر ماده در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفته است. محلول حاوی نانو ذرات پلاتین به ظرف حاوی کاتالیست Ni/MWCNT اضافه شده و مخلوط حاصل در دمای ۹۰°C به مدت ۶ ساعت بر روی هیتر حرارتی هم زده شده است. جهت تثبیت و کاهش نانو ذرات پلاتین بر روی نانو لوله های کربنی از محلول اتیلن گلیکول استفاده شده است. سرانجام مخلوط های خمیری در دمای ۷۰°C خشک گردیده اند. کاتالیست های Ni-Pt/MWCNT و Ni/MWCNT بعد از خشک شدن در دمای



شکل ۱. طرح شماتیک پایلوت آزمایشگاهی تولید دینامیک دی اکسید نیتروژن

بررسی بازده حذف NO₂ از سیستم آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۱ متشکل از راکتور شیشه ای با حجم $19/63 \text{ cm}^3$ در کوره ای حرارتی (مجهز به المنت ۱۰۰۰ وات، ترموکوپل با حساسیت پائین در محیط داخلی کوره و ترموستات صفر تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد جهت تنظیم دمای کوره)، حاوی 300 mg از کاتالیست ها همراه با سنگ های سرامیکی خنثی، استفاده شده است. غلظت های ورودی و خروجی به راکتور با استفاده از دستگاه گاز سنج مدل Pollytector G750 مجهز به سنسور الکتروشیمیایی NO₂ با $\pm 0/5\%$ خطا اندازه گیری شده اند. کنترل کننده های جریان حجمی (روتامتر ۶-۶۰ ml L/ZB) برای تعیین حجم ورودی به راکتور در واحد زمان استفاده گردیده است. جریان هوای عبوری از بستر کاتالیست با توجه به سرعت های فضایی $1500/1000$ ، 2000 ، معادل دبی به ترتیب برابر با $2-2/6$ L/min محاسبه گشته اند. لازم به ذکر است که جریان هوا دارای ۲۸ درصد رطوبت نسبی در دمای 32°C ($115 \text{ kg H}_2\text{/kg}$) بوده است. میزان رطوبت هوای ورودی به راکتور براساس پیش آزمون های انجام شده در محدوده ی ۲۵ تا ۳۰ درصد برآورد شده که در زمان انجام آزمایش های اصلی میزان رطوبت نسبی هوای تزریقی از مخزن هوای فشرده به راکتور ۲۸ درصد بوده است. سنسور رطوبت سنج مدل TFA dost MANN/WER THEIM جهت سنجش رطوبت ورودی و خروجی از راکتور استفاده شده است.

یافته ها

پیش آزمایش هایی بر روی کاتالیست های Ni/MWCNT با درصد های وزنی مختلف نیکل و کاتالیست Ni-Pt/MWCNT با درصد های وزنی مختلف نیکل و پلاتین انجام شده است. نتایج حاصل از پیش آزمون ها بازده حذف بالای کاتالیست های $20\% \text{ W.Ni/MWCNT}$ و $25\% \text{ W.Ni}-3\% \text{ W.Pt/MWCNT}$ بوده است که در ادامه نتایج حاصل از بازه حذف این کاتالیست ها در شرایط عملیاتی مختلف بیان گردیده اند.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD): پیک های پراکنش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست های Ni/MWCNT و Ni-Pt/MWCNT در شکل ۲ نشان داده شده است.

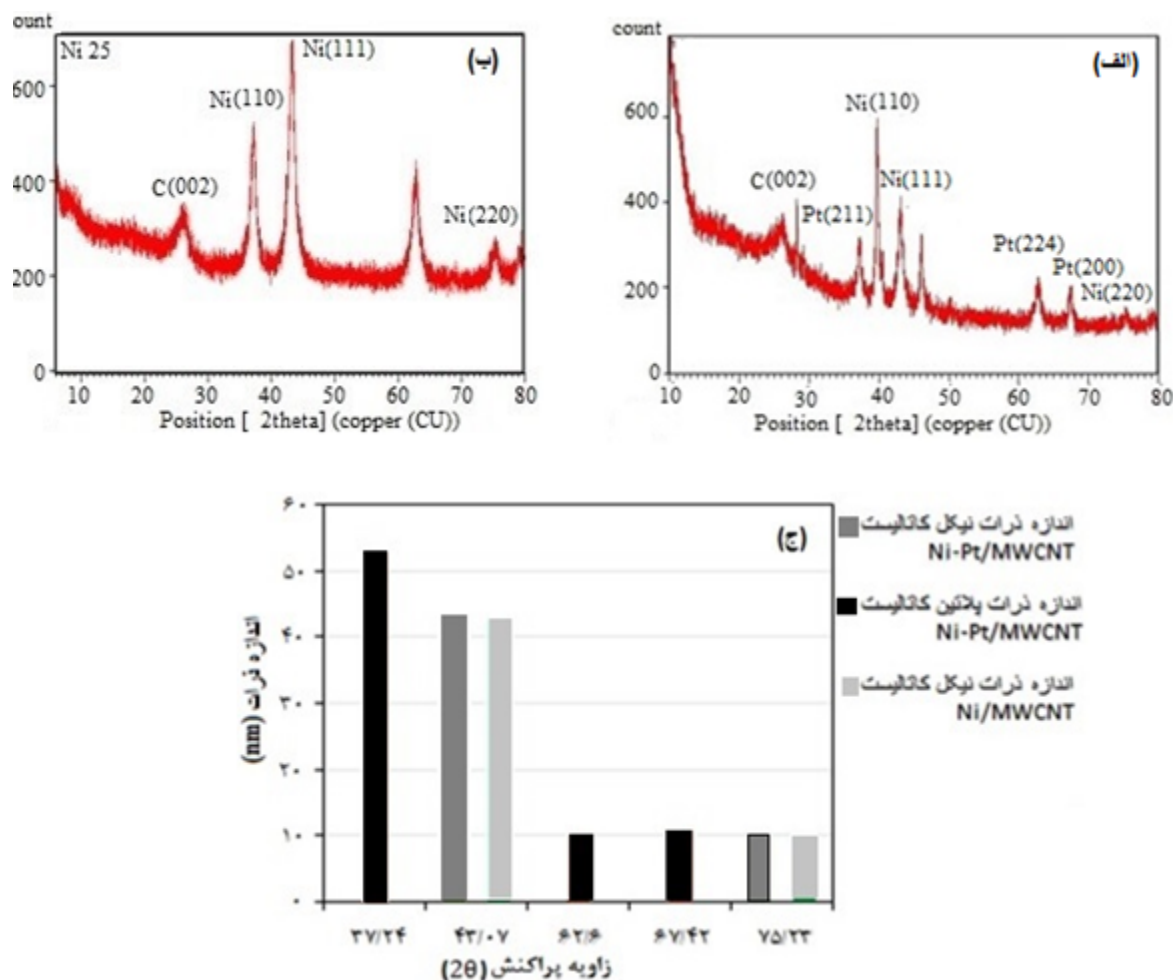
اندازه ذرات کریستالی مربوط به زاویه های پراکنش فاز های فعال کاتالیست های Ni و Ni-Pt/MWCNT در شکل ۲ (ج) نشان داده شده است. بیشترین اندازه ذرات کریستالی نیکل و پلاتین به ترتیب مربوط به زاویه پراکنش $43/07$ و $37/24$ است که برابر با 43 و 54 نانومتر می باشد.

نتایج تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM)

نتایج آزمایشات FE-SEM مربوط به کاتالیست های سنتز شده در شکل ۳ نشان می دهد که نانو لوله های

غلظتهای ورودی به راکتور شامل: 3000 ppm - 4000 - 5000 می باشد. پمپ دمشی مدل DUST

حذف کاتالیستی دی اکسید نیتروژن از جریان هوا توسط کاتالیست های نیکل و



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست های (الف) Ni-Pt/MWCNT (ب) Ni/MWCNT (ج) توزیع اندازه ذرات کریستالی کاتالیست های Ni-Pt/MWCNT و Ni/MWCNT.

کربنی دارای قطر ۱۱ تا ۱۸ نانومتر و دارای فضای بینابینی متخلخل و رشته های جدا از هم می باشند. طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) نتایج آزمایشات EDS مربوط به کاتالیست های پایه و سنتز شده در شکل ۳ وجود ذرات نیکل، پلاتین، کربن و مقدار جزئی اکسیژن و کلر را نمایان ساخته است. جدول ۱ میزان درصد عناصر موجود در کاتالیست ها را به تفکیک نشان داده است.

نتایج آزمون برنامه دمایی (H_2 -TPR) نتایج آزمون TPR کاتالیست های Ni/MWCNT، Ni-Pt/MWCNT و MWCNT در شکل ۴ نشان می دهد که میزان هیدروژناسیون کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دماهای پائین بیشتر می باشد. بیشترین هیدروژناسیون نانولوله های کربنی عامل دار در محدوده دمایی ۵۰۰-۷۰۰°C، کاتالیست Ni/MWCNT در محدوده ی ۳۵۰-۴۰۰°C و کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دمای ۲۰۰°C می باشد. دمای عملیات احیای کاتالیست های سنتز شده با توجه به آزمون برنامه دمایی احیا مشخص گردیده که با نتایج اندازه گیری شده در راستای حذف NO_x در این مطالعه مطابقت دارد.

تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) طیف سنجی مادون قرمز نانولوله های کربنی چند دیواره تصفیه شده با اسید در شکل ۵، وجود گروه های عاملی اکسیژن دار را در طول موج های مشخص نمایان می سازد. پیک ظاهر شده در فاصله 3400 cm^{-1} مربوط به تشکیل گروه های عاملی کربوکسیل (R-COOH) (R-CO-O-) می باشد که بر اساس مطالعات قبلی عامل افزایش انتخاب پذیری N₂ و افزایش بازده تبدیل NO_x به مواد کم خطر می باشد (۱۷).

کربنی دارای قطر ۱۱ تا ۱۸ نانومتر و دارای فضای بینابینی متخلخل و رشته های جدا از هم می باشند.

طیف سنجی اشعه ایکس (EDS)

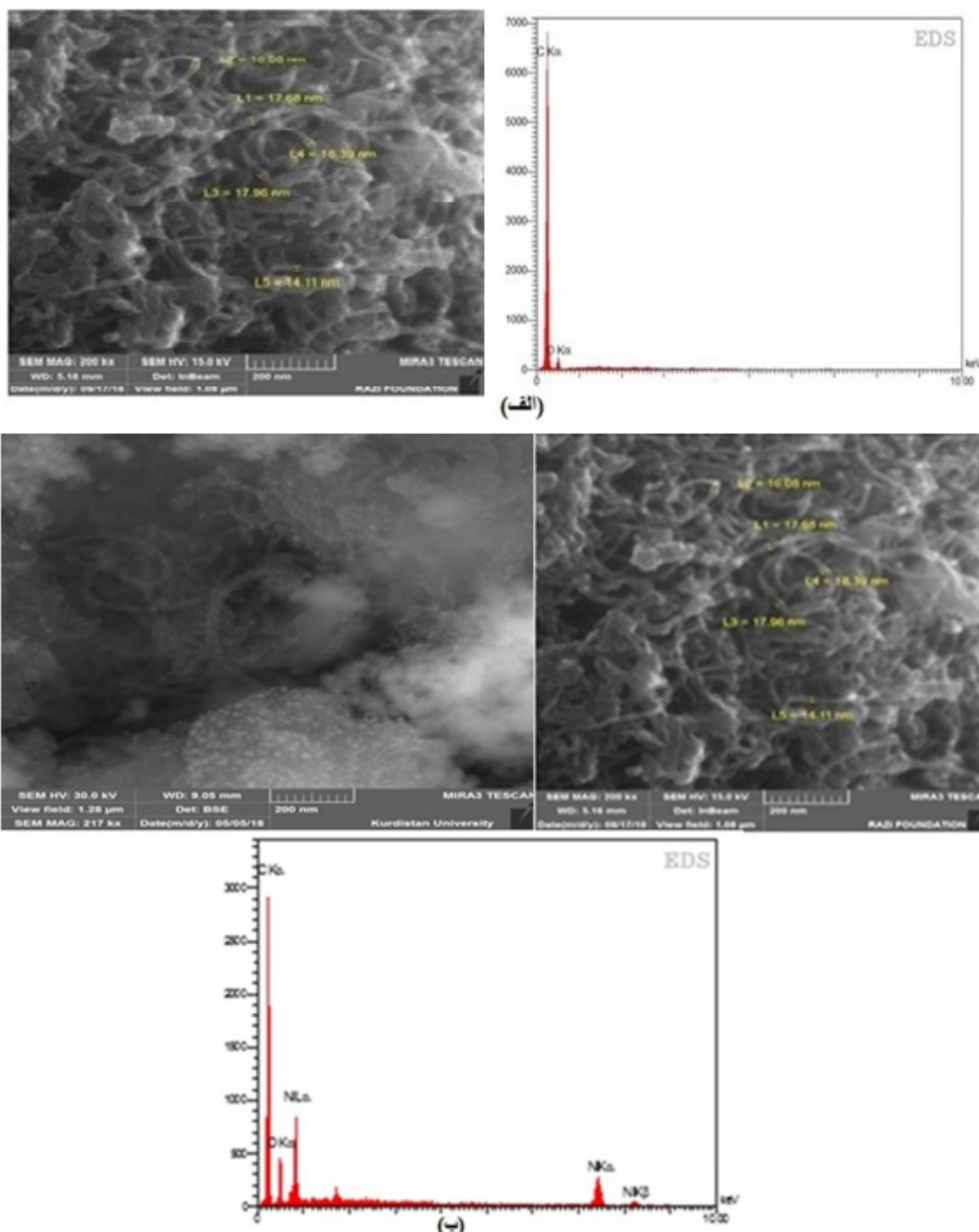
نتایج آزمایشات EDS مربوط به کاتالیست های پایه و سنتز شده در شکل ۳ وجود ذرات نیکل، پلاتین، کربن و مقدار جزئی اکسیژن و کلر را نمایان ساخته است. جدول ۱ میزان درصد عناصر موجود در کاتالیست ها را به تفکیک نشان داده است.

نتایج آزمون برنامه دمایی (H_2 -TPR)

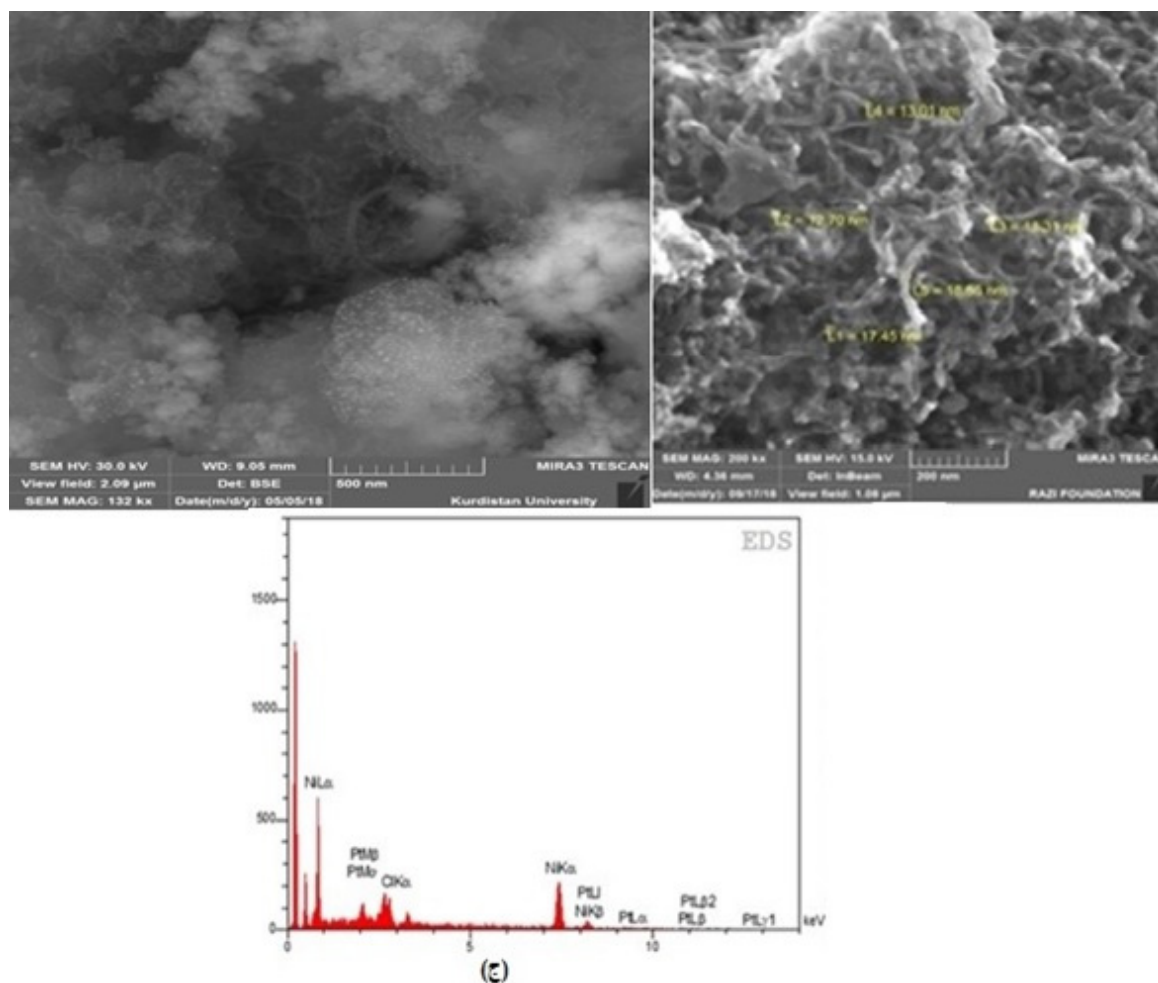
نتایج آزمون TPR کاتالیست های Ni/MWCNT، Ni-Pt/MWCNT و MWCNT در شکل ۴ نشان می دهد که میزان هیدروژناسیون کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دماهای پائین بیشتر می باشد. بیشترین هیدروژناسیون نانولوله های کربنی عامل دار در محدوده دمایی ۵۰۰-۷۰۰°C، کاتالیست Ni/MWCNT در محدوده ی ۳۵۰-۴۰۰°C و کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دمای ۲۰۰°C می باشد. دمای عملیات احیای کاتالیست های سنتز شده با توجه به آزمون برنامه دمایی احیا مشخص گردیده که با نتایج اندازه گیری شده در راستای حذف NO_x در این مطالعه مطابقت دارد.

جدول ۱. میانگین درصد وزنی عناصر موجود در کاتالیست های Ni-MWCNT و Ni-Pt/MWCNT

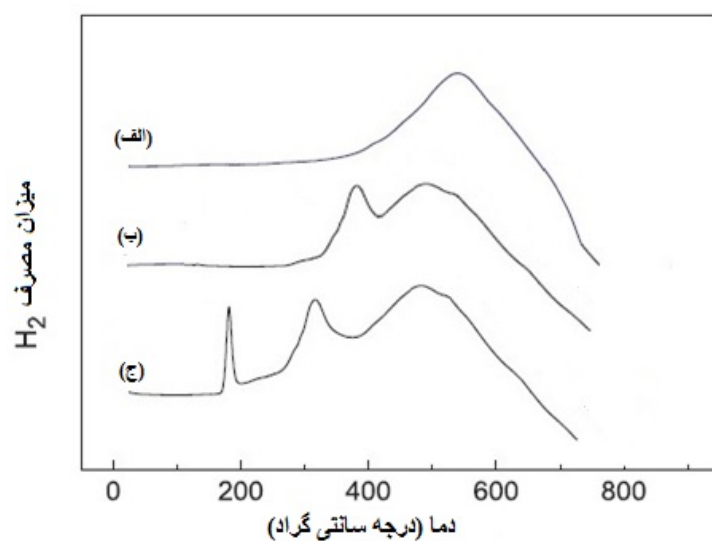
درصد وزنی کلر	درصد وزنی پلاتین	درصد وزنی نیکل	درصد وزنی اکسیژن	درصد وزنی کربن	نوع کاتالیست
-	-	-	۱۴/۸۹	۸۵/۱۱	MWCNT
-	-	۲۱/۷۵	۱۴/۰۵	۶۴/۲۰	۲۵٪w. Ni/MWCNT
۲/۱۵	۷/۰۹	۲۳/۶۸	۴	۶۳/۰۸	۳٪w. Pt-۲۵٪w. Ni/MWCNT



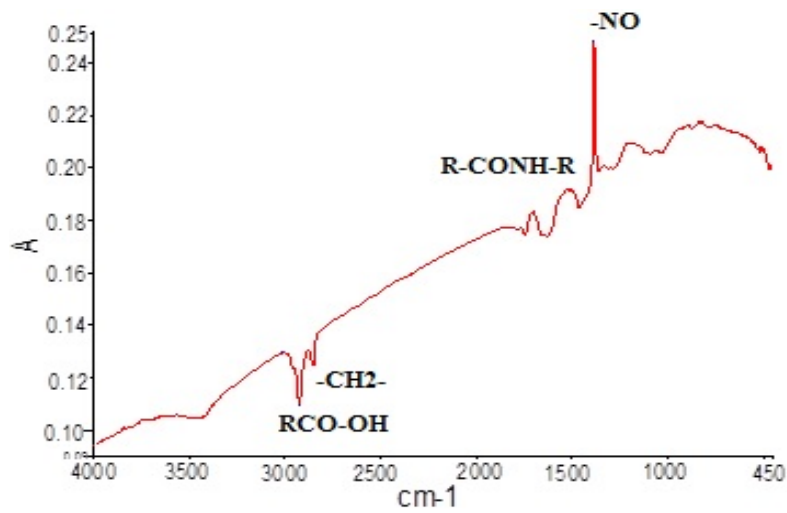
شکل ۳. نتایج تصویر برداری الکترونی (FESEM) و طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) کاتالیست های (الف) MWCNT، (ب) Ni/MWCNT و (ج) Ni-Pt/MWCNT.



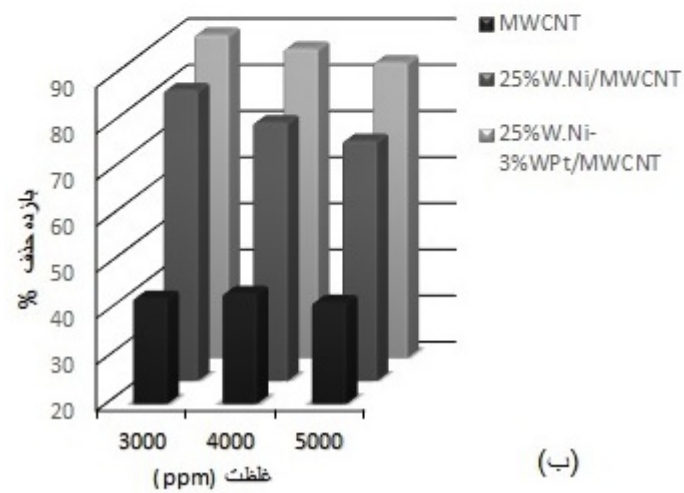
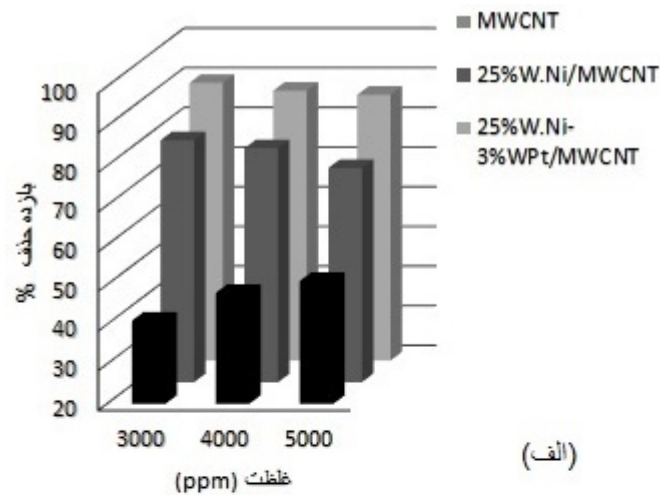
ادامه شکل ۳. نتایج تصویر برداری الکترونی (FESEM) و طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) کاتالیست های (الف) MWCNT ، (ب) Ni/MWCNT و (ج) Ni-Pt/MWCNT.



شکل ۴. نمودارهای آنالیز احیا با برنامه دمایی (TPR) مربوط به کاتالیست های (الف) MWCNT، (ب) Ni/MWCNT و (ج) Ni-Pt/MWCNT.



شکل ۵. نتایج آزمایش طیف سنج مادون قرمز از کاتالیست MWCNT تصفیه شده با اسید.



شکل ۶. بازده حذف کاتالیستی در غلظت های ۳۰۰۰-۴۰۰۰-۵۰۰۰ ppm و دمای ۲۵۰ و سرعت های فضایی (الف) ۱۵۰۰/hr (ب) ۲۰۰۰/hr.

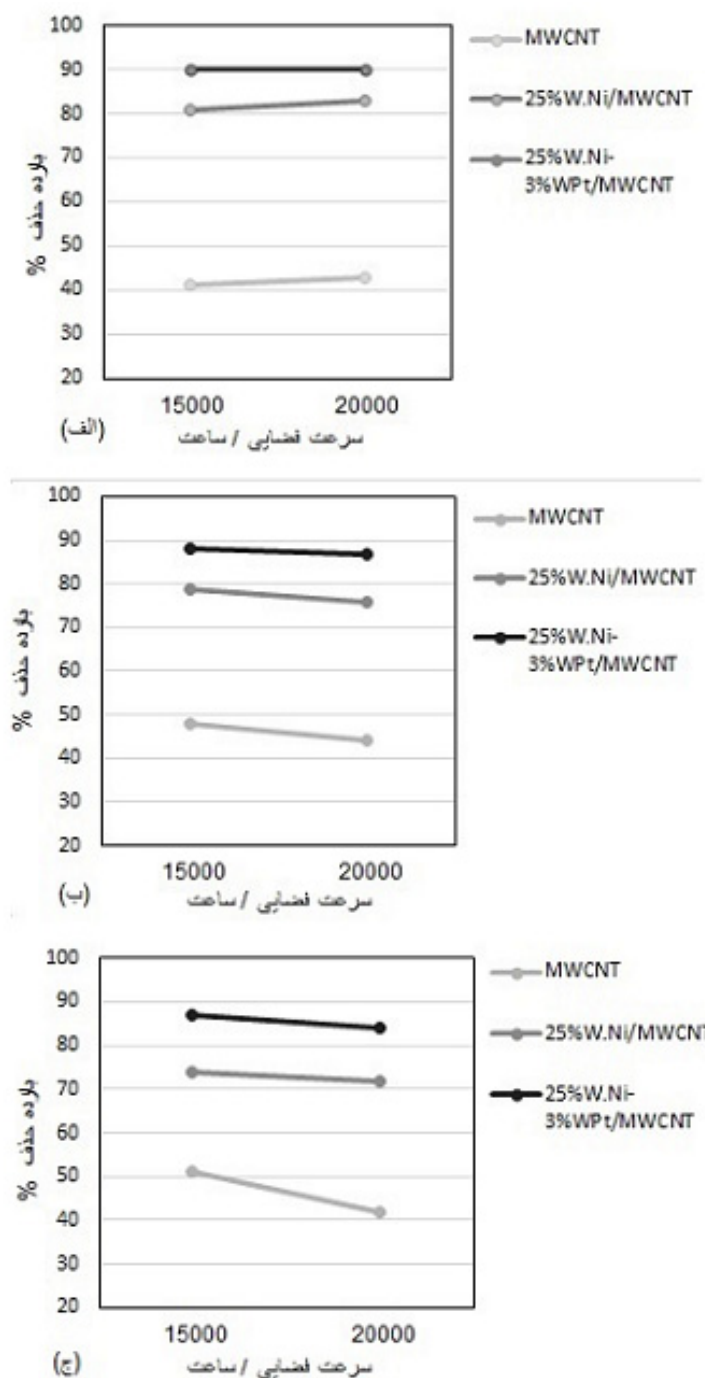
تاثیر غلظت بر بازده حذف کاتالیستی NO_2

نتایج بررسی بازده حذف کاتالیست های سنتز شده در شکل ۶ (الف و ب) نشان می دهد که در دمای $250^{\circ}C$ با افزایش غلظت، میزان بازده حذف NO_2 در سرعت های فضایی مختلف با روند روبه کاهش همراه بوده است. لازم به ذکر است نتایج مربوط به بازده حذف کاتالیست ها در

بازه ی زمانی ۱۲۰ دقیقه ای بدون تغییر بوده اند.

تاثیر سرعت فضایی بر بازده حذف

نتایج نشان داد که با افزایش سرعت فضایی در غلظت 3000 ppm و دمای $250^{\circ}C$ میزان بازده حذف NO_2 روی کاتالیست ها ثابت و با تغییرات کمی در راستای افزایش



شکل ۷. بازده حذف کاتالیستی در سرعت های فضایی $15000-20000 \text{ hr}^{-1}$ ، دمای $250^{\circ}C$ و غلظت های (الف) 3000 ppm (ب) 4000 ppm (ج) 5000 ppm .

باشد. افزودن نانو ذرات نیکل به نانولوله های کربنی باعث کاهش میزان دمای هیدروژناسیون به 400°C شده است. البته کمترین میزان دمای هیدروژناسیون مربوط به کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در دمای 200°C می باشد که دارای فعالیت احیا پذیری بالاتری نسبت به کاتالیست های دیگر بوده است. نتایج مطالعات مشابه در کاتالیست های متفاوت مانند پوشش نانو ذرات نیکل و پلاتین بر روی نانو لوله های چند دیواره (۹) و پوشش نانو ذرات نیکل و پلاتین بر روی آلومینا (۱۰) مطابقت دارد. پیک نشان داده شده در شکل ۴ مربوط به دمای 200°C حاکی از کاهش ذرات پلاتین به یون های پلاتین و همینطور در دمای 400°C حاکی از کاهش فلز نیکل بر روی سطح کاتالیست می باشد (۱۱، ۱۲).

تاثیر غلظت و سرعت فضایی بر بازده حذف کاتالیستی NO_x

به طور کلی با بالا رفتن غلظت واکنش دهنده ها در یک واکنش شیمیایی، سرعت انجام واکنش شیمیایی تقویت می شود؛ اما از آنجا که میزان انرژی فعال سازی لازم در اختیار واکنش دهنده ها جهت تشکیل کمپلکس فعال و انجام واکنش شیمیایی در اختیار واکنش نمی باشد، افزایش غلظت باعث کاهش بازده تبدیل واکنش دهنده ها به فرآورده ها می شود. نتایج بازده حذف کاتالیست های سنتز شده در غلظت های مختلف در شکل ۶ نمایانگر آن است که با بالا رفتن غلظت میزان بازده کاهش یافته است. کاتالیست MWCNT در دمای 250°C در غلظت های بین 3000 تا 5000 ppm دارای بازده حذف، ۲۰ تا ۴۵ درصد می باشد. مطالعات مشابه این میزان بازده حذف از کاتالیست MWCNT را ناشی از ناخالصی و گروه های عاملی اکسیژن دار بر روی نانو لوله های کربنی می دانند (۱۳). افزودن ذرات نیکل و پلاتین به نانو لوله ها باعث افزایش بازده حذف توسط کاتالیست های Ni-Pt/ و Ni/MWCNT شده است. نتایج آزمایشات TPR در بررسی فعالیت کاتالیست ها در فرآیند اکسیداسیون و احیا

بازده همراه بوده است. اما با تغییر غلظت از 3000 ppm به 5000 ppm میزان بازده حذف NO_2 سرعت فضایی $20000/\text{hr}$ نسبت به $15000/\text{hr}$ روند رو به نزول داشته است (شکل ۷). کاتالیست Ni-Pt/MWCNT در سرعت های فضایی $20000/\text{hr}$ و $15000/\text{hr}$ در غلظت پائین بازده حذف ثابت و در غلظت های بالاتر دارای تغییرات کمتری در بازده حذف NO_2 نسبت به دو کاتالیست MWCNT و Ni/MWCNT بوده است که حاکی از پایداری بهتر کاتالیست دوفلزی Ni-Pt/MWCNT در سرعت های فضایی متغیر می باشد (شکل ۷).

بحث

نتایج XRD در شکل ۲ وجود ذرات نیکل در کاتالیست Ni-Pt/MWCNT، ذرات نیکل- پلاتین در کاتالیست Ni-Pt/MWCNT به عنوان فاز های فعال در زاویه های پراکنش (با شاخص Miller) (220) $67/6^{\circ}$ ، (211) $37/24^{\circ}$ ، (224) $62/6^{\circ}$ ، (111) $43/07^{\circ}$ ، (220) $75/23^{\circ}$ ، (121) $39/69^{\circ}$ نمایان ساخته است. فاز های فعال تشکیل شده از این کاتالیست ها با نتایج مطالعات مشابه از جمله Rosado و همکاران (۷)، Abolanel و همکاران (۸) مطابقت دارد.

نتایج FESEM نشان می دهد که ساختار نانو لوله های کربنی و قطر آن ها در سنتز کاتالیست ها بدون تغییر بوده است. آزمایش EDS حاکی از کاهش ۸۵ درصدی یون های نیکل به ذرات نیکل در سنتز کاتالیست ها می باشد. وجود اکسیژن در ساختار کاتالیست ها می تواند نمایانگر اصلاح نانو ذرات نیکل و پلاتین به اکسید های نیکل و پلاتین باشد. میزان درصد وزنی عناصر موجود در ساختار کاتالیست ها در جدول ۱ ارائه شده است. درصد وزنی عناصر موجود در کاتالیست ها از نظر تئوری و عملی با هم یکسان نمی باشند که نتایج مطالعه ی حسینی و همکاران در بار گذاری ذرات نیکل و پلاتین بر روی کربن فعال مشابهت دارد (۲۴).

نتایج مطالعه نشان داد بیشترین میزان هیدروژناسیون نانولوله های کربنی عامل دار شده در دمای 650°C می

جدول ۲. نتایج مطالعات مشابه در بررسی بازده حذف کاتالیستی

نوع کاتالیست	جریان ورودی	دما ($^{\circ}\text{C}$)	سرعت فضایی ($1/\text{hr}$)	بازده (%)	رفرنس
Ni/MWCNT	Mixd dry air- 1000 ppm NO_x - $115 \text{ grH}_2\text{O}/\text{gr air}$	۲۵۰	۲۰۰۰۰	۷۵	این مطالعه
Ni-Pt/MWCNT	Mixd dry air- 1000 ppm NO_x - $115 \text{ grH}_2\text{O}/\text{gr air}$	۲۵۰	۲۰۰۰۰	۸۹	این مطالعه
MnOx/MWCNT	$10\% \text{H}_2\text{O}$ - $5\% \text{O}_2$ - 1000 ppm NO , NH_3	۲۴۰	۴۰۰۰۰	۷۰	Pan2013
Pt/Al	$5\% \text{H}_2\text{O}$ - $5\% \text{CO}_2$ - 1000 ppm NO , C_xH_x	۲۵۰	۱۰۰۰۰	۶۵	Salem 2008
Pt/Zr Al	$5\% \text{H}_2\text{O}$ - $5\% \text{CO}_2$ - 1000 ppm NO , C_xH_x	۲۵۰	۱۰۰۰۰	۵۵	Salem 2008

جدول ۲ نتایج مطالعات مشابه در بازده حذف کاتالیستی NO_x را نشان می دهد. مقایسه مطالعات مشابه نشان داده است که استفاده از نانولوله های کربنی در حذف NO_x نقش بسزایی داشته اند است.

نتیجه گیری

نتایج مطالعه نشان می دهد که استفاده از نانو لوله های کربنی تصفیه شده با اسید با توجه به گروه های عاملی اکسیژن دار بر روی سطحشان دارای بازده حذف نسبتا خوبی در سرعت های فضایی متوسط می باشند. بازده کاتالیست های Ni-Pt/MWCNT و Ni/MWCNT در غلظت های ورودی و سرعت های فضایی مختلف، متفاوت است. نتایج حذف NO_x در روند افزایش غلظت توسط کاتالیست های سنتز شده نشان می دهد که در سرعت های فضایی بالا تغییرات بیشتری در بازده حذف NO_x رخ می دهند. تغییرات بازده نشان می دهد که زمان ماند بر روی میزان آلاینده تصفیه شده در غلظت های مختلف NO_x دارای تاثیر بسزایی می باشد. استفاده از جریان بخار آب بهینه در فرآیند SCR دارای نقش مهمی در حذف NO_x می باشد. استفاده از رطوبت نسبی ۲۸ درصدی در دمای 32°C بر روی کاتالیست های Ni-Pt/MWCNT و MWCNT در شرایط عملیاتی تست شده بازگو کننده شرایط پایدار و بازده حذف بالای NO_x می باشد. توصیه می شود مقادیر مختلف رطوبت نسبی بر عملکرد این کاتالیست ها و میزان وضعیت تبدیل NO_x به محصولات مختلف مورد بررسی قرار گیرند.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت های مالی از انجام این مطالعه که در قالب طرح پایان نامه کارشناسی ارشد به شماره ۹۷۰۱۲۱۱۶ انجام شده است ابراز می دارند.

REFERENCES

1. Yu S, Jiang N, Zou W, Li L, Tang C, Dong L. A general and inherent strategy to improve the water tolerance of low temperature NH_3 -SCR catalysts via trace SiO_2 deposition. *Catalysis Communications*. 2016;84:75-9.
2. Planeix J, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P, Dutartre R, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(17):7935-6.
3. Santillan-Jimenez E, Miljković-Kocić V, Crocker M,

وجود فعالیت بالای کاتالیست Ni-Pt/MWCNT نسبت به کاتالیست Ni/MWCNT را نشان می دهد که با نتایج این بخش از نظر افزایش بازده مشابهت داشته اند. بازده حذف کاتالیست MWCNT در غلظت های مختلف می تواند حاکی از وجود گروه های عاملی شناسایی شده در آزمایش FTIR بر روی ساختار نانو لوله های کربنی می باشد.

زمان ماند یکی از عوامل مهم در انجام یک واکنش شیمیایی در حالت گازی است. نتایج آزمایشات حذف NO_x در سرعت های فضایی مختلف در شکل ۶ نشان می دهد که تغییرات سرعت فضایی رابطه معکوس با تغییرات بازده حذف کاتالیست ها دارد که این میزان رابطه بسته به نوع جریان و نوع کاتالیست ها متفاوت می باشند. کاهش زمان ماند جریان گازی در کاتالیست های دوفلزی Ni-Pt/MWCNT نسبت به کاتالیست تک فلزی Ni/MWCNT در کاهش بازده حذف دارای مقاومت بیشتری می باشد. به عبارتی سرعت فضایی در این مطالعه تاثیر کمتری بر بازده حذف کاتالیست دوفلزی نیکل - پلاتین داشته است.

فرآیند احیای کاتالیستی

مطالعات نشان دادند که بخار آب علاوه بر اینکه نقش بسزایی در احیای کاتالیستی داشته، در فرآیند SCR بیشترین تاثیر را در جهت تولید N_2 نسبت به در فرآیند احیای کاتالیستی NO_x داشته است (۱۱،۱۲). استفاده از بخار آب بیشتر در کاهش دمایی اکسید های نیتروژن نقش فعالی داشته و در فرآیند اکسیداسیون اکسید های نیتروژن دارای نقش فعالی نمی باشد (۱۴). در این مطالعه از رطوبت ۲۸ درصد هوا استفاده شده است. لیکن تاثیر بخار آب در غلظت های مختلف نیاز به بررسی بیشتر در مطالعات دیگر را دارد. احیای NO_x بر روی کاتالیست های Ni-Pt/MWCNT و Ni/MWCNT وابسته به جذب و واجذب H_2O و NO_x بر روی کاتالیست و توانایی این کاتالیست در اکسیداسیون H_2O می باشد. بخار آب بر روی سطح کاتالیست اکسید شده و یون های هیدروژن تولید می شود. این رادیکال های هیدروژن با جذب بر روی مراکز فعال کاتالیست ها باعث کاهش ذرات نیکل و پلاتین بر روی کاتالیست می گردد که این کاهش چگالی الکترونی فلزات بر روی کاتالیست منجر به ضعیف شدن پیوند های بین اکسیژن و نیتروژن در NO_x شده و در نهایت باعث تشکیل فرم های N_2 ، O_2 ، H_2O ، CO_2 می گردد.

- Wilson K. Carbon nanotube-supported metal catalysts for NO_x reduction using hydrocarbon reductants. Part 1: Catalyst preparation, characterization and NO_x reduction characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;102(1-2):1-8.
4. Reddy A, Shaijumon M, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Performance of proton exchange membrane fuel cells using Pt/MWNT–Pt/C composites as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2010;7(2).
5. Vermisoglou EC, Romanos GE, Karanikolos GN, Kanellopoulos NK. Catalytic NO_x removal by single-wall carbon nanotube-supported Rh nanoparticles. *Journal of hazardous materials*. 2011;194:144-55.
6. Zhang C, Lv W, Yang Q, Liu Y. Graphene supported nano particles of Pt–Ni for CO oxidation. *Applied surface science*. 2012;258(20):7795-800.
7. Rosado G, Verde Y, Valenzuela-Muniz A, Barbosa R, Yoshida MM, Escobar B. Catalytic activity of Pt–Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(48):23260-71.
8. Adekunle AS, Ozoemena KI. Electron transport and electrocatalytic properties of MWCNT/nickel nanocomposites: hydrazine and diethylaminoethanethiol as analytical probes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2010;645(1):41-9.
9. Schießer W, Vinek H, Jentys A. Catalytic reduction of NO_x over transition-metal-containing MCM-41. *Catalysis letters*. 1998;56(4):189-94.
10. Rahkamaa K, Salmi T. Investigation of the catalytic decomposition of NO and N₂O on supported Rh with transient techniques. *Chemical engineering science*. 1999;54(20):4343-9.
11. Yang S, Xiong S, Liao Y, Xiao X, Qi F, Peng Y, et al. Mechanism of N₂O formation during the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn–Fe spinel. *Environmental science & technology*. 2014;48(17):10354-62.
12. Cheng Q, Fang D, Wu Z, Zhang W, Wang Q, Xie J, et al. Preparation and performance of modified sintering dust catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Materials Research Express*. 2019;6(7):075502.
13. Poorkhalil M, Rashidi A, Zarin GMA, Towfighi J. The effect of oxygenated groups on activity of MnO_x/oxidized-MWNT catalyst in NO_x abatement. 2015 [persian].
14. Xiong S, Liao Y, Xiao X, Dang H, Yang S. Novel Effect of H₂O on the Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnO_x–CeO₂: Mechanism and Kinetic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119:7-4180: (8).
15. Yang R, Cui Y, Yan Q, Zhang C, Qiu L, O'Hare D, et al. Design of highly efficient NO_x storage-reduction catalysts from layered double hydroxides for NO_x emission control from naphtha cracker flue gases. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326:656-66.
16. Easterling VG. The Effects of Ceria Addition on Aging and Sulfation of Lean NO_x Traps for Stand Alone and LNT-SCR Applications. 2013.
17. Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(20):4288-91.
18. Huang B, Huang R, Jin D, Ye D. Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides. *Catalysis Today*. 2007;126(3-4):279-83.
19. Li Q, Yang H, Qiu F, Zhang X. Promotional effects of carbon nanotubes on V₂O₅/TiO₂ for NO_x removal. *Journal of hazardous materials*. 2011;192(2):915-21.
20. Dasireddy VD, Likoar B. Selective catalytic reduction of NO_x by CO over bimetallic transition metals supported by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). *Chemical Engineering Journal*. 2017;326:886-900.
21. Avalos L, Bustos V, Uñac R, Zaera F, Zgrablich G. Dynamic Monte Carlo simulation of the NO⁺ CO reaction on Rh (111). *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(49):24964-71.
22. Aghababaei T R, Ghorbani S F, Mohammadrezaei A and Farhadian, M. NO₂ catalytic removal by nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Environmental Studies* 2020 Pages 1-17.
23. Chai S-P, Zein SHS, Mohamed AR. The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane. *Carbon*. 2007;45(7):1535-41.
24. Yang W-F, Hsing H-J, Yang Y-C, Shyng J-Y. The effects of selected parameters on the nitric oxide removal by biofilter. *Journal of hazardous materials* 2007;148(3):9-653..