

## بررسی دما و زمان کلسینه شدن بر فعالیت کاتالیست $MnO_x/MWNT$ در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی نیتروژن اکسید با آمونیاک

مهناز پورخلیل\*

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

دریافت: دی ۱۳۹۵، بازنگری: بهمن ۱۳۹۵، پذیرش: اسفند ۱۳۹۵

**چکیده:** هدف از این پژوهش، بررسی و بهینه‌سازی دما و زمان کلسینه شدن کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی در فرایند احیای کاتالیستی آلایندگی نیتروژن اکسید با استفاده از آمونیاک به‌عنوان عامل کاهنده است. بدین منظور کاتالیست‌های موردنظر تحت روش تلقیح خشک تهیه شده، در دماهای ۳۰۰ تا ۶۰۰°C به مدت ۲ تا ۱۲ ساعت در گاز آرگون کلسینه شدند. آزمون‌های  $H_2$ -TPR، XPS و Raman، XRD و نشان دادند که دمای تکلیس به دلیل تأثیر بر عدد اکسایش منگنز، عاملی مؤثر بر فعالیت کاتالیستی بوده به‌گونه‌ای که کاتالیست کلسینه شدن در دمای ۳۰۰°C با تشکیل منگنز اکسید به‌صورت  $MnO_2$  به‌عنوان فاز غالب، بالاترین فعالیت واکنشی را دارد. همچنین، حضور گونه‌های نیترات باقیمانده از تجزیه‌ی پیش ماده مصرفی منگنز نیترات در شرایط معتدل دمایی کلسینه شدن ۳۰۰°C باعث افزایش اسیدیته، جذب آمونیاک بیشتر و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود. نتیجه‌های آزمون‌های واکنشگاهی نشان داد که اثر زمان کلسینه شدن در گستره ۲ تا ۶ ساعت نقش چندانی بر تغییر شدت بلورینگی، مساحت سطح و عدد اکسایش فاز فعال نداشته و کاهش اندک فعالیت کاتالیستی برای زمان کلسینه شدن ۱۲ ساعت با توجه به آزمون  $H_2$ -TPR را می‌توان به کاهش گونه‌های نیترات موجود در سطح کاتالیست نسبت داد. از این‌رو، کاتالیست ۱۲wt% منگنز اکسید تحت دمای کلسینه شدن ۳۰۰°C به مدت ۳ ساعت با درصد تبدیل و گزینش پذیری به ترتیب برابر با ۹۷٪ و ۹۹٫۵٪ بالاترین فعالیت کاتالیستی را دارد.

**واژه‌های کلیدی:** منگنز اکسید، کلسینه شدن، نیتروژن اکسید، نانولوله‌های کربنی چند دیواره، احیای کاتالیستی انتخابی دمایی

### مقدمه

موجود در ابرها باعث بارش باران‌های اسیدی می‌شوند [۱ و ۲]. یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها به‌منظور حذف این آلاینده، فرایند احیای کاتالیستی انتخابی با استفاده از عامل احیاکننده آمونیاک در دمای عملیاتی پایین (۱۰۰ تا ۳۰۰°C) است [۳ تا ۵]. از این‌رو، در دهه‌های اخیر توجه زیادی به ساخت و بهینه‌سازی کاتالیست‌های فعال در فرایند  $NH_3$ -LTSCR<sup>۱</sup> شده است [۶ تا ۸]. با استفاده از چنین کاتالیست‌هایی می‌توان بدون صرف انرژی

نیتروژن اکسیدها ( $NO_x = NO, NO_2$ )، فراورده‌های ناخواسته‌ی به‌دست آمده از احتراق سوخت‌های فسیلی، از شایع‌ترین آلاینده‌های هوا بوده که باعث بروز انواع بیماری‌های تنفسی، کاهش قدرت یادگیری و اختلال در سامانه تولیدمثل می‌شوند. ترکیب نیتروژن اکسید با هیدروکربن‌های فرار در حضور نور آفتاب، منجر به کاهش لایه‌ی اوزون شده، همچنین این ترکیبات با رطوبت

1.  $NH_3$ - Low Temperature Selective Catalytic Reduction (LTSCR)

پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۵</sup>، کاهش با برنامه دمایی (H<sub>2</sub>-TPR)<sup>۶</sup>، طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس (XPS)<sup>۷</sup> و طیف‌سنجی رامان (Raman)<sup>۸</sup> بررسی شده است.

### بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص آزمایشگاهی برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. حلال مصرفی در ساخت کاتالیست‌ها آب دیوار تقطیر بود. لازم به ذکر است که نانولوله‌های کربنی چند دیواره مصرفی به‌عنوان پایه‌ی کاتالیست، با روش CVD<sup>۹</sup> با استفاده از کاتالیست کبالت/مولیبدن بر پایه‌ی منیزیم اکسید در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته شده و خالص‌سازی نانولوله‌های تولیدی به‌منظور حذف ناخالصی‌های فلزی به روش اسید شویی انجام شده است. همچنین، به‌منظور حذف کربن‌های بی‌شکل تشکیل شده در فرایند ساخت از گرمادهی در هوا در دمای ۲۵۰°C به مدت نیم ساعت استفاده شد [۲۳].

آماده‌سازی پایه-ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر سطح پایه از آن‌جا که ماهیت ذاتی نانولوله‌های کربنی آب‌گریز است، به‌منظور افزایش پراکندگی پایه در حلال‌های قطبی مورد استفاده در فرایند ساخت کاتالیست مانند آب، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح نانولوله‌ها نقش بسزایی در توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطوح پایه داشته و مکان‌هایی برای شروع هسته‌زایی و رشد ذرات فاز فعال ایجاد می‌شود [۲۱ تا ۲۳]. از این‌رو، در این پژوهش، به‌منظور تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌های کربنی از روش اسیدی با نسبت سه به یک از سولفوریک اسید و نیتریک اسید به مدت ۳ ساعت تحت امواج فراصوت با فرکانس ۴۰ kHz در دمای ۶۰°C استفاده شده است. پایه‌ها پس از خنثی شدن با استفاده از فیلتراسیون

برای گرم کردن گازهای دماباین [۹]، سامانه حذف آلاینده‌های نیتروژن اکسید را در جریان پایین دست دستگاه‌های سولفورزدا و جمع‌کننده الکترونیکی ذرات گردوغبار قرار داد و بدین ترتیب، عملکرد و عمر مفید کاتالیست‌های مصرفی ارتقا داد [۱۰ و ۱۱]. در بین کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه‌ی فعال در فرایند داشتن اکسیژن‌های شبکه‌ای فرار [۱۲ و ۱۳] و اعداد اکسایش متفاوت Mn<sup>n+</sup> (n برابر با ۲، ۳ و ۴) و با داشتن درصد تبدیل و گزینش پذیری بالای ترکیبات نیتروژن اکسید به مواد بی‌خطر نیتروژن و بخار آب، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب در فرایند حذف آلاینده نیتروژن اکسید شناخته شده است [۱۴ و ۱۵]. همچنین، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWNT)<sup>۱</sup> با داشتن ساختار شبکه‌ای لوله‌ای یکنواخت و حفره‌هایی در ابعاد مزو و خواص منحصر به فرد الکتریکی، مقاومت و رسانایی حرارتی کربنی، نقل و انتقال مواد واکنش‌گر و فراورده‌ها را آسان‌تر می‌کنند، همچنین این پایه‌ها نسبت به محیط‌های اسیدی و بازی و تشکیل کک نیز مقاوم هستند. از این‌رو، نانولوله‌های کربنی در دهه‌های اخیر توجه زیادی را به‌عنوان پایه کاتالیست در فرایندهای کاتالیستی هتروژن به خود جلب کرده‌اند [۱۶ و ۱۸]. با توجه به پژوهش‌های انجام شده توسط اینجانب و همکارانم [۱۹ و ۲۰] در زمینه‌ی ساخت کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی و بررسی رفتار واکنشی آن در فرایند حذف آلاینده نیتروژن اکسید و از طرفی اهمیت شرایط دما و زمان تکلیس در فرایند ساخت انواع کاتالیست [۲۱ و ۲۲]، در پژوهش حاضر رفتار کاتالیستی منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی که با روش تلقیح خشک<sup>۲</sup> تهیه و در شرایط دما و زمانی متفاوت کلسینه<sup>۳</sup> شده‌اند، بررسی شده و به‌منظور تحلیل فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده، درصد تبدیل و گزینش‌پذیری آن‌ها نسبت به تولید گاز بی‌خطر نیتروژن با استفاده از آزمون‌های توزین حرارتی-تفاضلی (TGA/DTG)<sup>۴</sup>، مشخصه‌یابی فیزیکی با تعیین مساحت سطح ویژه و تخلخل،

1. Multi-walled carbon nanotube (MWNT)

2. Incipient wetness impregnation

3. Calcinate

4. Thermogravimetric analysis / Differential thermal thermogravimetric (TGA/DTG)

5. X Ray diffraction (XRD)

6. H<sub>2</sub>-Temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR)

7. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

8. Raman spectroscopy

9. Chemical vapor deposition (CVD)

دستگاه مورد استفاده برای آزمون توزین حرارتی - تفاضلی (TGA/DTG)، Perkin-Elmer TGA-7 بود که اساس کار دستگاه بر پایه‌ی کاهش وزن نمونه با افزایش دما تحت اتمسفر هوا یا گاز خنثی است. به منظور بررسی تأثیر دمای کلسینه شدن بر ساختار منگنز اکسید و تخمین درصد هریک از منگنز اکسیدهای تشکیل شده در سطح کاتالیست از آزمون XPS با استفاده از دستگاه 8025-BesTec استفاده شده است. در این پژوهش، با به کارگیری آزمون رامان با استفاده از دستگاه با مدل Senterra-2009 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان به بررسی ساختار پیوند اکسید فلز به عنوان فاز فعال و تغییر ساختار نانولوله‌های کربنی به عنوان پایه کاتالیستی، تحت اثر تغییر شرایط کلسینه شدن پرداخته شد.

#### روش انجام آزمون‌های واکنشگاهی کاتالیست

رفتار کاتالیستی نمونه‌های ساخته شده به منظور حذف آلاینده نیتروژن اکسید با استفاده از فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دماپایین در سامانه‌ی ساخته شده [۲۰]، بررسی شد. بارگذاری کاتالیست‌های ساخته شده در واکنشگاه کوارتز با قطر داخلی ۶ mm به شکل U که مجهز به گرماسنج نوع K<sup>۲</sup> است، انجام شد. جریان‌های گازی پس از عبور از دستگاه‌های کنترل‌کننده شدت جریان حجمی و مخلوط‌کننده، وارد سامانه واکنشگاهی می‌شوند. به منظور کنترل میزان غلظت گازهای موجود در جریان خط خوراک پیش از رسیدن به بستر واکنشگاه، یک انشعاب از آن وارد دستگاه اندازه‌گیری ترکیبات NO<sub>x</sub> مدل Testo 340 مجهز به حسگرهای O<sub>2</sub>، NO<sub>2</sub>، NO می‌شود. همچنین، به منظور گرمایش واکنشگاه در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ °C از یک کوره حرارتی مجهز به سامانه کنترل‌کننده، استفاده شده است. در هر آزمایش ۳۰۰ میلی‌گرم کاتالیست پودری با مش‌بندی ۱۰۰-۶۰ به کار رفته است. در شرایط عملیاتی استاندارد مطابق با جدول ۱، شدت جریان حجمی کل گاز عبوری از بستر کاتالیست ۶۰۰ ml/min بوده که با توجه به حجم کاتالیست مصرفی، سرعت فضایی در حدود ۳۰۰۰۰ h<sup>-1</sup> ایجاد می‌شود. به منظور بررسی و تعیین فعالیت

تا pH برابر با ۷، به مدت ۱۰ ساعت در آون تحت دمای ۱۰۰ °C خشک شدند [۲۴].

#### روش ساخت کاتالیست

به منظور نشانیدن عضو فعال، از روش تلقیح خشک استفاده شده است. در این روش برای بارگذاری منگنز اکسید به مقدار ۱۲ درصد وزنی، به منظور ساخت یک گرم کاتالیست، ۰/۳۴۶ گرم نمک منگنز نیترات ۴ آبه، در ۵ ml آب مقطر حل شده و به پایه‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده افزوده شد و کاتالیست‌ها به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در آون خشک شدند. به منظور بررسی تأثیر دما و زمان کلسینه شدن، نمونه‌ها تحت گاز آرگون به مدت ۲، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت تحت دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ °C کلسینه شدند.

#### تعیین مشخصه‌های کاتالیست‌های ساخته شده

به منظور تعیین مساحت سطح، حجم کل و متوسط قطر حفرات کاتالیست‌های ساخته شده در شرایط متفاوت کلسینه شدن از دستگاه Belsorp II (کمپانی Bel، ژاپن) تحت روش BET<sup>۱</sup> استفاده شد. به منظور شناسایی فازهای تشکیل‌شده‌ی در نمونه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس با مدل X'Pert MPD-Philips و لامپ مس (Cu) با طول موج ۱/۵۴ آنگسترم استفاده شد. الگوهای پراش نمونه‌ها در گستره‌ی مقادیر ۲θ بین ۵ تا ۷۰ درجه با گام ۰/۰۲ درجه و زمان گام ۱۵ ثانیه ثبت شده‌اند. پیک‌های موجود در این الگوها در مقایسه با اطلاعات موجود در بانک اطلاعاتی JCPDS<sup>۲</sup> شناسایی شده‌اند. به منظور بررسی قابلیت کاهش نمونه‌ها با برنامه دمایی (H<sub>2</sub>-TPR)، ۵۰ میلی‌گرم نمونه درون سل کوارتز قرار داده شده، عملیات کاهش تحت مخلوط گازی ۵٪ هیدروژن در گاز آرگون و یک برنامه دمایی با نرخ ۵ °C/min از دمای محیط تا دمای ۸۰۰ °C انجام شد. کاهش میزان هیدروژن در جریان گاز خروجی توسط یک آشکارساز از نوع TCD توسط دستگاه Micromeritic-2900 اندازه‌گیری شد. همچنین،

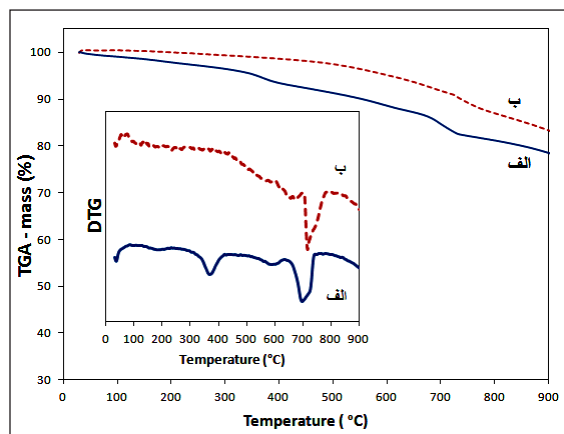
1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

2. Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS)

3. K-type thermocouple

4. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>)

مربوط به افت وزنی ناشی از تجزیه گرمایی منگنز نیترات است. از این رو، در این پژوهش به منظور بررسی تأثیر تجزیه گرمایی منگنز نیترات و تأثیر آن بر عملکرد کاتالیستی، نمونه‌های خشک شده تحت دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ °C به مدت ۳ ساعت در اتمسفر خنثی گاز آرگون کلسینه شدند.



شکل ۱ آزمون توزین گرمایی-تفاضلی TGA/DTG تحت اتمسفر هلیوم بر روی (الف) نمونه‌ی خشک شده‌ی ۱۲ wt% منگنز اکسید (ب) پایه‌ی نانولوله‌ی کربنی

درصد فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست‌های منگنز اکسید با بارگذاری ۱۲ wt% بر پایه‌ی نانولوله‌ی کربنی که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ °C در اتمسفر خنثی کلسینه شده‌اند، در نمودارهای شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای کلسینه شدن در گستره دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ °C درصد تبدیل و گزینش پذیری کاتالیست‌ها کاهش یافته، به طوری که کاتالیست کلسینه شده تحت دمای ۳۰۰ °C به مدت ۳ ساعت بیشترین درصد تبدیل و گزینش پذیری نسبت به نیتروژن را داراست.

به منظور تحلیل رفتار کاتالیستی نمونه‌های ساخته شده در دماهای متفاوت، آزمایش‌های مشخصه‌یابی  $H_2$ -TPR، Raman، XPS و XRD به کار گرفته شد. نتیجه‌های آزمایش‌های مشخصه‌یابی نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود.

کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx، یک انشعاب از جریان گاز خروجی از واکنشگاه وارد دستگاه اندازه‌گیری ترکیبات NOx می‌شود. همچنین، برای تعیین گزینش پذیری کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx به ماده‌ی بی‌خطر نیتروژن، مقدار معینی از گاز خروجی از واکنشگاه وارد دستگاه کروماتوگراف گازی با مدل Shimadzu-4CPTF مجهز به آشکارساز رسانایی حرارتی<sup>۱</sup> و سامانه بهبوددهنده‌ی کروماتوگرام KDH32 و ستون Molecular sieve 5A تحت دمای ۵۰ °C می‌شود.

جدول ۱ شرایط عملیاتی استاندارد خوراک ورودی به سامانه‌ی آزمایشگاهی

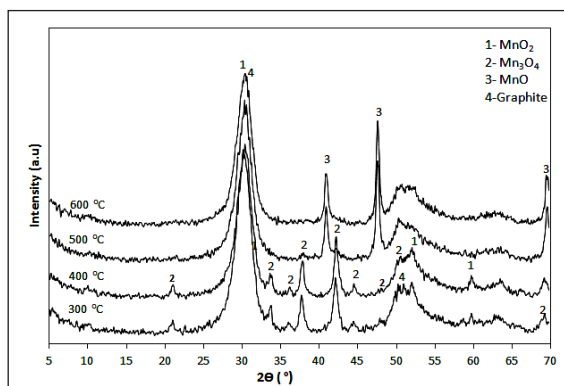
شرایط خوراک استاندارد	میزان
T (°C), P (bar)	۱ و ۳۰۰-۱۰۰
[NO]=[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	۹۰۰
[O <sub>2</sub> ] (vol%)	۵
GHSV (h <sup>-1</sup> )	۳۰۰۰۰

## نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های واکنشگاهی تأثیر دمای تکلیس بر فعالیت و گزینش پذیری نخست به منظور بررسی دمای تجزیه‌ی پیش ماده منگنز نیترات و تعیین گستره‌ی دمای کلسینه شدن، آزمون حرارتی TGA/DTG بر روی نمونه‌ی ۱۲ wt% منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی که در آون تحت دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شده بود، انجام شد. مطابق شکل ۱ کاهش وزن نمونه‌ی خشک شده در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ °C مربوط به خروج آب از ساختار بلوری پیش ماده منگنز نیترات با فرمول  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  است. مقایسه نمودار TGA/DTG از نمونه‌ی خشک شده (الف) با پایه‌ی نانولوله‌ی کربنی (ب) نشان می‌دهد که کاهش وزن روی نمونه‌ی خشک شده در دمای بالاتر از ۶۰۰ °C مربوط به تجزیه حرارتی ساختارهای اکسیژنی پایه‌ی عامل‌دار شده است [۲۵]. با توجه به نمودار DTG (الف) در شکل ۱، کاهش وزنی نمونه در گستره دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ °C

1. Thermal conductivity detector (TCD)

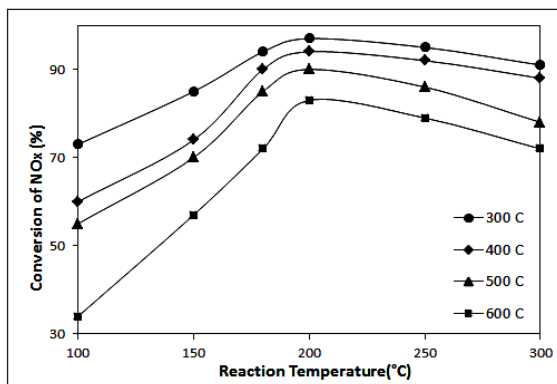
الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۴ مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در الگوی کاتالیست کلسینه شده در دمای ۳۰۰ °C پیک‌های مربوط به منگنز اکسید،  $MnO_2$  با JCPDS برابر با 02-0567 و  $Mn_3O_4$  با JCPDS برابر با 24-0734 وجود دارد. با افزایش دمای کلسینه شدن به ۵۰۰ °C، فاز بلوری  $MnO$  با JCPDS برابر با 07-0230 تشکیل شده و در نهایت برای نمونه تهیه شده در دمای ۶۰۰ °C بر شدت فاز  $MnO$  افزوده شده است.



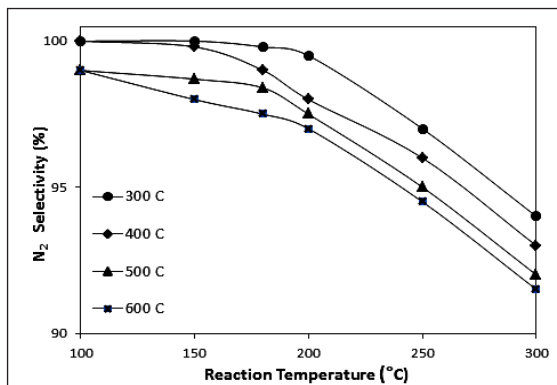
شکل ۴ الگوهای XRD کاتالیست‌های حاوی ۱۲%wt منگنز اکسید تهیه شده در دماهای متفاوت کلسینه شدن به مدت ۳ ساعت

نتیجه‌های آزمون TPR (شکل ۵) کاتالیست‌های ساخته شده در دماهای متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسینه شدن، از مقدار مساحت زیر پیک مشاهده شده در گستره دمایی ۲۸۰ تا ۴۴۰ °C که مربوط به احیای فازهای  $MnO_2/Mn_2O_3$  است، کاسته شده است [۲۶ تا ۲۸]. همچنین با افزایش دمای کلسینه شدن، مساحت زیر پیک مشاهده شده در ناحیه ۱۵۰ تا ۲۸۰ °C که مربوط به تجزیه گونه‌های نیترات باقیمانده از فرایند کلسینه شدن کاتالیست‌هاست کم شده، به‌گونه‌ای که برای کاتالیست تهیه شده در دمای ۶۰۰ °C این پیک ناپدید می‌شود [۲۹]. همان‌طور که در جدول شکل ۵ مشاهده می‌شود، کاتالیست کلسینه شده در دمای ۳۰۰ °C دارای بیشترین مقدار مصرف هیدروژن است.

با افزایش دمای کلسینه شدن، مساحت کل سطح و حجم کل حفرات کاهش یافته درحالی‌که متوسط قطر حفرات اندکی افزایش یافته است که این اثر را می‌توان ناشی از زینترینگ<sup>۱</sup> حرارتی اندک کاتالیست با افزایش دمای کلسینه شدن دانست.



شکل ۲ تأثیر دمای کلسینه شدن بر درصد تبدیل ترکیبات NOx در دماهای متفاوت واکنش

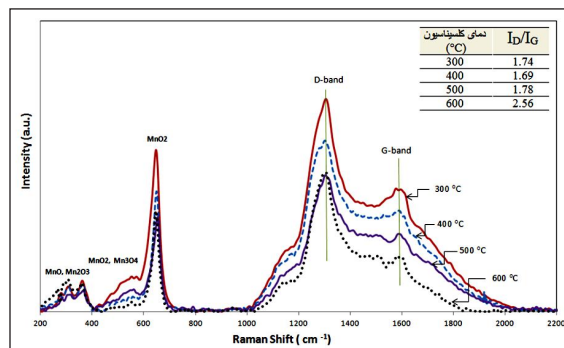


شکل ۳ تأثیر دمای کلسینه شدن بر گزینش پذیری نسبت به نیتروژن در دماهای متفاوت واکنش

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های کلسینه شده در دماهای متفاوت به مدت ۳ ساعت

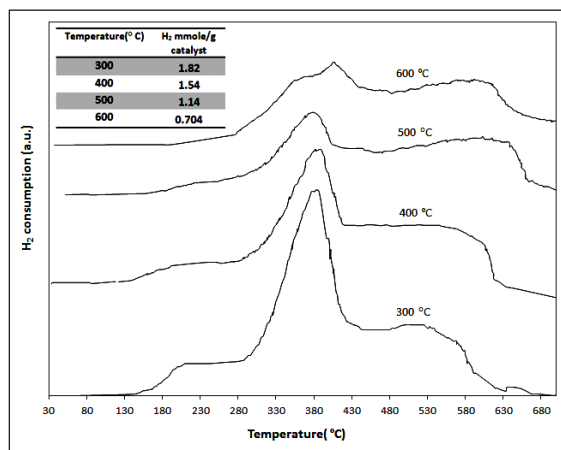
دمای کلسینه شدن (°C)	مساحت سطح (BET) ( $m^2/g$ )	حجم کل حفرات ( $cm^3/g$ )	متوسط قطر حفرات (nm)
۳۰۰	۲۰۸	۰٫۶۹	۱۳٫۳۹
۴۰۰	۲۰۲	۰٫۶۹	۱۳٫۸۳
۵۰۰	۱۹۱	۰٫۵۲	۱۴٫۹۵
۶۰۰	۱۲۷	۰٫۳۶	۱۵٫۴۶

نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد [۳۲].



شکل ۶ طیف‌های رامان کاتالیست‌های حاوی ۱۲wt٪ منگنز اکسید تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۳ h

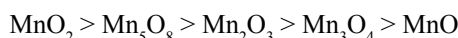
همان‌طور که در جدول شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای کلسینه شدن از ۳۰۰ به ۴۰۰ °C، به دلیل حذف کربن‌های بی‌شکل و نامنظم تولید شده در حین فرایند آماده‌سازی کاتالیست، نسبت  $I_D/I_G$  کاهش یافته است. در صورتی که با افزایش دمای کلسینه شدن از ۴۰۰ به ۶۰۰ °C، به دلیل تشکیل نقص‌های ساختاری جدید، این شاخص ( $I_D/I_G$ ) افزایش یافته است. با توجه به مقالات موجود در این زمینه، پیک مشاهده شده در گستره‌ی ۲۰۰ تا  $800\text{ cm}^{-1}$  مربوط به منگنز اکسیدهای موجود در سطح پایه است. بر روی تمام کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای متفاوت، پیک ناحیه  $647\text{ cm}^{-1}$  مربوط به منگنز اکسید به صورت  $\text{MnO}_2$  بوده [۳۳] و پیک‌های موجود، در گستره‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C مربوط به منگنز اکسیدهای  $\text{MnO}_2$  و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  است. تشکیل گونه‌های منگنز اکسیدهای  $\text{MnO}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  در ناحیه‌ی  $200\text{ cm}^{-1}$  تا ۴۰۰ نیز قابل مشاهده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش دمای کلسینه شدن از ۳۰۰ به ۶۰۰ °C از میزان منگنز اکسید به صورت  $\text{MnO}_2$  کاسته شده است [۳۴]. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از طیف‌های رامان نمونه‌های تهیه شده، فاز غالب منگنز اکسید در کاتالیست کلسینه شده در دمای ۳۰۰ °C، منگنز اکسید به شکل  $\text{MnO}_2$  است [۳۵]. نمودار رامان کاتالیست با دمای کلسینه شدن ۶۰۰ °C کمترین درصد فعالیت



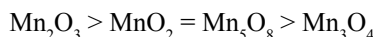
شکل ۵ آزمون TPR مربوط به کاتالیست‌های حاوی ۱۲wt٪ منگنز اکسید تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۳ h

کیجلاسترا [۳۰] نیز در پژوهشی مشابه بر روی کاتالیست  $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$  گزارش داده است که فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های منگنز اکسید، وابسته به عدد اکسایش منگنز و مقدار بلورینگی آن‌ها است. همچنین کاپیتان [۳۱] فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های منگنز اکسید را مرتبط به مقدار بلورینگی اندک، مساحت سطح بالا و تغییر عدد اکسایش به صورت زیر بیان کرده است:

ترتیب درصد تبدیل:



ترتیب گزینش‌پذیری:



طیف‌های رامان کاتالیست‌های کلسینه شده در دماهای متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده است. دو پیک در ناحیه (D-band)  $1310\text{ cm}^{-1}$  و (G-band)  $1575\text{ cm}^{-1}$  بر روی تمام نمونه‌ها مشاهده می‌شوند. پیک ناحیه  $1310\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کربن‌های بی‌شکل و بی‌نظم و نقص‌های ساختاری در نانولوله‌ها و پیک ناحیه  $1575\text{ cm}^{-1}$  نظم ساختار کربن<sup>۲</sup> و ارتعاش اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در شبکه شش‌وجهی دوجبه‌ی در

1. Kijlstra

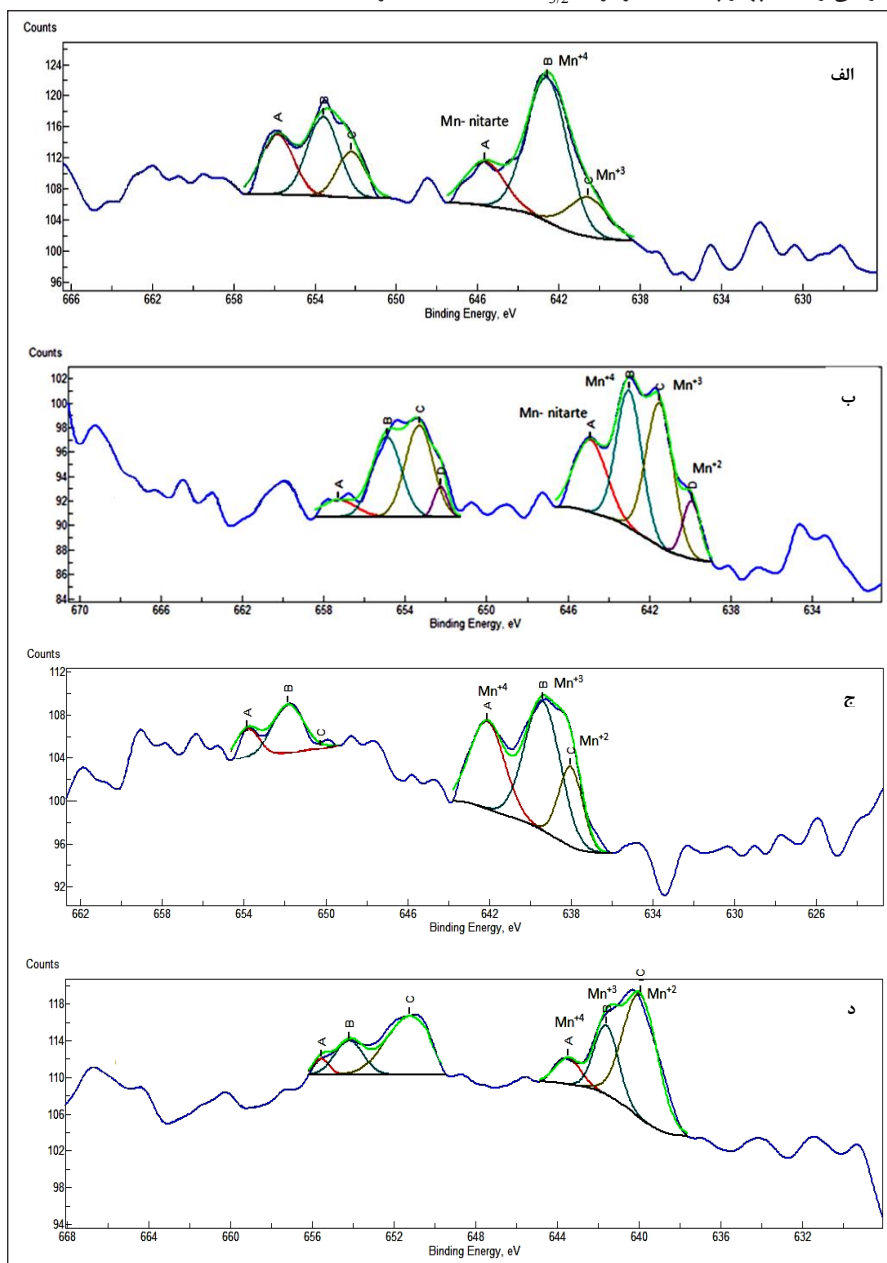
2. Disordered or amorphous carbon

3. Well-ordered carbon

4. Intensity of D-band to G-band

در شکل ۷ برای  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  و منگنز نیترات باقیمانده به ترتیب با حروف A, B, C, D مشخص شده‌اند [۳۶ و ۳۷]. لازم به ذکر است پیک‌های A, B, C, D تشکیل شده در انرژی‌های بستگی بالاتر از  $650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرم  $Mn\ 2p_{1/2}$  گونه‌های منگنز هستند.

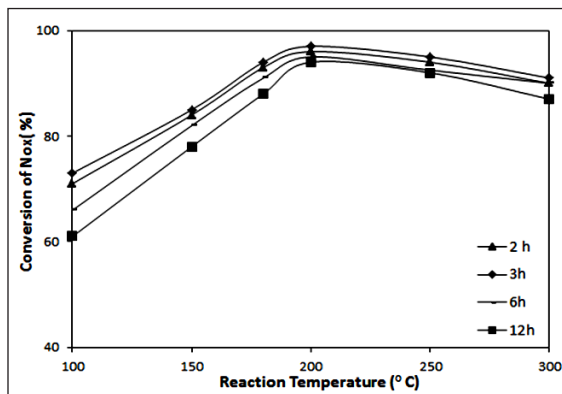
و گزینش‌پذیری، کمترین مقدار  $MnO_2$  در ناحیه  $647\text{ cm}^{-1}$  و  $500\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  دارد. همچنین به منظور بررسی فازهای منگنز اکسید بر روی سطح نمونه‌های تهیه شده در دماهای متفاوت طیف‌های XPS نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. بنا بر مقالات موجود در این زمینه، چهار پیک متمایز برای  $Mn\ 2p_{3/2}$



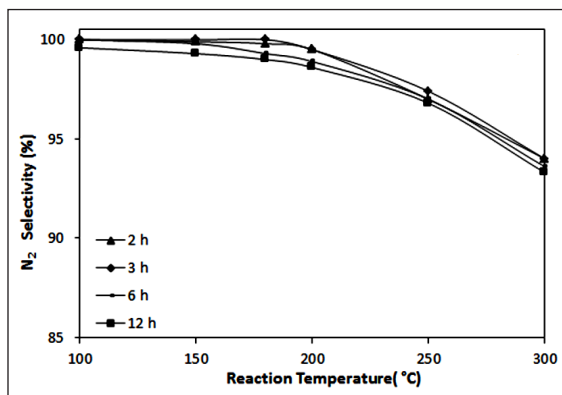
شکل ۷ طیف‌های XPS و انرژی بستگی  $Mn2p_{1/2}$  و  $Mn2p_{3/2}$  کاتالیست‌های حاوی ۱۲ wt% منگنز اکسید کلسینه شده در دمای (الف)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ، (ب)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ، (ج)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ، د  $600\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۳ h



با کاتالیست کلسینه شده در دمای ۲ ساعت، بالاترین فعالیت و گزینش پذیری به ترتیب ۹۷٪ و ۹۹٫۵٪ را دارند. با افزایش زمان کلسینه شده به ۱۲ ساعت، فعالیت کاتالیست اندکی کاهش یافته است. درحالی که در گزینش پذیری کاتالیست‌های ساخته شده در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن تغییری مشاهده نشده است.



شکل ۸ تأثیر زمان کلسینه شدن بر درصد تبدیل ترکیبات NOx در دماهای متفاوت واکنش



شکل ۹ تأثیر زمان کلسینه شدن بر گزینش‌پذیری نسبت به نیتروژن در دماهای متفاوت واکنش

جدول ۴ مساحت سطح، حجم کل حفرات و متوسط قطر حفرات کاتالیست‌های ساخته شده در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان کلسینه شدن از ۳ به ۱۲ ساعت مساحت سطح اندکی کاهش یافته ولی تغییری در حجم حفرات و متوسط قطر حفرات ایجاد نشده است.

با توجه به جدول ۳ با افزایش دمای تکلیس به ۴۰۰ °C از میزان اکسید منگنز به شکل  $Mn^{4+}$  کاسته شده و منگنز اکسید به فرم  $Mn^{2+}$  در انرژی بستگی ۶۳۹٫۹۲ eV تشکیل می‌شود. با افزایش دمای کلسینه شدن به ۵۰۰ °C و ۶۰۰ °C گونه‌های منگنز ناشی از عدم تجزیه‌ی پیش ماده‌ی نترات منگنز از بین رفته و همچنین میزان منگنز اکسید به شکل  $Mn^{4+}$  بر روی سطح به حداقل رسیده و فاز  $Mn^{2+}$  در منگنز اکسید به صورت  $MnO$  افزایش یافته است.

جدول ۳ درصد حالت‌های اکسایش متفاوت منگنز برای کاتالیست‌های تهیه شده در دماهای متفاوت

Mn-nitrate (%)	$Mn^{4+}$ (%)	$Mn^{3+}$ (%)	$Mn^{2+}$ (%)	دمای کلسینه شدن (°C)
۳۳٫۸	۴۳٫۸	۲۲٫۴	۰	۳۰۰
۱۶٫۹	۳۵٫۴	۳۸٫۲	۹٫۵	۴۰۰
۰	۳۲	۴۸٫۲	۱۹٫۸	۵۰۰
۰	۱۰٫۱	۲۵٫۳	۶۴٫۵	۶۰۰

در یک جمع‌بندی می‌توان گفت که تغییر دمای کلسینه شدن به دلیل تأثیر بر عدد اکسایش منگنز اکسیدهای تشکیل شده بر سطح پایه به‌عنوان یک عامل مؤثر بر میزان فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست بوده به‌گونه‌ای که کاتالیست کلسینه شده در دمای ۳۰۰ °C، با داشتن بیشترین مقدار از منگنز اکسید به شکل  $MnO_2$ ، بالاترین میزان تبدیل و گزینش‌پذیری را داراست. همچنین حضور گونه‌های نترات باقیمانده در دمای معتدل ۳۰۰ °C، منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی از طریق جذب آمونیاک بیشتر بر روی سطح کاتالیست می‌شود.

#### تأثیر زمان کلسینه شدن بر فعالیت و گزینش‌پذیری

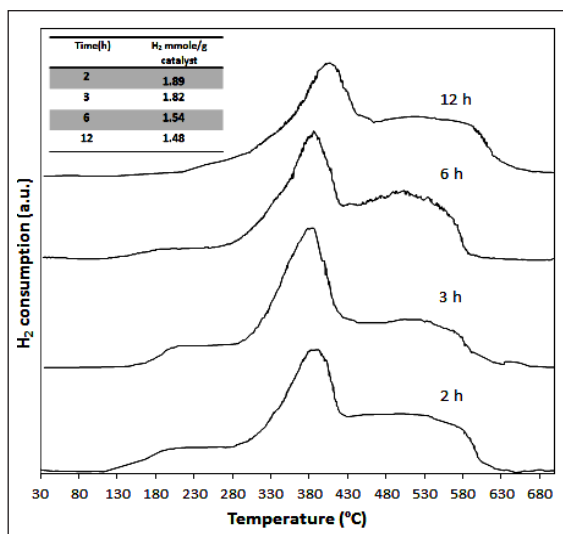
نمودارهای شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های منگنز اکسید با مقدار بارگذاری ۱۳wt% در دمای کلسینه شدن ۳۰۰ °C در زمان‌های ۲، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. کاتالیست کلسینه شده در زمان ۳ ساعت با تفاوتی اندک



جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های کلسینه شدن در ۳۰۰ °C در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن

زمان کلسینه شدن (h)	مساحت سطح (BET) (m <sup>2</sup> /g)	حجم کل حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	متوسط قطر حفرات (nm)
۲	۲۰۳	۰٫۶۸	۱۳٫۵۵
۳	۲۰۸	۰٫۶۹	۱۳٫۳۹
۶	۲۰۲	۰٫۷۱	۱۴٫۱۱
۱۲	۱۹۸	۰٫۶۹	۱۴٫۰۲

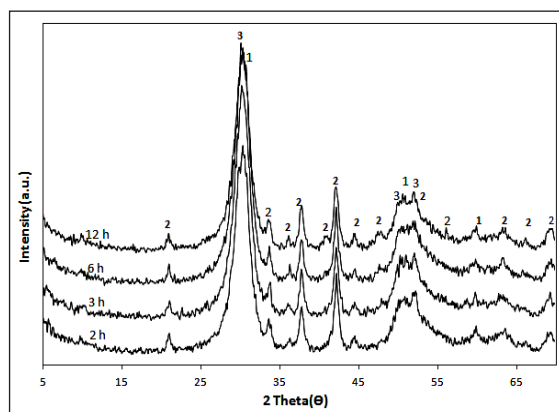
دانست. لی و همکارانش [۲۹] کاهش فعالیت کاتالیستی در فرایند حذف گاز NO با استفاده از فرایند NH<sub>3</sub>-LTSCR بر روی کاتالیست Fe-Mo/ZSM-5 را کاهش گونه‌های نیترات باقیمانده در اثر افزایش زمان کلسینه شدن از ۶ به ۲۴ ساعت گزارش داده‌اند.



شکل ۱۱ نمودارهای TPR کاتالیست تهیه شده حاوی ۱۲wt% منگنز اکسید در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن

بررسی اثر زمان کلسینه شدن در گستره زمانی ۲ تا ۱۲ ساعت بیانگر این مطلب است که زمان کلسینه شدن در بازه‌ی تعریف شده، نقش چندانی در تغییر شدت بلورینگی، تغییر عدد اکسایش منگنز و فعالیت کاتالیستی نداشته و مقدار اندک کاهش فعالیت کاتالیست در زمان کلسینه شدن برابر ۱۲ ساعت را می‌توان به کاهش گونه‌های نیترات موجود در سطح نمونه نسبت داد.

الگوهای XRD کاتالیست‌های کلسینه شده در زمان‌های متفاوت در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش زمان کلسینه شدن، ساختار بلوری منگنز اکسیدها تغییری نکرده، همچنین شدت بلورینگی کاتالیست‌ها نیز ثابت مانده است.



شکل ۱۰ الگوهای XRD کاتالیست‌های حاوی ۱۲wt% منگنز اکسید در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن

همان‌طور که در نمودارهای TPR کاتالیست‌های تهیه شده در دمای ۳۰۰ °C در زمان‌های متفاوت کلسینه شدن (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان کلسینه شدن تغییر چشم‌گیری در پیک‌های اصلی در گستره دماهای ۲۸۰ تا ۴۴۰ °C و ۴۴۰ تا ۶۲۰ °C مشاهده نشده و تنها پیک موجود در ناحیه دمایی ۱۵۰ تا ۲۸۰ °C مربوط به گونه‌های نیترات باقیمانده از فرایند کلسینه شدن است. از این‌رو، کاهش اندک درصد تبدیل در اثر افزایش زمان کلسینه شدن را می‌توان به کم‌شدن گونه‌های نیترات موجود در سطح کاتالیست با افزایش زمان کلسینه شدن

## نتیجه گیری

حجم کل حفرات کاهش یافته در حالی که متوسط قطر حفرات اندکی افزایش یافته است.  
 - با تغییر زمان کلسینه شدن از ۲ تا ۶ ساعت، در میزان تبدیل و گزینش پذیری کاتالیستی تغییری به وجود نمی آید و کاهش اندک فعالیت کاتالیستی برای نمونه‌ای که در ۱۲ ساعت کلسینه شده است با کاهش مساحت کلی سطح کاتالیست و کم شدن گونه‌های نیترات موجود در سطح کاتالیست همراه است.

## سپاسگزاری

نویسنده‌ی این مقاله مراتب امتنان خود را از پژوهشگاه صنعت نفت برای حمایت از پژوهش‌های منتهی به این نتیجه‌ها، اعلام می‌دارد.

- فاز غالب منگنز اکسید در کاتالیست تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، منگنز اکسید به شکل  $\text{MnO}_2$  است. هر چند که فاز  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  نیز در الگوی XRD در این نمونه مشاهده می‌شود. در حالی که در کاتالیست تهیه شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  فاز غالب  $\text{MnO}$  است.  
 - نتیجه‌های آزمون‌های راکتوری کاتالیست‌های حاوی ۱۲%wt منگنز اکسید تهیه شده در دماهای متفاوت کلسینه شدن به مدت ۳ ساعت نشان داد که با افزایش دمای کلسینه شدن، مقدار تبدیل و گزینش پذیری کاتالیستی کاهش چشم‌گیری داشته است.  
 - همچنین، با افزایش دمای کلسینه شدن، مساحت کل سطح و

## مراجع

- [1] Yu Sh.; Jiang N.; Zou W.; Li L.; Tang Ch.; Dong Lin., Catal. Commun., 84, 75-79, 2016.
- [2] Li Xi.; Li X.; Li J.; Hao J., J. Hazard. Mater., 318, 615-622, 2016.
- [3] Zijian Z.; Xiaowei L.; Zhiqiang L.; Haizhong S.; Yingchao H.; Yishu X.; Minghou X., Chem. Eng. J., 304, 121-128, 2016.
- [4] Yanqing N.; Tong S.; Shien H.; Xiaolu Z.; Yu L.; Yuan L.; Shui W., Fuel, 185, 316-322, 2016.
- [5] Sihui Z.; He Z.; Yu Z.; Qiang S.; Yi L.; Xiu-Jun L., App. Catal. B: Environ. 203, 199-209, 2017.
- [6] Mingying Q.; Sihui Z.; Hongbing Y.; Dandan Z., Catal. Commun., 62, 107-111, 2015.
- [7] S. Andreoli; F.A. Deorsola; C. Galletti; R. Pirone, Chem. Eng. J., 278, 174-182, 2015.
- [8] Md. A. Uddin; K. S.; Koji I., Eiji S., J. Molecul. Catal. A: Chem., 309, 178-183, 2009.
- [9] Tian W.; Yang H.; Fan X.; Zhang X.; J. Hazard. Mater. 188(1-3), 105-109, 2011.
- [10] Notoya F.; Su C.; Sasaoka E.; Nojima S., Indus. Eng. Chem. Res., 40 (17), 3732-3739, 2001.
- [11] Kang M.; Park ED.; Kim JM.; Yie JE., Catal., Today, 111 (3-4), 236-241, 2006.
- [12] Wu Z.; Jiang B.; Liu Y., Appl. Catal. B: Environ. 79(4), 347-355. 2008.
- [13] Park E.; Le HA.; Kim Y.; Chin S.; Bae G-N.; Jurng J., Mater. Res. Bull., 47(4), 1040-1044; 2012.
- [14] Carja G.; Kameshima Y.; Okada K.; Madhusoodana CD., Appl. Catal. B: Environ., 73, 60-64, 2007.
- [15] Sultana A.; Sasaki M.; Hamada H., Catal., Today, 185(1), 284-289, 2012.
- [16] Bahome MC.; Jewell LL.; Padayachy K.; Hildebrandt D.; Glasser D.; Datye AK.; Coville NJ., Appl. Catal. A: General, 328(2), 243-

- 251, 2007.
- [17]Eswaramoorthi I.; Sundaramurthy V.; Das N.; Dalai AK.; Adjaye J., Appl. Catal. A: General, 339(2), 187-195, 2008.
- [18]Pereira MFR.; Figueiredo JL.; Órfão JJM.; Serp P.; Kalck P.; Kihn Y., Carbon, 42(14), 2807-2813, 2004.
- [19]M. Pourkhalil; A. Moghaddam; A. Rashidi; J. Towfighi; KH. J. Jozani; H. Bozorgzadeh, Catal. Lett., 143, 184-192, 2013.
- [۲۰] پورخلیل م، رشیدی ع، زرین قلم ع، توفیقی ج، نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۹، ۲، ۱۳۹۴
- [21]Dongmei M.; Wangcheng Z.; Yun G.; Yanglong G.; Yunsong W.; Li W.; Guanzhong L., Mol. Catal. A: Chem. 420, 272-281, 2016.
- [22]Zhao C.; Yongdan C.; Hongjuan D.; Jinshan Z.; Chunbao S., Inter. J. Min. Process., 146, 23-28, 2016.
- [23]European Patent Office, Continuous process for producing carbon nanotube, United States Patent and Trademark Office, US 2008/0274277, EP 1 837 306, B1 2007.
- [24]Xing Y.; Li L.; Chusuei CC.; Hull RV., Langmuir; 21(9), 4185-4190, 2005.
- [25]S.S. Kish; A. Rashidi; H.R. Aghabozorg; L. Moradi, Appl. Sur. Sci., 256, 3472-3477, 2010.
- [26]M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K.W. Brzezinka, E. Schreier, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke, J. Catal., 206, 98-113, 2002.
- [27]J. Carnö, M. Ferrandon, E. Björnbom, S. Järås, App. Catal. A: Gen., 155, 265-281, 1997.
- [28]M.-f. Luo, X.-x. Yuan, X.-m. Zheng, App. Catal. A: Gen., 175, 121-129, 1998.
- [29]Z. Li; K. Xie; W. Huang; W. Reschetilowski, Chem. Eng. Technol., 28, 797-801, 2005.
- [30]W.S. Kijlstra; D.S. Brands; H.I. Smit; E.K. Poels; A. Bliet, J. Catal., 171, 219-230, 1997.
- [31]F. Kapteijn; L. Singoredjo; A. Andreini; J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ., 3, 173-189, 1994.
- [32]S. Yang; X. Li; W. Zhu; J. Wang; C. Descorme, Carbon, 46, 445-452, 2008.
- [33]K. Laatikainen; J. Pakarinen; M. Laatikainen; R. Koivula; R. Harjula; E. Paatero, Separ. Purif. Technol 75, 377-384, 2010.
- [34]A. Sultana; M. Sasaki; H. Hamada, Catal. Today, 185, 284-289, 2012.
- [35]S.-B. Ma; K.-Y. Ahn; E.-S. Lee, K.-H. Oh; K.-B. Kim, Carbon, 45, 375-382, 2007.
- [36]Wu Z.; Jiang B; Liu Y, Appl. Catal. B: Environ., 79(4), 347-355, 2008.
- [37]P.G. Smirniotis; P.M. Sreekanth, D.A. Peña; R.G. Jenkins, Ind. Eng. Chem. Fund., 45, 6436-6443, 2006.

## Effect of calcination temperature and calcination time on the catalytic activity of $\text{MnO}_x$ / multi-walled carbon nanotube for low temperature selective catalytic reduction

M. Pourkhalil\*

Assistant Prof. Chemical Engineering, Nanotechnology Research Center, Research Institute of the Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: December 2016, Revised: January 2017, Accepted: February 2017

**Abstract:** The objective of this research is investigation and optimization of calcination time and temperature of manganese oxide catalyst supported on multiwalled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia. The catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method and calcined at 300-600 °C for 2-12h in an atmosphere of Argon. XRD, Raman,  $\text{H}_2$ -TPR, and XPS analyzes showed that calcination temperature is an effective factor by changing the oxidation state of Manganese, so that the catalyst calcined at 300 °C has the maximum activity with  $\text{MnO}_2$  as a dominant phase of manganese. Also, the presence of nitrate species reminded from decomposition of manganese nitrate at moderate calcination temperature (300 °C) is beneficial to  $\text{NH}_3$ - low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by increasing catalyst acidity and  $\text{NH}_3$  adsorption on the surface of the catalyst. The effect of increasing the calcination time from 2 to 6h on crystallinity, surface area, and oxidation state of active site was negligible. However, with refer to the  $\text{H}_2$ -TPR analyze, increasing the calcination time to 12h decreased  $\text{NO}_x$  conversion a little, an effect that could be attributed to the reduction of residual nitrate species. Finally, the 12wt% manganese oxide catalyst calcined at 300 °C for 3h had the best activity and  $\text{N}_2$  selectivity of 97% and 99.5%, respectively.

**Keywords:** Manganese oxide, Calcination, Nitrogen Oxide, Multiwalled carbon nanotubes, Low Temperature Selective Catalytic Reduction