

بررسی طراحی و ساخت کاتالیست با پایه کربنی

جهت حذف ترکیبات آلی فرار

محمد ذبیحی، جلال شایگان*، فرهاد خراشه، مهدی فهیمی راد

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

پیام نگار: Shayegan@sharif.edu

چکیده

آلودگی هوا در اثر توسعه جوامع بشری و فناوری‌های نوین همواره از اساسی‌ترین تهدیدهای زیست‌محیطی بوده که مشکلات فراوانی را برای انسان به وجود آورده است. ترکیبات بنزن، تولوئن و زایلین به عنوان مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار آلاینده هوا، توجه محققین جهت حذف این آلاینده‌ها را به خود معطوف کرده است. در این مقاله هدف، بررسی کاتالیست‌های گوناگون برای حذف ترکیبات آلی فرار با تمرکز بر پایه‌های کربنی می‌باشد. پایه‌های کربنی به دلیل خصوصیات سطحی مناسب اعم از سطح فعال و تخلخل بالا و همچنین طراحی و ساخت آسان از مواد خام ارزان و در دسترس، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. مطالعه فلزات نجیب^۱ همچون پلاتین، پالادیم و فلزات واسطه^۲ مانند کبالت، روی، نیکل، آهن از دیگر محورهای این مطالعه می‌باشد. فلزات نجیب با وجود فعالیت و بازدهی بالا در فرایند اکسایش ترکیبات آلی، به دلیل قیمت بالا، موجب شده است استفاده از فلزات واسطه در کانون توجه قرار گیرد. همچنین از میان شرایط عملیاتی، تأثیر دما و غلظت اولیه آلاینده‌ها بر فرایند اکسایش به صورت مختصر مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: کاتالیست، کربن فعال، فلزات نجیب، فلزات واسطه، اکسایش، جذب سطحی، ترکیبات آلی فرار

۱- مقدمه

محسوب می‌شود، فشار بخار مواد آلی فرار به میزانی بالاست که در شرایط نرمال تبخیر بالایی دارند و وارد اتمسفر می‌شوند. انتشار این ترکیبات در تولید باران‌های اسیدی، کاهش لایه اوزن و ایجاد اکسیدان‌های نورشیمیایی بسیار موثر است [۱]. یکی از مهمترین منابع انتشار مواد آلی فرار، صنایع پتروشیمی هستند، البته صنایع دیگری چون تولیدکنندگان رنگ، صنایع خودروسازی و کارخانجات تولید حلال‌های صنعتی نیز سهم چشم‌گیری در آلودگی محیط زیست به ترکیبات آلی فرار را دارند [۲]. ترکیبات آلی فرار را می‌توان به دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم کرد که در جدول (۱) به برخی از متداول‌ترین این مواد اشاره شده است. بنزن، تولوئن و زایلین

با توجه به فعالیت‌های انسانی در جهت گسترش فناوری و پیشرفت چشمگیر صنعت در دهه‌های اخیر، انتشار مواد آلاینده به خصوص ترکیبات آلی فرار، یک مسئله اجتناب ناپذیر بوده است. ترکیبات آلی فرار دارای کربن آلی (کربن متصل به کربن، هیدروژن، نیتروژن یا گوگرد) بوده و با سرعت چشمگیری تبخیر می‌شوند. طبق تعریف سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) هر ترکیب با فشار بخاری بیش از ۰/۱ mm Hg یک ترکیب آلی فرار (VOCs)^۴

1. Noble
2. Transition
3. Environmental Protection Agency
4. Volatile Organic Compounds

به دلیل کاربرد وسیعی که در صنایع مختلف به عنوان ماده اولیه و حلال دارند، نسبت به دیگر ترکیبات یاد شده بیشتر مورد توجه مهندسان محیط زیست قرار گرفته‌اند.

جدول ۱- نام برخی از ترکیبات آلی فرار متداول [۳]

شماره ترکیب	اسم فارسی	نام ترکیب (لاتین)	فرمول شیمیایی
۱	استالدهید	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O
۲	استون	Acetone	C ₃ H ₆ O
۳	بنزن	Benzene	C ₆ H ₆
۴	تترا کلرید کربن	Carbon tetrachloride	CCl ₄
۵	اتیل استات	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂
۶	اتیلن گلیکول	Ethylene glycol	C ₂ H ₆ O ₂
۷	فرمالدهید	Formaldehyde	CH ₂ O
۸	هپتان	Heptane	C ₇ H ₁₆
۹	متیل کلرید	Methyl chloride	CH ₃ Cl
۱۰	استیرن	Styrene	C ₈ H ₈
۱۱	تولوئن	Toluene	C ₇ H ₈
۱۲	زایلن	Xylene	C ₈ H ₁₀

اهمیت بیشتری هستند. اکسایش کاتالیستی به دلیل مصرف کم انرژی، دمای پایین واکنش و تجزیه ترکیبات آلی فرار به ترکیبات کم‌خطر مورد توجه پژوهشگران واقع شده است. مهمترین ابزار این روش استفاده از کاتالیست مناسب می‌باشد. هر کاتالیست از دو قسمت اصلی، پایه و کاتالیزور تشکیل شده است. اصولاً پایه‌هایی که در ساخت کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای خلل و فرج و سطح فعال وسیعی هستند. یکی از دلایل استفاده از این کاتالیست‌های متخلخل مانند آلومین و کربن فعال توزیع یکنواخت و پایداری کاتالیزور بر روی پایه می‌باشد [۹]. اکنون به دلیل افزایش انتشار ترکیبات آلی آروماتیکی به ویژه بنزن، تولوئن و زایلن در اتمسفر، توجه دانشمندان به طراحی و ساخت کاتالیست‌های ارزان قیمت معطوف گشته است. یکی از مشکلاتی که در اکثر کاتالیست‌ها مشاهده می‌شود، تولید بخار آب در دمای پایین در حین فرایند اکسایش یا وجود رطوبت در هوای آلوده است. به گونه‌ای که وجود بخار آب و میعان آن در روزه‌های ریز^۱ و متوسط^۲ پایه متخلخل کاتالیست، باعث پایین آمدن بازدهی کاتالیست می‌گردد. بنابراین ساخت کاتالیست با پایه‌ای با خاصیت آب‌گریزی، گزینه‌ای درخشان در طراحی کاتالیست محسوب می‌شود. کربن فعال به‌عنوان یک جاذب کربنی که نه تنها می‌تواند فرایند جذب سطحی فیزیکی را انجام دهد، می‌تواند نقش یک پایه با مقاومت بالا را نیز در دماهای پایین برای تهیه یک کاتالیست ایفا کند. کربن فعال در مورد مشکل وجود بخار آب تولیدی از فرایند اکسایش، یک پایه مناسب است. در تحقیق انجام شده هدف بررسی کاتالیست‌ها به خصوص با پایه کربنی جهت حذف ترکیبات آلی فرار به ویژه بنزن، تولوئن و زایلن، با بازدهی بیش از ۹۰٪ است. همچنین شرایط عملیاتی فرایند اکسایش با استفاده از کاتالیست‌های سنتزی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- پایه کاتالیست

همانطور که در مقدمه مقاله بیان شد، یکی از قسمت‌های اصلی کاتالیست، پایه آن است. از جمله پایه‌های کاتالیستی مورد استفاده می‌توان به موادی نظیر: آلومین، سیلیس، زئولیت، کربن فعال، تیتانیوم و منگنز اشاره کرد [۱۰-۱۲]. در این میان سه پایه آلومین

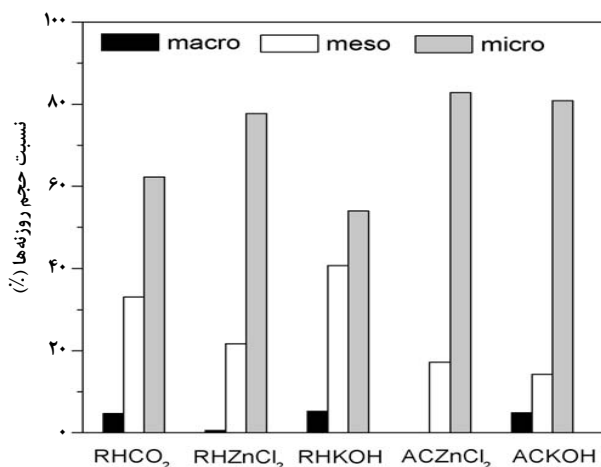
این ترکیبات به عنوان آلاینده هوا اثرات مخرب فراوانی بر روی انسان دارند. اختلال در سیستم عصبی، نارسایی‌های قلبی، پایین آمدن سطح هوشیاری و کاهش قدرت شنوایی و بینایی، بیماری‌های ناشی از آلودگی ترکیبات آلی فرار می‌باشند. بنابراین با توجه به مشکلات ناشی از انتشار ترکیبات آلی فرار، روش‌های حذف این ترکیبات خطرناک از هوا توسط پژوهشگران همواره مورد بررسی قرار گرفته است. از میان روش‌های جداسازی این ترکیبات از هوا می‌توان به جذب سطحی [۴-۵]، اکسایش کاتالیستی [۲و۶]، اکسایش حرارتی [۷]، تصفیه زیست فناوری، عریان‌سازی با هوا [۸]، جذب با استفاده از حلال و جداسازی به وسیله غشاء اشاره کرد. در این بین، روش‌های جذب سطحی و اکسایش کاتالیستی به دلیل بازدهی بالا و مقرون به صرفه بودن، نسبت به دیگر روش‌های موجود دارای

1. Micro pore
2. Meso Pore

سیلیس و کربن فعال به دلیل قیمت ارزان و سطح فعال زیاد بیشتر از دیگر پایه‌ها کاربرد دارند. در فرایند اکسایش، از آنجا که یکی از محصولات این واکنش آب می‌باشد، انتخاب پایه از اهمیت خاصی برخوردار است. چنانچه اکسایش در دمای پایین اتفاق بیفتد، بخار آب حاصل از فرایند بر روی پایه کاتالیست جذب می‌شود، که بالطبع اثر منفی بر روی کارکرد کاتالیست خواهد داشت. از طرف دیگر همواره شرایط جوی به گونه‌ای است که مقداری رطوبت در هوا وجود دارد. این رطوبت نیز می‌تواند بر روی پایه‌های آب دوست به راحتی نشسته و روزه‌های ریز و درشت پایه را مسدود کند [۱۳-۱۴]. پایه‌های کربنی از جنس کربن فعال به دلیل جذب سطحی ترکیبات آلی بر روی سطح متخلخل خود اجازه مسدود شدن روزه‌ها را توسط مولکول‌های آب نخواهند داد. کربن فعال به دلیل فراوانی مواد اولیه ارزان، مقاومت مکانیکی و دمایی بالا، سطح فعال وسیع، توزیع مناسب روزه‌ها و همچنین خاصیت آب‌گریزی آن، می‌تواند پایه‌ای مناسب برای حذف ترکیبات آلی فرار باشد [۱۵]. مواد اولیه مختلفی را می‌توان به عنوان ماده خام برای تولید کربن فعال به کار گرفت، مواد سلولوزی نظیر چوب، پوست نارگیل، هسته میوه‌ها، سایر ضایعات کشاورزی و مواد خام کربنی نظیر زغال سنگ، کک نفتی، قیر، قطران زغال سنگ و مواد خام بسیاری شامل ضایعات انواع لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها از جمله آن‌ها می‌باشند. کربن فعال از تفکافت مواد خام ذکر شده حاصل می‌شود و در مراحل بعدی تحت عملیات فعال‌سازی قرار می‌گیرد. در مرحله کربنی کردن اجزاء غیر کربنی از قبیل هیدروژن و اکسیژن به صورت گاز خارج شده و کربن‌های آزاد نیز به صورت گروهی، بلورهای گرافیت را تشکیل می‌دهند. محصولات مرحله کربنی کردن دارای ظرفیت جذب کم می‌باشند و احتمالاً این مسئله به دلیل کربنی کردن در دمای پایین و وجود ماده قیری باقی‌مانده در روزه‌ها بین بلورها و بر روی سطح آن‌ها می‌باشد. بعضی از محصولات کربونیزه شده را می‌توان با خارج ساختن مواد قیری به وسیله حرارت دادن تحت گاز و عمل خالص‌سازی به کمک حلال یا واکنش‌های شیمیایی فعال کرد. عمل فعال‌سازی باعث بزرگ شدن قطر روزه‌هایی می‌شود که در حین فرایند کربنی کردن ایجاد شده‌اند و همچنین باعث ایجاد یک سری روزه ریز نیز خواهند شد و بدین گونه می‌توان به یک ساختار متخلخل با سطح داخلی بالا دست

یافت. فعال‌سازی نیز به دو روش فیزیکی و شیمیایی صورت می‌گیرد. در روش شیمیایی از مواد شیمیایی مانند اسید فسفریک، کلرید روی، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم به‌عنوان فعال‌ساز استفاده می‌شود. در روش فیزیکی از بخار آب یا گاز دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود. کربن فعال یک محیط مناسب برای ذخیره‌سازی گازهای متعددی از جمله ترکیبات آلی فرار شناخته شده است. کاربرد کربن فعال به دلیل سرعت بالای جذب، بازدهی بالا و ظرفیت زیاد آن در حذف مواد آلی فرار و همچنین برخورداری از سطوح فعال وسیع و حجم روزه‌های زیاد، به عنوان جاذب برای ترکیبات بنزن، تولوئن و زایلن مشهود است [۱۷-۱۵]. به علاوه وجود ریز روزه‌های بسیار در کربن فعال و راه‌های ارتباطی آن‌ها با سطوح داخلی، بستری مناسب برای حذف مواد خطرناک از هوا فراهم آورده است. بنابراین با استفاده از کربن فعال به عنوان پایه کاتالیست می‌توان با جذب سطحی ترکیبات آروماتیکی بر روی پایه، شرایط مناسبی برای برهم‌کنش میان ترکیب آلی و اکسیژن جذب شده بر روی سطح فلز کاتالیزور در اکسایش کاتالیستی مهیا می‌رود. علاوه بر این، بخش قابل توجهی از ترکیبات آلی فرار را می‌توان با استفاده از جذب سطحی بر روی پایه حذف کرد. در بررسی‌های صورت گرفته توسط محققین، کربن فعال با استفاده از مواد اولیه مختلف و روش‌های فعال‌سازی گوناگون جهت جذب سطحی ترکیبات آروماتیکی بنزن، تولوئن و زایلن از هوا ساخته شده که در جدول (۲) خلاصه‌ای از این تحقیقات و نتایج بیان می‌گردد. با توجه به مطالعات انجام شده مشخص شد، که کربن فعال تهیه شده از مواد اولیه زائد کشاورزی به روش شیمیایی با تلقیح اسید فسفریک می‌تواند جاذبی با قدرت جذب سطحی بالا جهت حذف ترکیبات ذکر شده از هوا، باشد [۲۰، ۱۸، ۴]. در رابطه با کاتالیست با پایه کربنی نیز مطالعاتی صورت گرفته است. در تحقیق انجام شده توسط ویو^۱ و همکارانش در تایوان کربن فعال تجاری از پوست نارگیل به عنوان پایه کاتالیست برای حذف ترکیبات آروماتیکی بنزن، تولوئن و زایلن مورد استفاده قرار گرفت [۲۲-۲۱]. ساخت کاتالیست هتروژنی با پایه کربن فعال از دو ماده پوست برنج و نارگیل، دیگر پژوهشی است که نشان‌دهنده کارایی بالای کاتالیست با پایه کربنی می‌باشد. در جدول (۳) می‌توان کربن‌های فعال تهیه شده در این مطالعه را مشاهده کرد [۶].

یکی دیگر از نکات قابل توجه، اندازه روزنه‌های کربن فعال به عنوان پایه می‌باشد. اگر چه وجود روزنه‌های ریز در کربن فعال باعث افزایش سطح پایه می‌شود، لیکن در مشاهدات انجام گرفته شده معلوم شده است که برای قرار گرفتن مناسب ذرات فلز بر روی پایه و توزیع مناسب آن‌ها، وجود روزنه‌های متوسط در پایه اهمیت بیشتری دارند. طبق بررسی‌های متعدد انجام گرفته، مشخص شده است که ترکیبات هیدروکربنی تمایل بیشتری به جذب در ریز روزنه‌های پایه کربنی متخلخل دارند، این در حالی است که اکسیژن بیشتر بر روی ذرات فلز کاتالیزور که در روزنه‌های متوسط و درشت پایه جای گرفته‌اند جذب می‌گردد. بنابراین بر هم‌کنش بین این دو واکنش‌دهنده کلیدی فرایند اکسایش کاتالیستی، کاهش می‌یابد که بالطبع کاهش بازدهی را در پی دارد. پس باید به این نکته توجه شود که از پایه کربنی با ریزروزنه کم استفاده گردد. پژوهش انجام شده توسط لو^۱ و همکاران [۶] نیز با انجام آنالیزهای سطحی بر روی پایه‌های تولید شده مشخص شده است که وجود روزنه‌های متوسط باعث افزایش بازدهی حذف می‌شود. در نمودار زیر نتایج حاصله کاملاً مشهود است.



نمودار ۱- نسبت حجمی روزنه‌ها در کربن فعال تهیه شده از مواد مختلف [۶]

مطالعات انجام گرفته جهت بررسی اندازه روزنه مناسب برای پایه کربنی نتایج بالا را تأیید می‌کنند [۲۳].

جدول ۲- کربن های فعال مورد استفاده برای حذف ترکیبات آلی از هوا به عنوان جاذب

مرجع	ماده خام	روش فعال سازی
۱۸	پوست بادام	شیمیایی، اسید فسفریک
۱۸	گردوی آمریکایی	شیمیایی، اسید فسفریک
۱۸	گردوی آمریکایی	فیزیکی، بخار آب
۱۸	گردوی آمریکایی	فیزیکی، دی اکسید کربن
۱۹	پوست سخت نارگیل	فیزیکی، بخار آب
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، اسید سولفوریک
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، اسید نیتریک
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، اسید کلریدریک
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، اسید استیک
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، هیدروکسید پتاسیم
۱۹	پوست سخت نارگیل	شیمیایی، هیدروکسید سدیم
۲۰	چوب	شیمیایی، اسید فسفریک
۲۰	چوب	شیمیایی، اسید فسفریک
۲۰	بیتمیوس	فیزیکی، بخار آب
۲۰	آنتراسیت	شیمیایی، هیدروکسید سدیم
۲۰	آنتراسیت	شیمیایی، هیدروکسید سدیم
۲۰	آنتراسیت	شیمیایی، هیدروکسید سدیم
۲۰	آنتراسیت	شیمیایی، هیدروکسید پتاسیم
۲۰	ساببیتمیوس	شیمیایی، هیدروکسید سدیم
۲۰	ساببیتمیوس	شیمیایی، هیدروکسید پتاسیم
۴	لیوسل	شیمیایی، اسید فسفریک

جدول ۳- خصوصیات کربن های فعال ساخته شده به عنوان پایه [۶]

ماده اولیه	ماده فعال کننده	نسبت ماده اولیه و ماده فعال کننده	دمای کربنی کردن (°C)	سطح فعال نمونه ها (m ² /g)
پوست برنج	CO ₂	-	۸۵۰	۳۰۱/۵
پوست نارگیل	ZnCl ₂	۲	۵۵۰	۱۵۵۵
	KOH	۲	۸۰۰	۹۳۶
پوست نارگیل	ZnCl ₂	۰/۵	۵۵۰	۱۰۳۰
	KOH	۰/۵	۸۰۰	۱۰۰۸

1. Lu

در جدول (۴) خلاصه‌ای از کاتالیست‌های ساخته شده برای حذف ترکیبات آلی فرار از هوا جمع آوری شده‌اند که می‌توانند اطلاعات مناسبی از مطالعات انجام گرفته و همچنین ایده‌ای مناسب برای ساخت کاتالیست‌های جدید ارائه دهند.

جدول ۴- (الف) خلاصه‌ای از کاتالیست‌های ساخته شده برای حذف ترکیبات آلی فرار از هوا

مرجع	سطح فعال (m ² /g)	ماده حذف شونده	روش تهیه پایه کربنی	پایه	نوع کاتالیست
۲۴	۹۶۲/۰۴	تولوئن	روش فیزیکی	کربن فعال نارگیل	Cu
۲۴	۹۷۲/۷۵	تولوئن	روش فیزیکی	کربن فعال نارگیل	Co
۲۴	۹۶۵/۸۳	تولوئن	روش فیزیکی	کربن فعال نارگیل	Fe
۲۴	۹۳۲/۱۳	تولوئن	روش فیزیکی	کربن فعال نارگیل	Ni
۲۵	۷۵۰/۷	(تولوئن-زایلن-بنزن)	روش فیزیکی	کربن فعال نارگیل (polyol)	Cu
۲۱	۵۱۹	تولوئن	-	styrene divinylbenzene copolymer	Pt
۲۲	۴۸۴	زایلن مخلوط ایزومرها	(تجاری - بازیافت شده) در دمای ۴۰۰ سلیسیوس	کربن فعال	Pt
۲۲	۵۲۰	زایلن مخلوط ایزومرها	(تجاری - بازیافت شده) در دمای ۸۰۰ سلیسیوس	کربن فعال	Pt
۲۲	۷۴۳	زایلن مخلوط ایزومرها	(تجاری - بازیافت شده) با اسید HF	کربن فعال	Pt
۲۳	۱۰۵	تولوئن	روش فیزیکی	کربن فعال	Pt
۲۶	۸۳۹	ارتو زایلن	تجاری	کربن فعال	Pd
۲۷	۹۹	(تولوئن-زایلن-بنزن)	-	گاما آلومین	Pt
۲	۶۶۶	-	-	(Y-zeolites)	Ag
۲۸	۸۵۴	-	تجاری	کربن فعال	Pt
۲۹	۸۵۹	(تولوئن-زایلن-بنزن)	(تجاری - بازیافت شده) با اسید H ₂ SO ₄	کربن فعال	Pt
۶	۳۰۱/۵	تولوئن	(روش فیزیکی - گاز CO ₂)	(کربن فعال - پوست برنج)	Co
۶	۱۵۵۵	تولوئن	(روش شیمیایی - ZnCl ₂)	(کربن فعال - پوست برنج)	Co
۶	۹۲۶	تولوئن	(روش شیمیایی - KOH)	(کربن فعال - پوست برنج)	Co
۶	۱۰۳۰	تولوئن	(تجاری - روش شیمیایی) با ZnCl ₂	کربن فعال	Co
۶	۱۰۰۸	تولوئن	(تجاری - روش شیمیایی) با KOH	کربن فعال	Co

جدول ۴- (ب) خلاصه‌ای از کاتالیست‌های ساخته شده برای حذف ترکیبات آلی فرار از هوا

مرجع	سطح فعال (m ² /g)	ماده حذف شونده	روش تهیه پایه کربنی	پایه	نوع کاتالیست
۳۰	۷۲	تولون	-	ZrO ₂	Co ₃ O ₄
۱۵	۳۲۹	زایلن مخلوط ایزومرها	Polyfurfuryl Alcohol (PFA)	کربن فعال یکپارچه	Pt
۱۵	۳۲۹	زایلن مخلوط ایزومرها	Polyfurfuryl Alcohol (PFA)	کربن فعال یکپارچه	Pd
۳۱	۷۸	تولون	-	CeO ₂	(Au/FeO _x)
۳۲	۱۳۸۰	(تولون- متا زایلن)	تجاری	کربن فعال	Cu
۳۲	۱۳۲۰	(تولون- متا زایلن)	تجاری	کربن فعال	Ni
۳۲	۱۲۹۱	(تولون- متا زایلن)	تجاری	کربن فعال	Co
۳۳	۱۱۰۰	بنزن	(روش فیزیکی - گاز CO ₂)	(کربن فعال - هسته زیتون)	Co
۳۳	۵۵۵	بنزن	(روش فیزیکی - گاز CO ₂)	(کربن فعال - هسته زیتون)	Cr
۳۴	۹۰۸	بنزن	بسپاریزاسیون	اتروژل کربن خالص	Pt
۳۵	۱۵۲۱	تولون	تجاری	(کربن فعال - لیگنین)	Pd
۳۶	۱۶۹	تولون	-	Al ₂ O ₃	MnO ₂
۳۷	-	تولون	-	گاما آلومین	(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃)
۳۸	-	تولون	-	خاک رس	FeO _x
۳۹	۱۲/۴	تولون	-	آلومین	Fe
۴۰	-	بنزن	-	Al ₂ O ₃	(Pd/ V ₂ O ₅)
۴۱	-	بنزن	-	SiO ₂	MnO _x
۴۲	-	بنزن	-	(Ce _{1-x} Mn _x O ₂)	CuO
۴۲	-	بنزن	-	SiO ₂	CuO
۴۲	-	بنزن	-	گاما آلومین	CuO
۴۳	-	بنزن	-	Al ₂ O ₃	V
۴۴	-	بنزن	-	خاک رس - آلومینیم	Pd
۴۵	-	(تولون- زایلن- بنزن)	-	گاما آلومین	Pd
۴۶	-	تولون	-	(Al ₂ O ₃ -CeO ₂)	Pt
۴۷	-	تولون	-	Zr ₉₅ Y ₅	Co
۴۸	۱۰۲	هگزان	-	-	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂
۴۹	-	تولون	-	Zr	Mn
۵۰	۲۵	(تولون- بنزن)	-	TiO ₂	(V ₂ O ₅ -WO ₃)
۵۱	۲۵/۳	(تولون- بنزن)	-	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	Co/La
۵۲	۱۱۷	اورتو زایلن	-	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
۵۳	۱۵۳	تولون	-	Al ₂ O ₃	Au
۵۳	۱۳۹	تولون	-	Ce _{7.5} / Al ₂ O ₃	Au
۵۳	۷۹	تولون	-	CeO ₂	Au
۵۳	۱۲۱	تولون	-	TiO ₂	Au
۵۴	-	تولون	-	Ce _x Y _{1-x} O	Pd
۵۵	۶۳	اورتو زایلن	-	تیتانیوم فسفات	VO _x
۵۶	-	تولون	-	TiO ₂	Pt
۵۶	-	تولون	-	TiO ₂	Rh
۵۶	-	تولون	-	TiO ₂	Ir
۵۶	-	تولون	-	TiO ₂	Pd
۵۶	-	تولون	-	TiO ₂	Au
۵۷	-	تولون	-	Al ₂ O ₃	Pt
۵۸	-	تولون	-	(ZnO/ Al ₂ O ₃)	(Pt-Au)

با توجه به جدول (۴) ساخت کاتالیست با استفاده از پایه‌های غیر کربنی نیز مرسوم است. از این گروه می‌توان به پایه‌های Al_2O_3 ، TiO_2 ، Fe_2O_3 و CeO_2 اشاره کرد [۱۰-۱۲].

یکی دیگر از نکات قابل توجه در ساخت پایه کربنی روش طراحی فرایند تولید می‌باشد. دو روش در ساخت کاتالیست و پایه می‌توان در نظر گرفت در روش اول عملیات کربنی کردن سپس فعال‌سازی را انجام داده و پس از ساخت کامل کربن فعال عملیات تلقیح کاتالیزور (فلز) انجام می‌گیرد [۳۳]. در روش دوم عملیات تلقیح فلز در بین مراحل کربنی کردن و فعال‌سازی صورت می‌گیرد. البته تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که روش دوم به دلیل توزیع نامناسب فلز بروی سطح پایه و سطح فعال کم کربن فعال، قبل از فعال‌سازی، روش مناسبی نیست [۳۳].

وجود گروه‌های عاملی بر روی پایه یکی دیگر از عوامل موثر در طراحی کاتالیست است. قرار گرفتن گروه‌های شیمیایی مختلف بر روی پایه کاتالیست از طرق مختلفی قابل انجام است. فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از مواد شیمیایی گوناگون و تلقیح پایه ساخته شده با استفاده از مواد شیمیایی مورد نظر می‌تواند گروه‌های عاملی هدف را بر روی کاتالیست قرار دهد. استفاده از اسید فسفریک به عنوان فعال‌ساز می‌تواند گروه‌های فسفری و اکسیژنی را بروی پایه قرار دهد. از این گروه‌ها می‌توان به $(C-O-PO_3)$ ، $(C-PO_3)$ و C_3PO اشاره کرد [۵۹]. وجود این گروه‌ها باعث افزایش بازدهی فرایند اکسایش ترکیب آلی می‌شود.

۳- فلز مورد استفاده برای ساخت کاتالیست و روش‌های نشان‌دهنده فلز بر روی پایه

۳-۱ فلز مورد استفاده برای ساخت کاتالیست

عموماً دو گروه اصلی فلز برای حذف ترکیبات آلی فرار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. دسته اول، فلزات نجیب^۱ (Pt, Pd, Au, Rh) و دسته دوم فلزات واسطه^۲ (Fe, Ni, Cu, Co, Mn) می‌باشند [۹-۱۰]. دسته اول اگرچه به دلیل فعالیت زیاد دارای بازدهی بالاتری هستند، لیکن قیمت گران این فلزات نقطه منفی برای استفاده از آن‌ها است به طور کلی فعالیت کاتالیستی یک فلز وابسته به اندازه ذرات، شکل ذرات و توزیع آن‌ها می‌باشد. در فرایند تولید کاتالیست که شامل

عملیات تلقیح و تعویض یون می‌باشد، محلول فلز مورد نظر در تماس با یک سطح مقاوم و متخلخل به‌عنوان پایه کاتالیست قرار می‌گیرد. بنابراین میزان کارایی یک کاتالیست نه تنها به فلز به عنوان کاتالیزور وابسته است بلکه پایه کاتالیست نقش تعیین‌کننده‌ای دارد [۲۱]. با توجه به مطالعات انجام شده برای حذف ترکیبات آلی فرار به خصوص تولوئن، بنزن و زایلین از هوا استفاده از کاتالیست‌های پلاتینی و پالادیم بسیار مرسوم می‌باشد. از آنجا که استفاده از این کاتالیست‌ها هزینه زیادی دربر دارند و پژوهشگران به استفاده از فلزات ارزان قیمت و در دسترس، رو آوردند. به‌کارگیری فلزاتی چون آهن، آلومینیم، کبالت، نیکل و مس به عنوان فلز کاتالیزور، مانند فلزات نجیب بازدهی بالایی ندارند، ولی به دلیل قیمت ارزان می‌توانند کاندیدی مناسبی جهت ساخت کاتالیست باشند. شایان ذکر است که معمولاً نسبت تلقیح این دسته از فلزات از ۰/۵ درصد وزنی تا ۵ درصد مورد توجه قرار گرفته است. همانطور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود استفاده از فلزات واسطه، در سال‌های اخیر در ساخت کاتالیست مرسوم شده است. در این گروه از فلزات کبالت و آهن بیشترین بازدهی و کاربرد را داشته‌اند [۶]. نشان‌دهنده گروه‌های دوتایی^۳ و سه‌تایی^۴ فلزی بر روی پایه، یکی دیگر از مواردی است که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. در ارتباط با فرایند اکسایش کاتالیستی برای حذف ترکیبات آلی فرار به ویژه بر روی کربن فعال تولید شده از مواد زائد کشاورزی و بی‌ارزش، تحقیقات اندکی گزارش شده است. در تحقیق انجام گرفته شده توسط آکومورا^۵ و همکارانش که در سال ۲۰۰۳ انجام گرفت مشاهده شد که وجود گروه‌های دوتایی فلزات نجیب (پلاتین و طلا) بر روی پایه اکسید فلزی می‌تواند در افزایش کارایی کاتالیست طراحی شده در حذف دی‌اکسیدها از هوا، موثر باشد [۶۰]. در سال‌های اخیر نیز پژوهشگران بر روی تاثیر گروه‌های مختلف فلزی بر روی پایه‌های گوناگون به ویژه آلومین گزارش‌هایی به ثبت رسانده‌اند. در سال ۲۰۱۰ لانرگان^۶ و همکارانش تاثیر دو گروه فلزی واسطه و نجیب را به صورت همزمان بر روی گاما آلومین برای حذف بنزن مورد تحلیل قرار دادند. با قرار دادن دو فلز نیکل و پلاتین به صورت همزمان بر روی آلومین با استفاده از روش تلقیح مشاهده شد که میزان حذف

3. Bimetallic
4. Trimetallic
5. Okumura
6. Lonergan

1. Noble Metal
2. Transition Metal

می‌شود. در انتها ماده ژلاتینی باقی مانده در آن^۳ خشک می‌شود. سپس عملیات تکلیس^۴ کردن کاتالیست برای افزایش پایداری کاتالیست، برهم‌کنش بین فلز و پایه و خروج مواد زائد از درون کاتالیست با استفاده از گاز بی اثر نیتروژن انجام می‌شود [۴۰-۳۷]. نکته قابل توجه این است که چنانچه از نمک کلرید فلزات ذکر شده، استفاده شود باید با به‌کارگیری از گاز هیدروژن عملیات تکلیس کردن (کاهش^۵) برای خارج نمودن کلر از سطح کاتالیست انجام شود. همچنین زمانی که تنها فلز خالص بر روی پایه مد نظر باشد، نیز مخلوطی از گاز هیدروژن و نیتروژن در عملیات کلسینه به کار می‌روند. البته با توجه به توضیحات ذکر شده در بخش ساخت کربن فعال به نظر می‌رسد که همواره باید دمای تکلیس پایین‌تر از دمای کربنی کردن و فعال‌سازی کربن فعال باشد، زیرا به راحتی قادر خواهد بود ساختار کربن فعال را تغییر دهد. البته در تحقیقات قبلی همواره دمایی بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس برای تکلیس کردن کاتالیست در نظر گرفته شده است. در فرایند تکلیس در دمای بالا کلیه ترکیبات اضافی بر روی سطح کاتالیست مانند گروه‌های نیترات با استفاده از گاز بی اثر و حامل نیتروژن از کاتالیست خارج شده و پیوندهای ضعیف بین فلز و پایه پایدار و محکم می‌گردد.

۳-۲-۳ روش رسوب‌دهی^۶

این روش به دو بخش همگن و ناهمگن (هتروژن) تقسیم می‌شود. در روش همگن قرار گرفتن یون‌های فلز مورد نظر بر روی پایه به صورت آرام و همگن در مجاورت اوره انجام می‌گیرد. اوره در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس به آرامی یون‌های هیدروکسید را در محیط آزاد کرده و با یون‌های فلز موجود در محلول بر روی پایه ته‌نشین می‌شوند. این ته‌نشینی آرام باعث به وجود آمدن کاتالیستی همگن می‌گردد. در روش رسوب‌دهی ناهمگن از یک عامل رسوب‌دهنده مانند محلول هیدروکسید سدیم (محلول سود) بهره گرفته و محلول نیترات نمک فلز و پایه که در جوار یکدیگر قرار گرفته‌اند، را قلیایی کرده و محیطی مناسب برای ته‌نشینی شدن فلز بر روی پایه را فراهم می‌آورد [۶۸-۶۹]. باید توجه شود که میزان محلول سود مورد نیاز را می‌توان با محاسبات مربوط به مقدار فلز موجود در داخل محلول بدست آورد.

3. Oven
4. Calcination
5. Reduced
6. Deposition-Precipitation (DP)

بنزن افزایش یافته است [۶۱]. در جدول (۵) برخی از تحقیقات انجام گرفته بر روی کاتالیست‌های چند فلزی ارائه شده است.

جدول ۵- کاتالیست ساخته شده با چندین گروه فلزی بر روی پایه

مرجع	ماده حذف‌شونده	پایه	گروه‌های فلزی
۶۱	(بنزن - بوتادی ان)	Al ₂ O ₃	(Ni-Pt)
۶۲	بوتادی ان	Al ₂ O ₃	((Co, Ni)-Pt)
۶۳	سیکلو هگزان	Al ₂ O ₃	(Ni-Pt)
۶۴	استوفنون	(Y- Zeolite)	(Ni-Pt)
۶۵	هیدروژن	SiO ₂	(Ru-Ag) (Ru-Cu)
۶۶	-----	SiO ₂	(Co-Rh)
۶۷	مونوکسید کربن	TiO ₂	(Au-Ag)

همانطور که از جدول (۵) مشخص است در زمینه حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از چندین گروه فلزی بر روی پایه مخصوصاً کربن فعال، مطالعات گسترده‌ای صورت نگرفته است.

۳-۲ روش‌های نشانندن فلز بر روی پایه:

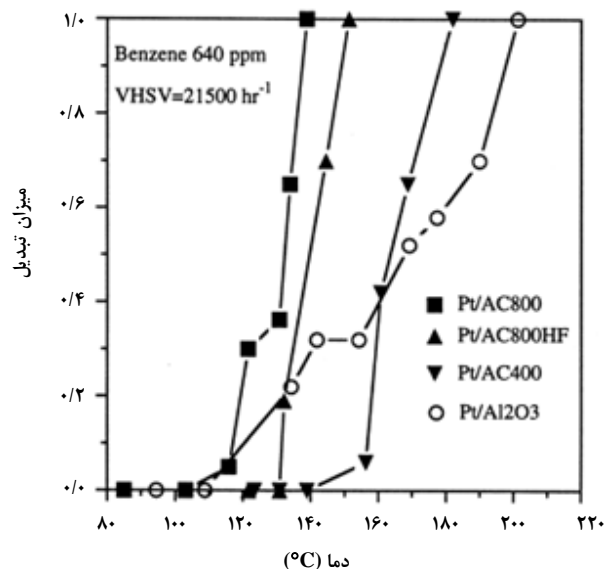
در این بخش روش‌های نشانندن کاتالیزور (فلزات) بر روی پایه، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. اصولاً در روش‌های آزمایشگاهی برای ساخت کاتالیست جهت اکسایش ترکیبات آلی فرار از هوا، از روش تلقیح^۱ ساده استفاده می‌شود. بر اساس بررسی‌های انجام شده، تنها روشی که برای نشانندن فلزات بر روی کربن فعال به عنوان پایه در حذف ترکیبات آلی فرار از هوا به کار رفته است، روش تلقیح بوده است. در صورتی که می‌توان از روش ته‌نشینی نیز با به‌کارگیری یک عامل رسوب دهنده^۲، بهره گرفته شود. در زیر به توضیح دو روش ذکر شده پرداخته خواهد شد.

۳-۲-۱ روش تلقیح

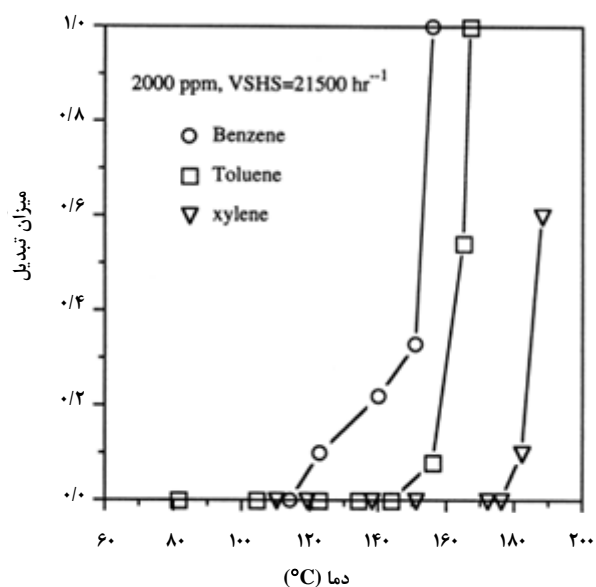
پس از تهیه پایه، با استفاده از نمک نیترات فلزات مورد نظر (فلزات واسطه یا نجیب) عملیات تلقیح برای قرار دادن فلزات انجام می‌گیرد. در این روش پایه طراحی و ساخته شده در تماس با محلول نمک نیترات فلز مورد نظر قرار گرفته و عملیات همزدن در حرارت انجام

1. Impregnation
2. Deposition- Precipitation

فرایند به صورت کامل انجام شود، موثر باشد. پایه کربنی قادر است این حداکثر دما را نسبت به دیگر پایه‌ها مانند آلومین کاهش دهد [۲۱-۲۲]. به عنوان مثال در شکل‌های (۲) و (۳) می‌توان اثر ماده آلی فرار، نوع پایه و پیش آماده‌سازی کاتالیست بر روی دما را مشاهده کرد.



شکل ۲- اثر نوع پایه و پیش آماده‌سازی کاتالیست بر اکسایش بنزن در دماهای مختلف [۲۱]



شکل ۳- میزان اکسایش ترکیبات آلی فرار با استفاده از کاتالیست (Pt/AC800) در دماهای مختلف [۲۱]

میان دو روش توضیح داده شده روش DP به علت توزیع مناسب و اندازه ذرات فلز کوچکتر بر روی پایه می‌تواند کاتالیستی با ساختار نانو تولید کند. در صورتی که در روش تلقیح به دلیل کلوخه شدن ذرات فلز بر روی پایه و توزیع نامطلوب، فلز دارای اندازه ذرات بزرگتری بر روی پایه است. به علاوه در زمینه حذف ترکیبات آلی فرار از هوا تا کنون کاتالیست‌های ساخته شده از روش تلقیح، طراحی و ساخته شده که به کارگیری روش DP بر روی پایه کربنی خود می‌تواند یک پژوهش جدید برای مقایسه با تحقیقات انجام شده با روش تلقیح، باشد [۷۰]. در ضمن باید به این نکته توجه شود که در روش تلقیح، استفاده از کربن فعال تهیه شده با روش فعال‌سازی شیمیایی بسیار مؤثر است به گونه‌ای که بر اساس تحقیقات انجام شده وجود گروه‌های عاملی می‌تواند در کارایی کاتالیست اثر مثبتی داشته باشند. در حالی که در روش DP وجود این گروه‌ها الزامی نبوده و این روش را می‌توان به راحتی با کربن فعال ساخته شده به روش فیزیکی انجام داد و کاتالیست مناسب با توزیع مطلوب و اندازه ذرات فلز در حد نانو تهیه و طراحی کرد [۷۱].

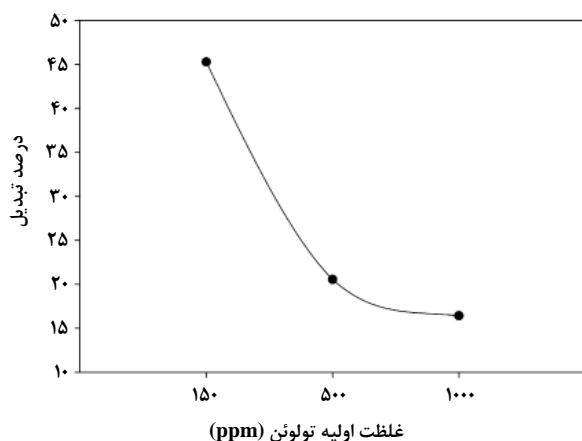
۴- بررسی برخی از مهم‌ترین شرایط عملیاتی فرایند اکسایش

در فرایند اکسایش کاتالیستی شرایط عملیاتی متعددی از قبیل دما، غلظت اولیه، فشار و زمان مورد توجه است که از میان آن‌ها در مطالعات انجام شده، مشاهده شد دما و غلظت اولیه آلاینده‌ها بیشتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این بخش به صورت مختصر تاثیر این عوامل مورد بررسی قرار گرفته است.

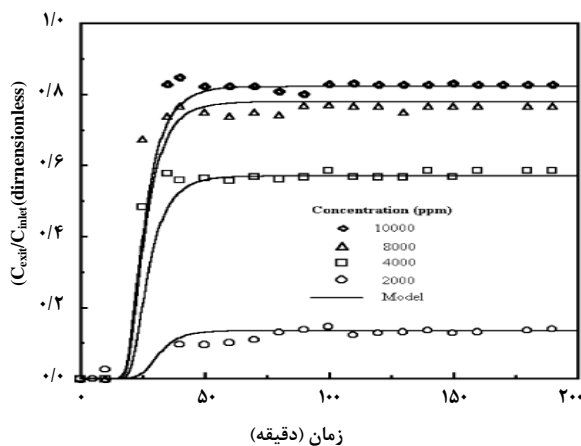
۴-۱ اثر دما

یکی از شرایط عملیاتی در فرایند اکسایش، دما است. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته [۲۳-۳۳] مشخص شده است که معمولاً با افزایش دما، افزایش بازدهی اکسایش نیز افزایش می‌یابد. این روند افزایشی خطی نیست و بسته به شرایط فرایند و نوع کاتالیست می‌تواند با شیب‌های مختلف صورت گیرد. نوع پایه، فلز به کار رفته، پیش آماده‌سازی کاتالیست، ترکیب آلی فرار و غلظت اولیه خوراک ورودی به راکتور کاتالیستی می‌تواند بر دمای اکسایش اثر گذار باشند [۲۳-۳۳]. نوع پایه می‌تواند در تعیین بیشینه دمایی که در آن،

و حذف تولوئن را به همراه دارد [۳۲]. می‌توان در نمودار زیر نتایج حاصل از این مطالعه را مشاهده کرد.



شکل ۴- تغییرات غلظت اولیه تولوئن و درصد تبدیل اکسایش آن در دمای ثابت ۲۵۰°C با استفاده از کاتالیست (Cu/AC) [۲۵]



نمودار ۵- تغییرات غلظت خروجی گاز تولوئن از سیستم کاتالیستی (Ni/AC) در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس با زمان و غلظت ورودی به سیستم [۳۲]

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام گرفته، ساخت کاتالیست مناسب جهت حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از پایه‌های کربنی و غیر کربنی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ولی بر اساس دلایل گوناگون ذکر شده مانند سطح فعال زیاد، توزیع روزه‌ها، اندازه روزه‌ها، اندازه ذرات، مقاومت مکانیکی مناسب، آب‌گریز بودن، در دسترس بودن و قیمت ارزان کربن فعال، این پایه کاربرد بیشتری پیدا کرده است.

در شکل (۲) برای حذف بنزن از چهار کاتالیست که سه عدد با پایه کربنی و یکی با پایه آلومین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پیش‌آماده‌سازی کاتالیست‌ها با پایه کربنی توسط گاز نیتروژن و در دماهای ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس (AC800, AC400) انجام شده و تنها یک کاتالیست علاوه بر عبور گاز نیتروژن از آن با اسید هیدروفلوئوریک (HF) نیز شستشو داده می‌شود (AC800HF). مشاهده می‌شود بیشینه دما برای فرایند کامل اکسایش در کاتالیست AC800HF و AC800 پایین‌تر است. در شکل (۳) اثر نوع ماده آلی فرار بر اکسایش بررسی شده است. در این آزمایش بنزن و تولوئن نسبت به زایلن در دماهای پایین‌تر اکسید می‌شوند. نکته قابل ذکر دیگر در مبحث اثرات دمایی این است که کدام یک از مراحل فرایند اکسایش گلوگاه فرایند می‌باشد. در فرایند اکسایش ابتدا مواد واکنش دهنده از فاز گاز عبور کرده و بعد از نفوذ از مرز بین دو فاز گاز و جامد بر روی سطح کاتالیست قرار می‌گیرند، آنگاه با نفوذ در خلل و فرج و نشست بر روی پایه و فلز کاتالیزور، واکنش اکسایش انجام می‌شود. پس از تولید محصولات حاصل از عمل اکسایش عملیات دفع از سطح کاتالیست صورت می‌گیرد. همانطور که مشاهده می‌شود دما می‌تواند بر هر یک از مراحل ذکر شده اثر گذاشته و روند متفاوتی را ایجاد نماید.

۴-۲ اثر غلظت اولیه آلاینده

پارامتر عملیاتی موثر دیگر که باید در فرایند حذف ترکیبات آلی فرار با سیستم‌های کاتالیستی مورد بررسی قرار گیرد تغییرات غلظت اولیه مواد آلاینده در ورودی سیستم می‌باشد. وقتی که در دمای ثابت سیستم، غلظت مواد ورودی افزایش می‌یابد میزان ظرفیت کاتالیست برای انجام عمل اکسایش کاسته می‌شود. زیرا با افزایش غلظت اولیه میزان اکسایش در ابتدا افزایش می‌یابد به گونه‌ای که تولید آب و دی اکسید کربن زیاد، باعث بسته شدن مکان‌های فعال بر روی کاتالیست می‌شود. مسدود شدن مکان‌های فعال کاتالیست با آب یکی از مهم‌ترین علل این کاهش فعالیت می‌باشد. در تحقیق به عمل آمده در شکل (۴) کاملاً مشهود است که با افزایش اولیه غلظت تولوئن میزان درصد تبدیل آن کاهش می‌یابد [۲۵].

نتایج مشابه در تحقیق به عمل آمده در هند نیز بیانگر این می‌باشد که افزایش غلظت اولیه آلاینده در گاز ورودی کاهش میزان اکسایش

- [4] Ramosa, M.E., Bonellia, P.R., Cukierman, A.L., Ribeiro, Carrotc M.M.L., Carrotc, P.J.M., "Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor", *Journal of Hazardous Materials* 177 175–182 (2010).
- [5] Zhang, X., Chen, S., Bi H.T., "Application of wave propagation theory to adsorption breakthrough studies of toluene on activated carbon fiber beds", *Carbon* 48 23178-2326 (2002).
- [6] Lu, C.Y., Wey, M.Y., Chuang, K.H., "Catalytic treating of gas pollutants over cobalt catalyst supported on porous carbons derived from rice husk and carbon nanotube", *Applied Catalysis B: Environmental* 90 652–661 (2009).
- [7] Lewandowski, D.A., "Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds", Lewis Publishers, New York (2000).
- [8] Okoniewski, A.B., "Remove Volatile Organic Compounds from Wastewater by Air Stripping", *Chemical Engineering Progress*, 80-93(1992).
- [9] Kim, S.C., "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide", *Hazard. Mater.* B91 285–299 (2002).
- [10] Delannoy, L., Fajerwerg, K., Lakshmanan, P., Potvin, C., Me' thivier, C., Louis, C., "Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction", *Applied Catalysis B: Environmental* 94 117–124 (2010).
- [11] Meilin, J., Haifeng, B., rigetu, Z., Yuenain, S., Yanfeng, L., "Preparation of Au/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation", *Rare Earth*, 26 528 (2008).
- [12] Shen, Y., Yang, X., Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, H., Gao, L., Jia, M., "The states of gold species in CeO₂ supported gold catalyst for formaldehyde oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 79 142–148 (2008).
- [13] Ho'dar, F.J M., Castilla, C.M., Cadenas, A.F.P., "Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels", *Appl Catal B: Environ*; 54:217–24 (2004).
- [14] Merino, M.A.A., Ribeiro, M.F., Silva, J.M., Marin, F.C., M.Ho'dar, F.J, "Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion", *Environ Sci Technol*;38(17):4664–70 (2004).
- [15] Shiue, A., HaoKang, Y., Hu, S.C., Jou, G.T., Lin, C.H., Hu, M.C., Lin, S.I., "Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded non woven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms", *Building and Environment* 45 2123-2131 (2010).
- [16] Shiue, A., Den, W., Kang, Y.H., Hu, S.C., Jou, G.T., Lin, C.H., Hue, V., Lin, S.I., "Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of a cleanroom", *Building and Environment* 46 468-477 (2011).
- [17] Popescu, M., Joly, J.P., Carre, J., Danatouiu, C., "Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons", *Carbon* 4 739–48 (2003).
- البته باید به این نکته اشاره کرد که در طراحی کربن فعال به عنوان پایه کاتالیست با تغییر شرایط عملیاتی ساخت، مانند شرایط کربنی کردن و فعال سازی می توان خصوصیات سطحی پایه را به دلخواه تنظیم کرد. پس از ساخت پایه انتخاب فلز مناسب شرط داشتن کاتالیست با بازدهی بالا است. فلزات نجیب به دلیل فعالیت زیاد در ساخت کاتالیست برای حذف آلاینده های هوا، بخصوص ترکیبات آلی، استفاده فراوانی دارند. ولیکن به دلیل قیمت بالا، استفاده از فلزات واسطه محور توجه واقع شده است. به کارگیری کبالت و آهن بیش از سایر فلزات این گروه مورد توجه قرار گرفته است. با این حال بررسی کارایی دیگر فلزات می تواند به عنوان زمینه های جدید پژوهشی در مدنظر محققین قرار گیرد. یک خلاء موجود در تحقیقات انجام شده، استفاده همزمان چندین فلز واسطه و ارزان بر روی پایه کربنی برای حذف هم زمان بنزن، تولوئن و زایلن است. بررسی این موضوع که آیا استفاده از چند فلز بر روی کربن فعال اثر مثبتی بر حذف ترکیبات آلی فرار دارد، همچنان مسکوت مانده است. از میان شرایط عملیاتی، دو شرط دما و غلظت اولیه به عنوان مهمترین شرایط مورد بررسی قرار گرفته اند. پژوهش ها نشان داده اند که با ازدیاد دما بازدهی اکسایش افزایش یافته است. البته بسته به اینکه کدام یک از مراحل اکسایش اعم از انتقال از فاز گاز به سطح مشترک کاتالیست، انتقال به درون خلل و فرج و همچنین سطح کاتالیست، جذب بر روی سطح کاتالیست، واکنش اکسایش و عملیات دفع محصولات ناشی از اکسایش، گلوگاه است که می تواند رفتار متفاوتی از خود نشان دهد. در مورد غلظت اولیه تحقیقات انجام گرفته، نشان می دهند که ابتدا با افزایش غلظت، مقدار اکسایش افزایش می یابد ولی با تولید بیشتر محصولات اکسایش، به دلیل مسدود شدن سطوح فعال، بازدهی فرایند، کاهش می یابد.

مراجع

- [1] Atkinson, R., "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos.* Environ. 34 2063–2101(2000).
- [2] Baek, S.W., Kim, J.R., Ihm, S.K., "Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic zeolites", *Catalysis Today* 93–95 575–581 (2004).
- [3] Khan, F.I., Ghoshal, A.K., "Review: Removal of volatile organic compounds from polluted air", *Journal of Loss Prevention Industries* 13 527-545 (2000).

- [18] Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M., Portier, R.J., "Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons", *Bioresource Technology* 90 175–184 (2003).
- [19] Kim, K.J., Kang, C.S., You, Y.J., Chung, M.C., Woo, M.W., Jeong, W.J., Park, N.C., Ahn, H.G., "Adsorption desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons", *Catalysis Today* 111 223–228 (2006).
- [20] Lillo-Ro'denas, M.A., Cazorla-Amoro, D., Linares-Solano, A., "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations", *Carbon* 43 1758–1767 (2005).
- [21] Wu, J.C. S., Lin, Z.A., Tsai, F.M., Pan, J.W., "Low temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts", *Catalysis Today* 63 419–426 (2000).
- [22] Sheng, J.C., Wu, L., Chang, T.Y., "VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports", *Catalysis Today* 44 111–118 (1998).
- [23] Blanco, J., Petre, A.L., Yates, M., Martin, M.P., Martin, J.A., Martin-Luengo, M.A., "Tailor-made high porosity VOC oxidation catalysts prepared by a single-step procedure", *Applied Catalysis B: Environmental* 73 128–134 (2007).
- [24] Lu, C.Y., Wey, M.Y., "Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas", *Fuel Processing Technology* 88 557–567 (2007).
- [25] Lu, C.Y., Wey, M.Y., Chen L.I., "Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalyst for VOC oxidation", *Applied Catalysis A: General* 325 163–174 (2007).
- [26] Shaoyong, H., Changbin, Z., Hong, H., "In situ adsorption-catalysis system for the removal of *o*-xylene over an activated carbon supported Pd catalyst", *Environmental Sciences* 21 985–990 (2009).
- [27] Wu, J.C.S., Lin, Z.A., Pan, J.W., Rei, M.H., "A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration", *Applied Catalysis A: General* 219 117–124 (2001).
- [28] Kang, M., Bae, Y.S., Lee, C.H., "Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst", *Carbon* 43 1512–1516 (2005).
- [29] Shim, W.G., Kim, S.C., "Heterogeneous adsorption and catalytic oxidation of benzene, toluene and xylene over spent and chemically regenerated platinum catalyst supported on activated carbon", *Applied Surface Science* 256 5566–5571 (2010).
- [30] Wyrwalski, F., Lamonier, J.F., Siffert, S., Gengembre, L., Aboukai's, A., "Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement", *Catalysis Today* 119 332–337 (2007).
- [31] Bonelli, R., Albonetti, S., Morandic, V., Ortolanic, L., Riccobened, P.M., Scire, S., Zacchini, S., "Design of nano-sized FeOx and Au/FeOx catalysts supported on CeO₂ for total oxidation of VOC", *Applied Catalysis A: General* 395 10–18 (2010).
- [32] Gaur, V., Sharma, A., Verma, N., "Catalytic oxidation of toluene and m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transitioz metals", *Carbon* 43 3041–3053 (2005).
- [33] Alvim-Ferraz, M.C.M., Gaspar, C.M.T.B., "Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 655–659 (2004).
- [34] Torres, S.M., Hódar, F.J.M., Cadenas, A.F.P., Marín, F.C., "Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments", *Hazardous Materials* 183 814–822 (2010).
- [35] Bedia, J., Rosas, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., "Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 94 8–18 (2010).
- [36] Delagrange, S., Pinard, L., Tatibouët, J.M., "Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 68 92–98 (2006).
- [37] Masui, T., Imadzu, H., Matsuyama, N., Imanaka, N., "Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone", *Hazardous Materials* 176 1106–1109 (2010).
- [38] Nogueira, F.G.E., Lopes, J.H., Silva, A.C., Lago, R.M., Fabris, J.D., Oliveira, L.C.A., "Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene", *Applied Clay Science* 51 385–389 (2011).
- [39] Kim, S.C., Shim, W.G., "Influence of physicochemical treatments on iron-based spent catalyst for catalytic oxidation of toluene", *Hazardous Materials* 154 310–316 (2008).
- [40] Ferreira, R.S.G., de Oliveira, P.G.P., Noronha, F.B., "Characterization and catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 50 243–249 (2004).
- [41] Einaga, H., Ogata, A., "Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions", *Journal of Hazardous Materials* 164 1236–1241 (2009).
- [42] Li, T.Y., Chiang, S.J., Liaw, B.J., Chen, Y.Z., "Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_{1-x}MnxO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 103 143–148 (2011).
- [43] Ferreira, R.S.G., de Oliveira, P.G.P., Noronha, F.B., "The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 29 275–283 (2001).
- [44] Shufeng, Z., Renxian, Z., Chenze, Q., "Synthesis and characterization of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation", *Rare Earth*, 29 52 (2011).
- [45] Shim, W.G., Lee, J.W., Kim, S.C., "Analysis of catalytic xidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties", *Applied Catalysis B: Environmental* 84 133–141 (2008).
- [46] Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., Saedy, S., "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs", *Hazardous Materials* 186 1445–1454 (2011).

- [47] Wyrwalski, F., Lamonier, J.F., Siffert, S., Aboukari, A., "Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 70 393–399 (2007).
- [48] Ortiz, J.I.G., Rivas, B., Fonseca, R.L., Velasco, J.R.G., "Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions", *Applied Catalysis B: Environmental* 65 191–200 (2006).
- [49] Li, W.B., Wang, J.X., Gong, H., "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts", *Catalysis Today* 148 81–87 (2009).
- [50] Everaert, K., Baeyens, J., "Catalytic combustion of volatile organic compounds", *Journal of Hazardous Materials B109* 113–139 (2004).
- [51] Alifanti, M., Florea, M., Patravesco, V.I., "Cerium-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC", *Applied Catalysis B: Environmental* 70 400–405 (2007).
- [52] Gervasini, A., Carniti, P., Keränen, J., Niinisto, L., Auroux, A., "Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V₂O₅ catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition", *Catalysis Today* 96 187–194 (2004).
- [53] Ousmane, M., Liotta, L.F., Carlo, G.D., Pantaleo, G., Venezia, A.M., Deganello, G., Retailleau, L., Boreave, A., Fendler, A.G., "Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: Support effect", *Applied Catalysis B: Environmental* 101 629–637 (2011).
- [54] Lingyun, J., Mai, H., Jiqing, L., Mengfei, L., Libiao, G., Jun, H., "Palladium catalysts supported on novel Ce_xY_{1-x}O washcoats for toluene catalytic combustion", *Rare Earth*, 26 4 614 (2008).
- [55] Jimenez, J.J., Roblesa, J.M., Castellón, E.R., López, A.J., Granados, M.L., Val, S., Cabrera, I.M., Fierro, J.L.G., "Oxidation of o-xylene on mesoporous Ti-phosphate-supported VO_x catalysts and promoter effect of K⁺ on selectivity", *Catalysis Today* 99 179–186 (2005).
- [56] Santosa, P.V., Carabineiro, A.C.S., Tavares, P.B., Pereira, F.R.M., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., "Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 99 198–205 (2010).
- [57] Grbic, B., Radic, N., Baricevic, A.T., "Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts Oxidation of mixture", *Applied Catalysis B: Environmental* 50 161–166 (2004).
- [58] Kim, K.J., Ahn, H.G., "Complete oxidation of toluene over bimetallic Pt–Au catalysts supported on ZnO/Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental* 91 308–318 (2009).
- [59] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., A.M., "On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon", *Applied Surface Science* 252 8036–8038 (2006).
- [60] Okumura, M., Akita, T., Haruta, M., Wang, X., Kajikawa, O., Okada, O., "Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential deposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin" *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 43–52 (2003).
- [61] Lonergan, W.W., Vlachos, D.G., Chen, J.G., "Correlating extent of Pt–Ni bond formation with low-temperature hydrogenation of benzene and 1,3-butadiene over supported Pt/Ni bimetallic catalysts", *Journal of Catalysis* 271, 239–250 (2010).
- [62] Lonergan, W.W., Xing, X., Zheng, R., Qi, S., Huang, B., Chen, J.G., "Low-temperature 1,3-butadiene hydrogenation over supported Pt/3d/Al₂O₃ bimetallic catalysts", *Catalysis Today* 160, 61–69 (2011).
- [63] Shu, Y., Murillo, L.E., Bosco, J.P., Huang, W., Frenkel, A.I., Jingguang, G. Chen, J.G., "The effect of impregnation sequence on the hydrogenation activity and selectivity of supported Pt/Ni bimetallic catalysts" *Applied Catalysis A: General* 339, 169–179 (2008).
- [64] Malyala, R.V., Rode, C.V., Arai, M., Hegde, S.G., Chaudhari, R.V., "Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni–Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives" *Applied Catalysis A: General* 193, 71–86 (2000).
- [65] Narayan, R.L., King, T.S., "Hydrogen adsorption states on silica-supported Ru–Ag and Ru–Cu bimetallic catalysts investigated via microcalorimetry" *Thermochimica Acta* 312, 105–114 (1998).
- [66] Wanga, Z.J., Yang, F., Axnanda, S., Liu, C.J., Goodman, W.D., "Preparation and characterization of Co–Rh bimetallic model catalysts: From thin films to dispersed clusters" *Applied Catalysis A: General* 391, 342–349 (2011).
- [67] Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., Zanella, R., "Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation" *Journal of Catalysis* 281, 40–49 (2011).
- [68] You, X., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., "A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide" *Catalysis Letter* 102, 3–4 (2005).
- [69] Huang, Z., Cui, F., Xue, J., Zuo, J., Chen, J., Chungu, Xia, "Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition–precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol" *Catalysis Today* 183, 45–51 (2012).
- [70] Choudhary, V.R., Dumbre, D.K., "Supported Nano-Gold Catalysts for Epoxidation of Styrene and Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde" *Top Catal* 52, 1677–1687 (2009).
- [71] Lahouss, C., Cors, N., Ruau, V., Grange, P., Cellier, C., "Preparation of Pd on Carbon Black by Deposition-precipitation: Study of the Effect of the Support Functionalisation, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (2006).