

# بهینه‌سازی فرآیند اکسایش کاتالیستی مونوکسید کربن به روش سطح پاسخ

مهناز پورخلیل<sup>۱\*</sup>، سعیده تشرفی<sup>۲</sup>، نصرت ایزدی<sup>۱</sup> و انسیه گنجی باباخانی<sup>۳</sup>

۱- مرکز توسعه علوم و فناوری‌های نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۳/۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۲۸

## چکیده

هدف از این پژوهش، مدل‌سازی و بهینه‌کردن پارامترهای عملیاتی موثر در فرآیند اکسایش کاتالیستی گاز مونوکسید کربن با استفاده از کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره به روش برنامه طراحی آزمایش سطح پاسخ است. بدین منظور تعداد سی آزمایش با استفاده از طراحی مرکب مرکزی توسط نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 انجام شد که چهار پارامتر آزمایشگاهی دما، غلظت مونوکسید کربن، غلظت اکسیژن و سرعت فضایی در پنج سطح (۲، ۱، ۰، -۱، -۲) به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شدند. نتایج طراحی آزمایش، حاکی از صحت استفاده از یک معادله درجه دوم بین درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن (متغیر پاسخ) و چهار متغیر مستقل است. داده‌های حاصل از روش سطح پاسخ نشان داد که درصد تبدیل به طور موثری تحت تاثیر متغیرهای دمای فرایند و غلظت گاز اکسیژن در خوراک ورودی است. مقادیر بهینه پارامترهای مورد مطالعه برای رسیدن به درصد تبدیل ۱۰۰٪ مونوکسید کربن به دی‌اکسید کربن تحت فرآیند اکسایش کاتالیستی، بدین قرار است: دما = ۲۰۰°C، غلظت مونوکسید کربن = ۷۸۰ ppm، غلظت اکسیژن = ۵/۲۵ vol٪، سرعت فضایی = ۱۰۰۰۰ h<sup>-1</sup>. آنالیز واریانس نشان داد که ضریب همبستگی بالایی برابر با R<sup>2</sup> = ۰/۹۹۹۴ بین داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده از مدل فرضی برای متغیر پاسخ برقرار بوده که بیانگر صحت استفاده از مدل فرضی برای کاتالیست ساخته شده در محدوده شرایط عملیاتی مورد استفاده است.

کلمات کلیدی: اکسایش کاتالیستی، اکسید کبالت-اکسید سریم، نانولوله‌های کربنی، سطح پاسخ، آنالیز واریانس

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی: pourkhalilm@ripi.ir  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3439.2573)

## مقدمه

این پارامترها به منظور تبدیل حداکثر این آلاینده، محاسبه شده است. لازم به ذکر است جهت بررسی اثر متغیرهای عملیاتی دمای واکنش، غلظت آلاینده مونوکسیدکربن، غلظت گاز اکسیژن در خوراک موجود و میزان مصرفی کاتالیست بر درصد تبدیل گاز مونوکسیدکربن، از روش سطح پاسخ (RSM<sup>۳</sup>) در پنج سطح (+۲، +۱، ۰، -۱، -۲) استفاده شده است.

بخش تجربی  
آماده‌سازی پایه

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان خریداری شده اند. لازم به ذکر است نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWNTs<sup>۴</sup>) مورد استفاده به عنوان پایه کاتالیست، تحت روش CVD<sup>۵</sup> با استفاده از کاتالیست کبالت/مولیبدن بر پایه اکسید منیزیم در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته شده و خالص‌سازی نانولوله‌های تولیدی به منظور حذف ناخالصی‌های فلزی به روش اسید شویی انجام شده است. همچنین به منظور حذف کربن‌های بی‌شکل تشکیل شده در فرایند ساخت، از روش حرارت‌دهی در هوا در دمای ۲۵۰ °C به مدت نیم ساعت استفاده شد [۲۲]. یکی از اهداف استفاده از پایه در فرایند ساخت کاتالیست، ایجاد بستری مناسب به منظور توزیع فاز فعال به صورت یکنواخت بر روی سطحی با مساحت بالا است. از آنجا که ماهیت ذاتی نانولوله‌های کربنی آگریز است، لذا به منظور افزایش پراکندگی پایه در حلال‌های قطبی مانند آب، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح نانولوله‌ها نقش بسزایی در توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطوح پایه ایفا کرده و مکان‌هایی برای شروع هسته‌زایی و رشد ذرات فاز فعال ایجاد

گاز مونوکسیدکربن حاصل از احتراق سوخت‌های هیدروکربنی یکی از مهم‌ترین منابع آلوده کننده محیط زیست محسوب می‌شود [۱-۲]. یکی از موثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها جهت حذف آلاینده مونوکسیدکربن از خروجی دودکش‌ها و وسایل نقلیه، فرایند اکسایش کاتالیستی مونوکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن است [۳-۴]. اگرچه کاتالیست‌های ساخته شده با استفاده از فلزات نجیب نظیر پلاتین [۵-۶]، رودیم [۷-۸]، طلا [۹]، پالادیم [۱۰-۱۱] در این فرایند بسیار فعال هستند اما این کاتالیست‌ها به دلیل هزینه بالا و تف جوشی<sup>۱</sup> محدودیت‌های استفاده دارند [۱۲]. از این جهت در دهه‌های اخیر، استفاده از کاتالیست‌های با ساختار اکسید فلزی ارزان قیمت با فعالیت و پایداری حرارتی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۳]. در بین این کاتالیست‌ها، کاتالیست‌های اکسید کبالت [۱۴-۱۶]، اکسید مس [۱۷] و اکسید آهن [۱۸] خصوصیات فرایندی مشابهی با کاتالیست‌های فلزات نجیب دارند. کیم و همکارانش [۱۹] بیان داشتند که در فرایند اکسایش مونوکسیدکربن، اکسید سریم تقویت کننده<sup>۲</sup> مناسبی برای کاتالیست‌های آهن، کبالت و منگنز به دلیل فراهم کردن اکسیژن‌های فعال و تغییر حالت بین  $Ce^{+3}$  و  $Ce^{+4}$  است [۲۰]. لذا با توجه به پژوهش‌های انجام شده در این زمینه و تحقیق قبلی این گروه در خصوص ساخت و استفاده از کاتالیست اکسید کبالت بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره در فرایند اکسایش کاتالیستی مونوکسیدکربن [۲۱]، در تحقیق حاضر کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره، تحت روش هم‌رسوبی ساخته شده و به بررسی پارامترهای موثر بر شرایط عملیاتی بر درصد تبدیل گاز مونوکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن پرداخته شده، همچنین میزان بهینه

1. Sintering

2. Promoter

3. Response Surface Method (RSM)

4. Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs)

5. Chemical Vapor Deposition (CVD)

فیلیپس ساخت کشور هلند با مدل XL30 در شرایط ۱۵ kV و ۲/۵ Å استفاده شده است. تصویر SEM از کاتالیست  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{/OMWNT}$  در شکل ۱ نشان می‌دهد که انتخاب روش هم‌رسوبی منجر به پراکندگی یکنواخت فاز فعال ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر روی سطح پایه نانولوله‌های کربنی شده به نحوی که اثری از کلوخه شدن فاز فعال بر روی سطح پایه نبوده، همچنین ساختار لوله‌ای پایه نانولوله کربنی در فرایند ساخت و تکلیس کاتالیست از بین نرفته است.

همچنین به منظور شناسایی میزان بلورینگی<sup>۸</sup> و فازهای تشکیل شده کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله‌ها، از دستگاه پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) با مدل X'Pert MPD-Philips مجهز به لامپ مس (Cu) با طول موج ۱/۵۴ Å استفاده شد. طیف‌های مربوط به الگوی پراش نمونه‌ها در گستره مقادیر  $2\theta$  بین ۲ تا ۷۰ با گام ۰/۰۲ درجه و گام زمانی ۱۵ s ثبت شده‌اند. پیک‌های موجود در این الگوها در مقایسه با اطلاعات موجود در بانک اطلاعاتی کمیته JCPDS<sup>۱۰</sup> شناسایی و الگوهای استاندارد مربوط به نانولوله‌های کربنی، اکسید کبالت و اکسید سریم در شکل ۲ پراش نمونه‌ها آورده شده است.

شکل ۲ الف پراش پرتو اشعه ایکس نانولوله‌های کربنی، مطابق با ۰۴۱۵-۰۰۸-JCPDS، در زوایای  $44/5^\circ$ ،  $42/4^\circ$  و  $26/3^\circ$  را نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۱ و ۱۰۰ و ۰۰۲ می‌باشند.

می‌شود. در این تحقیق، به منظور ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌ها از محلول اسیدی با نسبت حجمی سه به یک از اسید سولفوریک به اسید نیتریک به مدت ۳ h در دستگاه فراصوت<sup>۱</sup> با بسامد ۴۰ kHz در دمای  $60^\circ\text{C}$  استفاده شده است. پایه‌ها پس از خنثی شدن با آب مقطر تا  $\text{pH} = 7$  با استفاده از صافی<sup>۴</sup>، به مدت ۱۰ h در کوره حرارتی تحت دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک شدند [۲۳-۲۴].

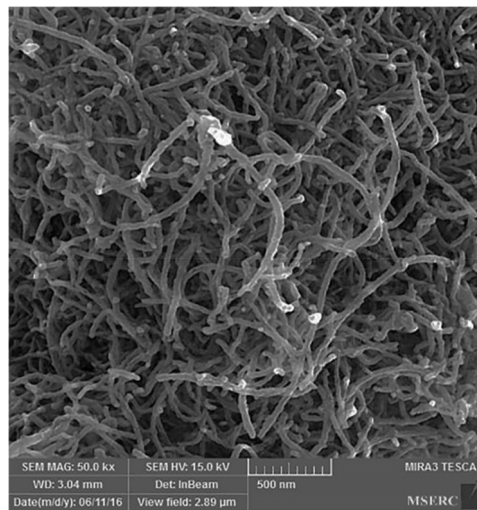
### ساخت کاتالیست

به منظور ساخت کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره، مقادیر مشخصی از محلول‌های یک مولار از نمک‌های نیترات کبالت ۶ آب و نیترات سریم ۶ آب، تحت هم زدن شدید در دمای  $70^\circ\text{C}$  با هم مخلوط شده و نانولوله کربنی اکسیژن‌دار شده (OMWNT)<sup>۵</sup> به اندازه مورد نظر به محلول نمک‌ها اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳۰ min تحت امواج فراصوت در دمای  $60^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سپس با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، محلول یک مولار کربنات سدیم به صورت قطره قطره به محلول فوق، تا رسیدن به  $\text{pH}$  محلول تا ۱۰، اضافه شد و محلول به مدت یک ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت و تا رسیدن به  $\text{pH}$  برابر ۷ با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در کوره حرارتی به مدت ۱۲ h در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک شد. سپس عملیات تکلیس<sup>۶</sup> کاتالیست ساخته شده در دمای  $550^\circ\text{C}$  در کوره افقی به مدت سه ساعت تحت گاز آرگن انجام شد.

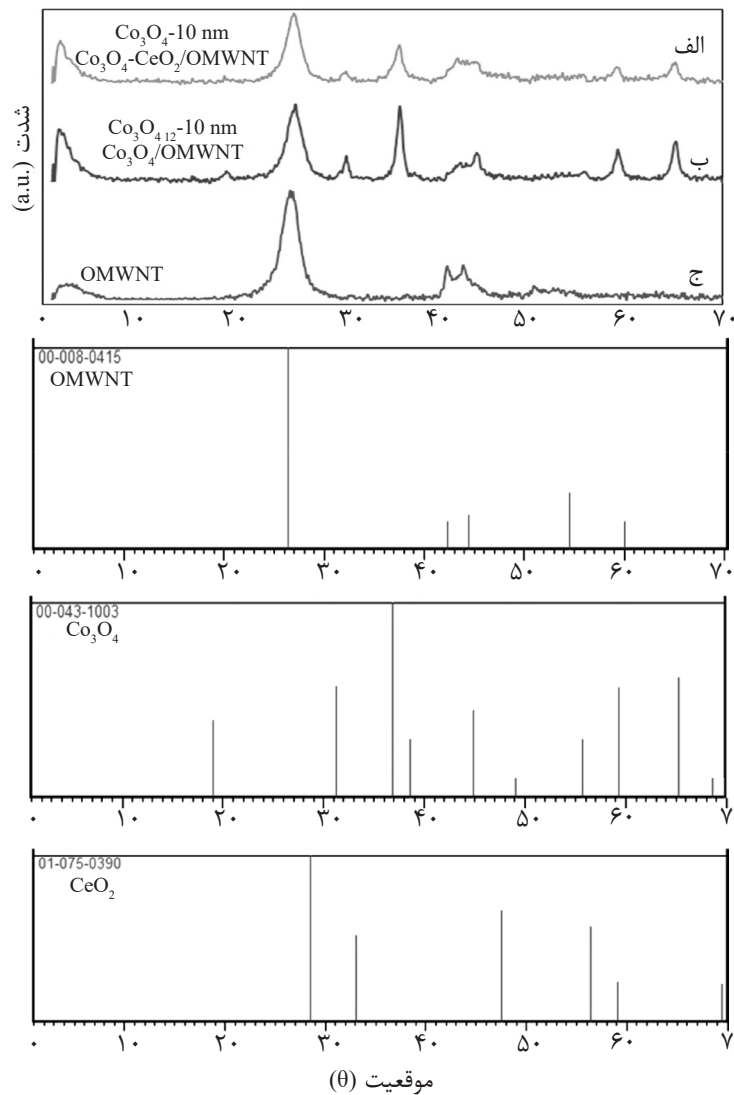
روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست ساخته شده  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{/OMWNT}$

یکی از کاربردهای میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM<sup>۷</sup>، بررسی ساختار ظاهری کاتالیست و نحوه پراکندگی فاز فعال بر روی سطح پایه است. لازم به ذکر است که در این تحقیق از دستگاه SEM

1. Acid Treatment
2. Ultrasonic System
3. Frequency
4. Filter
5. Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube (OMWNT)
6. Calcination
7. Scanning Electron Microscopy (SEM)
8. Crystallinity
9. X-ray diffraction (XRD)
10. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)



شکل ۱ تصویر SEM کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره



شکل ۲ الگوی XRD الف) نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده، ب) کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت بر پایه نانولوله کربنی ج) کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم بر پایه نانولوله کربنی با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم بر پایه نانولوله کربنی

مطلب است که ورود ذرات اکسید سریم در ساختار کاتالیست منجر به کاهش سایز و ایجاد پراکندگی بیشتر ذرات کبالت بر روی سطح پایه و افزایش سطح ویژه کاتالیست شده است.

### روش ارزیابی راکتوری

به منظور بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر عملکرد کاتالیستی در فرایند حذف آلاینده مونوکسید کربن از کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سریم بر پایه نانولوله کربنی با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم استفاده و ارزیابی فرایند در راکتور کوارتز با قطر داخلی ۶ mm مجهز به حرارت سنج نوع K<sup>۲</sup> انجام شد. به منظور تهیه غلظت مناسبی از آلاینده مونوکسید کربن در محدوده ۶۰ تا ۱۵۰۰ ppm از کپسول ۰/۵٪ گاز مونوکسید کربن در هلیوم، ساخت شرکت Technical Gas Service و کپسول‌های خالص اکسیژن و هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شده است. جریان‌های خوراک گازی شامل مونوکسید کربن و اکسیژن پس از عبور از دستگاه‌های کنترل کننده شدت جریان حجمی و مخلوط کننده، با شدت جریان حجمی مشخص وارد سیستم راکتور شدند. لازم به ذکر است که از گاز هلیوم به عنوان رقیق کننده گازی برای رساندن میزان غلظت گاز مونوکسید کربن در محدوده ۶۰ تا ۱۵۰۰ ppm استفاده شده است. به منظور اطمینان از عدم کاهش میزان مونوکسید کربن در گاز خروجی از راکتور به واسطه پدیده جذب سطحی، قبل از هر آزمایش، سطح کاتالیست در معرض گازهای خوراک قرار گرفت به نحوی که میزان غلظت مونوکسید کربن در گاز خوراک و خروجی از راکتور یکسان شود. برای اندازه‌گیری میزان غلظت گازهای موجود در جریان خط خوراک قبل از رسیدن به بستر راکتور، یک انشعاب از آن وارد دستگاه اندازه‌گیری آلاینده‌ها مدل Testo ۳۴۰ مجهز به سنسورهای CO<sub>۲</sub> و O<sub>۲</sub> می‌شود.

مقایسه پیک‌های شاخص نانولوله‌های کربنی در شکل ۲ الف با (۲) ب و ۲ ج نشان می‌دهد که با بارگذاری اکسید فلزات کبالت و سریم بر روی نانولوله‌های کربنی، ساختار نانولوله‌ها تخریب نشده و تنها به دلیل بارگذاری فلزات از شدت پیک‌های مربوط به نانولوله‌ها کاسته شده است. در شکل ۲ ب پیک مرتبط با اکسید کبالت به فرم کریستالی Co<sub>۳</sub>O<sub>۴</sub> مطابق با ۰۴۳-۱۰۰۳ JCPDS بر سطح نانولوله‌ها در زوایای ۱۹°، ۳۱/۲°، ۳۷°، ۳۸/۵°، ۴۵°، ۵۶/۵° و ۶۵° تشکیل شده که مربوط به بارگذاری ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت بر روی پایه است. شکل ۲ ج- پراش پرتو اشعه ایکس کاتالیست اکسید کبالت-اکسید سریم بر پایه نانولوله کربنی را نشان می‌دهد که با وارد کردن اکسید سریم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم، با توجه به ثابت ماندن میزان اکسید کبالت در حالت ب و ج به میزان ۱۵ درصد وزنی، کاهش شدت پیک‌های مرتبط با اکسید کبالت در شکل ج نسبت به ب را می‌توان به پراکندگی بیشتر اکسید کبالت در اثر حضور اکسید سریم به عنوان تقویت کننده نسبت داد. لازم به ذکر است که فاز اکسید سریم با توجه به میزان اندک آن مطابق الگوی استاندارد JCPDS به شماره کارت ۰۳۹۰-۰۷۵ بر روی سطح پایه با ساختار بلوری مشاهده نشده است. مقایسه متوسط اندازه ذرات اکسید کبالت به دست آمده از رابطه شرر<sup>۱</sup> با استفاده از میانگین پیک‌های شاخص اکسید کبالت در کاتالیست تک فلزی با کاتالیست دو فلزی نشان می‌دهد که افزایش اکسید سریم به نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سریم منجر به کاهش سایز ذرات اکسید کبالت از ۱۲-۱۳ nm در شکل ۲ ب به ۹ تا ۱۰ nm در شکل ۲ ج- شده است. نتایج آنالیز تک نقطه‌ای تعیین مساحت سطح کاتالیست‌ها به روش جذب سطحی گاز نیتروژن با استفاده از دستگاه Quantasorb، نشان از افزایش مساحت سطح<sup>۲</sup> کاتالیست تک فلزی از ۲۰۱ m<sup>۲</sup>/g به ۲۱۹ m<sup>۲</sup>/g در کاتالیست دو فلزی داشته و موید این

1. Scherrer Equation

2. Single-point Surface Area Method

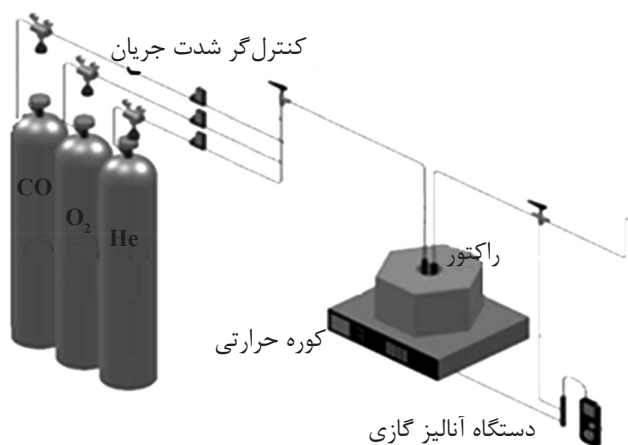
3. K-Type Thermocouple

اکسایشی کاتالیستی مونوکسید کربن، مطالعه برهمکنش متغیرها همچنین تعیین میزان بهینه آنها، اثر چهار متغیر دما، میزان غلظت گازهای اکسیژن، مونوکسید کربن در مخلوط خوراک و نیز سرعت فضایی بر درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن بر روی کاتالیست ۱۵ درصد وزنی اکسید کبالت-اکسید سربیم با نسبت وزنی ۱/۵ از فلز کبالت به سربیم بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره بررسی شد. لازم به ذکر است به منظور انجام این تحلیل از روش سطح پاسخ که یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها به منظور بهینه‌سازی فرایندهای چند متغیره است [۲۵] و نرم‌افزار طراحی آزمایش Design Expert نسخه ۱۷<sup>۱</sup> استفاده شده است. مقادیر کمینه و بیشینه متغیرهای عملیاتی گازهای مونوکسید کربن و اکسیژن مطابق با شرایط گازهای خروجی دودکش بسیاری از پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها، مطابق با مقادیر نشان داده شده در جدول ۱ تعیین شد. لازم به ذکر است به منظور حصول نتایج منطقی در این مطالعه از روش طراحی مرکب مرکزی CCD<sup>۲</sup> در پنج سطح استفاده شده است. براساس روش CCD به منظور بررسی اثر چهار متغیر مندرج در جدول ۱، سی آزمایش بر طبق جدول ۲ انجام شد.

به منظور محاسبه دقیق میزان تبدیل کاتالیستی، اطلاعات عددی حاصل از دستگاه آنالیز بعد از ثابت ماندن کلیه شرایط عملیاتی (۶۰ تا ۹۰ min پس از شروع هر آزمایش) ثبت شده و تمام اندازه‌گیری‌های عددی با دستگاه تا سه مرتبه تکرار و متوسط میانگین آنها گزارش شده است. لازم به ذکر است به منظور گرمایش راکتور در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ °C از یک کوره حرارتی مجهز به سیستم کنترل کننده، استفاده شده است. در هر آزمایش بسته به میزان سرعت فضایی مورد نظر به عنوان یک متغیر عملیاتی، مقادیر متفاوتی از کاتالیست پودری با مش بندی ۶۰-۱۰۰ به کار رفته است که مطابق شرایط عملیاتی مندرج در جدول ۱، شدت جریان حجمی کل گاز عبوری از بستر کاتالیست ۶۰۰ cc/min بوده که با توجه به حجم کاتالیست مصرفی، سرعت فضایی تعیین می‌شود. شکل ۳ شمایی از این سامانه راکتوری طراحی شده را نشان می‌دهد.

### نتایج و بحث

بهینه‌سازی متغیرهای عملیاتی بر اساس طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ  
به منظور تعیین عوامل موثر در شرایط عملیاتی



شکل ۳ شمایی از سامانه ارزیابی راکتوری فرایند اکسایش کاتالیستی

1. Design Expert (version 7.0.0)

2. Central Composite Design (CCD)

جدول ۱ مقادیر کمینه و بیشینه متغیرهای مستقل

مقدار بیشینه	مقدار کمینه	متغیر
۳۰۰	۱۰۰	A (°C): دمای داکنش
۱۰	۰/۵	B (vol): غلظت اکسیژن
۱۵۰۰	۶۰	C (ppm): غلظت مونوکسید کربن
۵۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	D (h <sup>-1</sup> ): سرعت فضایی

جدول ۲ طراحی آزمایش بر اساس روش طرح مرکب مرکزی CCD

درصد تبدیل آزمایشگاهی (%) R	سرعت فضایی D (1/hr)	غلظت مونوکسید کربن C (ppm)	غلظت اکسیژن B (vol. %)	دما A (°C)	آزمایش
۱۰۰	۱۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۱
۴۹	۵۰۰۰۰	۱۵۰۰	۱۰	۱۰۰	۲
۹۷/۵	۳۰۰۰۰	۱۵۰۰	۵/۲۵	۲۰۰	۳
۶۷	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۱۰۰	۴
۴۱	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۰/۵	۲۰۰	۵
۱۷	۵۰۰۰۰	۶۰	۰/۵	۳۰۰	۶
۹۸	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۱۰	۲۰۰	۷
۸۹	۵۰۰۰۰	۱۵۰۰	۱۰	۳۰۰	۸
۲۵	۱۰۰۰۰	۶۰	۰/۵	۳۰۰	۹
۱۱	۵۰۰۰۰	۱۵۰۰	۰/۵	۱۰۰	۱۰
۱۱/۵	۵۰۰۰۰	۶۰	۰/۵	۱۰۰	۱۱
۹۳	۵۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۱۲
۹۹/۵	۱۰۰۰۰	۱۵۰۰	۱۰	۳۰۰	۱۳
۴۸	۵۰۰۰۰	۶۰	۱۰	۱۰۰	۱۴
۵۴	۱۰۰۰۰	۶۰	۱۰	۱۰۰	۱۵
۲۴	۱۰۰۰۰	۱۵۰۰	۰/۵	۳۰۰	۱۶
۹۹/۵	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۱۷
۹۹/۵	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۱۸
۹۴	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۳۰۰	۱۹
۱۰۰	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۲۰
۹۹/۴	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۲۱
۱۶	۱۰۰۰۰	۶۰	۰/۵	۱۰۰	۲۲
۹۸	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۲۳
۸۷	۵۰۰۰۰	۶۰	۱۰	۳۰۰	۲۴
۱۰۰	۱۰۰۰۰	۶۰	۱۰	۳۰۰	۲۵
۱۵/۵	۱۰۰۰۰	۱۵۰۰	۰/۵	۱۰۰	۲۶
۱۲	۵۰۰۰۰	۱۵۰۰	۰/۵	۳۰۰	۲۷
۱۰۰	۳۰۰۰۰	۷۸۰	۵/۲۵	۲۰۰	۲۸
۱۰۰	۳۰۰۰۰	۶۰	۵/۲۵	۲۰۰	۲۹
۵۲/۳	۱۰۰۰۰	۱۵۰۰	۱۰	۱۰۰	۳۰

می‌کند.

$$R = -59.811 + 0.8326A + 16.2138B + 3.0835 \cdot 10^{-3}C + 5.2097 \cdot 10^{-4}D + 0.0195AB + (-2.4305 \cdot 10^{-6})AC + (-7.8750 \cdot 10^{-7})AD + 1.4254 \cdot 10^{-4}BC + (-2.5000 \cdot 10^{-6})BD + 5.2083 \cdot 10^{-9}CD + (-1.9636 \cdot 10^{-3})A^2 + (-1.3578 \cdot 10^{-6})B^2 + (-2.6752 \cdot 10^{-6})C^2 + (-9.0921 \cdot 10^{-9})D^2 \quad (2)$$

همچنین به منظور ارزیابی کفایت مدل<sup>۷</sup> از تحلیل واریانس<sup>۸</sup> استفاده شد. با استفاده از نتایج آزمایش فوق مطابق جدول ۳ مقدار P مدل برای متغیر پاسخ، کمتر از ۰/۰۰۰۱ است و نشان‌گر آن است که مدل فرضی از تاثیرگذاری<sup>۹</sup> بالایی برخوردار بوده و با دقت بیش از ۹۹/۹٪ معنادار هستند.

با توجه به شکل ۴ و مقدار عددی ضریب همبستگی نزدیک به واحد ( $R^2 = 0/9994$ ) برای متغیر پاسخ که ارتباط مقادیر تجربی و نتایج حاصل از مدل فرضی برای متغیر پاسخ را بیان می‌دارد، نشان از صحت<sup>۱۰</sup> مدل است.

شایان ذکر است از یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم (معادله ۱) به منظور تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل فرضی استفاده شده است.

$$Y_i (\%) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2 \quad (1)$$

در معادله ۱،  $Y_i$  متغیر پاسخ درصد تبدیل گاز مونوکسیدکربن،  $x_i$  متغیرهای مستقل و ضرایب  $a_{ij}$ ،  $a_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون خطی<sup>۱</sup>، درجه دوم<sup>۲</sup> و اثر متقابل متغیرها<sup>۳</sup> هستند.

#### تطابق مدل<sup>۴</sup> و تحلیل آماری<sup>۵</sup>

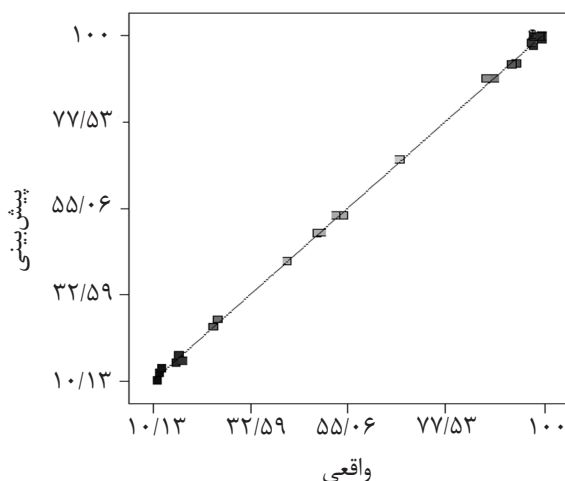
از آنالیز شبکه<sup>۶</sup> طراحی آزمایش (جدول ۳) با توجه به چهار متغیر عملیاتی و یک متغیر پاسخ درصد تبدیل (R) و انجام سی آزمایش راکتوری، معادله تجربی<sup>۲</sup> به دست می‌آید که تطابق نتایج آزمایشگاهی و مدل چند جمله‌ای درجه دوم، ارتباط بین متغیرهای مستقل و متغیرهای پاسخ را بیان

جدول ۳ نتایج تحلیل واریانس برای مدل چند جمله‌ای

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	مقدار F	مقدار P	تاثیر گذاری
R - درصد تبدیل CO						
مدل	۳۷۱۳۲/۶۳	۱۴	۲۶۵۲/۳۳	۱۹۲۴/۲۵	< ۰/۰۰۰۱	تاثیر گذار
باقیمانده <sup>۱۱</sup>	۲۰/۶۸	۱۵	۱/۳۸			
عدم برازش <sup>۱۲</sup>	۱۷/۹۸	۱۰	۱/۸۰	۳/۳۳	۰/۰۹۸۳	بی‌تاثیر
خطای محض <sup>۱۳</sup>	۲/۷۰	۵	۰/۵۴			
کل	۳۷۱۵۳/۳۱	۲۹				

1. Linear Regression Coefficient
2. Second Order Coefficient
3. Interaction Coefficient
4. Model Fitting
5. Statistical Analysis
6. Matrix
7. Model Adequacy
8. Analysis of Variance
9. Significancy
10. Accuracy
11. Residual
12. Lack of Fit
13. Pure Error

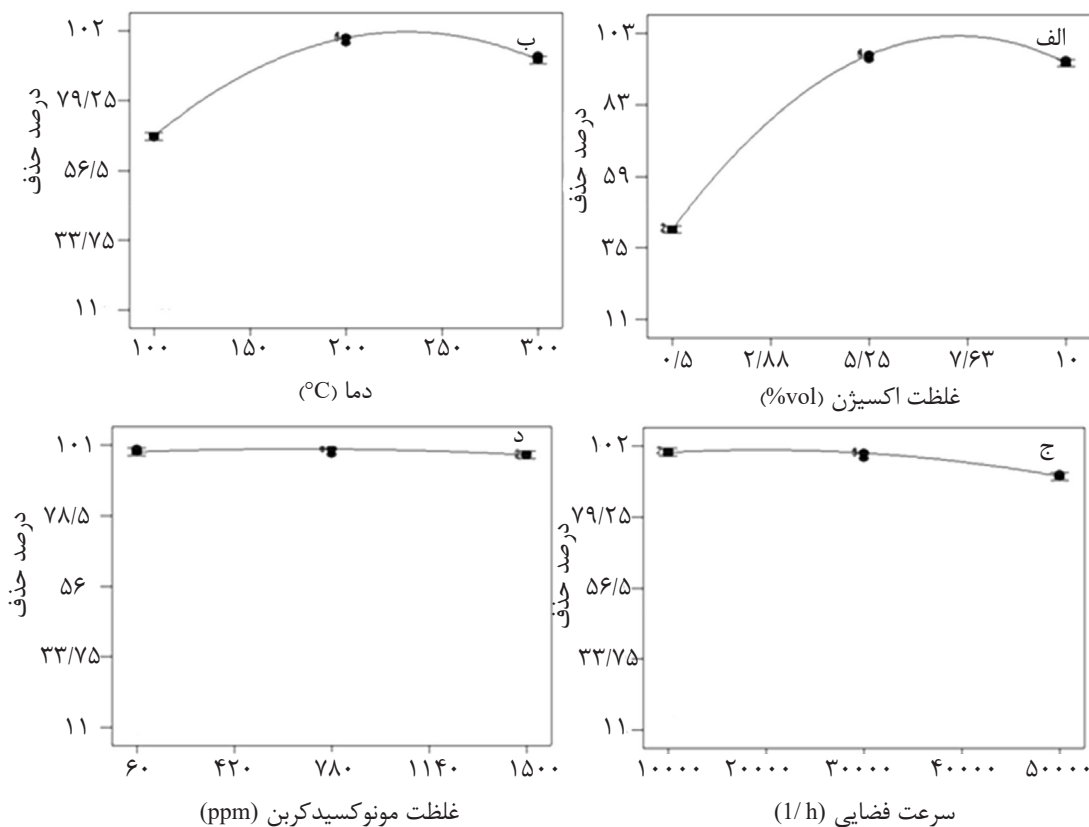




شکل ۴ نمودار مقادیر پیش‌بینی شده براساس مقادیر واقعی درصد تبدیل مونوکسید کربن

و برهمکنش دو متغیر دما-غلظت اکسیژن (AB) و دما-سرعت فضایی (AD)، با داشتن P های کمتر از ۰/۰۰۰۳ از اهمیت بالایی برخوردارند. همان‌طور که در شکل ۵ الف- قابل مشاهده است، افزایش دما از ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C باعث از دیاد درصد تبدیل در فرایند اکسایش کاتالیستی شده است.

با توجه به تحلیل واریانس (جدول ۳) در خصوص مدل فرضی برای متغیر پاسخ درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن (R)، متغیرهای مستقل دما (A)، غلظت اکسیژن (B) و سرعت فضایی (D) همچنین اثرات درجه دوم دما (A<sup>2</sup>)، اکسیژن (B<sup>2</sup>) و سرعت فضایی (D<sup>2</sup>) در بین اثرات برهمکنش عوامل مستقل

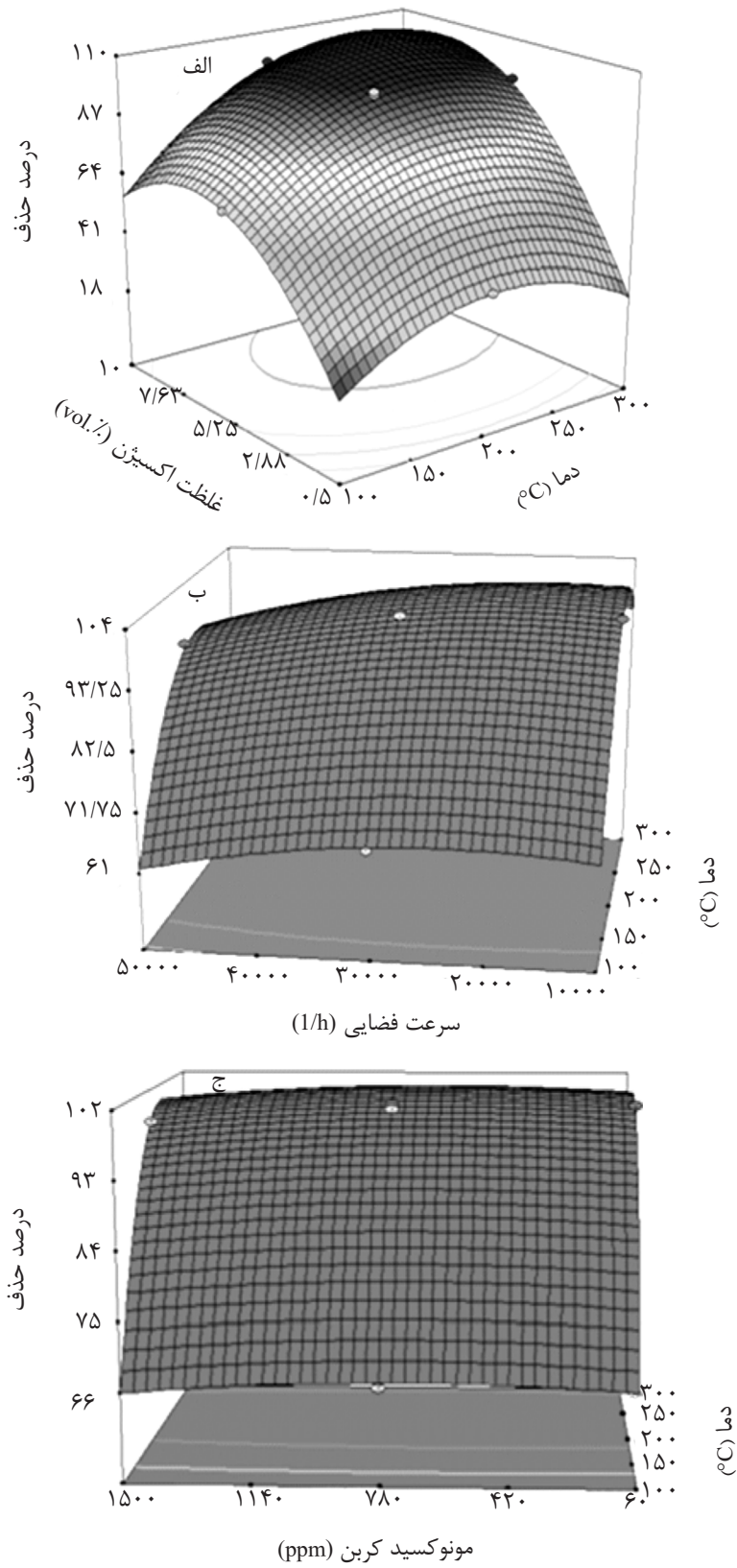


شکل ۵ منحنی‌های دو بعدی اثر متغیرهای عملیاتی الف) دما، ب) غلظت اکسیژن، ج) غلظت مونوکسید کربن، د) سرعت فضایی، بر درصد تبدیل فرایند

منحنی‌های دو بعدی شکل ۵ مشخص می‌شود که میزان غلظت اکسیژن تا ۵ vol % و دمای واکنش در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C از پارامترهای بسیار موثر در فرایند کاتالیستی حذف آلاینده مونوکسید کربن بوده و میزان غلظت آلاینده مونوکسید کربن در محدوده آزمایشگاهی مندرج در جدول ۱ تأثیری در راندمان کاتالیستی ندارد.

شکل ۶ الف- برهم‌کنش متغیرهای دما و غلظت گاز اکسیژن در خوراک را بر میزان درصد تبدیل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر غلظتی از اکسیژن با افزایش دما، میزان درصد تبدیل زیاد می‌شود. همچنین با افزایش میزان اکسیژن در هر دمای ثابتی میزان درصد تبدیل افزایش می‌یابد. بدین معنی که اثر متقابل این دو متغیر مستقل بر متغیر پاسخ، اثری مثبت است. البته لازم به توضیح است که در غلظت‌های کم اکسیژن، افزایش دما تأثیر مثبت کمتری نسبت به غلظت‌های بالای اکسیژن دارد. در کل میتوان بیان کرد که فعالیت کاتالیستی در غلظت ۵ vol % در دمای ۱۰۰ °C از کمترین فعالیت کاتالیستی و در غلظت ۱۰ vol % در محدوده دمایی ۲۰۰-۳۰۰ °C بیشترین فعالیت کاتالیستی را دارد. شکل ۶ ب- اثر متقابل دو متغیر دما و سرعت فضایی را بر درصد تبدیل مونوکسید کربن نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود می‌توان گفت که در محدوده عملیاتی سرعت فضایی از ۱۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> با افزایش دما از ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C افزایش درصد تبدیل قابل مشاهده است ولی با افزایش میزان سرعت فضایی تأثیر مثبت افزایش دما در فرایند بهبود کاتالیستی کمتر می‌شود به نحوی که در سرعت فضایی ۱۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C بالاترین میزان درصد تبدیل قابل مشاهده است. در کل می‌توان گفت که بر هم‌کنش این دو متغیر مستقل بر درصد تبدیل، اثری منفی است. به بیان دیگر با افزایش دما از ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C و کاهش سرعت فضایی به محدوده ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup>، بیشترین میزان تبدیل به دست می‌آید.

اثر مثبت افزایش دما بر میزان تبدیل گاز مونوکسید کربن در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۰۰ °C بر روی کاتالیست ۱۵ درصد وزنی پلاتین بر پایه گرافن در فرایند اکسایش کاتالیستی نیز گزارش شده است [۲۶]. با افزایش دما به ۳۰۰ °C، درصد تبدیل اندکی کاهش یافته است. به عنوان مثال افت درصد تبدیل به میزان ۴٪ در محدوده دمایی ۲۰۰-۳۰۰ °C در شرایط عملیاتی یکسان غلظت مونوکسید کربن ۷۸۰ ppm، غلظت اکسیژن ۵/۲۵ vol % و سرعت فضایی ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> در جدول ۲ در ردیف‌های ۲۳ و ۱۹ قابل مشاهده است که می‌توان آن را به سوختن پایه کربنی در حضور اکسیژن (۵/۲۵ vol %) در دماهای بالاتر از ۲۰۰ °C نسبت داد. با توجه به شکل ۵ ب-، تأثیر مثبت افزایش غلظت اکسیژن از ۰/۵ تا ۵/۲۵ بر درصد تبدیل حائز اهمیت است که البته با افزایش غلظت به مقادیر بیشتر از ۵/۲۵ vol % از گاز اکسیژن، درصد تبدیل ثابت مانده است. اثر افزایشی میزان اکسیژن بر درصد تبدیل را می‌توان به افزایش سرعت اکسیداسیون مونوکسید کربن در محیط غنی از اکسیژن نسبت داد [۲۷]. شکل ۵ ج-، بی‌اثر بودن غلظت آلاینده مونوکسید کربن در محدوده ۶۰-۱۵۰۰ ppm را نشان می‌دهد. از نظر تئوری می‌بایست با افزایش غلظت آلاینده در خوراک، میزان تبدیل آن کاهش یابد اما در شرایط عملیاتی آزمایش شده، تغییر غلظت گاز مونوکسید کربن بر روی درصد تبدیل آن تقریباً بی‌تأثیر بوده است. دلیل این امر را می‌توان به حضور اکسیژن به میزان بیش از حد مورد نیاز، برای اکسیداسیون مونوکسید کربن بر روی سطح کاتالیست نسبت داد [۲۷]. همچنین شکل ۵ د-، نشان می‌دهد که با افزایش سرعت فضایی در محدوده ۱۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> درصد تبدیل ثابت بوده اما در مقادیر بالاتری از ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> به دلیل کاهش زمان لازم برای جذب گاز مونوکسید کربن بر روی سطح کاتالیست و انجام واکنش‌های مربوطه، اندکی از میزان درصد تبدیل فرایند حذف، کاسته شده است. با توجه به



شکل ۶ منحنی سه بعدی بررسی برهم‌کنش الف) دما و غلظت اکسیژن ب) دما و سرعت فضایی ج) غلظت مونوکسید کربن و دما، بر درصد تبدیل فرایند

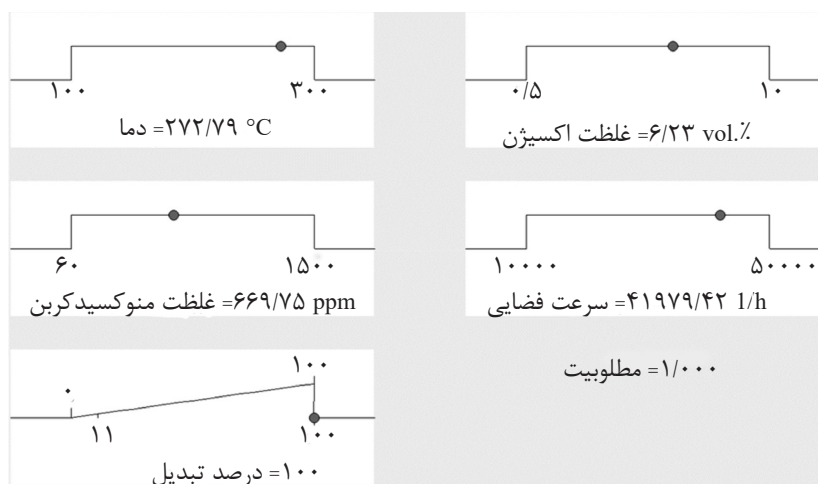
است. بر اساس محدوده‌های تعیین شده برای چهار متغیر مستقل و میزان حداکثر متغیر پاسخ R برابر با ۱۰۰٪، شرایط عملیاتی بهینه مندرج برای متغیرهای عملیاتی مطابق با شکل ۷ حاصل شد. اعتبار سنجی<sup>۲</sup> مدل

به منظور تایید از صحت مدل در تطابق با نتایج آزمایشگاهی، آزمایش اعتبار سنجی در شرایط بهینه متغیرهای مستقل مطابق با اعداد ارائه شده در شکل ۷ انجام گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۴ نشان از صحت بالای مدل فرضی با نتایج تجربی دارد.

همان‌طور که در تحلیل آنالیز واریانس مندرج در جدول ۳ بیان شد برهم کنش متغیرهای دما و غلظت مونوکسید کربن در فرایند فعالیت کاتالیستی بی‌اثر است که در شکل ۶ ج، نیز این امر مشاهده می‌شود که روند تغییرات درصد تبدیل در محدوده ۶۰ تا ۱۵۰۰ ppm از گاز مونوکسید کربن با افزایش دما از ۱۰۰ تا ۳۰۰ °C یکسان است.

#### بهینه‌سازی عوامل موثر بر درصد تبدیل مونوکسید کربن

با استفاده از تابع مطلوبیت<sup>۱</sup>، میزان بهینه عوامل موثر بر متغیر پاسخ درصد تبدیل (R) قابل محاسبه



شکل ۷ استفاده از تابع مطلوبیت در به دست آوردن شرایط عملیاتی بهینه

جدول ۴ بررسی اعتبار سنجی مدل با استفاده از مقایسه متغیرهای پاسخ پیشنهادی مدل و نتایج تجربی در شرایط عملیاتی بهینه

R متغیر پاسخ		متغیرها	
پیش‌بینی شده: ۱۰۰	تجربی: ۹۹/۵۱	میزان بهینه	
-	-	۲۷۳	A: دمای واکنش (°C)
-	-	۶	B: غلظت اکسیژن (vol.%)
-	-	۶۷۰	C: غلظت مونوکسید کربن (ppm)
-	-	۴۲۰۰۰	D: سرعت فضایی (h <sup>-1</sup> )

1. Desirability Function

2. Validation

## نتیجه‌گیری

و غلظت مونوکسید کربن بر میزان تبدیل کاتالیستی بی‌اثر بوده و در برهمکنش عوامل مستقل، متغیرهای غلظت اکسیژن و دما، همچنین دما و سرعت فضایی از عوامل موثر بر درصد تبدیل بودند. لازم به ذکر است که در مقایسه بین متغیرهای تحت بررسی، دما و غلظت اکسیژن بیشترین تاثیر را بر درصد تبدیل داشتند. همچنین انجام آزمون اعتبار سنجی برای متغیر پاسخ، نشان از تطابق مدل فرضی ارائه شده با داده‌های آزمایشگاهی داشت.

در یک جمع‌بندی می‌توان اشاره کرد که با استفاده از روش سطح پاسخ تحت طراحی مرکب مرکزی، میزان تاثیرگذاری عوامل مستقل عملیاتی دمای واکنش، سرعت فضایی و غلظت گازهای خوراک، همچنین بر همکنش این متغیرها مورد ارزیابی قرار گرفت. متغیرهای دما، غلظت اکسیژن و سرعت فضایی به عنوان عوامل موثر بر میزان تبدیل

## مراجع

- [1]. Chai Sh., Baia X., Li J., Liua Ch., Ding T., Tian Y., Liu Ch., Hui Xianb, Mic W. and Li X., "Effect of phase interaction on catalytic CO oxidation over the  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  model catalyst", App. Sur. Sci., Vol. 402, pp. 12–20, 2017.
- [2]. Lv Sh., Xi Gu., Jin Ch., Hao Ch., Wang L., Li J., Zhang Y. and Zhu J. J., "Low-temperature CO oxidation by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes on the surface of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanosheets", Catal. Commun. Vol. 86, pp.100–103, 2016.
- [3]. Khder A. E. R. S., Ashour Sh. S., Altass H. M. and Khairou K. S., "Pd nanoparticles supported on iron oxide nanorods for CO oxidation: Effect of preparation method", J. Environ. Chem. Eng. Vol. 4, pp. 4794–4800, 2016.
- [4]. Dong F., Zhao Y., Han W., H. Zhao, Lu G. and Tang Z., "Co nanoparticles anchoring three dimensional graphene lattice as bifunctional catalyst for low-temperature CO oxidation", Molecul. Catal., Vol. 439, pp. 118–127, 2017.
- [5]. Moses-Debusk M., Yoon M., Allard L.F., Mullins D.R., Wu Z., Yang X., Veith G., Stocks G.M. and Narula C. K., "CO oxidation on supported single Pt atoms: experimental and ab initio density functional studies of CO interaction with Pt atom on  $-\text{Al}_2\text{O}_3(010)$  surface", J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, pp.12634–12645, 2013.
- [6]. Jung C., Yun J., Qadir K., Naik B., Yun J. and Park J. Y., "Catalytic activity of Pt/SiO<sub>2</sub> nanocatalysts synthesized via ultrasonic spray pyrolysis process under CO oxidation", Appl. Catal. B., Vol. 154, pp. 171–176, 2014.
- [7]. Blume R., Havecker M., Zafeiratos S., Teschner D., Kleimenov E., Knop-Gericke A., Schlogl R., Barinov A., Dudin P. and Kiskinova M., "Catalytically active states of Ru (0001) catalyst in CO oxidation reaction", J. Catal. Vol. 239, pp. 354–361, 2006.
- [8]. Gao F., Wang Y., Cai Y. and Goodman D. W., "CO oxidation over Ru (0001) at near-atmospheric pressures: from chemisorbed oxygen to  $\text{RuO}_2$ ", Surf. Sci., Vol. 603, pp.1126–1134, 2009.
- [9]. Qiao B., Liang J. X., Wang A., Liu J. and Zhang T., "Single atom gold catalysts for low-temperature CO oxidation", Chinese J. Catal., Vol. 37, pp. 1580–1586, 2016.
- [10]. Toyoshima R., Yoshida M., Monya Y., Kousa Y., Suzuki K., Abe H., Mun B.S., Mase K., Amemiya K., and Kondoh H., "In situ ambient pressure XPS study of CO oxidation reaction on Pd (111) surfaces", J. Phys. Chem. C, Vol. 116, pp. 18691–18697, 2012.
- [11]. Bratan V., Munteanu C., Hornoiu C., Vasile A., Papa F., State R., Preda S., Culita D. and Ionescu N. I., "CO oxidation over Pd supported catalysts -In situ study of the electric and catalytic properties", App. Catal. B: Environ.

Vol. 207, pp. 166–173, 2017.

[12]. Chai Sh., Bai X., Li J., Liu C., Ding T., Tian Y., Liu Ch., Xian H., Mi W. and Li X., "Effect of phase interaction on catalytic CO oxidation over the  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  model catalyst", Appl. Surf. Sci., Vol. 402, pp. 12–20, 2017.

[13]. Bao H., Zhang W., Hu Q., Jiang Z., Yang J. and Huang W., "Crystal-plane-controlled surface restructuring and catalytic performance of oxide nanocrystals", Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 50, pp. 12294–12298, 2011.

[14]. Xie X., Li Y., Liu Z.Q., Harut M. and Shen W., "Low-temperature oxidation of CO catalyzed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods", Nature, Vol. 458, pp. 746–749, 2009.

[15]. Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thormahlen P. and Langer V., "On the catalytic activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in low-temperature CO oxidation", J. Catal., Vol. 211, pp. 387–397, 2002.

[16]. Le M. T., Nguyen T. T., Pham P. T. M., Bruneel E. and Driessche I. V., "Activated  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts for the treatment of CO at room temperature", Appl. Catal. A, Vol. 480, pp. 34–41, 2014.

[17]. Zhou K., Wang R., Xu B., Li Y. and Synthesis, "Characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes, Nanotechnology", Vol. 17, pp. 3939–3943, 2006.

[18]. Liu X., Liu J., Chang Z., Sun X. and Li Y., "Crystal plane effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with various morphologies on CO catalytic oxidation", Catal. Commun., Vol. 12, pp. 530–534, 2011.

[19]. Kim K. and Han J. W., "Mechanistic study for enhanced CO oxidation activity on (Mn, Fe) co-doped  $\text{CeO}_2$  (111)", Catalysis Today, Vol. 293, pp. 82–88, 2016.

[20]. Mu G., Liu C., Wei Q. L. and Y. Huang, "Three dimensionally ordered macroporous  $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$  catalysts for enhanced CO oxidation", Mater. Lett., Vol. 181, pp. 161–164, 2016.

[21]. Pourkhalil M., Rashidi A. and Tasharofi S., "Catalytic oxidation of carbon monoxide on cobalt oxide catalyst supported by oxidized multiwalled carbon nanotubes", 6<sup>th</sup> International Conference on Nanostructures (ICNS6), Kish Island, Iran, 7-10, 2016.

[22]. Rashidi A., Lotfi R., Fakhrmosavi E. and Zare M., "Production of single-walled carbon nanotubes from methane over Co-Mo/MgO nanocatalyst: A comparative study of fixed and fluidized bed reactors", J. Nat. Gas Chem., Vol. 20, pp. 372-376, 2011.

[23]. Xing Y., Li L., Chusuei C. C. and Hull R. V., "Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes", Langmuir, Vol. 21, pp. 4185-4190, 2005.

[24]. Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N. and Anikeeva O. B., "Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology", App. Surf. Sci., Vol. 258, pp. 6272-6280, 2012.

[25] قربانی م. و باقریان ع.، "بهینه‌سازی جذب سطحی با روش طراحی آزمایش‌ها برای رنگ آسترزون آبی توسط رزین کopolymer استایرن دی وینیل بنزن سولفون شده"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۵۳، صفحات ۳۴-۲۵، ۱۳۹۵.

[26]. Tanaka K. i, Shou M. and Yuan Y., "Low temperature PROX reaction of CO catalyzed by Dual functional catalysis of the Pt supported on CNT, CNF, Graphite and amorphous-C with Ni-MgO, Fe and  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Phys. Chem. C, Vol. 114, pp. 16917–16923, 2010.

[27]. Lu C. Y. and Wey M. Y., "The performance of CNT as catalyst support on CO oxidation at low temperature", Fuel, Vol. 86, pp. 1153–1161, 2007.