



Semnan University



## Research Article

# Investigating the Effect of Deactivation Rate Constant of Polymer-Based Silver Catalyst on the Reduction of Pollutant 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol

Navid Ahadi-Jomairan<sup>a</sup>, Ali Nematollahzadeh<sup>b,\*</sup>, Behruz Mirzayi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> PhD Candidate, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

<sup>b</sup> Professor, Chemical Engineering Department, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

## PAPER INFO

### Paper history:

Received: 22 July 2023

Revised: 14 December 2023

Accepted: 09 January 2024

### Keywords:

Packed bed,  
Polymer-based silver catalyst,  
4-Nitrophenol,  
4-Aminophenol,  
Catalyst activity.

## ABSTRACT

The catalytic reduction of the organic pollutant, 4-nitrophenol to 4-aminophenol was simulated as a model reaction in contact with the polymer-based silver catalyst in a packed bed. The decrease in the catalyst activity as a result of the product residues on the catalyst and also the effect of the deactivation rate constant and conversion rate changes was investigated. Three different values for the deactivation rate constant were chosen as  $4.8 \times 10^{-5}$ ,  $2.4 \times 10^{-4}$ , and  $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The results showed that by increasing the catalyst deactivation rate constant, at the end of the studied time, the conversion decreases by 2, 10, and 70%, respectively, and the catalyst activity decreases by 25, 75, and 95%, respectively. Also, the activity of the catalyst throughout the catalytic bed exhibited a greater drop compared to the upper part of the bed due to the accumulation of the product in the lower part of the bed. Therefore, it is important to choose an appropriate catalyst with the minimum deactivation rate constant to achieve the highest conversion percentage and the highest catalyst activity value.

DOI: <https://doi.org/10.22075/jme.2024.31327.2500>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

\* Corresponding Author.

E-mail address: [nematollahzadeha@uma.ac.ir](mailto:nematollahzadeha@uma.ac.ir)

## How to cite this article:

Ahadi-Jomairan, N., Nematollahzadeh, A., & Mirzayi, B. (2024). Investigating the Effect of Deactivation Rate Constant of Polymer-Based Silver Catalyst on the Reduction of Pollutant 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Journal of Modeling in Engineering*, 22(77), 117-127. doi: 10.22075/jme.2024.31327.2500

# بررسی تاثیر ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن کاتالیست نقره پایه پلیمری در تبدیل آلایندهی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول

نوید احدی جمایران<sup>۱</sup>، علی نعمت‌اله‌زاده<sup>۲\*</sup>، بهروز میرزایی<sup>۲</sup>

| اطلاعات مقاله   | چکیده   |
|---|---|
| دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱  | تبدیل کاتالیستی آلایندهی آلی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول به‌عنوان یک واکنش مدل در تماس با کاتالیست نقره بر پایه پلیمر در یک بستر پر شده شبیه‌سازی شد. در این کار، افت فعالیت کاتالیست بر اثر باقیمانده‌های محصول بر روی کاتالیست و همچنین تاثیر ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن کاتالیست و تغییرات میزان تبدیل بررسی شد. سه مقدار مختلف برای ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن به‌صورت $4 \times 10^{-5}$ ، $4 \times 10^{-4}$ و $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ انتخاب شدند. نتایج نشان داد با افزایش مقدار ثابت سرعت غیرفعال شدن کاتالیست؛ درصد تبدیل در پایان زمان مورد مطالعه به ترتیب ۲، ۱۰ و ۷۰ درصد و فعالیت کاتالیست به ترتیب ۲۵، ۷۵ و ۹۵ درصد کاهش می‌یابد. همچنین فعالیت این کاتالیست در طول بستر کاتالیستی در طی زمان انجام واکنش، به‌علت تجمع محصول در قسمت‌های پایین بستر، افت بیشتری نسبت به بالای بستر داشت. لذا انتخاب کاتالیست مناسب با حداقل ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن، برای رسیدن به بیشترین درصد تبدیل و بالاترین مقدار فعالیت کاتالیست، مهم است. |
| بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۲۳   |   |
| پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۹   |   |
| <b>واژگان کلیدی:</b><br>بستر پُر شده،<br>کاتالیست نقره پایه پلیمری،<br>۴-نیتروفنول،<br>۴-آمینوفنول،<br>فعالیت کاتالیست. |   |

DOI: <https://doi.org/10.22075/jme.2024.31327.2500>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

**۱-مقدمه**  
با توسعه‌ی سریع صنعت، آلودگی محیط زیست، به‌ویژه آلودگی آب به یک معضل جدی تبدیل شده است. پساب صنعتی ناشی از مواد شیمیایی سمی و خطرناک به‌دلیل مشکلات ناشی از تجزیه و حذف آلاینده‌های پیچیده به‌طور جدی سلامت انسان را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱]. نیتروآرن‌ها به‌طور گسترده در صنایع داروسازی، رنگدانه‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شوند [۲]. نیتروآرن‌های تصفیه نشده از جمله تولیدات صنعتی و فاضلاب کشاورزی بسیار خطرناک و مضر هستند که با آزاد شدن در محیط زیست خطر بالقوه برای انسان، حیوانات و گیاهان هستند. در میان انواع آلاینده‌های آروماتیک، ۴-نیتروفنول، عمده‌ترین آلاینده موجود در پساب است که تجزیه آن توسط محیط زیست، دشوار است [۳]. این آلاینده، توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده، به‌عنوان آلاینده با اولویت بالا طبقه‌بندی شده است [۴]. بنابراین، کم کردن مقدار ۴-نیتروفنول در پساب‌ها با تجزیه یا کاهش کاتالیستی آن بسیار مطلوب است. کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول باعث

با توسعه‌ی سریع صنعت، آلودگی محیط زیست، به‌ویژه آلودگی آب به یک معضل جدی تبدیل شده است. پساب صنعتی ناشی از مواد شیمیایی سمی و خطرناک به‌دلیل مشکلات ناشی از تجزیه و حذف آلاینده‌های پیچیده به‌طور جدی سلامت انسان را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱]. نیتروآرن‌ها به‌طور گسترده در صنایع داروسازی، رنگدانه‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شوند [۲]. نیتروآرن‌های تصفیه نشده از جمله تولیدات صنعتی و فاضلاب کشاورزی بسیار

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: [nematollahzadeha@uma.ac.ir](mailto:nematollahzadeha@uma.ac.ir)

۱. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

استناد به این مقاله:

احدی جمایران، نوید، نعمت‌اله‌زاده، علی، و میرزایی، بهروز. (۱۴۰۳). بررسی تاثیر ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن کاتالیست نقره پایه پلیمری در تبدیل آلایندهی

۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول. مدل سازی در مهندسی، ۲۲(۷۷)، ۱۱۷-۱۲۷. doi: 10.22075/jme.2024.31327.2500

کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول از نانوکامپوزیت کاتالیستی نقره-پالادیم بر پایه‌ی پلی‌دوپامین/اکسیدگرافن کاهش‌یافته (Ag-Pd-PDA/rGO) استفاده کردند. نتایج نشان داد که این تبدیل از مدل شبه‌مرتب‌اول پیروی می‌کند و مقدار ثابت واکنش  $s^{-1} \times 10^{-3} \times 5/4$  است. کاتالیست حاصل، با پایداری بالا منجر به تبدیل ۹۸ درصدی پس از ۵ دوره استفاده پی‌درپی شد [۱۳].

الحکبانی در سال ۲۰۱۹، نانوذرات نقره متخلخل را درون نانوکامپوزیت کربنی دوپ شده با نیتروژن (Ag/N-C) قرار دادند. سپس ذرات کاتالیستی حاصل را بر روی هیدروژل کیتوسان پوشش دادند و از آن برای کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول، استفاده کردند. نتایج نشان داد که با استفاده از این کاتالیست فعال، در عرض ۴۰ دقیقه ۹۸ درصد از ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که هیچ تغییر شیمیایی و فیزیکی پس از هفت چرخه متوالی استفاده از این نانوکاتالیست به وجود نمی‌آید [۱۴].

در سال ۲۰۱۷، لو و همکارانش [۱۵]، از ورقه‌ی الیاف پلی‌اکریلونیتریل پوشش داده شده با پلی‌دوپامین و نانوذرات نقره (Ag NPs)، با عنوان Ag NPs/PD/PANFP برای کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول استفاده کردند. از خاصیت چسبندگی پلی‌دوپامین برای رسوب نانوذرات نقره بر سطح الیاف استفاده شد. فعالیت کاتالیستی این نانوکامپوزیت به همراه کمک کاتالیست  $\text{NaBH}_4$  برای کاهش ۴-نیتروفنول در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. Ag NPs/PD/PANFP با کاهش کامل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول در مدت ۳۰ دقیقه عملکرد کاتالیستی خوبی از خود نشان داد. علاوه بر این، مواد کامپوزیتی تا ۴ دوره استفاده متوالی ثبات خوبی را به نمایش گذاشت و فقط مقدار ناچیزی از فعالیت کاتالیستی خود را از دست داد.

آی و جیانگ در سال ۲۰۱۳، کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول توسط نانوذرات نقره تثبیت شده روی هیدروژل را به صورت تجربی بررسی نمودند. آن‌ها استفاده مستقیم از هیدروژل‌های آلژینات را به عنوان یک حامل سبز و موثر برای تثبیت نانوذرات نقره ارائه کردند. آن‌ها همچنین نشان دادند آلژینات و نقره عملکرد کاتالیستی بسیار خوبی برای کاهش ۴-نیتروفنول در حضور  $\text{NaBH}_4$  در محلول آبی دارد و می‌تواند پس از واکنش کاتالیستی به راحتی جدا شود و برای سه چرخه واکنش متوالی مجدداً مورد استفاده قرار

تولید ۴-آمینوفنول می‌شود که در بسیاری از صنایع، مانند تولید داروهای ضد درد و تب‌بر، عکاسی، حفاظت در برابر خوردگی و حتی در عامل رنگ‌مو بسیار مفید و کاربردی هستند [۵]. بنابراین، تخریب ساده فقط مقدار آلاینده را تقلیل می‌دهد، در حالی که کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول بسیار کاربردی است، زیرا آلاینده را به محصول ارزشمندی تبدیل می‌کند.

به دلیل بی اثر بودن گروه نیترو، کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول با یک عامل کاهنده در دمای محیط به صورت خودبه‌خودی بسیار دشوار است. همه روش‌ها از جمله کاهش کاتالیستی، تخریب فوتوکاتالیستی، تخریب میکروبی و عملیات الکتروشیمیایی برای حل این مشکل استفاده شده است [۶]. در بین تمامی روش‌ها، روش تبدیل کاتالیستی یکی از مهم‌ترین روش‌های از بین بردن ترکیبات آلی در پساب است. در این روش، برای کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول به کمک سدیم‌تتراهایدروبورات ( $\text{NaBH}_4$ ) (عامل کاهنده)، از نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود [۷]. به‌ویژه، نانوذرات فلزی نقره به دلیل عملکرد خوب و هزینه کم، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۸].

ستون‌های پر شده به‌طور گسترده در مهندسی شیمی استفاده می‌شوند. این ستون‌ها در ابتدا به‌عنوان راکتور برای انجام واکنش‌های فاز گاز در ساخت مواد، فرایندهای احتراق و تصفیه پساب استفاده می‌شدند. اما اکنون اکثر فرایندهای کاتالیستی صنعتی در این راکتورها انجام می‌شوند [۹]. در راکتورهای بستر ثابت، واکنش شیمیایی روی سطح ذرات کاتالیست انجام می‌گیرد [۱۰]. در برخی از این ستون‌ها، از ماتریس پلیمری آلی یا معدنی استفاده می‌شود و به عنوان یک محیط متخلخل در نظر گرفته می‌شود. ماتریس کاتالیستی از  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{SiO}_2$ ، کربن، ژئولیت و مواد مشابه ساخته می‌شوند و حاوی یک یا چند جزء فعال کاتالیستی از جمله Pt، Pd، Rh و Ag هستند [۱۱].

در ستون‌ها با پرکن‌های پلیمری از نوع هیدروژل، از ماتریس هیدروژلی استفاده می‌شود. هیدروژل‌ها ترکیباتی هستند که بدون اینکه در مایع حل شوند، می‌توانند مقدار زیادی آب را در خود جذب کنند و متورم شوند. این ویژگی، وجه تمایز هیدروژل‌ها با دیگر پلیمرها است و باعث افزایش حجم در دسترس کاتالیست می‌شود [۱۲].

در سال ۲۰۱۹، علی‌پور و همکارانش، برای تبدیل

گیرد [۱۶].

به محصول جزء A (۴-آمینوفنول) تبدیل می‌شود. فرض بر این است واکنش تنها در ناحیه بستر کاتالیستی رخ می‌دهد و در نهایت تمامی اجزای N، S واکنش نداده و محصول A از پایین دیگر راکتور خارج می‌شوند.

جدول ۱- ابعاد راکتور و بستر مورد مطالعه

| پارامترها                          | اندازه (میلیمتر) |
|------------------------------------|------------------|
| قطر ورودی و خروجی راکتور           | ۱۰               |
| قطر راکتور                         | ۲۰               |
| ارتفاع راکتور                      | ۱۰۰              |
| ارتفاع بستر                        | ۷۰               |
| ارتفاع قسمت فوقانی و تحتانی راکتور | ۱۵               |

## ۲-۲- معادلات حاکم

پدیده‌های انتقال توسط معادلات پیوستگی به همراه معادلات بقای جرم، مومنتم و انرژی بیان می‌شود. در کار حاضر، با توجه به اینکه واکنش تقریباً در دمای ثابت صورت می‌گیرد [۱۷]، انتقال حرارت ناچیز فرض شد و عملیات در حالت ناپایا، سیال نیوتنی و جریان آن آرام و تراکم ناپذیر در نظر گرفته شد. برای اعمال مشخصات ستون پر شده به نرم افزار، از ضریب پیچ‌وخم<sup>۱</sup>، درصد تخلخل و ضریب تراوایی استفاده شد.

### ۲-۲-۱- معادلات بقای جرم و مومنتوم

با توجه به اینکه راکتور از دو قسمت شامل ۱- قسمت غیرمتخلخل (ناحیه بدون کاتالیست در بخش بالایی و پایینی راکتور) و ۲- قسمت متخلخل (ناحیه کاتالیستی) تشکیل شده است؛ برای هر یک از این قسمت‌ها، معادلات مومنتوم و انتقال جرم مختص به خود استفاده شد. با توجه به فرضیات مسئله، در ناحیه بدون کاتالیست، معادله ناویر-استوکس برای جریان سیال حاکم است. برای سیال نیوتنی تراکم‌پذیر داریم [۱۸]:

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left( \mu \left( \nabla u + (\nabla u)^T \right) \right) + \rho g_z \quad (1)$$

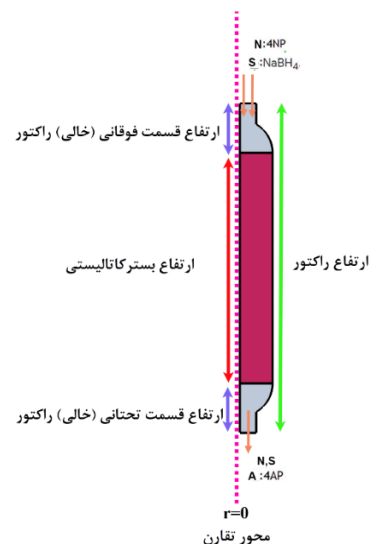
که در آن  $u$  سرعت سیال،  $p$  فشار سیال،  $\rho$  چگالی سیال،  $\mu$  ویسکوزیته دینامیکی سیال و  $g_z = \rho g$  معرف نیروی خارجی به ازای واحد حجم سیال است.

علی‌رغم کارهای تجربی بسیاری که در خصوص تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول در حضور کالیست پایه پلیمری انجام شده است، اما کار شبیه‌سازی این گونه راکتورها در استفاده‌ی طولانی مدت و با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست، در منابع بسیار کم است. بنابراین، در این پژوهش به بررسی عملکرد این نوع راکتورهای بستر پر شده در تبدیل کاتالیستی یک ترکیب آلی پرداخته شد. برای اعتبار سنجی نتایج؛ از داده‌های تجربی تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول استفاده شد. همچنین اثر غیرفعال شدن کاتالیست پایه پلیمری (تغییرات ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن) بر روی درصد تبدیل واکنش، شبیه‌سازی و مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مدلسازی

### ۲-۱- بیان مساله

فرآیند تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول به  $\text{NaBH}_4$  (عامل کاهنده) در حضور کاتالیست نقره بر پایه پلیمر هیدروژلی به‌عنوان یک محیط متخلخل در نظر گرفته شد. ابعاد راکتور در جدول ۱ و شرایط عملیاتی آن در شکل (۱) نشان داده شده است. برای شبیه‌سازی یک مدل دو بُعدی متقارن استفاده شد. واکنش‌دهنده‌های جزء N و S به ترتیب ۴-نیتروفنول و  $\text{NaBH}_4$  هستند که از بالای راکتور وارد می‌شوند.



شکل ۱- نمایش راکتور بستر کاتالیستی شبیه‌سازی شده

ماده اولیه ۴-نیتروفنول در بستر کاتالیستی در اثر واکنش

<sup>1</sup> Tortuosity

| جدول ۲- شرایط مرزی جریان ورودی و خروجی |   |                                 |                    |
|--|---|---------------------------------|--------------------|
| معادله                                 | شرط مرزی  | شرط مرزی                        | شرط تقارن          |
| دبی جرمی                               | $\dot{m} = \dot{m}_{in}$                          | $n \cdot (-D_i \nabla c_i) = 0$ | $-n \cdot N_i = 0$ |
| اجزا                                   | $C_{N\_in} = C_{4NP}$<br>$C_{S\_in} = C_{NaBH_4}$ |                                 |                    |
| مومنوم                                 | $P = 0$   |                                 | $\bar{U}_n = 0$    |

### ۲-۲-۲- ضریب نفوذ در مایعات

با توجه به رقیق بودن اجزاء، از رابطه ویلکه-چانگ برای محاسبه ضریب نفوذ انتقال جرم اجزاء استفاده شد [۲۰، ۲۱]:

$$D_i^0 = \frac{3.7 \times 10^{-15} T \sqrt{M_0}}{\mu (M_i / \rho_i)^{0.6}} \quad (6)$$

که در آن  $D_i$  ( $m^2/s$ ) ضریب انتقال جرم جزء  $i$  در حلال،  $\mu$  (Pa.s) ویسکوزیته دینامیکی حلال و  $T$  (K) دما است. با توجه به متخلخل بودن بستر راکتور، بایستی از ضریب نفوذ موثر در محیط متخلخل  $D_{eff}$  استفاده کرد که برای محیط متخلخل اشباع به صورت زیر است:

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau_h} \quad (7)$$

که در آن،  $\varepsilon$  ضریب تخلخل بستر کاتالیستی،  $D_i$  ضریب نفوذ جزء  $i$  در توده سیال و  $\tau_h$  ضریب پیچ‌وخم هیدرولیکی است. ضریب پیچ‌وخم محیط متخلخل از ارتباط آن با ضریب تخلخل توسط رابطه میلینگتون و کوناک محاسبه شد [۲۲]:

$$\tau_h = \varepsilon^{1/3} \quad (8)$$

### ۲-۲-۳- معادله سینتیک واکنش

در واکنش‌های کاهش کاتالیستی، مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلوود [۲۳] از مهم‌ترین مدل‌های سینتیکی به‌شمار می‌رود که غلظت واکنش‌دهنده را سرعت وکنش ربط می‌دهد. رابطه (۹)، اصلاح شده این مدل را نشان است [۲۴]:

$$r_N = \frac{-dC_N}{dt} = \frac{k_r K C_N}{1 + K C_N} \quad (9)$$

در این رابطه،  $r_N$  نرخ تبدیل ( $mol/m^3 \cdot s$ )،  $C_N$  غلظت واکنش‌دهنده ( $mol/m^3$ )،  $t$  زمان (s) و  $K$  ثابت جذب

در بستر متخلخل (حاوی کاتالیست)، معادلات برینکمن حاکم است. جریان در محیط متخلخل توسط ترکیبی از معادله پیوستگی و معادله مومنوم بیان می‌شود که معادلات برینکمن را تشکیل می‌دهند [۱۸]:

$$\rho \frac{\partial u}{dt} + \frac{1}{\varepsilon_p} \rho (u \cdot \nabla) u = -\varepsilon_p \nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla u + (\nabla u)^T)) - (\varepsilon_p \mu K^{-1}) u + \rho g_z \quad (2)$$

که در آن  $\varepsilon_p$  درصد تخلخل بستر،  $\kappa$  ( $m^2$ ) ضریب تراوایی بستر و  $\rho g_z$  نیروی خارجی به ازای واحد حجم سیال است. معادله پیوستگی برای بستر متخلخل به شکل زیر حاصل می‌شود:

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \quad (3)$$

با توجه به اینکه اجزای واکنش، رقیق هستند، از رویکرد فیک<sup>۱</sup> برای توصیف مولفه نفوذ در انتقال جرم استفاده شد [۱۹]. بنابراین، انتقال جرم برای سه گونه  $N$ ،  $S$  و  $A$  با معادله جابجایی- نفوذ مدل شد.

معادله (۴)، برای قسمت بدون کاتالیست اعمال می‌شود:

$$\frac{\partial c_i}{dt} + u \cdot \nabla c_i - D_i \nabla^2 c_i = R_i \quad (4)$$

که در آن  $c_i$  ( $mol/m^3$ ) غلظت،  $D_i$  ( $m^2/s$ ) ضریب نفوذ،  $u$  ( $m/s$ ) نرخ واکنش جزء  $i$ ،  $R_i$  ( $mol/(m^3 \cdot s)$ ) سرعت سیال و  $j_i$  ( $mol/(m^2 \cdot s)$ ) بردار نفوذ شار جرمی است.

در قسمت حاوی کاتالیست، موازنه جرم اجزای رقیق به شکل معادله (۵) است:

$$\frac{\partial (\varepsilon_p c_i + \rho c_{pi})}{\partial t} - D_{De} \nabla^2 c_i + u \cdot \nabla c_i = R_i \quad (5)$$

که در آن  $c_i$  نشان‌دهنده غلظت گونه  $i$  در مایع،  $c_{pi}$  مقدار جذب‌شده به ذرات جامد (مول در واحد جرم خشک جامد) است؛ تانسور مجموع پراکندگی و نفوذ موثر با  $D_e$  نشان داده شده است، و  $R_i$  نرخ واکنش است. از آنجایی که واکنش فقط در بستر متخلخل رخ می‌دهد، ترم واکنش در نواحی خارج از ناحیه متخلخل صفر است.

معادلات (۱ الی ۵) به‌وسیله‌ی شرایط مرزی ارائه‌شده در جدول ۲ حل می‌شوند. شرایط مرزی برای از نوع ورودی، خروجی، تقارن است.

<sup>۱</sup> Fickian approach

واکنش دهنده ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) است.

برای ثابت سرعت واکنش  $k_{app} = 5/4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  با در نظر گرفتن فعالیت کاتالیست، طبق رابطه (۱۴) تعریف شد:

$$-\frac{dc_N}{dt} = 5.4 \times 10^{-3} \alpha C_N \quad (14)$$

#### ۵-۲-۲- خواص ستون پر شده و اجزای واکنش

برای حل معادلات گسسته‌سازی حاکم بر مسئله، باید شرایط اولیه مشخص شود. از جمله شرایط اولیه مهم، دمای عملیاتی ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ اتمسفر است. در شبیه‌سازی حاضر، ثوابت مورد نیاز برای حل به شرح جدول ۳ در نظر گرفته شد [۳۰].

جدول ۳- ثوابت معادلات حاکم بر مساله

| ثابت            | پارامتر (واحد)                         | مقدار                  | مرجع |
|-----------------|--|------------------------|------|
| درصد تخلخل      | $\varepsilon$ (%)                      | ۸۷/۴۶                  | [۳۰] |
| ضریب تراوایی    | $\kappa$ ( $\text{m}^2$ )              | $6/95 \times 10^{-13}$ | [۳۰] |
| دانسیته ترکیبات | $\rho_{4NP}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )    | ۱۴۸۰                   | [۳۱] |
|                 | $\rho_{4AP}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )    | ۱۳۰۰                   | [۳۲] |
|                 | $\rho_{NaBH_4}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ ) | ۱۰۷۰                   | [۳۳] |
| ثابت سرعت واکنش | $K_{app}$ ( $\text{s}^{-1}$ )          | $5/4 \times 10^{-3}$   | [۱۳] |

جدول ۴- مقادیر مختلف ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن

| شماره آزمون | $k_d$ ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \times \text{s}}$ ) | غلظت واکنش دهنده (mM) | دبی جرمی ورودی (kg/s) |
|-------------|---|-----------------------|-----------------------|
| ۱           | $4/8 \times 10^{-5}$  | ۰/۰۶                  | $8/3 \times 10^{-6}$  |
| ۲           | $2/4 \times 10^{-4}$  | ۰/۰۶                  | $8/3 \times 10^{-6}$  |
| ۳           | $1/2 \times 10^{-3}$  | ۰/۰۶                  | $8/3 \times 10^{-6}$  |

برای بررسی عملکرد سیستم و فعالیت کاتالیست، برای دبی جرمی  $\dot{m} = 8/3 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$  و غلظت واکنش دهنده

در این نوع واکنش بایستی غلظت عامل کاهنده در طول واکنش ثابت بماند. لذا غلظت محلول  $\text{NaBH}_4$ ، ۱۰ الی ۱۰۰ برابر ۴-آمینوفنول لحاظ شد [۲۵، ۲۶]. بنابراین با انتگرال-گیری از رابطه (۹) و برای مقادیر کوچک  $C_0$ ، معادله (۱۰) حاصل می‌شود [۲۷]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_p K t = k_{app} t \quad (10)$$

طبق رابطه (۱۰) با رسم  $\ln(C_0/C)$  بر حسب زمان، شیب نمودار برابر با  $k_{app}$  (ثابت واکنش شبه مرتبه اول) حاصل می‌شود. لذا سینتیک لانگمیر-هینشلوود به واکنش شبه مرتبه اول طبق رابطه (۱۱) تبدیل می‌شود:

$$r_N = -k_{app} C_N \quad (11)$$

#### ۴-۲-۲- معادله غیرفعال شدن کاتالیست

حین انجام واکنش، در اثر عوامل مختلفی، فعالیت کاتالیست با گذشت زمان کاهش می‌یابد. یکی از عوامل غیرفعال شدن کاتالیست، وجود سموم در خوراک یا محصول است [۲۸]. برای واکنش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول، مسمومیت کاتالیست به دلیل جذب مولکول‌های محصول در محل جایگاه‌های فعال کاتالیست است [۲۹]. ضریب فعالیت کاتالیست ( $\alpha$ )، به صورت نسبت سرعت واکنش با کالیست کهنه به سرعت واکنش با کاتالیست تازه بیان می‌شود.

معادله غیرفعال شدن کاتالیست به صورت رابطه (۱۲) تحت تاثیر غلظت محصول (۴-آمینوفنول) در نظر گرفته شد:

$$-\frac{d\alpha}{dt} \left[ \frac{1}{s} \right] = \alpha [1] \times C_A \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \times k_d \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \times \text{s}} \right] \quad (12)$$

که در آن،  $k_d$  ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن و  $C_A$  غلظت محصول است.

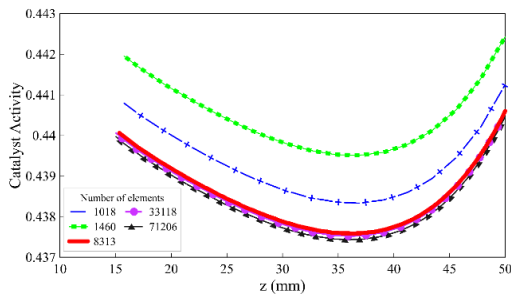
معادله سرعت مصرف واکنش دهنده ( $N$  یا ۴-نیتروفنول)، با در نظر گرفتن فعالیت کاتالیست به صورت رابطه (۱۳) قابل بیان است:

$$-\frac{dc_N}{dt} = \alpha(t) \cdot k_{app} \cdot C_N \quad (13)$$

که در آن،  $\alpha$  فعالیت کاتالیست،  $k_{app}$  ثابت سرعت واکنش تبدیل و  $C_N$  غلظت واکنش دهنده جزء  $N$  است.

معادله تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول

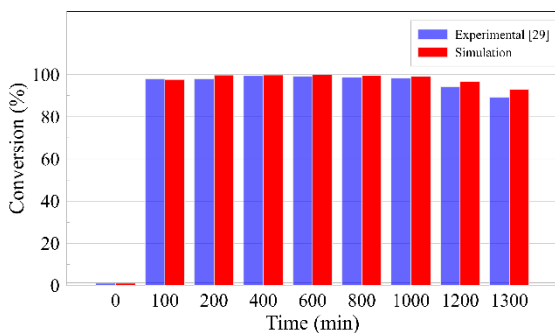
شکل (۳) استقلال از مش را با استفاده از تعداد مش‌های مختلف برای محاسبه تغییر فعالیت کاتالیست در طول ارتفاع بستر نشان می‌دهد. برای این منظور، از فعالیت کاتالیست در راکتور کاتالیستی ( $r=0$ ) در میانه‌ی مدت زمان مطالعه واکنش ( $t=1000$  min) استفاده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فعالیت کاتالیست پس از تعداد المان ۸۳۱۳ تغییرات کمی دارد، لذا با توجه به دقت مورد نیاز و هزینه محاسباتی، از همین تعداد المان جهت شبیه‌سازی استفاده شد.



شکل ۳- نمودار تغییرات فعالیت کاتالیست در مرکز راکتور ( $r=0$  mm) برای تعداد المان‌های مختلف

### ۲-۳- اعتبارسنجی

شکل (۴) نتایج شبیه‌سازی برای ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن برابر با  $k_d = 2/4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol.s}$  را با کار تجربی گزارش شده در مرجع [۲۹] مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تطابق خوبی بین نتایج شبیه‌سازی و داده‌های تجربی وجود دارد.



شکل ۴- مقایسه درصد تبدیل شبیه‌سازی با داده‌ی تجربی ( $C_{No} = 0/06 \text{ mM}$  و  $\dot{m} = 8/3 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$ ) [۲۹].

### ۳-۳- درصد تبدیل

شکل (۵) برای واکنش تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول، درصد تبدیل را به ازای مقادیر مختلف ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $k_d$ ) نشان می‌دهد.

$C_{No} = 0/06 \text{ mM}$ ، سه ثابت سرعت مختلف برای واکنش غیرفعال شدن، به شرح جدول (۴) در نظر گرفته شد.

### ۲-۲-۶- مش‌بندی هندسه

برای حل معادلات حاکم بر مدل، شبکه‌بندی هندسه مدل انجام شد. برای شبکه‌بندی مدل‌ها از المان مثلثی استفاده شد و با توجه به انجام واکنش در بستر کاتالیستی، در این قسمت از مش‌های ریزتری جهت ایجاد دقت کافی برای حل معادلات استفاده شد.

### ۲-۲-۷- اعتبارسنجی شبیه‌سازی

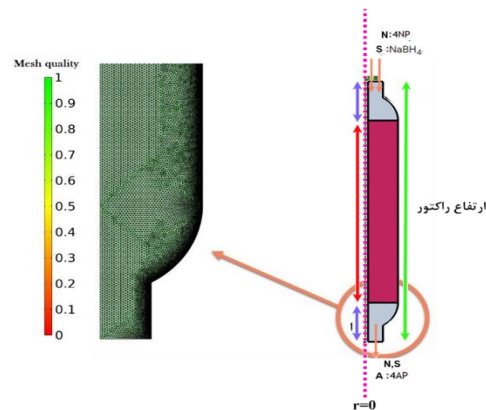
برای اعتبارسنجی شبیه‌سازی انجام‌شده، درصد تبدیل حاصل از شبیه‌سازی حاضر با درصد تبدیل حاصل از کار تجربی می‌شیرا و همکاران [۲۹] مقایسه شد. در کار تجربی مذکور، تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول با غلظت اولیه  $C_{No} = 0/06 \text{ mM}$  و دبی حجمی  $v = 0/5 \text{ mL/min}$  معادل با دبی جرمی  $\dot{m} = 8/3 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$  و در حالت جریان پیوسته در یک ستون با کاتالیست پلی‌دوپامین صورت گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

در کار حاضر، تبدیل کاتالیزوری ۴-نیتروفنول به عنوان واکنش‌دهنده در شرایط ناپا شبیه‌سازی شد. برای این کار، از نانوذرات نقره تثبیت‌شده بر روی پلیمر به همراه  $\text{NaBH}_4$  در جریان خوراک استفاده شد. تاثیر ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن بر روی میزان تبدیل در دبی جرمی و غلظت معین واکنش‌دهنده بررسی شد.

### ۳-۱- استقلال از مش

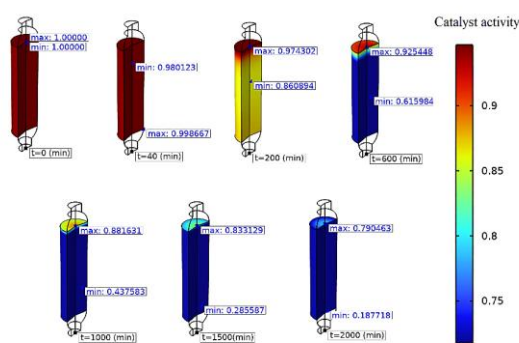
شکل شماره (۲) مش‌بندی راکتور را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مش‌بندی از کیفیت بسیار خوبی برخوردار است به‌گونه‌ای که کیفیت مش‌ها در تمامی قسمت‌ها نزدیک به ۱ است.



شکل ۲- مش‌بندی راکتور

نتایج نشان می‌دهد، برای کمترین مقدار  $k_d$  (آزمون ۱) فعالیت کاتالیستی به صورت خطی حدود ۲۵ درصد کاهش می‌یابد. برای مقدار متوسط  $k_d$  (آزمون ۲) فعالیت کاتالیستی به صورت غیرخطی کاهش می‌یابد و در پایان زمان مطالعه واکنش حدود ۷۵ درصد کاهش دارد. برای بیشترین مقدار  $k_d$  (آزمون ۳) فعالیت کاتالیستی در ابتدا با شیب بسیار تندی کاهش می‌یابد، به طوری که پس از ۱۲۰۰ دقیقه فعالیت کاتالیست نزدیک ۹۵ درصد کاهش می‌یابد و سپس به مقدار ثابت می‌رسد. طبق رابطه (۱۲)، فعالیت کاتالیست ( $\alpha$ ) به مقدار  $k_d$  و غلظت محصول (درصد تبدیل) وابسته است. لذا در کمترین مقدار ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن کاتالیست یعنی  $k_d = 4/8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol.s}$ ، درصد تبدیل زیاد است و نسبت به  $k_d$  سهم بیشتری در افت فعالیت کاتالیست دارد. در ابتدای زمان مورد مطالعه، افت فعالیت کاتالیست، در بیشترین مقدار ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن یعنی  $k_d = 1/2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol.s}$  همزمان تحت تاثیر مقدار بالای غلظت محصول و  $k_d$  قرار دارد. لذا افت فعالیت با شدت بیشتری صورت می‌گیرد. اما با افزایش زمان، مقدار درصد تبدیل کاهش بسیار زیادی یافته است و غلظت محصول تولیدی کم است، لذا افت فعالیت کاتالیست نیز در زمان‌های پایانی، روند کاهشی کم و تقریباً ثابتی دارد.

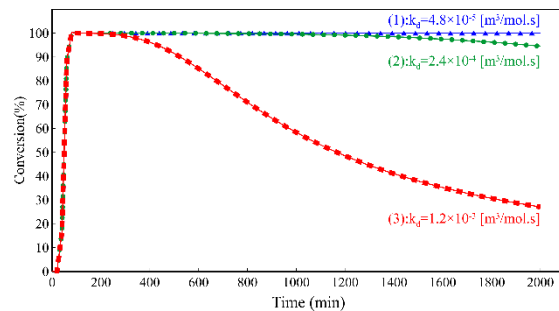
شکل (۷) تغییرات فعالیت کاتالیست برای (آزمون ۲) در طول زمان مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۷- تغییرات فعالیت کاتالیست در طول زمان برای

$$k_d = 2.46 \times 10^{-4} \text{ mol}^3/\text{m.s}$$

همان طور که مشاهده می‌شود، فعالیت کاتالیست در لحظه  $t=0$  برابر با ۱ است. با گذشت زمان به علت انجام واکنش در قسمت بالای بستر کاتالیستی، فعالیت در بالا بیشتر از پایین است. در ادامه با افزایش مقدار درصد تبدیل و انجام

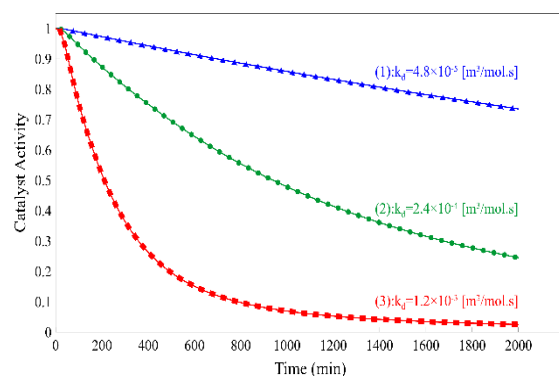


شکل ۵- درصد تبدیل به ازای مقادیر مختلف ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $k_d$ )

همان طور که مشاهده می‌شود، درصد تبدیل با افزایش ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $k_d$ )، کاهش می‌یابد. درصد تبدیل برای کمترین ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن در حدود ۲ درصد دارد. با افزایش ۵ برابری  $k_d$  نسبت به  $k_d = 4/8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol.s}$  کاهش بسیار کمی در درصد تبدیل پس از حدود ۱۲۰۰ دقیقه رونده کاهشی دارد و در پایان زمان مطالعه واکنش (آزمون ۱)، درصد تبدیل پس از حدود ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. پس از افزایش ۲۵ برابری  $k_d$  نسبت به (آزمون ۱)، درصد تبدیل پس از ۲۰۰ دقیقه با شیب بسیار زیادی کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که در پایان زمان مورد مطالعه، درصد تبدیل حدود ۷۰ درصد کاهش یافته است. ثابت یا کاهشی بودن مقدار درصد تبدیل، به علت تغییر مقدار ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن کاتالیست است که به تغییر فعالیت کاتالیست یا  $\alpha$  منجر می‌شود. لذا با توجه به معادله (۱۴)، در مقادیر زیاد از  $\alpha$  و نزدیک به ۱، درصد تبدیل تقریباً ثابت می‌ماند و با کاهش  $\alpha$ ، مقدار درصد تبدیل نیز کاهش می‌یابد.

### ۳-۴- فعالیت کاتالیست

شکل (۶) مقدار فعالیت کاتالیست را به ازای مقادیر مختلف ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $k_d$ ) نشان می‌دهد.



شکل ۶- فعالیت کاتالیست به ازای مقادیر مختلف ثابت سرعت واکنش غیرفعال شدن ( $k_d$ )



بررسی تاثیر ثابت سرعت واکنش غیرفعال‌شدن کاتالیست بر روی درصد تبدیل، از سه مقدار مختلف برای ثابت سرعت استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار ثابت سرعت غیرفعال‌شدن، فعالیت کاتالیست به شدت کاهش می‌یابد. این افت فعالیت کاتالیست، باعث کم شدن سطح فعال کاتالیست و در نتیجه باعث کاهش درصد تبدیل می‌شود. همچنین فعالیت کاتالیست در طی زمان در طول بستر کاتالیستی به علت تجمع محصول در قسمت‌های پایین بستر کاتالیستی، افت بیشتری نسبت به بالای بستر دارد. لذا انتخاب کاتالیست مناسب با حداقل ثابت سرعت واکنش کاتالیستی برای حصول بیشترین درصد تبدیل و بالاترین مقدار فعالیت کاتالیست، حاضر اهمیت است.

واکنش در قسمت‌های پایین‌تر بستر کاتالیستی، افت فعالیت در قسمت پایین‌تر کمتر از قسمت بالایی است. همچنین با گذشت زمان، به‌علت تجمع محصول، مقدار حداقل فعالیت کاتالیست، در قسمت‌های پایین‌تری رخ می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، تبدیل کاتالیستی آلاینده‌ی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول در بستر متخلخل کاتالیستی شبیه‌سازی شد. خواص ستون شامل درصد تخلخل بستر، ضریب تراوایی و ضریب پیچ‌وخم در شبیه‌سازی لحاظ شد. افت فعالیت کاتالیست در اثر جذب محصول ۴-آمینوفنول روی جایگاه‌های فعال کاتالیست در نظر گرفته شد. در ادامه برای

#### مراجع

- [1] L. Ai, and J. Jiang. "Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Silver Nanoparticles Stabilized on Environmentally Benign Macroscopic Biopolymer Hydrogel." *Bioresource technology* 132 (2013): 374-77.
- [2] U. Alam, T. A. Shah, A. Khan, and M. Muneer. "One-Pot Ultrasonic Assisted Sol-Gel Synthesis of Spindle-Like Nd and V Codoped ZnO for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants." *Separation and Purification Technology* 212 (2019): 427-37.
- [3] N. Alhokbany, T. Ahama, M. Naushad, and S.M. Alshehri. "AgNPs Embedded N-Doped Highly Porous Carbon Derived from Chitosan Based Hydrogel as Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol." *Composites Part B: Engineering* 173 (2019): 106950.
- [4] G.F. Froment. "Chemical Reactor Analysis and Design." (1990).
- [5] N. A. Ghorbani, and H. Namazi. "Polydopamine-Graphene/Ag-Pd Nanocomposite as Sustainable Catalyst for Reduction of Nitrophenol Compounds and Dyes in Environment." *Materials Chemistry and Physics* 234 (2019): 38-47.
- [6] H. Gu, Y. Liu, L. Wang, B. Zhang, D. Yin, and Q. Zhang. "Monolithic Macroporous Hydrogels Prepared from Oil-in-Water High Internal Phase Emulsions for High-Efficiency Purification of Enterovirus 71." *Chemical Engineering Journal* 401 (2020): 126051.
- [7] J. A. Herrera-Melián, A.J. Martín-Rodríguez, A. Ortega-Méndez, J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, and J. Pérez-Peña. "Degradation and Detoxification of 4-Nitrophenol by Advanced Oxidation Technologies and Bench-Scale Constructed Wetlands." *Journal of environmental management* 105 (2012): 53-60.
- [8] I. Ibrahim, I.O Ali, T.M. Salama, A.A. Bahgat, and M. M. Mohamed. "Synthesis of Magnetically Recyclable Spinel Ferrite (M<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M= Zn, Co, Mn) Nanocrystals Engineered by Sol Gel-Hydrothermal Technology: High Catalytic Performances for Nitroarenes Reduction." *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016): 389-402.
- [9] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, and A.S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Vol. 6: Wiley New York, 1996.
- [10] S.R. Khan, S. Jamil, S. Li, and A. Sultan. "Acrylic Acid and Methacrylic Acid Based Microgel Catalysts for Reduction of 4-Nitrophenol." *Russian Journal of Physical Chemistry A* 92 (2018): 2656-64.
- [11] Z. Lei, Q. Zhang, N. Liu, C. Dai, and B. Chen. "Experimental and Modeling Study on the Hydrodynamics in Multiphase Monolith Modules with Different Distributors." *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 153 (2020): 107920.
- [12] O. Levenspiel. "Chemical Reaction Engineering." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, no. 11 (1999/11/01 1999): 4140-43.
- [13] DR. Lide. "Density: 1, 2-Dichloroethane." *CRC handbook of chemistry and physics* (1998).

- [14] S. Lu, J. Yu, Y. Cheng, Q. Wang, A. Barras, W. Xu, S. Szunerits, D. Cornu, and R. Boukherroub. "Preparation of Silver Nanoparticles/Polydopamine Functionalized Polyacrylonitrile Fiber Paper and Its Catalytic Activity for the Reduction 4-Nitrophenol." *Applied Surface Science* 411 (2017): 163-69.
- [15] J.X Ma, H. Yang, S. Li, R. Ren, J. Li, X. Zhang, and J. Ma. "Well-Dispersed Graphene-Polydopamine-Pd Hybrid with Enhanced Catalytic Performance." *RSC advances* 5, no. 118 (2015): 97520-27.
- [16] J.H. Masliyah, and S. Bhattacharjee. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 2006.
- [17] R.J. Millington, and J.P. Quirk. "Permeability of Porous Solids." *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961): 1200-07.
- [18] B. Mishra, A. Kumar, and B.P. Tripathi. "Polydopamine Mediated in Situ Synthesis of Highly Dispersed Gold Nanoparticles for Continuous Flow Catalysis and Environmental Remediation." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, no. 5 (2020): 104397.
- [19] Y. Osada. *Gels Handbook, Four-Volume Set*. Vol. 1: Elsevier, 2000.
- [20] J. Saien, and S. Khezrianjoo. "Degradation of the Fungicide Carbendazim in Aqueous Solutions with Uv/Tio2 Process: Optimization, Kinetics and Toxicity Studies." *Journal of hazardous materials* 157, no. 2-3 (2008): 269-76.
- [21] P. Szczepański. "Experimental and Model Studies of P-Nitrophenol and Phenol Separation in the Bulk Liquid Membrane with the Application of Bond-Graph Method." *Chemical Engineering Science* 185 (2018): 141-48.
- [22] H.H. Tabak, S.A. Quave, C.I. Mashni, and E.F. Barth. "Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds." *Journal (Water Pollution Control Federation)* (1981): 1503-18.
- [23] T. Tanaka. "Collapse of Gels and the Critical Endpoint." *Physical review letters* 40, no. 12 (1978): 820.
- [24] V. Tomašić, and F. Jović. "State-of-the-Art in the Monolithic Catalysts/Reactors." *Applied Catalysis A: General* 311 (2006): 112-21.
- [25] A. Tran, A. Aguirre, H. Durand, M. Crose, and P.D. Christofides. "Cfd Modeling of a Industrial-Scale Steam Methane Reforming Furnace." *Chemical Engineering Science* 171 (2017): 576-98.
- [26] CR.Wilke. "Estimation of Liquid Diffusion Coefficients." *Chemical Engineering Progress* 45, no. 3 (1949): 218-24.
- [27] C.R. Wilke, and P. Chang. "Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions." *AIChE journal* 1, no. 2 (1955): 264-70.
- [28] G. Wu, X. Liang, L. Zhang, Z. Tang, M. Al-Mamun, H. Zhao, and X. Su. "Fabrication of Highly Stable Metal Oxide Hollow Nanospheres and Their Catalytic Activity toward 4-Nitrophenol Reduction." *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, no. 21 (2017): 18207-14.
- [29] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, and M. Ballauff. "Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes." *The Journal of Physical Chemistry C* 114, no. 19 (2010): 8814-20.
- [30] B. Zhang, Y. Yuan, K. Philippot, and N. Yan. "Ag-Pd and Cu-Pd Nanoparticles in a Hydroxyl-Group Functionalized Ionic Liquid: Synthesis, Characterization and Catalytic Performance." *Catalysis Science & Technology* 5, no. 3 (2015): 1683-92.
- [31] K. Zhang, J.M. Suh, J.W. Choi, H. Won Jang, M. Shokouhimehr, and R.S. Varma. "Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted Nabh4 Reduction of Nitroaromatics in Water." *ACS omega* 4, no. 1 (2019): 483-95.
- [32] P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, and Y. Liu. "In Situ Assembly of Well-Dispersed Ag Nanoparticles (Agnps) on Electrospun Carbon Nanofibers (Cnfs) for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol." *Nanoscale* 3, no. 8 (2011): 3357-63.
- [33] X.Yan Zhu, Z.S. Lv, J.J. Feng, P.X. Yuan, L. Zhang, J.R. Chen, and A.J. Wang. "Controlled Fabrication of Well-Dispersed Agpd Nanoclusters Supported on Reduced Graphene Oxide with Highly Enhanced Catalytic Properties Towards 4-Nitrophenol Reduction." *Journal of colloid and interface science* 516 (2018): 355-63.