اکسیداسیون کاتالیتیکی مونوکسید کربن با استفاده از نانوذرات اکسید مس تثبیت شده بر روی دیاتومیت

سعید دهستانی اطهر[۱]، حسن اصیلیان[۲]، احمد جنیدی جعفری[۳]، غلامرضا موسوی[۴]

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۱۳ تاریخ ویرایش: ۹۱/۰۴/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۷/۰۹

چکیده

زمینه و هدف: در این مطالعه اکسیداسیون کاتالیتیکی مونوکسید کربن بر روی نانوذرات اکسید مس تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت بررسی گردید و نشان داده شد که چگونه دیاتومیت ارزان قیمت می‌تواند به عنوان پایه کاتالیست استفاده گردد.

روش بررسی: ویژگیهای کاتالیست های آماده شده توسط روشهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، BET، تخلخل سنجی (porosimetry) و آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر متغیرهای دمای واکنش، دمای کلسیناسیون و میزان بارگذاری نانوذرات اکسید مس بر روی فعالیت کاتالیستی نانوذرات اکسید مس تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت در شرایط مختلف در یک راکتور لوله ای با جریان مداوم مطالعه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان می‌دهد که دیاتومیت به خاطر دارا بودن ویژگیهای بی‌نظیر، گزینه مناسبی برای پایه کاتالیست می‌باشد. این کاتالیست دارای فعالیت کاتالیستی و پایداری حرارتی بالایی می‌باشد. فعالیت و رفتار کاتالیتیکی به اندازه نانوذرات، دمای واکنش، زمان تماس و مقدار نانوذرات بستگی دارد. کاتالیست دارای CuO با غلظت ۴ درصد وزنی، در دبی ۰.۵ لیتر بر دقیقه و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بیشترین فعالیت کاتالیتیکی را نشان داد.

نتیجه‌گیری: دیاتومیت که نوعی از مواد متخلخل طبیعی فراوان است می‌تواند به عنوان یک پایه کاتالیست مناسب عمل نماید. ویژگیهای شیمیایی و فیزیکی بی نظیر دیاتومیت مانند منافذ میکروسکوپی فراوان با قابلیت جذب خوب، دانسیته کم، نفوذ پذیری زیاد، مساحت سطح مناسب و مقاومت حرارتی بالا و تثبیت خوب نانوذرات اکسید مس بر روی آن منجر به فعالیت کاتالیستی پایدار و بالای این کاتالیست برای اکسیداسیون مونوکسید کربن می‌گردد.

کلید واژه‌ها: مونوکسید کربن، اکسیداسیون کاتالیتیکی، نانوذرات اکسید مس، دیاتومیت

مقدمه

مونوکسید کربن (CO) گازی بی‌رنگ، بی‌بو و بسیار سمی است، دانسیته این گاز نزدیک به دانسیته هوا است و توسط فرآیندهای طبیعی و منابع مصنوعی تولید می‌شود. فرآیندهای صنعتی و اکسیداسیون هیدروکربن‌ها از منابع اصلی انتشار مونوکسید کربن می‌باشند. خروجی اتومبیل‌ها مهمترین منبع انتشار مونوکسید کربن در شهرها می‌باشند. تنفس گاز مونوکسید کربن می‌تواند منجر به ایجاد مشکلات قلبی و عروقی و مرگ گردد. این گاز نسبتا غیر قابل حل و قادر به نفوذ در دستگاه تنفسی است و خود را به کیسه‌های هوایی می‌رساند. اثرات آن بر روی مواد، گیاهان و انسان در غلظت بالا به تایید رسیده است. با توجه به این که میل ترکیبی مونوکسید کربن با هموگلوبین خون حدود ۲۴۰ برابر بیشتر از اکسیژن است، در محیط‌های آلوده کربوکسی هموگلوبین خون به سرعت افزایش می‌یابد. در جوانان با رسیدن کربوکسی هموگلوبین خون به ۵ درصد ظرفیت اکسیژن گیری بدن کاهش می یابد و تاثیر آن بر قلب به وضوح دیده می‌شود. اگر انسان به مدت یک ساعت با غلظت ۳۰ پی‌پی‌ام مونوکسیدکربن و یا به مدت هشت ساعت با غلظت ۹ پی‌پی‌ام از این آلاینده در تماس باشد، کربوکسی هموگلوبین خون او به ۱/۳ درصد می‌رسد که سردرد محسوس و کاهش عملکرد مغزی را در پی خواهد داشت. [۱]؛ بنابراین مونوکسید کربن باید به وسیله روش‌ها و اصول مهندسی کنترل گردد.

۱- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۲- (نویسنده مسئول)، استادیار، گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. asilia_h@yahoo.com

۳- دانشیار، گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۴- دانشیار، گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

مبدل‌های کاتالیستی قادرند به طور هم‌زمان مونوکسیدکربن و هیدروکربن‌ها را اکسید و اکسید نیتروژن را احیاء نمایند [۲]. پایه، واش کوت و کاتالیست سه قسمت اصلی یک سیستم کاتالیستی می‌باشند. واش کوت و کاتالیست بر روی پایه کاتالیست قرار می‌گیرند و واش کوت سطح ویژه بالایی را برای توزیع مناسب کاتالیست فراهم می‌نماید [۳]. گاز آلاینده باید بدون افزایش افت فشار از درون پایه کاتالست عبور نماید، همچنین پایه کاتالیست باید سطح ویژه بالایی برای پخش موثر کاتالیست و انتقال جرم سریع فراهم نماید [۴].

پایه‌های کاتالیستی سرامیکی و پایه‌های کاتالیستی فلزی، دو نوع متداول پایه‌های کاتالیست می‌باشند [۵]. هر دو نوع این پایه‌های کاتالیستی درصد تخلخل کمی دارند، بنابراین استفاده از آنها به عنوان پایه کاتالیست مطلوب نمی‌باشد، لذا لایه‌ای با ضخامت در حدود چند میکرون به منظور افزایش سطح به کار برده می‌شود که این لایه متخلخل اصطلاحاً واش کوت نامیده می‌شود. γ-Al_2O_3 به عنوان متداول‌ترین واش کوت مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضریب انبساط حرارتی و مقاوت در برابر شوک حرارتی از مهم‌ترین ویژگی‌های مکانیکی پایه‌های کاتالیستی موجود در خودروها می‌باشند. کئوردیریت(Cordierite) دمای ذوب بالایی داشته و نیز نسبت به اکسیداسیون مقاوم است، بنابراین گزینه مناسبی برای مبدل‌های کاتالیستی خودروها می‌باشد [۶].

کاتالیزورهای اکسید کننده مناسب برای استفاده در موتورهای ماشین شامل فلزهای گروه‌های I، V، VI، VII، VIII از فلزات گروه B می‌باشد. علی الخصوص کروم، مس، نیکل و پلاتین که ممکن است به صورت جداگانه یا به صورت مخلوط با دیگر فلزات استفاده شود که می‌تواند روی یک دیرگداز مثل آلومینا، آلومینا سیلیکا، سیلیکا، آلومینا زیرکونیا، توریا، سیلیکا- باریا و غیره نشانده شود.

عوامل زیادی بر روی فعالیت کاتالیتیکی نانوکاتالیست‌ها مؤثرند، به عنوان مثال اندازه نانوکاتالیست‌ها، شرایط و روش تهیه و روش توزیع نانوکاتالیست‌های اکسیدی فلزی بر روی پایه کاتالیست از مهم‌ترین عوامل تأثیر گذار می‌باشند. مواد متعددی به عنوان پایه کاتالیست به کار رفته‌اند، به عنوان مثال، می‌توان به پایه‌های فعالی مانند آلومینا، سیلیکا، زئولیت و کربن فعال اشاره نمود [۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱]. همچنین تا کنون پایه‌هایی نظیر زئولیت، اکسیدهای فلزی، سیلیکا و کربن فعال به منظور تهیه کاتالیست مبتنی بر اکسید مس مورد استفاده شده‌اند [۱۲ و ۱۳].

دیاتومیت یا خاک دیاتومه یک سنگ رسوبی سبک وزن می‌باشد که با مرگ جلبک‌های دیاتومه تولید می‌گردد. زمانی که این جلبک‌ها می‌میرند، پوسته سیلیسی آنها رسوب کرده و با تجمع مقدار زیادی از این پوسته‌ها به تدریج موادی به وجود می‌آیند که دیاتومیت (SiO_2-nH_2O) نامیده می‌شوند. دی اکسید سیلیس از اجزای اصلی دیاتومیت بوده و ناخالصی‌هایی نظیر آهن، آلومینا و اکسیدهای فلزی سایر اجزای دیاتومیت را تشکیل می‌دهند. از دیاتومیت در مواردی همچون سنباده‌سازی، عایق سازی صدا و حرارت و مهمات سازی استفاده می‌گردد [۱۴].

برخی از ویژگی‌های قابل توجه دیاتومیت عبارتند از: تخلخل زیاد (۸۰-۹۰٪)، توانایی جذب مناسب، دانسیته اندک، نفوذپذیری بالا، سطح ویژه زیاد، مقاومت حرارتی بسیار بالا، منافذ و حفرات میکروسکوپی متعدد و وجود گروه‌های هیدروکسیلی فعال در سطح آن. این ویژگی‌های بی‌نظیر باعث شده است که از دیاتومیت به عنوان بستر فیلتراسیون در صنایع مختلف، پایه کاتالیست و جاذب استفاده گردد [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹ و ۲۰].

برخی از کاتالیست‌های موجود شامل فلزات واسطه و فلزات نجیب(Noble Metals) تثبیت شده بر روی پایه‌هایی همچون Al_2O_3، SiO_2، TiO_2 و Fe_2O_3 می‌باشد [۲۱]. مطالعات زیادی برای بررسی اکسیداسیون مونوکسید کربن توسط اکسیدهای مس انجام شده‌است [۲۲، ۲۳، ۲۴ و ۲۵]. اکسید مس تثبیت شده بر روی آلومینا و سایر اکسیدهای فلزی به طور

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

گسترده برای واکنش‌های متعددی مانند اکسیداسیون مونوکسیدکربن به کار رفته است [۲۶، ۲۷ و ۲۸].

تا کنون عملکرد نانوذرات اکسید مس تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت بررسی نشده است. از آنجاییکه جستجو در مورد یک سیستم کاتالیستی ارزان قیمت و در دسترس همچنان به عنوان یک چالش مطرح می‌باشد، هدف این تحقیق بررسی عملکرد دیاتومیت به عنوان پایه کاتالیست برای تثبیت نانوذرات اکسید مس و فعالیت کاتالیتیکی آن برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن می‌باشد.

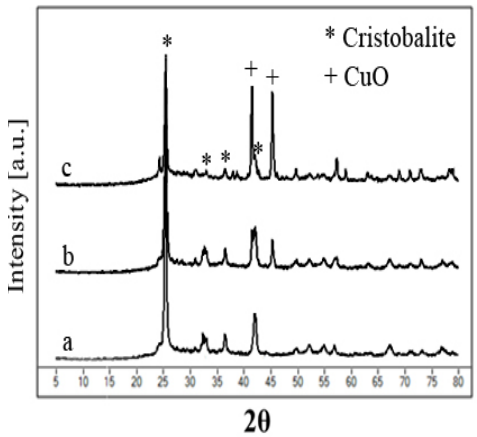
روش بررسی

آماده سازی کاتالیست

ابتدا نمونه‌های دیاتومیت به منظور رفع ناخالصی‌های سطحی توسط آب مقطر شسته شده و سپس در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. نمونه‌های خشک شده با اندازه‌های ۰.۸-۱ میلی‌متر دانه بندی و درون بطریهای شیشه‌ای ذخیره شدند. اندازه و سطح ویژه نانوذرات اکسید مس مورد استفاده (Merck) به ترتیب ۶۰nm و $80 m^2/g$ بود. برای تثبیت نانوذرات بر روی بستر دیاتومیت مراحل زیر انجام شد: ابتدا مقادیر مناسب نانوذرات اکسید مس برای تهیه غلظت‌های مختلف (۱ wt%، ۲ wt%، ۳ wt% و ۴ wt%) در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون ریخته شد. سپس سوسپانسیون تهیه شده فوق به مدت ۳۰ دقیقه، pH معادل ۷ و در دمای اتاق همزده شد و بعد از این مرحله ۱۰۰g دیاتومیت به محلول فوق افزوده شد. به منظور تثبیت یکنواخت نانوذرات اکسید مس، عملیات تثبیت در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای محیط انجام شد و سپس به مدت ۲ ساعت به صورت بسیار آرام به هم زده شد. دیاتومیت‌های اصلاح شده فیلتر، توسط آب مقطر آبکشی و در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف (۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C، ۵۰۰ °C و ۶۰۰ °C) به مدت ۴ ساعت کلسینه و برای آزمایشات بعدی درون بطریهای پلی‌اتیلنی ذخیره شدند.

ارزیابی کاتالیست

آزمایشات کاتالیتیکی برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن در فشار اتمسفر در یک راکتور جریان مداوم با بستر ثابت انجام شد. راکتور مورد استفاده از جنس استیل بود. طول و قطر داخلی راکتور به ترتیب ۲۵ cm و ۳ cm بود. به منظور تامین دمای راکتور از المنت حرارتی سرامیکی استفاده شد، دمای راکتور با استفاده از ترموکوبل قرار داده شده در مرکز راکتور تنظیم گردید. غلظت مورد نظر مونوکسیدکربن (Vol% ۵) با تنظیم جریان هوا و مونوکسید کربن با استفاده از روش سعی و خطا به دست آمد. به منظور رقیق سازی جریان از یک ظرف اختلاط استفاده شد. تنظیم غلظت مطلوب مونوکسید کربن ورودی به راکتور، توسط تغییر جریان هوا و مونوکسید کربن توسط رگولاتورها، دبی سنج های مجهز به شیر کنترل جریان و شیرهای سوزنی موجود در مسیر جریان، انجام شد. آنالیز محصولات واکنش در شرایط مختلف توسط دستگاه آنالیز کننده گاز با مکانیزم (Delta 1600 S- NDIR (IV انجام شد. این دستگاه قادر است غلظت مونوکسید کربن، دی اکسید کربن و اکسیژن را به طور لحظه ای اندازه گیری نماید. تبدیل مونوکسید کربن توسط رابطه



شکل ۱- الگوهای XRD دیاتومیت خام و کاتالیست تهیه شده با غلظت ۱wt% و ۴ wt% نانوذرات اکسید مس بعد از کلسیناسیون در دمای ۴۵۰ °C: (a) دیاتومیت خام، (b) کاتالیست با غلظت ۱ درصد وزنی CuO و (c) کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

جدول ۱- آنالیز عنصری دیاتومیت خام

اجزاء	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Al_2O_3	CaO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
مقدار (٪)	۸۹	۴۵/۱	۲۵/۰	۲۵/۰	۷/۲	۸۵/۰	۱/۳	۵/۱	۹/۰

جدول ۲. نتایج آنالیز مساحت سطح ویژه کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای کلسیناسیون مختلف

سطح ویژه(m^2/g)	دمای کلسیناسیون(^oC)	نمونه‌ها
۲/۱۱۸	۳۰۰	دیاتومیت wt% CuO/۴
۸/۱۱۷	۴۰۰	دیاتومیت wt% CuO/۴
۳/۱۱۴	۵۰۰	دیاتومیت wt% CuO/۴
۲/۱۱۵	۶۰۰	دیاتومیت wt% CuO/۴

زیر محاسبه گردید.

$$X\ (\%) = \frac{Ci - Co}{Ci} \times 100$$

C_i: غلظت مونوکسید کربن ورودی (ppm)، C_o: غلظت مونوکسید کربن خروجی (ppm)

ویژگی‌های کاتالیست

به منظور تعیین ساختار کریستالی کاتالیست‌ها آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) در محدوده اسکن معادل ۵- ۸۰ درجه (2θ) استفاده شد. آنالیز عنصری دیاتومیت خام با استفاده از روش XRF مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح کاتالیست‌ها توسط جذب N_2 و با روش BET اندازه‌گیری شد. شکل شناسی سطحی دیاتومیت خام و نانوذرات اکسید مس تثبیت شده بر روی دیاتومیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-Philips) مجهز به EDX بررسی شد.

یافته‌ها

آنالیزهای XRD و XRF: شکل ۱ الگوهای XRD دیاتومیت خام و کاتالیست‌های آماده شده با غلظت ۱wt% و ۴ wt% نانوذرات اکسید مس بعد از کلسیناسیون در دمای ۴۵۰ ^oC را نشان می‌دهد.

آنالیز عنصری دیاتومیت خام که توسط روش XRF به دست آمده است در جدول ۱ ارائه شده است.

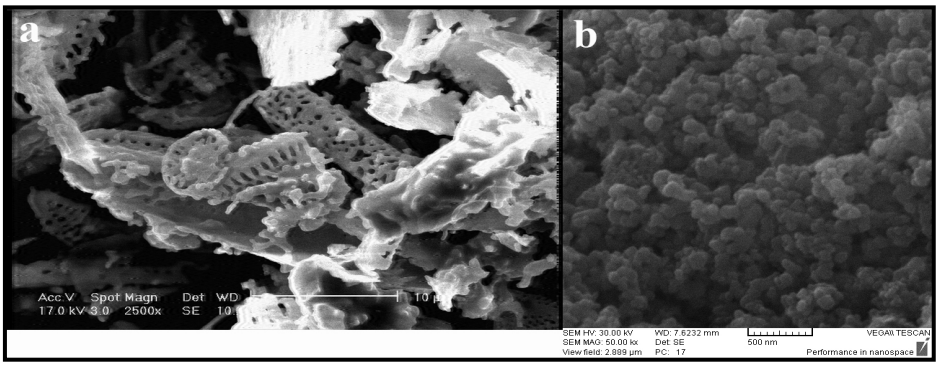
همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است SiO_2 ترکیب اصلی تشکیل دهنده دیاتومیت می‌باشد و سایر اکسیدها دیگر اجزای تشکیل دهنده دیاتومیت می‌باشند، اکسیدهای تیتانیوم، آلومینیوم و آهن موجود در این پایه کاتالیست می‌توانند نقش مهمی در افزایش فعالیت کاتالیستی داشته باشند.

آنالیزهای SEM، EDX و BET: شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی دیاتومیت خام و کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO را نشان می‌دهد. شکل ۳ آنالیز EDX دیاتومیت خام و کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO را نشان می‌دهد. مساحت سطح کاتالیست‌ها توسط جذب N_2 و با روش BET انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است.

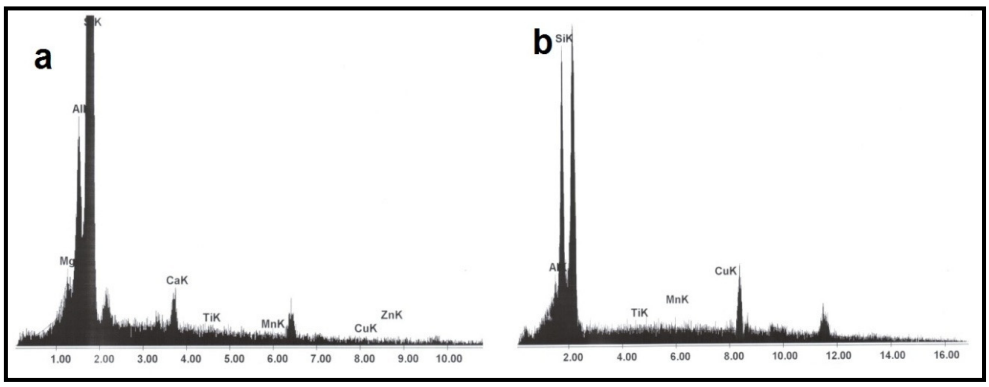
فعالیت کاتالیتیکی: تغییرات فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست‌های تهیه شده با درصدهای مختلف نانوذرات اکسید مس برای اکسیداسیون مونوکسید کربن به عنوان تابعی از دمای واکنش بررسی گردید و نتایج مربوطه در شکل ۴ ارائه شده است.

بررسی اثر دمای کلسیناسیون: برای بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر روی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO، اکسیداسیون مونوکسیدکربن بر روی کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای کلسیناسیون مختلف مطالعه شد و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی دیاتومیت خام و کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی دیاتومیت خام (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO، کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C.



شکل ۳- آنالیز EDX دیاتومیت خام و کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C، (a) EDX تصویر۲a، (b) EDX تصویر ۲b.

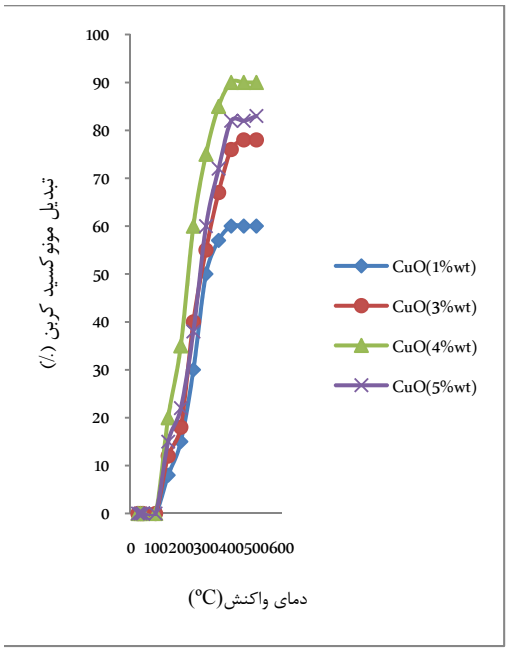
بحث و نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از مطالعات مربوط به الگوهای XRD نشان داد که کریزتوبالیت فاز کریستالی اصلی دیاتومیت می‌باشد. به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتر کریزتوبالیت [۲۹] این فاز کریستالی سیلیکا نسبت به سیلیس غیر کریستالی برای استفاده به عنوان پایه کاتالیست برتری دارد. همان طور که مشاهده می‌شود شدت پیک با افزایش نانوذرات اکسیدمس از ۱٪ به ۴٪ افزایش یافته است. نتایج آنالیز XRF نشان داد که SiO_2 جزء اصلی (۸۹٪) دیاتومیت می‌باشد و اکسیدهای فلزی (Na_2O، Al_2O_3 و Fe_2O_3) سایر اجزای دیاتومیت می‌باشند.

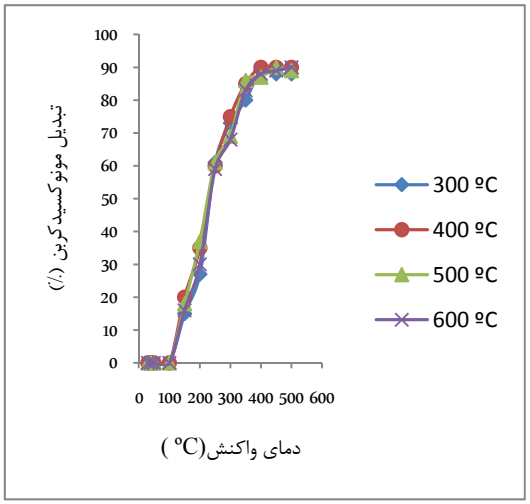
ساختار متخلخل دیاتومیت خام در تصویر میکروسکوپی قابل ملاحظه است، بعد از تثبیت نانوذرات اکسید مس، سطح متخلخل دیاتومیت توسط نانوذرات به خوبی پوشیده شده است و در آنالیز EDX نشان داده شده در شکل ۳ مس و سیلیکا قابل مشاهده است.

همان طوری که در شکل ۴ مشخص است، فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست‌ها با افزایش دمای واکنش، افزایش می‌یابد، در حالیکه اکسیداسیون مونوکسیدکربن بر روی دیاتومیت خام نامحسوس بود. فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست با افزایش غلظت نانوذرات اکسید مس از ۱٪ تا ۴٪ افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات، فعالیت کاتالیتیکی کاهش می‌یابد. با توجه به مطالعات گذشته مشخص شد که اکسیداسیون مونوکسیدکربن بر روی نانوذرات اکسید مس با ابعاد میکرومتری و در دمای ۲۰۵ °C حدود ۱۵٪ است [۲۳] اما نتایج این مطالعه نشان داد که در دمای واکنش ۲۰۰°C، تبدیل مونوکسیدکربن به دی‌اکسید کربن در

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]



شکل ۴- فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست تهیه شده با غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید مس کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن به عنوان تابعی از دمای واکنش.



شکل ۵- فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست با غلظت ۴ درصد وزنی CuO، کلسینه شده در دماهای مختلف.

حدود ۳۵٪ است. مطالعات پیشین [۳۰] تبدیل ۹۹.۵٪ مونوکسیدکربن در دمای ۲۵۰°C با استفاده از نانوذرات اکسید مس ۵ نانومتری تثبیت شده بر روی سیلیکاژل را نشان داد، بنابراین روش آماده سازی و اندازه کاتالیست از عوامل مهم در عملکرد کاتالیست می‌باشند.

آنالیز BET نمونه‌ها مشخص نمود که بیشترین مساحت سطح کاتالیست ۱۱۸ m^2/g است، مشخص است که فعالیت کاتالیتیکی بیشتر به دلیل سطح فعال غیر اشباع بیشتری است که منجر به افزایش جایگاه‌های فعالی می‌گردد که در معرض گازهای واکنش دهنده قرار می‌گیرند. نتایج به دست آمده مشابه مطالعات گذشته می‌باشد. پژوهشگران نشان دادند که سطح ویژه بیشتر، توزیع بهتر نانوکاتالیست‌های فلزی یا اکسیدی را در پی دارد که به نوبه خود تاثیر فزاینده‌ای در عملکرد کاتالیست خواهد داشت [۱۲]. این در حالی است که هرگاه بارگذاری نانوذرات CuO از حد بهینه افزایش یابد، نانوذرات اکسید مس اضافی نه تنها منجر به پوشش برخی از جایگاه‌های فعال شده بلکه منجر به تجمع نانوذرات و ایجاد توده‌های CuO می‌گردد که اثر منفی بر فعالیت کاتالیتکی دارد. در مطالعه‌ای مشابه، افزایش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت کاتالیتیکی اکسیداسیون مونوکسیدکربن با استفاده از Au/TiO_2 بعد از توزیع TiO_2 بر روی سیلیکا با سطح ویژه بالا مشاهده گردید [۳۱]. همان طوری که در جدول ۲ نشان داده شده است با افزایش دمای کلسیناسیون مساحت سطح کاتالیست کاهش می‌یابد که این امر می‌توانند به علت پدیده سینترینگ باشد اما به دلیل ایزوله شدن نانوکاتالیست ها توسط منافذ دیاتومیت، تجمع و رشد نانوذرات اکسید مس کاهش یافته است.

همان طوری که در شکل ۵ نشان داده شده است، عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن تقریبا یکسان بوده و تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. در مطالعات مشابه پیشین مشخص گردید که در دماهای بالاتر از ۵۰۰ °C کاهش محسوسی در میزان اکسیداسیون مونوکسیدکربن مشاهده می‌شود [۳۲]. این کاهش عملکرد به دلیل پدیده سینترینگ می‌باشد که منجر به کاهش تعداد جایگاه‌های فعال موجود برای انجام فرآیند کاتالیتیک می‌شود. همچنین این

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

پژوهشگران مشخص نمودند که اختلاف در فعالیت کاتالتیکی کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای مختلف به دلیل تجمع کاتالیست و افزایش در اندازه نانوذرات است [۱۲]. مطالعه حاضر توانایی دیاتومیت برای ایزوله نمودن اتم‌های اکسید مس در منافذ و حفرات را نشان داد، بنابراین دیاتومیت به عنوان پایه کاتالیست از سینترینگ اتم‌ها که منجر به کاهش محسوس سطح موثر کاتالیست می‌شود، جلوگیری می‌نماید. علاوه بر این با تثبیت نانوذرات بر روی دیاتومیت متخلخل با سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی کاتالیست بهبود می‌یابد. ابن امر به دلیل توزیع نانوذرات در سطح دیاتومیت با مساحت سطح بالا می‌باشد، دیاتومیت به عنوان ساپورت منجر به افزایش پایداری حرارتی نانوذرات اکسید آهن می‌شود که این امرناشی از تفکیک موثر نانوذرات توسط دیاتومیت متخلخل می‌باشد [۳۳].

دیاتومیت که یک ماده متخلخل طبیعی با گستردگی فراوان می‌باشد، می‌تواند به عنوان یک پایه کاتالیست مناسب برای تثبیت نانوذرات اکسید مس و تهیه کاتالیست به منظور اکسیداسیون مونوکسیدکربن استفاده شود. این کاتالیست به روش ساده تلقیح تهیه گردید. ویژگیهای شیمیایی و فیزیکی دیاتومیت مشابه کئوردیریت است. به دلیل وجود منافذ میکروسکوپی فراوان، توانایی جذب بالای حفرات، دانسیته‌اندک، مساحت سطح بالا، نفوذپذیری بالا و مقاومت حرارتی بسیار بالای دیاتومیت، قابلیت استفاده از آن به عنوان پایه کاتالیست وجود دارد، ویژگی‌های بی‌نظیر فوق مانع سینترینگ و تجمع اتم‌های کاتالیست می‌گردد. همچنین کاتالیست ارزانقیمت تهیه شده می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های گرانقیمت تهیه شده با فلزات نجیب باشد. تهیه یک پایه کاتالیست مناسب به عنوان یک چالش مطرح می‌باشد، دیاتومیت با داشتن تخلخل بالا مانع از ایجاد افت فشار می‌شود همچنین وجود سایر اکسیدهای فلزی از جمله تیتانیوم و آهن در ساختار دیاتومیت نقش مهمی در فعالیت کاتالیتیکی این پایه کاتالیست ایفا می‌نماید.

منابع

1. Raub J.A. Marthieu-Nolf M. Hampson N.B. Thom S.B. Carbon monoxide poisoning-a public health perspective. Toxicol; 2000, 145: 1-14.
2. Farrauto R.J. Heck R.M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. Catal. Today; 1999, 51: 351-360.
3. Garten R.L. Dalla betta R.A. Schlatter J.C. (1997). Catalytic combustion, In: Environmental Catalysis, Ertl G. Knozinger H. Weitkamp J. (Eds.), Wiley-VCH, New York, 190.
4. Degobert P. (1992), Automobiles and Pollution, first ed. Technip, Paris, 366.
5. Kaspar J. Fornasiero P. Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. Catal. Today; 2003, 77: 419-449.
6. Santos H. Costa M. Evaluation of the conversion efficiency of ceramic and metallic three way catalytic converters. Energy Conver. Manage; 2008, 49: 291-300.
7. Bandyopadhyay M. Korsak O. Vanden B. Grunert W. Birkner A. Li W. Schuth F. Gies H. Gold nano-particles stabilized in mesoporous MCM-48 as active CO-oxidation catalyst. Microporous Mesoporous Mater; 2006, 89: 158-163.
8. Bulushev D.A. Yuranov I. Suvorova E.I. Buffat P.A. Kiwi-Minsker L. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation. J. Catal; 2004, 224: 8-17.
9. Chiang C.W. Wang A. Mou C.Y. CO oxidation catalyzed by gold nanoparticles confined in mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15: Pretreatment methods. Catal. Today; 2006, 117: 220-227.
10. Derouane E.G. Schmidt I. Lachas H. Christensen C.J.H. Improved performance of nano-size H-BEA zeolite catalysts for the Friedel-Crafts acetylation of anisole by acetic anhydride. Catal. Lett; 2004, 95: 13-17.
11. Lin J.N. Wan B.Z. Effects of preparation conditions on gold/Y-type zeolite for CO oxidation. Appl. Catal. B. Environ; 2003, 41: 83-95.
12. Cao J.L. Shao G.S. Wang Y. Liu Y. Yuan Z.Y. CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation. Catal.Commun; 2008, 9: 2555-2559.
13. Rau J.Y. Chen J.C. Huang S.T. Hung W.T. Wey M.Y. Removals of fly ash and NO in a fluidized-bed reactor with CuO/activated carbon catalysts. J. Hazard. Mater; 2011, 187: 190-198.
14. Jia Y. Han W. Xiong G. Yang W. Diatomite

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H_2O_2, Sci. Technol. Adv.Mater; 2007, 8: 106-109.

15. Arik H. Eur J. Synthesis of Si_3N_4 by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. J. Eu. Ceram. Soc; 2003, 23: 2005-2014.

16. Bahramian B. Doulati Ardejani F. Mirkhani V. Badii K. Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons, Appl Catal A: Gen; 2008, 345: 97-103.

17. Chaisena A. Rangsriwatananon K. Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. Mater. Lett; 2005, 59: 1474-1479.

18. Hadjar V. Hamdi B. Jaber M. Brendle J. Kessaissia Z. Balard H. Donnet J.B. Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. Microporous. Mesoporous. Mater; 2008, 107: 219-22.

19. Martinovic S. Vlahhovic M. Boljanac T. Pavlovic L. Preparation of filter aids based on diatomites. Int. J. Mineral. Process; 2006, 80: 255-260.

20. Nenadovic S. Nenadovic M. Kovacevic R. Matovic L.J. Matovic B. Jonanovic Z. Grbovic J. Influence of diatomite microstructure on its adsorption capacity for Pb(II), Sci. Sinter; 2009, 41: 309-317.

21. Kandalam K. Chatterjee B. Khanna S.N. Rao B.K. Jena P. Reddy B.V. Oxidation of CO on Fe_2O_3 model surface. Surf. Sci; 2007, 601: 4873-4880.

22. Avgouropoulos G. Ioannides T. Selective CO oxidation over $CuO\text{-}CeO_2$ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. Appl Catal A: Gen; 2003, 244: 155-167.

23. Huang T.J. Tsai D.H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides. Catal. Lett; 2003, 87: 173-178.

24. Jernigan G.G. Somorjai G.A. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide-a surface science and kinetic study. J.Catal; 1994, 147: 567-577.

25. Sadykov V.A. Tikhov S.F. Comment on "carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide-a surface science and kinetic study". J.Catal; 1997, 165: 279-283.

26. Liu X. Wang A. Li L. Zhang T. Mou C.Y. Lee J.F. Structural changes of Au-Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES, and FT-IR characterizations. J.Catal; 2011, 278: 288-296.

27. Wan H. Wang Z. Zhu J. Li X. Liu B. Gao F. Dong L. Chen Y. Influence of CO pretreatment on the activities of $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts in $CO + O_2$ reaction. Appl. Catal. B. Environ; 2008, 79: 254-261.

28. Wan H. Li D. Dai Y. Hu Y. Zhang Y. Liu L. Zhao B. Effect of CO pretreatment on the performance of $CuO/CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts in $CO + O_2$ reactions. Appl Catal A: Gen; 360: 26-32.

29. Akhtar F. Rehman Y. Bergstrom L. A study of sintering of diatomaceous earth to produce eramic monoliths with bimodal porosity and high strength. Powder. Technol; 2010, 201: 253-257.

30. White B. Yin M. Hall A. Le D. Stolbov S. Rahman T. Turro N, Brien S. Complete CO oxidation over Cu_2O nanoparticles supported on silica gel. Nano. Lett; 2006, 6: 2095-2098.

31. Wang Z.W. Wang X.V. Zeng D.Y. Chen M.S. Wan H.L. Enhance catalytic activity for CO oxidation over Titania supported gold catalysts that dispersed on SiO_2. Catal. Today; 2011, 160: 144-152.

32. Khedr M.H. Abdel Halim K.S. Nasr M.I. El-Mansy A.M. Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide. Mater. Sci. Eng. A; 2006, 430: 40-45.

33. Yuan P. Liu D. Fan M. Yang D. Zhu R. Ge F. Zhu J. He H. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. J. Hazard. Mater; 2010, 173: 614-621.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]

Catalytic oxidation of carbon monoxide using copper oxide nanoparticles supported on diatomite

S. Dehestani Athar [1], H. Asilian [2], A. Jonidi Jafari [3], G. Moussavi [4]

Received: 2012/08/22 Revised: 2012/12/22 Accepted: 2013/04/18

Abstract

Background and aims: Carbon monoxide (CO) is a highly toxic, colorless, and odorless gas with a density close to the air, which is produced by natural processes and anthropogenic sources and is well known for its potential harmful and poisonous effects on humans. Inhalation of carbon monoxide gas can impair the heart and central nervous system. Diatomite supported nano copper oxide catalyst was used to investigate the catalytic oxidation of carbon monoxide. In this study, it was shown that how a low cost diatomaceous earth can be used as catalyst support.

Methods: The required amount of copper oxide nanoparticles placed into 200 ml deionized water to prepare different concentrations (1wt%, 2wt%, 3wt%, 4 wt% and 5wt%) of nanoparticle, next the suspension liquid stirred for 30 min at pH of 7 at room temperature, and then 100g diatomite was added to the above solution. The nano CuO coating was implemented under sonication conditions in ultra sound bath for 20 min at room temperature, and gently stirring was then carried out for 2h.The prepared catalysts were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and porosimetry. The influence of reaction temperature, CuO loading, and calcination temperature on the catalytic activity of copper oxide nanoparticle supported on diatomite have been studied. Their catalytic behavior for CO oxidation was studied at different conditions in a tubular reactor packed with catalyst using a multi-component NDIR gas analyzer (Delta 1600 S-IV).

Results: The catalytic behavior of catalyst was dependent on the nano copper oxide content, reaction temperature, retention time and the particle size of the catalysts. The results show that diatomite is the promising candidate for catalytic support due to its high surface area, high porosity, low thermal conductivity, very low cost and good sorption ability of its porous media. The catalyst with 4wt % CuO content, in 0.5 l/min and at 400 ºC exhibited the highest catalytic activity.

Conclusion: Diatomite, which is a type of widespread natural porous material, provides a suitable support. Chemical and physical characteristics of this support are similar to cordierite. Due to the numerous fine microscopic pores, cavities and channels good sorption ability, chemical inertness, low density, high surface area, unique combination of physical and chemical properties, high permeability and excellent thermal resistance of diatomite, there is a possibility to use it as a support in automotive catalytic converters and as a cost-effective substitute of noble metals for carbon monoxide oxidation. In addition, these unique properties of diatomite can prevent sintering and agglomeration of atoms.

Keywords: Carbon monoxide, catalytic oxidation, copper oxide nanoparticle, diatomite.

1. Ph.D Student of Environmental Health Engineering, Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. (**Corresponding author**) Assistant Professor, Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. asilia_h@modares.ac.ir
3. Associate Professor, Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor, Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-29]