

## احیای کاتالیستی انتخابی اکسید نیتروژن با استفاده از کاتالیست‌های با پایه‌ی کربنی

مهناز پورخلیل\*

استادیار مهندسی شیمی، گروه توسعه فناوری نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 94/5/6 پذیرش: 95/1/22

### چکیده

در این پژوهش، کاتالیست اکسید منگنز بر روی سه پایه‌ی کربن فعال، نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره تحت روش تلقیح خشک ساخته شده، فعالیت آن‌ها در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی آلاینده‌ی اکسید نیتروژن در دمای پایین ارزیابی شد. برای بررسی اثر پایه‌های کربنی و عدد اکسایش منگنز در فعالیت کاتالیستی، از آزمون‌های XRD، H<sub>2</sub>-TPR، ASAP، TEM استفاده شد. نتایج راکتوری نشان داد که کاتالیست 12wt% اکسید منگنز بر پایه‌ی نانولوله‌های تک دیواره بیشترین فعالیت را داراست. نتایج آزمون H<sub>2</sub>-TPR، بیانگر حضور هر چه بیشتر گونه‌های نیترات باقیمانده از تجزیه‌ی پیش ماده‌ی مصرفی و تشکیل فاز اکسید منگنز به فرم MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های تک دیواره بوده در حالیکه فاز فعال تشکیل شده بر روی کربن فعال به فرم Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> است و این امر بیانگر نقش کلیدی عدد اکسایش اکسید منگنز در مقایسه با پراکندگی بالای فاز فعال در فعالیت کاتالیستی در این فرایند است.

**کلمات کلیدی:** نانولوله‌های کربنی تک دیواره/چند دیواره، کربن فعال، اکسید منگنز، اکسید نیتروژن، عدد اکسایش

### مقدمه

ترکیبات آلاینده‌ی اکسید نیتروژن، NO<sub>x</sub><sup>1</sup> (مخلوطی از گاز مونوکسید نیتروژن (>95% NO) و دی اکسید نیتروژن (<5% NO<sub>2</sub>)) حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، یکی از مهم‌ترین منابع آلوده کننده محیط زیست محسوب می‌شوند [1]. در دهه‌های اخیر، روش‌های زیادی به منظور کاهش انتشار این آلاینده مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از موثرترین این روش‌ها، فرایند احیای کاتالیستی انتخابی اکسید نیتروژن با

\* pourkhalilm@ripi.ir

<sup>1</sup> Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>)



استفاده از عامل احیاکنندهی آمونیاک<sup>1</sup> NH<sub>3</sub>-SCR از طریق معادله استاندارد (1-1) به مواد بی خطر نیتروژن و بخار آب است [2, 3].



کاتالیست‌های زیادی شامل انواع اکسید فلزات واسطه بر روی پایه‌های مختلفی نظیر آلومینا، سیلیکا و تیتانیا در این فرایند از فعالیت مناسبی برخوردار بوده‌اند [4-8]. در سال‌های اخیر، به دلیل الزام به کاهش مصرف انرژی مورد نیاز برای گرم کردن گازهای دما پایین حاوی این آلاینده [9]، هم‌چنین به منظور کاهش اکسیداسیون جزئی و کلی عامل احیاکنندهی آمونیاک [10, 11] و در نتیجه افزایش بازده کاتالیستی، توجه زیادی به ساخت کاتالیست‌های فعال در دماهای پایین ( $T < 350^\circ\text{C}$ ) با بازده بالا در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی<sup>2</sup> NH<sub>3</sub>-LTSCR شده است [12-16]. پردا<sup>3</sup> در سال 2014 فعالیت کاتالیست اکسیدمس بر روی یک پایه‌ی زئولیتی در محدوده‌ی دمایی  $300-400^\circ\text{C}$  را 80% گزارش داده است [17]. لازم به ذکر است، یکی از شناخته شده‌ترین اکسیدهای فلزی با درصد تبدیل بالای ترکیبات اکسید نیتروژن در این فرایند، اکسید وانادیم است [18, 19]. هوانگ<sup>4</sup> [10] در سال 2007 از کاتالیست اکسید وانادیم بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی به منظور حذف آلاینده‌های اکسید نیتروژن استفاده کرد. ایشان در شرایط بهینه‌ی 2/5wt% اکسید وانادیم بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های اکسیژنی، میزان تبدیل 92% را در دمای  $190^\circ\text{C}$  گزارش داده است. بنابر تحقیقات انجام شده، با وجود فعالیت بالای اکسید وانادیم در فرایند LTSCR، متاسفانه تشکیل آلاینده‌ی N<sub>2</sub>O [20] به راحتی بر روی کاتالیست اکسید وانادیم انجام شده که منجر به کاهش گزینش پذیری کاتالیست می‌شود. از طرفی، اکسیدهای منگنز به واسطه‌ی داشتن اکسیژن‌های شبکه‌ای فرار [21, 22] و اعداد اکسیداسیون متفاوت (4 و 3 و 2) Mn<sup>n+</sup>، به عنوان گزینه‌ای مناسب در فرایندهای اکسایش-کاهش شناخته شده‌اند [23, 24]. در بین کاتالیست‌های فعال در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین، کاتالیست‌های با پایه‌ی کربنی به دلیل دارا بودن خواص انتقال الکترونی ویژه و جذب اکسیدهای نیتروژن به عنوان کاتالیست مناسب شناخته شده اند [25]. اما از آنجا که ماهیت ذاتی پایه های کربنی آبریز می‌باشد، لذا به منظور افزایش پراکندگی پایه در حلال‌های قطبی مورد استفاده در فرایند ساخت کاتالیست مانند آب، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح پایه‌ها، نقش بسزایی در توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطوح پایه داشته و مکان‌هایی برای شروع هسته‌زایی و رشد ذرات فاز فعال ایجاد می‌شود [26, 27]. در سال 2012، لی<sup>5</sup> و همکارانش [25] به منظور حذف آلاینده اکسید نیتروژن از کاتالیست اکسید مس بر پایه‌های مختلف کربنی: گرافیت، کربن فعال و نانولوله‌های چنددیواره استفاده کردند. گزارش‌ها بیانگر آن است که کاتالیست اکسید مس بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی به دلیل پراکندگی بیشتر فاز فعال اکسید مس بر سطح پایه به فرم Cu<sup>+</sup> و بر همکنش مناسب فاز فعال با پایه، بالاترین

<sup>1</sup> NH<sub>3</sub>-Selective Catalytic Reduction (NH<sub>3</sub>-SCR)

<sup>2</sup> NH<sub>3</sub>-Low temperature SCR (NH<sub>3</sub>-LTSCR)

<sup>3</sup> Pereda

<sup>4</sup> Huang

<sup>5</sup> Li

فعالیت (67%) کاتالیستی را دمای  $250^{\circ}\text{C}$  داشته است. با توجه به مطالعات انجام شده، در پژوهش حاضر از اکسید منگنز به عنوان فاز فعال کاتالیست استفاده شد و کاتالیست‌ها بر روی سه پایه‌ی کربن فعال، نانولوله-های کربنی تک دیواره و چند دیواره به روش تلقیح خشک ساخته و ارزیابی راکتوری شدند. سپس برای بررسی نقش پایه در میزان پراکندگی، اندازه‌ی ذرات و عدد اکسایش فاز فعال اکسید منگنز، کاتالیست‌های ساخته شده با استفاده از آزمون‌های TEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR و ASAP شناسایی شدند.

## بخش تجربی

### مواد

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 تک دیواره و چند دیواره مورد استفاده به عنوان پایه‌ی کاتالیست، تحت روش CVD<sup>1</sup> در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته شده [28] و پایه‌ی کربن فعال از شرکت نوریت<sup>2</sup> کشور ژاپن به صورت آماده تهیه شده است.

### آماده سازی پایه‌های کربنی

در این پژوهش، به منظور ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن دار بر روی سطوح نانولوله‌های کربنی و کربن فعال، از روش اسیدی با نسبت حجمی سه به یک از اسید سولفوریک و اسید نیتریک به مدت 3h تحت فراصوت<sup>3</sup> با فرکانس 40kHz در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  استفاده شده است و پایه‌ها پس از فیلتراسیون با استفاده از آب مقطر و خنثی شدن تا  $\text{pH}=7$  به مدت 10h در آون تحت دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شدند [29].

### ساخت کاتالیست

به منظور نشان دادن فلز فعال بر روی هر سه پایه‌ی کربنی، از روش تلقیح خشک<sup>4</sup> استفاده شده است. در این روش با توجه به پژوهش‌های قبل [30]، به منظور بارگذاری اکسید منگنز به میزان بهینه‌ی 12wt%، نمک نیترات منگنز 4 آبه به میزان مشخص، در حجم مشخصی از آب مقطر (به میزان حجم تخلخل پایه‌ها) حل شده و به پایه‌های کربنی عامل دار شده‌ی کربن فعال (OAC<sup>5</sup>)، نانولوله‌های کربنی تک دیواره (OSWNT<sup>6</sup>) و چند دیواره (OMWNT<sup>7</sup>) اضافه شد و کاتالیست‌ها به مدت 10h در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شده، سپس تحت گاز آرگون به مدت 3h در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  تکلیس<sup>8</sup> شدند [30].

<sup>1</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>2</sup> Norite

<sup>3</sup> ultrasonic

<sup>4</sup> Incipient Wetness Impregnation

<sup>5</sup> Oxygenated Active Carbon (OAC)

<sup>6</sup> Oxygenated Single-walled Carbon Nanotube (OSWNT)

<sup>7</sup> Oxygenated Multi-walled Carbon Nanotube (OMWNT)

<sup>8</sup> calcinate

## شناسایی کاتالیست‌های ساخته شده

به منظور تعیین مساحت سطح، حجم کل و متوسط قطر حفرات نانولوله‌های کربنی و کربن فعال، آزمون ASAP<sup>1</sup> با استفاده از دستگاه Belsorp II (کمپانی Bel، ژاپن) تحت روش BET<sup>2</sup> انجام شد. تصاویر TEM<sup>3</sup> از کاتالیست‌های ساخته شده با استفاده از میکروسکپ Zeiss EM900-120 kV گرفته شد. لازم به ذکر است در خصوص ارائه نمودار توزیع اندازه ذرات، سه تصویر TEM از هر کاتالیست گرفته شده که به صورت تصادفی چهار ده ذره از هر تصویر انتخاب و با توجه به مقیاس دستگاه (با فرض کروی بودن ذرات) قطر آنها اندازه‌گیری شده، سپس برای هر کاتالیست، یک نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات در محدوده‌های مشخص شده بر حسب نانومتر به همراه تصاویر TEM کاتالیست‌ها ترسیم شده است. به منظور شناسایی میزان بلورینگی<sup>4</sup> و فازهای بلوری تشکیل شده‌ی کاتالیست منگنز اکسید بر روی پایه‌های کربنی، از دستگاه پراش پرتو اشعه ایکس<sup>5</sup> با مدل X'Pert MPD-Philips و لامپ مس (Cu) با طول موج 1/54 آنگسترم استفاده شد. طیف‌های مربوط به الگوی پراش نمونه‌ها در گستره‌ی مقادیر 2θ بین 5 تا 70 با گام 0/02 درجه و گام زمانی 15 ثانیه ثبت شده‌اند. طیف‌های موجود در این الگوها در مقایسه با اطلاعات موجود در بانک اطلاعاتی کمیته JCPDS<sup>6</sup> شناسایی شده‌اند. به منظور انجام آزمون احیا برنامه‌ریزی شده<sup>7</sup>، 50 میلی گرم نمونه درون سل کوارتز قرار داده شده، عملیات احیا تحت مخلوط گازی 5% هیدروژن در گاز آرگون تحت یک برنامه دمایی با نرخ 5°C/min از دمای محیط تا دمای 800°C انجام شد. کاهش میزان هیدروژن در جریان گاز خروجی توسط یک آشکارساز از نوع TCD<sup>8</sup> توسط دستگاه Micromeritic- 2900 اندازه‌گیری شد.

## روش انجام آزمون‌های راکتوری کاتالیست

به منظور بررسی عملکرد کاتالیست‌های ساخته شده در فرایند حذف آلاینده نیتروژن اکسید، سامانه آزمایشگاهی راکتوری طراحی و راه‌اندازی شد [30]. نمایی از این سامانه آزمایشگاهی در شکل (1) نشان داده شده است.

به منظور انجام فرایند حذف آلاینده اکسید نیتروژن با استفاده از فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین از راکتور کوارتز با قطر داخلی 6 mm به شکل U که مجهز به حرارت سنج نوع K<sup>9</sup> است، استفاده شده است. است. جریان‌های گازی پس از عبور از دستگاه‌های کنترل کننده شدت جریان حجمی و مخلوط کننده، با شدت جریان حجمی مشخص وارد سیستم راکتور می‌شوند.

<sup>1</sup> Advanced Systems Analysis Program (ASAP)

<sup>2</sup> Brunauer–Emmett–Teller (BET)

<sup>3</sup> Transmission Electron Microscope (TEM)

<sup>4</sup> crystallinity

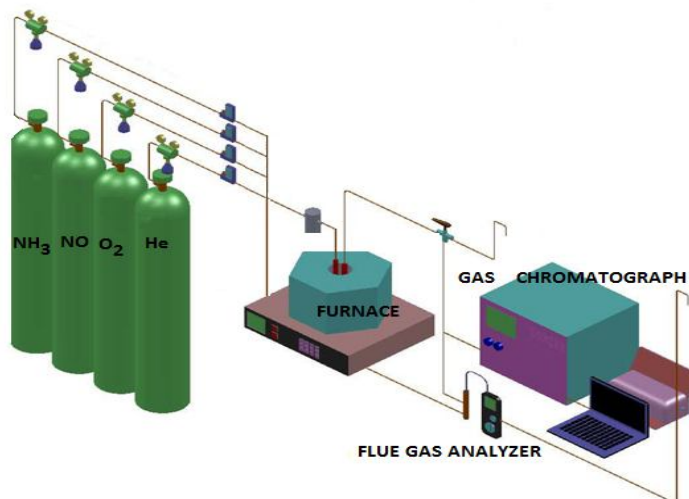
<sup>5</sup> X Ray Diffractometer (XRD)

<sup>6</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

<sup>7</sup> H<sub>2</sub>- Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR)

<sup>8</sup> Thermal Conductivity Detector (TCD)

<sup>9</sup> K-Type Thermocouple



شکل 1. نمایی از سامانه‌ی آزمایشگاهی حذف آلاینده اکسید نیتروژن

برای کنترل میزان غلظت گازهای موجود در جریان خط خوراک قبل از رسیدن به بستر راکتور، یک انشعاب از آن وارد دستگاه اندازه گیری ترکیبات NOx مدل Testo 340 مجهز به سنسورهای O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO می-شود. همچنین به منظور گرمایش راکتور در گستره‌ی دمایی 100-300 درجه سانتی‌گراد از یک کوره حرارتی مجهز به سیستم کنترل‌کننده، استفاده شده است. در هر آزمون، 300 میلی‌گرم کاتالیست پودری با مش‌بندی 60-100 استفاده شده است. در شرایط عملیاتی مطابق با جدول (1)، شدت جریان حجمی کل گاز عبوری از بستر کاتالیست 600 cc/min بوده که با توجه به حجم کاتالیست مصرفی، سرعت فضایی در حدود 30000 h<sup>-1</sup> ایجاد شده که از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شده است. برای بررسی و تعیین فعالیت کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx، یک انشعاب از جریان گاز خروجی از راکتور وارد دستگاه اندازه گیری ترکیبات NOx می‌شود. به منظور تعیین گزینش پذیری کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx و محاسبه‌ی میزان نیتروژن تولیدی، جریان معینی از گاز خروجی از راکتور وارد دستگاه کروماتوگراف گازی با مدل Shimadzu-4CPTF مجهز به آشکارساز رسانایی حرارتی<sup>1</sup> و سیستم بهبود دهنده‌ی کروماتوگرام KDH32 و ستون Molecular sieve 5A تحت دمای 50°C می‌شود. لازم به ذکر است از روابط (1-2) و (1-3) برای محاسبه‌ی به ترتیب درصد تبدیل اکسید نیتروژن و گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید ماده-ی بی خطر نیتروژن، استفاده شده است که منظور از NO<sub>in</sub> غلظت گاز NO موجود در خوراک و NO<sub>out</sub> بیانگر غلظت گاز NO موجود در محصول است.

$$NO\text{conversion}(\%) = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100 \quad (1-2)$$

<sup>1</sup> Thermal Conductivity Detector (TCD)

$$N_2 \text{ selectivity} (\%) = \frac{[N_2]}{[NO]_{in} - [NO]_{out}} \times 100 \quad (1-3)$$

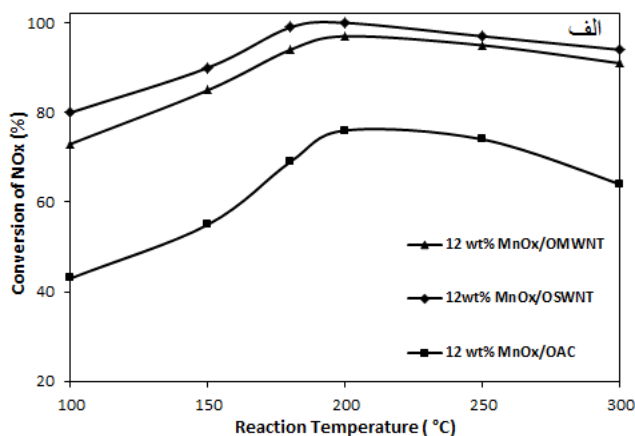
جدول ۱. شرایط عملیاتی خوراک ورودی به سامانه‌ی آزمایشگاهی

شرایط خوراک	میزان
T (°C) , P (bar)	۱ و ۱۰۰-۳۰۰
[NO]=[NH <sub>3</sub> ] (ppm) in He	۹۰۰
[O <sub>2</sub> ] (vol %) in He	۵
GHSV (h <sup>-1</sup> )	۳۰۰۰

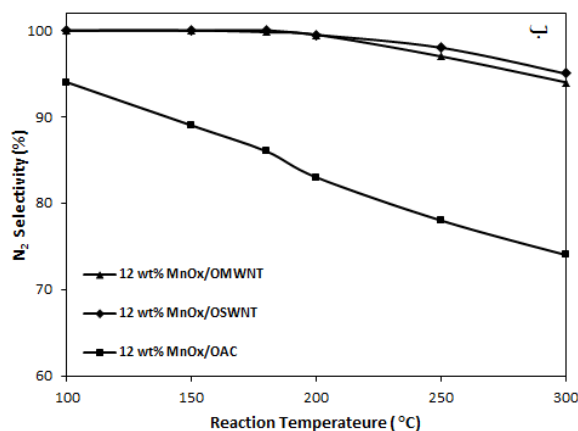
### نتایج و بحث

#### نتایج راکتوری کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌های مختلف کربنی

فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های اکسید منگنز به میزان 12wt% بر روی پایه‌های عامل‌دار شده‌ی کربن فعال، نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره در فرایند NH<sub>3</sub>-LTSCR، مطابق نمودارهای (الف) و (ب) شکل (2) بترتیب، نشان می‌دهد که کاتالیست ساخته شده بر پایه‌ی نانولوله‌های تک دیواره، بالاترین میزان فعالیت در تبدیل ترکیبات اکسید نیتروژن و گزینش‌پذیری نسبت به تشکیل محصول مطلوب نیتروژن را داراست در صورتی که کاتالیست بر پایه‌ی کربن فعال کمترین میزان فعالیت و گزینش‌پذیری را دارد. به منظور بررسی ساختاری کاتالیست‌های ساخته شده، همچنین تحلیل نتایج حاصل از آزمایش‌های راکتوری، آزمون‌های ASAP TEM, TPR و XRD بر روی نمونه‌های ساخته شده بر روی پایه‌های مختلف انجام شد.



شکل 2. الف) درصد تبدیل ترکیبات اکسید نیتروژن



شکل 2. ب) گزینش پذیری نسبت به تولید نیتروژن بر روی پایه‌های مختلف کربنی

آزمون ASAP از سه نمونه کاتالیست با پایه‌های مختلف مطابق جدول (2) نشان می‌دهد که کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های تک دیواره کربنی، با داشتن مساحت سطح و حجم حفرات بالا می‌تواند به عنوان مناسب‌ترین پایه در فرایند کاتالیستی LTSCR مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به شکل 2 (الف) و (ب)، مشاهده می‌شود که کربن فعال با داشتن بیشترین مساحت سطح (مطابق جدول 2)، کمترین میزان فعالیت و گزینش‌پذیری را در فرایند LTSCR داشته است که با توجه به آزمون ASAP، یکی از دلایل پایین بودن فعالیت کاتالیست بر پایه‌ی کربن فعال را می‌توان مربوط به میزان پایین متوسط قطر حفرات در کاتالیست بر پایه‌ی کربن فعال در مقایسه با قطر حفرات در نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره دانست. همچنین با توجه به نمودار هیستریزیس<sup>1</sup> نمونه‌ها (شکل 3)، مشاهده می‌شود که مطابق استاندارد IUPAC<sup>2</sup>، منحنی هم‌دمای<sup>3</sup> جذب در خصوص نمونه‌ی کربن فعال از نوع درجه‌ی اول بوده و سهم حفرات در ابعاد مزو حفره<sup>4</sup> بر پایه‌ی کربن فعال اندک بوده که منجر به محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت در فرایند کاتالیستی LTSCR می‌شود. در صورتیکه منحنی هم‌دمای جذب نمونه‌ی نانولوله کربنی تک دیواره از نوع درجه چهارم بوده و نشانگر حضور بیشتر حفرات در ابعاد مزو است.

جدول 2. آزمون ASAP کاتالیست 12wt% اکسید منگنز بر پایه‌های مختلف کربنی

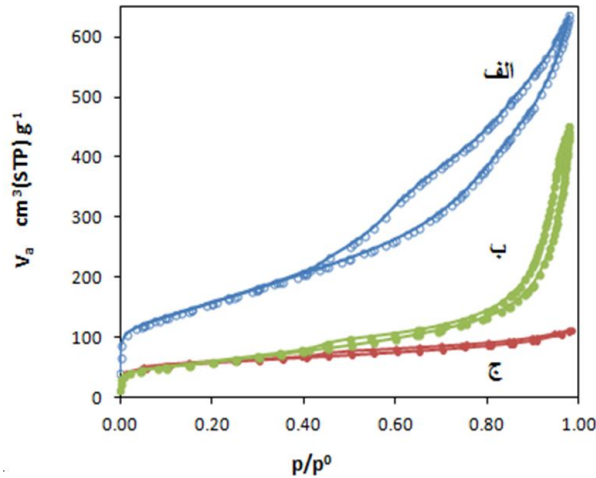
نوع پایه	مساحت BET (m <sup>2</sup> /g)	حجم کل حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	متوسط قطر حفرات (nm)
نانولوله کربنی تک دیواره	۵۶۷	۰/۹۸	۶/۹۴
نانولوله کربنی چند دیواره	۲۰۸	۰/۶۹	۱۳/۳۹
کربن فعال	۶۶۲	۰/۴۳	۲/۶۳

<sup>1</sup> Hysteresis

<sup>2</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

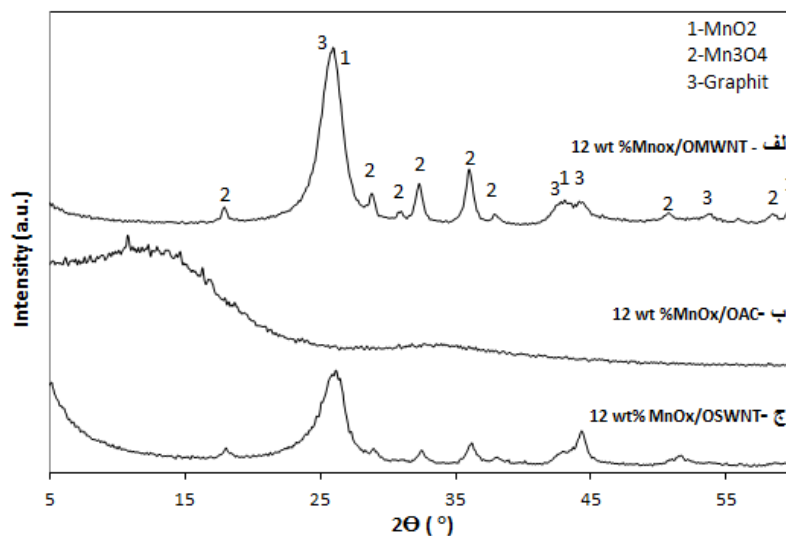
<sup>3</sup> isotherm

<sup>4</sup> mesoporous



شکل 3. نمودار هیستریزیس کاتالیست 12wt% اکسید منگنز بر پایه‌های الف) نانولوله کربنی تک دیواره ب) نانولوله کربنی چند دیواره ج) کربن فعال

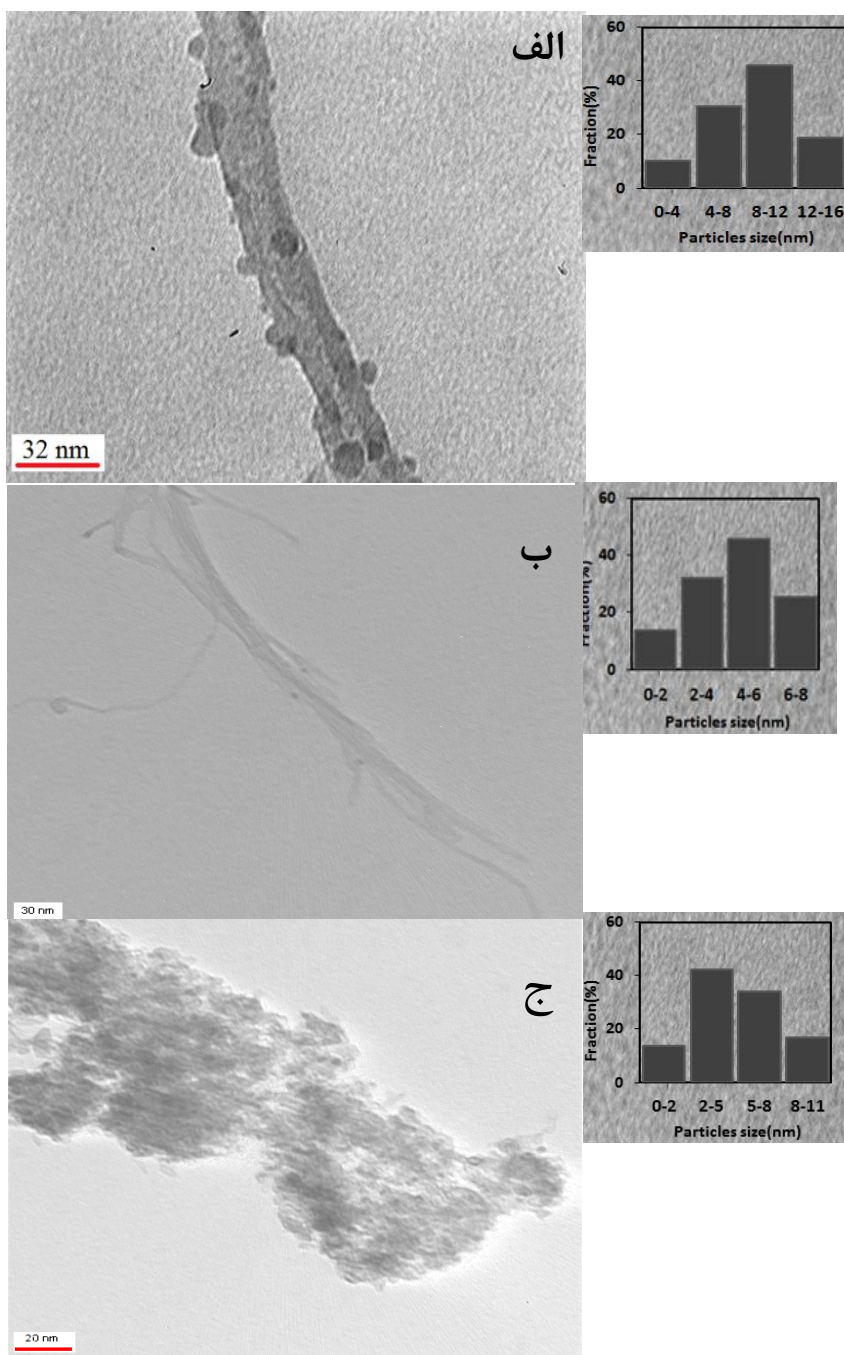
مطابق آزمون XRD کاتالیست‌های ساخته شده در شکل (4)، مشاهده شد که بر روی پایه‌ی نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره، گونه‌های کریستالی تشکیل شده از اکسید منگنز،  $Mn_3O_4$  (JCPDS= 24-734) و  $MnO_2$  (JCPDS= 02-567) است. با توجه به مقالات گزارش شده در این زمینه، حضور هرچه بیشتر اکسید منگنزها به فرم بی‌شکل به منظور استفاده از کاتالیست در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین، مناسب‌تر از فازهای کریستالی اکسید منگنز است [31, 32]. در آزمون XRD کاتالیست بر پایه‌ی کربن فعال (شکل 4 ب) مشاهده می‌شود که علی‌رغم تشکیل اکسیدهای منگنز بر پایه‌ی کربن فعال به فرم بی‌شکل، کمترین میزان تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیستی بر روی این پایه رخ داده است.



شکل 4. آزمون XRD کاتالیست 12wt% اکسید منگنز بر پایه الف) نانولوله کربنی چند دیواره ب) کربن فعال ج) نانولوله کربنی تک دیواره



تصویر TEM از کاتالیست بر پایه‌ی کربن فعال نشان دهنده‌ی پراکندگی بالای اکسید منگنز با متوسط اندازه ذرات در حدود 2-5 nm، به دلیل مساحت سطح بالای پایه‌ی کربن فعال است (شکل 5 ج). همچنین مطابق تصاویر TEM از کاتالیست 12wt% منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره (شکل 5 الف) و تک دیواره (شکل 5 ب)، متوسط اندازه ذرات فاز فعال بترتیب 8-12 nm و 4-6 nm است.



شکل 5. تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات (الف) نانولوله کربنی چند دیواره ، (ب) تک دیواره ج) کربن فعال

در شکل (6) در خصوص احیای کاتالیست اکسید منگنز بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره، با توجه به دمای احیای اکسیدهای  $\alpha\text{-MnO}_2$  و  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  [33, 34]، پیک اول در محدوده دمایی  $280\text{-}440^\circ\text{C}$  مربوط به احیای مخلوط اکسیدهای  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}_2\text{O}_3$  به اکسید منگنز به فرم  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  است. همچنین با توجه به مقالات گزارش شده در خصوص احیای اکسیدهای منگنز، پیک دوم در محدوده دمایی  $440\text{-}620^\circ\text{C}$  مربوط به احیای اکسید منگنز  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  به فرم  $\text{MnO}$  است [35]. همان‌طور که در شکل 6 مشاهده می‌شود، بر روی کاتالیست‌های اکسید منگنز بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره، یک پیک کوچک در ناحیه‌ی  $150\text{-}280^\circ\text{C}$  وجود دارد که با توجه به نمودار TPR حاصل از نمونه‌ی اکسید منگنز 12wt% بر روی نانولوله‌های کربنی تک دیواره‌ی عامل‌دار شده که در آن تحت دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت 10h خشک شده است (شکل 6 د)، پیک موجود در کاتالیست‌های تکلیس شده در شکل‌های (6) الف و ب در گستره‌ی دمایی  $150\text{-}280^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه‌ی گونه‌های نیترات باقیمانده از فرایند تکلیس کاتالیست‌ها بر پایه‌ی نانولوله‌ها است. لی<sup>1</sup> و همکارانش [36] در تحقیقی بر روی کاتالیست Fe-Mo/ZSM-5 در فرایند حذف گاز اکسید نیتروژن بیان کرده‌اند که حضور گونه‌های نیترات باقیمانده از پیش ماده‌ی نیترات آهن پس از تکلیس کاتالیست در شرایط معتدل دمایی و زمانی، منجر به افزایش فعالیت کاتالیست به واسطه‌ی بالابردن قدرت جذب آمونیاک در نتیجه‌ی افزایش اسیدیته‌ی کاتالیست می‌شود.

آزمون TPR کربن فعال در شکل 6 (ج)، احیای اکسید منگنز  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  به فرم  $\text{MnO}$  در گستره‌ی دمایی  $330\text{-}730^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد [35]، در صورتیکه کاتالیست‌های ساخته شده بر روی پایه‌های نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره با داشتن فاز فعال  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}_2\text{O}_3$ ، در دماهای پایین‌تری احیا می‌شوند. کاپیتان<sup>2</sup> [37] نیز در فرایند LTSCR، میزان فعالیت و گزینش‌پذیری اکسید منگنز به شکل  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  را کمتر از فازهای  $\text{MnO}_2$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  گزارش داده است. کیجلاسترا<sup>3</sup> [38] نیز در تحقیقی مشابه بر روی کاتالیست  $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$  گزارش داده است که فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های اکسید منگنز، وابسته به عدد اکسایش منگنز است.

### نتیجه‌گیری

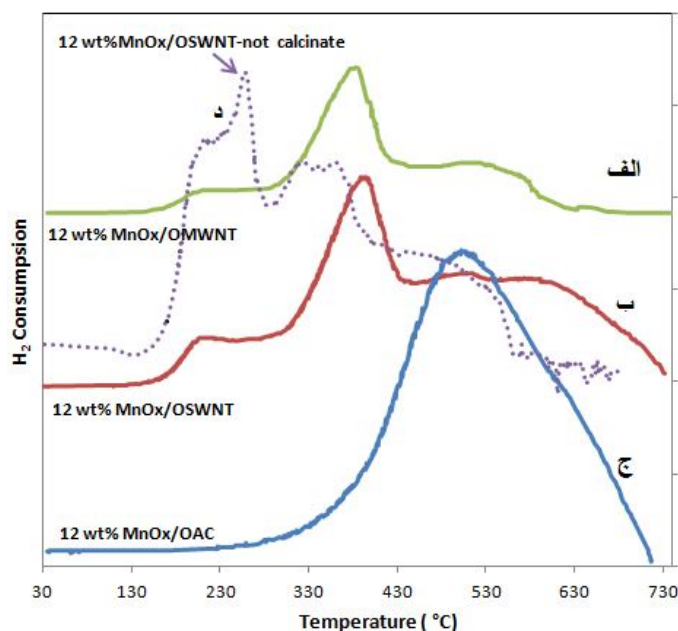
در بررسی تاثیر ساختار سه پایه کربنی نانولوله‌های کربنی تک دیواره، چند دیواره و کربن فعال در فعالیت کاتالیستی اکسید منگنز در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی حذف آلاینده اکسید نیتروژن، مشخص گردید که کاتالیست ساخته شده به روش تلقیح خشک به میزان 12wt% اکسید منگنز بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی تک دیواره بدلیل داشتن مساحت سطح بالا، تشکیل اکسید منگنز به فرم فعال  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$  و میزان بلورینگی اندک آن، بیشترین فعالیت کاتالیستی را در فرایند  $\text{NH}_3\text{-LTSCR}$  داراست و کربن فعال علیرغم داشتن بیشترین مساحت سطح و تشکیل مراکز فعال اکسید منگنز به فرم بی‌شکل بر روی پایه،

<sup>1</sup> Li

<sup>2</sup> Kapteijn

<sup>3</sup> Kijlstra

بدلیل داشتن حجم اندک حفرات در ابعاد مزو و عدم تشکیل فاز فعال  $MnO_2/Mn_2O_3$ ، کمترین میزان فعالیت و گزینش پذیری را دارد و این امر نشانگر آن است که عدد اکسایش فلز منگنز بر روی سطح پایه، در مقایسه با مساحت سطح و شدت بلورینگی، یک عامل کلیدی محسوب می‌شود.



شکل 6. آزمایش TPR کاتالیست 12wt% اکسید منگنز بر پایه ی (الف) نانولوله کربنی چند دیواره ، (ب) تک دیواره (ج) کربن فعال (د) نانولوله کربنی تک دیواره قبل از تکلیس

### تشکر و قدرانی

نویسنده این مقاله مراتب امتنان خود را از پژوهشگاه صنعت نفت به جهت حمایت از تحقیقات منتهی به این نتایج، اعلام می‌دارد.

### منابع

1. Yang, W.-F., et al., The effects of selected parameters on the nitric oxide removal by biofilter. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 148(3): p. 653-659.
2. Ma, Z., et al., Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in  $NbOx/CeO_2-ZrO_2$   $NH_3$ -SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 179: p. 380-394.
3. Usberti, N., et al., Design of a “high-efficiency”  $NH_3$ -SCR reactor for stationary applications. A kinetic study of  $NH_3$  oxidation and  $NH_3$ -SCR over V-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 179: p. 185-195.
4. Xi, Y., N.A. Ottinger, and Z.G. Liu, New insights into sulfur poisoning on a vanadia SCR catalyst under simulated diesel engine operating conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 160-161 :p. 1-9.



5. Balle, P., B. Geiger, and S. Kureti, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 85(3-4): p. 109-119.
6. Brandin, J.G.M., C.P. Hultberg, and C.U.I. Odenbrand, High-temperature and high-concentration SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Application in a CCS process for removal of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 2012. 191: p. 218-227.
7. Giakoumelou, I., et al., Molecular structure and catalytic activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for the SCR of NO by NH<sub>3</sub>: In situ Raman spectra in the presence of O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and SO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 2006. 239(1): p. 1-12.
8. Moon Lee, S., S. Su Kim, and S. Chang Hong, Systematic mechanism study of the high temperature SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over a W/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science*, 2012. 79: p. 177-185.
9. Guo, Q., et al., On the nature of oxygen groups for NH<sub>3</sub>-SCR of NO over carbon at low temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 2015. 270: p. 41-4.<sup>9</sup>
10. Huang, B., et al., Low temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over carbon nanotubes supported vanadium oxides. *Catalysis Today*, 2007. 126(3-4): p. 279-283.
11. Li, Y. and Q. Zhong, The characterization and activity of F-doped vanadia/titania for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 172(2-3): p. 635-640.
12. Andreoli, S., F.A. Deorsola, and R. Pirone, MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Catalysis Today*, 2015. 253: p. 199-206.
13. Ma, Z., et al., Effects of WO<sub>3</sub> doping on stability and N<sub>2</sub>O escape of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides as a low-temperature SCR catalyst. *Catalysis Communications*, 2015. 69: p. 188-192.
14. Zhang, R., et al., Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: Effect of A-/B-site substitution and TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 146: p. 94-104.
15. Huang, H.-f., et al., Monolithic Cr-V/TiO<sub>2</sub>/cordierite catalysts prepared by in-situ precipitation and impregnation for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reactions. *Catalysis Communications*, 2013. 34: p. 1-4.
16. Casanova, M., et al., Preparation, characterization and NH<sub>3</sub>-SCR activity of FeVO<sub>4</sub> supported on TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 176-177: p. 699-708.
17. Pereda-Ayo, B., et al., Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 147: p. 420-428.
18. Huang, Y., et al., Low temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008. 36(5): p. 616-620.
19. Liuqing, T., Y. Daiqi, and L. Hong, Catalytic performance of a novel ceramic-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Today*, 2003. 78(1-4): p. 159-170.



20. Qi, G., R. Yang, and R. Chang, Low-Temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over USY-Supported Manganese Oxide-Based Catalysts. *Catalysis Letters*, 2003. 87(1-2): p. 67-71.
21. Wu, Z., B. Jiang, and Y. Liu, Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 79(4): p. 347-355.
22. Park, E., et al., Preparation and characterization of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanomaterials synthesized by combination of CVC and impregnation method with different Mn loading concentration. *Materials Research Bulletin*, 2012. 47(4): p. 1040-1044.
23. Carja, G., et al., Mn-Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 73(1-2): p. 60-64.
24. Sultana, A., M. Sasaki, and H. Hamada, Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia. *Catalysis Today*, 2012. 185(1): p. 284-289.
25. Li, Q., et al., Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over CuOX-carbonaceous materials. *Catalysis Communications*, 2012. 17: p. 8-12.
26. Talaei, Z., et al., The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2011. 38(4): p. 513-517.
27. Mazov, I., et al., Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Applied Surface Science*, 2012. 258(17): p. 6272-6280.
28. Rashidi, A., et al., Production of single-walled carbon nanotubes from methane over Co-Mo/MgO nanocatalyst: A comparative study of fixed and fluidized bed reactors. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011. 20(4): p. 372-376.
29. Xing, Y., et al., Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 2005. 21(9): p. 4185-4190.
30. Pourkhalil, M., et al., Preparation of highly active manganese oxides supported on functionalized MWNTs for low temperature NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub>. *Applied Surface Science*, 2013. 279: p. 250-259.
31. Jiang, B., Y. Liu, and Z. Wu, Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared by different methods. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 162(2-3): p. 1249-1254.
32. Wang, Y., et al., Simultaneous removal of NO and Hg<sup>0</sup> from flue gas over Mn-Ce/Ti-PILCs. *Environmental Science & Technology*, 2015.
33. Richter, M., et al., Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Egg-Shell MnO<sub>x</sub>/NaY Composite Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2002. 206(1): p. 98-113.
34. Luo, M.-f., X.-x. Yuan, and X.-m. Zheng, Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 175(1-2): p. 121-129.
35. Carnö, J., et al., Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 155(2): p. 265-281.
36. Li, Z., et al., Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Ammonia over Fe-Mo/ZSM-5 Catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 2005. 28(7): p. 797-801.



37. Kapteijn, F., et al., Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994. 3(2-3): p. 173-189.
38. Kijlstra, W.S., et al., Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 1997. 171(1): p. 219-230.