

پرستو دلیر خیرالهی نژاد<sup>۱</sup>، علیقلی نیایی<sup>۲\*</sup>، علی فرضی<sup>۳</sup>، برنارد کلونزر<sup>۴</sup> و سیمون پندر<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۴. استاد دانشکده شیمی فیزیک، دانشگاه اینسبروک، اینسبروک، اتریش.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1969194.2063

20.1001.1.17359937.1401.16.4.2.0

## چکیده

کاتالیست‌های پروسکیتی پایه‌دار  $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3-x\text{CeO}_2$  ( $x=\text{wt.}\%$ ) با روش سل-ژل تهیه شدند. مقادیرهای متفاوتی از سریا در تهیه کاتالیست‌ها برای بررسی اثر  $\text{CeO}_2$  در رفتار کاتالیستی نمونه مربوط، استفاده شد. برای مقایسه، پروسکیت بدون سریا (LCM37) و سریا خالص در شرایطی مشابه با تهیه سایر کاتالیست‌ها سنتز و کلسینه شدند. ویژگی کاتالیست‌های تهیه‌شده با پراش پرتو ایکس، تعیین مساحت سطح (BET)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها در واکنش کاهش NO با CO (به‌عنوان کهنده) بررسی شد. اثر هم‌افزایی پروسکیت و سریا در کاتالیست منجر به انتقال دمای شروع واکنش کاهش کاتالیستی از حدود  $150^\circ\text{C}$  به دماهای پایین‌تر شد. با توجه به آزمون‌های مشخصه‌یابی، با داشتن LCM37 و پایه در توده کاتالیست، عناصر با پراکندگی یکنواختی توزیع شده بودند. ریخت‌شناسی، پراکندگی و اندازه ذره‌های همگنی را نشان داد. از سوی دیگر، با تغییر درصد سریا، تغییری در عملکرد کاتالیستی، هرچند جزئی، رخ داد که عملکرد بهتر، مربوط به کاتالیست حاوی ۲۵ درصد وزنی سریا بود.

**واژه‌های کلیدی:** کاهش  $\text{NO}_x$ ، کاتالیست‌های پروسکیتی، سریا، دمای شروع واکنش

## مقدمه

واکنش اکسایش-کاهش بین  $\text{NO}_x$  و عامل کهنده مناسب رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها، ابتدا مولکول  $\text{NO}_x$  به اکسیدهای نیتريت و نیترات بر سطح کاتالیست اکسید می‌شود و سپس این واسطه‌ها کاهش می‌یابند [۲، ۶ و ۷]. روش کاتالیستی برای واپایش انتشار باتوجه به مزایای اثبات‌شده ترجیح داده می‌شود. CO

امروزه آلاینده‌های صنعتی مانند اکسیدهای نیتروژن نقش بسیار مهمی در فرایندهای ناخواسته متفاوت زیست‌محیطی دارند. منابع  $\text{NO}_x$  به دو دسته کلی پدیده‌های طبیعی و فعالیت‌های انسانی تقسیم می‌شوند. در فرایند واپایش انتشار،

به دلیل اثرات هم افزایی برای ارتقای بازده در واکنش در مقایسه با اکسیدهای فلزی ساده ترجیح داده می‌شوند. به گفته بیلسی<sup>۳</sup> و همکارانش، کاتالیست‌های حاوی Sr و Ce عملکرد بهتری در این واکنش نسبت به کاتالیست‌هایی که فقط Sr یا Ce دارند، نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد یون‌های Ce فقط به‌عنوان تثبیت‌کننده یون  $O^{2-}$  عمل و به حفظ آن‌ها در سطح کاتالیست کمک می‌کنند [۳۰ تا ۳۲]. موسوی و همکارانش اکسیدهای مختلط  $CeO_2-MO_x$  ( $M=Mn, Fe$ ) را بررسی کردند. کاتالیست دارای منگنز در دمای پایین‌تر و کاتالیست دارای آهن در دماهای بالا بسیار خوب بود. دلیل این فعالیت در دمای پایین به ساختار نانوبلوری، توانایی کاهش آن در دمای پایین و اثر هم‌افزایی سریم و منگنز مربوط می‌شود [۳۳]. لیو<sup>۴</sup> و همکارانش کاتالیست  $MnO_x-CeO_2$  را بر پایه Cu-SSZ-13 برای فرایند  $NH_3-SCR$  در گستره دمایی وسیع آزمایش کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست در گستره دمایی ۱۲۵ تا  $450^\circ C$  فعالیت بالایی دارد [۳۴]. از آنجایی که کاتالیست‌های منگنز در دماهای پایین اثرات کاهش‌دهنده  $NO_x$  بسیار خوبی دارند، کارایی با افزایش غلظت منگنز افزایش می‌یابد [۳۵]. ژانگ و همکارانش [۳۶] از کاتالیست  $SnMnCeO_x$  تقویت‌شده با W برای افزایش گزینش‌پذیری  $N_2$  استفاده کردند [۱۳، ۳۶ و ۳۷]. افزون بر این، کاتالیست‌های مبتنی بر مس در دماهای کمتر از  $350^\circ C$  فعالیت خوبی از خود نشان می‌دهند [۳۸].

فرمول کلی پروسکیت  $ABO_3$  است، که با جایگزینی جزئی A و/یا B، نقص ساختاری ایجادشده در یک پروسکیت را می‌توان پهنه کرد [۳۹ تا ۴۱]. در مورد کاتالیست‌های سه راهی (TWC)، ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن، یک عامل حیاتی برای واکنش است و پروسکیت‌های سریم‌دار چرخه برگشت‌پذیر جذب و آزادسازی اکسیژن را فراهم می‌کنند [۱۴ و ۱۵]. پروسکیت‌های لانتانیم‌دار بیشتر در مطالعه‌ها برای کاتالیست

فرآورده احتراق ناقص است و در گازهای خروجی از آگروز وجود دارد و می‌تواند به احیای  $NO_x$  کمک کند [۸ تا ۱۸].

کاتالیست معمول و تجاری فرایند کاهش  $NO_x$  البته با کاهنده آمونیاک،  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  است که در گستره دمایی به نسبت کوچک  $300^\circ C$  تا  $400^\circ C$  عمل می‌کند [۹ تا ۱۳]. گزینش‌پذیری پایین  $N_2$  در دماهای بالا و سمیت وانادیم از معایب این کاتالیست است [۱۱]. کاتالیست‌های آگروز باید دارای فعالیت بالا، مقاومت در برابر مسمومیت و استحکام مکانیکی بالا باشند که اکسید فلزهای غیرنجیب این قابلیت را ندارند. اما در سامانه‌های  $TWC^1$  جدید، فلزهای نجیب Pd، Pt و Rd بر پایه‌های اکسیدی استفاده می‌شود که دارای ویژگی‌های موردنیاز برای کاتالیست‌های TWC هستند [۱۴ و ۱۵]. برای بهبود ویژگی و کاهش هزینه‌های عملیاتی، ذره‌های کاتالیست را حتی می‌توان بر یک پایه مناسب بارگذاری کرد [۱۶].

اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل ویژگی اسیدی قوی، تحرک الکترونی بالا، چرخه اکسایش-کاهش، پایداری گرمایی بالا و قیمت پایین برای فرایند  $SCR^2$  مناسب هستند [۱۷]. افزون‌براین، اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل ساختار بلوری آن‌ها و داشتن نقص ساختاری فعالیت بالایی دارند [۱۸]. یکی دیگر از ویژگی‌های اکسیدهای فلزی مختلط، تنوع حالت‌های اکسایش فلزها است که منجر به فعالیت بالاتر آن‌ها می‌شود [۱۹ تا ۲۱]. همچنین، مشارکت آسان اکسیژن موجود در شبکه در واکنش اکسایش-کاهش از دیگر مزایای این کاتالیست‌ها است.

در میان فلزهای مورد استفاده در اکسیدهای فلزی مختلط، آهن و منگنز، به دلیل ویژگی غیراستوکیومتری ذاتی، کاتالیست‌های مناسبی برای این فرایند هستند [۲۲ تا ۲۷]. همچنین، انواع متفاوتی از کاتالیست‌های حاوی مس برای واکنش NO با CO استفاده شده است. بیشتر آن‌ها پایه  $CeO_2$  داشته‌اند [۲۸ و ۲۹]. اکسیدهای مختلط، در این نوع فرایندها

1. Three way catalysts

2. Selective catalytic reduction (SCR)

3. Belessi

4. Liu

در ساختار، سریا خالص نیز به‌طور دقیق با همان روش سنتز و عملیات دمایی که برای اکسیدهای فلزی مختلط استفاده شده بود، تهیه شد. همچنین، کاتالیست پروسکیت بدون سریا نیز سنتز شد و LCM37 نام گرفت. نسبت مس به منگنز در ساختار برپایه پروسکیت، ۳ به ۷ ثابت نگه داشته شد [۴۸].

#### شناسایی نمونه‌ها

سطح ویژه کاتالیست پیش از آزمون کاتالیستی با روش BET از راه جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K ارزیابی شد. یک دستگاه تحلیلگر سطحی و اندازه منافذ مدل Quantachrome Nova2000 برای همه اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. پراش پرتو ایکس پودری<sup>۱</sup> PXRD با پراش‌سنج پودر STOE Stadi P که از تابش  $MoK_{\alpha 1}$  تک رنگ ( $\lambda=0.7093 \text{ \AA}$ ) استفاده می‌کرد، در گستره  $2\theta$  از ۹ تا ۳۱ درجه و اندازه گام  $0.015^\circ$  درجه انجام شد. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی بیشتر با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست‌آمده از کاتالیست‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ MIRA3 FEG-SEM TESCAN، مجهز به آشکارساز پرتو ایکس EDS برای تهیه طیف تفکیک انرژی به‌دست آمد.

#### آزمون کاتالیستی

برای شناسایی و کمی‌سازی جذب، دفع و مصرف گازهای واکنش‌دهنده در هر آزمون، حدود ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه توزین‌شده، داخل یک لوله شیشه‌ای کوارتز با استفاده از پشم کوارتز رقیق شد و یا به‌عبارت دیگر مقداری پودر و مقداری پشم کوارتز در فواصل متفاوت بستر کاتالیستی استفاده شد و کاتالیست در دو طرف (ابتدا و انتهای بستر کاتالیستی) نیز با پشم کوارتز ثابت شد تا نمونه را بی‌حرکت نگه دارد و همچنین، محیط بی‌اثر برای آن فراهم کند و از طرفی در مسیر خروج گازها از بستر کاتالیستی دستگاه را در برابر آلودگی با پودر محافظت کند. همچنین، پشم کوارتز در لابلای پودر کاتالیستی از به‌وجود آمدن نقاط داغ جلوگیری

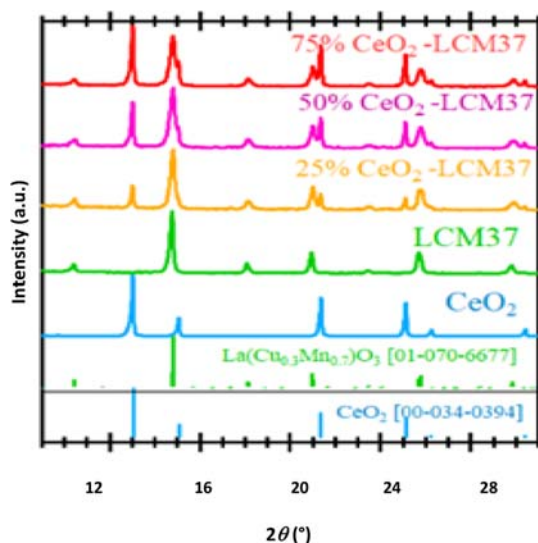
اگر روز استفاده می‌شوند [۴۰، ۴۱، ۴۳ و ۴۴] همچنین، به دلیل وجود ویژگی اکسیژن غیراستوکیومتری در پروسکیت‌های حاوی منگنز و مس، توجه پژوهشگران به سمت آن‌ها برای کاهش  $NO_x$  با CO جلب شده است [۱۶ و ۱۷]. با این جمع بندی برپایه مطالعه‌های انجام‌شده در مورد این واکنش، در این پژوهش، ترکیب کاتالیستی حاوی یک اکسید مختلط پروسکیتی کارا و پایه اکسیدی یعنی سریم اکسید تهیه و پس از شناسایی با روش‌های متداول، رفتار کاتالیستی آن در کاهش NO با کمک CO مطالعه شد.

### بخش تجربی

#### سنتز مواد

پروسکیت‌ها با روش سنتز سل-ژل احتراقی با یک تغییر کوچک در روش، سنتز شدند. این تغییر، استفاده از پایه در طول روش سنتز بود. پیش از سنتز، مقدار پایه مورد استفاده در کاتالیست نهایی محاسبه و در آب یون‌زدایی شده هم‌زده شد. لازم به ذکر است که پایه استفاده‌شده، اکسید فلزی سریا بود که غیرقابل حل است و تنها به‌صورت تعلیق در محلول هم‌زده می‌شد تا پروسکیت اصلی که به‌عنوان فاز فعال در واکنش مطرح است، روی این پایه شکل گیرد. ترکیب‌های پروسکیتی با افزودن مقدارهای استوکیومتری نیترات‌های فلزی  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ،  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ،  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  و گلیسن تهیه شدند. گلیسن به‌عنوان یک کمپلکس‌کننده برای یون‌های فلزی که همگنی مناسبی را در توده ماده سنتز شده ایجاد می‌کند، شناخته شده است [۴۷]. گلیسن در نسبت ۱ به ۱ نسبت به نیترات‌های موجود به محلول افزوده شد. پس از هم‌زدن مخلوط و تبخیر شدن آب اضافی، یک ژل چسبیده به‌وجود آمد که با افزایش دما تا  $250^\circ C$ ، احتراق ژل انجام شد و در نهایت یک پودر سیاه رنگ باقی ماند. در پایان، پودرها در دمای  $650^\circ C$  به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند. در این مطالعه، کاتالیست‌های مورد بررسی با مقادیر متفاوت سریا تهیه شدند. با هدف مقایسه و ارزیابی اثرنداشتن برخی از عناصر

است تا بتواند وارد ساختار شود، پیک‌های مشخصه سریا در الگوی اکسیدهای فلزی مختلط دیده می‌شود که شدت آن در اکسیدهای فلزی با مقدار بالاتر سریا بیشتر است. به عبارت دیگر، این کاتالیست‌ها، کاتالیست‌هایی با پایه  $\text{CeO}_2$  هستند. افزون‌بر آن، با توجه به الگوهای استاندارد ثبت‌شده سریا و پروسکیت موردنظر که به همراه شماره‌های JCPDS<sup>1</sup> مربوط در شکل ۱ نشان داده شده‌اند، LCM37 و سریا سنتز شده به ترتیب ساختار ارتورومبیک و مکعبی دارند.



شکل ۱ الگوهای XRD کاتالیست‌ها و الگوهای استاندارد ثبت‌شده سریا و پروسکیت موردنظر به همراه شماره‌های JCPDS<sup>1</sup> مربوط

### مساحت سطح ویژه (BET)

سطح ویژه کاتالیست‌ها با روش BET اندازه‌گیری شد. برای  $\text{CeO}_2$ ، مساحت سطحی برابر ۱۳۰ مترمربع به ازای هر گرم به دست آمد. همان‌طور که در بسیاری از مطالعه‌های متفاوت به خوبی شناخته شده است، پروسکیت‌ها سطح ویژه پایینی دارند و برای LCM37 نیز حدود ۳ مترمربع بر گرم ثبت شد. برای سایر کاتالیست‌های حاوی سریا و LCM37، مساحت

می‌کند. به منظور حذف آب تولیدشده احتمالی در واکنش، تله آب ژئولیتی در قسمت سرد واکنشگاه (در طول واکنشگاه خارج از کوره تامین گرمای واکنش) در نظر گرفته شد. فاصله بین نمونه و تله آب زیاد بود به اندازه‌ای که بتوان هر دو را به‌طور جداگانه گرم یا گاززدایی کرد. یک طیف‌سنج جرمی مدل Balzer QMA 125; QME 125-9. برای تجزیه گازها به‌کار گرفته شد. عملکرد کاتالیست‌ها در مورد واکنش کاهش NO در یک واکنشگاه لوله‌ای از جنس کوارتز بستر ثابت (قطرهای داخلی و خارجی به ترتیب برابر با ۷ و ۹ میلی‌متر) و طول بستر کاتالیست برابر با ۲/۵ سانتی‌متر آزمون شد. گازهای مورد نیاز با یک واپایش‌کننده دبی جرمی تزریق شد که در آن آرگون هم به‌عنوان گاز حامل و هم به‌عنوان رسانای گرمایی عمل می‌کرد. پیش از اینکه نمونه مورد آزمون قرار گیرد، تحت یک اتمسفر اکسایشی برای حذف ترکیب‌های آلی احتمالی قرار گرفت. برای این کار نمونه‌ها تحت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر ثانیه اکسیژن در فشار حدود ۱۲۰۰ میلی‌بار قرار گرفتند. گاز ورودی در مسیر با عبور از بستر نیتروژن مایع خشک و آب زدایی شده بود. برنامه دمایی شامل گرمادهی نمونه از دمای اتاق تا  $550^\circ\text{C}$  در مدت ۲۵ دقیقه و به دنبال آن گرمادهی در  $550^\circ\text{C}$  برای ۲۵ دقیقه بود. در پایان، نمونه‌ها تا دمای  $25^\circ\text{C}$  خنک شدند.

### نتیجه‌ها و بحث

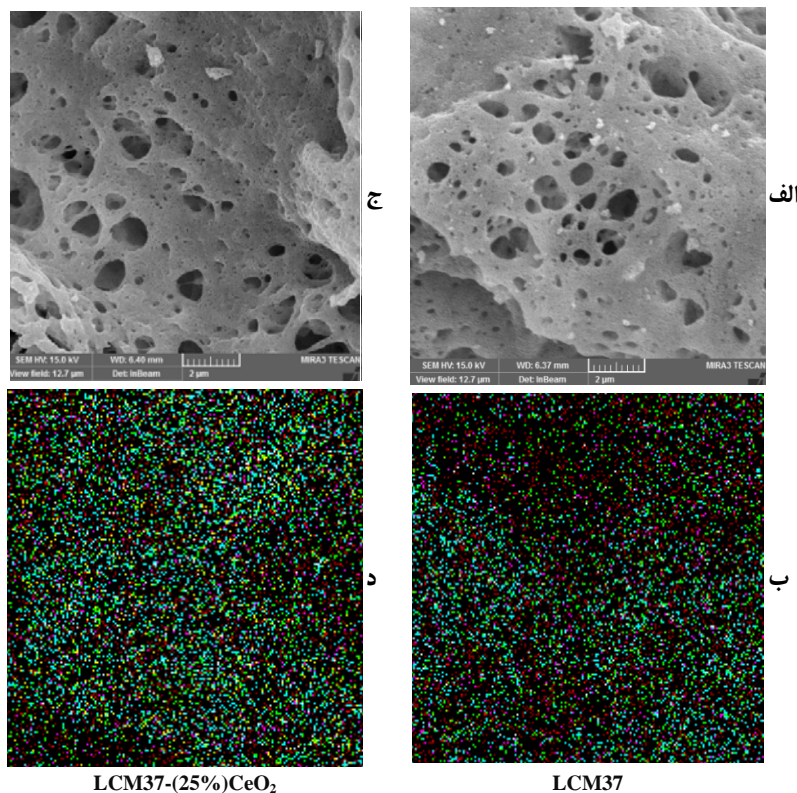
#### پراش پرتو ایکس (XRD)

تعیین ساختار، مقایسه پیک‌های مشاهده شده با پیک‌های شاخص ثبت‌شده ساختار پروسکیت LCM37، به کمک نرم افزار Highexpert صورت گرفت. الگوهای XRD در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای همه کاتالیست‌های ترکیبی دربرگیرنده الگوی ساختار LCM37 و الگوی سریا هستند. تغییرهای ناچیزی در ناحیه پیک‌های مشخصه مشاهده می‌شود که در کاتالیست با بهترین عملکرد برجسته‌تر بود. سریا در هنگام سنتز سل-ژل استفاده شده است، ولی از آنجایی که امکان حل شدن آن وجود نداشته

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

مفهوم را ثابت می‌کند که مساحت سطح عامل مهمی در فعالیت کاتالیستی این مواد در کاهش NO نیست. می‌توان گفت ویژگی‌های مربوط به هم‌افزایی که به ویژگی شیمیایی عناصر برمی‌گردد، نقش مهمی در فعالیت کاتالیستی نمونه‌ها دارند. میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویرهای SEM بهترین کاتالیست مختلط و کاتالیست بدون سریا در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

سطح ۱۱۰، ۸۰ و ۴۶ مترمربع بر گرم به ترتیب برای ۷۵، ۵۰ و ۲۵٪ سریا در کل کاتالیست به دست آمد. این ترتیب منطقی به نظر می‌رسد. هر چه سریا در کل کاتالیست بیشتر باشد، سطح آن بیشتر است چراکه تعیین‌کننده سطح در اینجا سریا با سطح بالاتر نسبت به پروسکیت است. از سوی دیگر، کاتالیست‌های اکسید مختلط حاوی سریا حتی با داشتن سطوح ثبت‌شده بسیار متفاوت، فعالیت چندان متفاوتی نداشتند که به طور ضمنی این



شکل ۲ تصویرهای SEM کاتالیست منتخب (LCM37-(25%)CeO<sub>2</sub>) بین کاتالیست‌های مورد بررسی (الف) و کاتالیست LCM37 (ج) و نگاشت‌های عنصری این کاتالیست‌ها (ب و د) (La (قرمز)، O (آبی)، Mn (سبز) و Ce (زرد))

می‌دهد. افزون بر این، نگاشت عنصری هر دو نمونه، توزیع به تقریب همگنی از عناصر را نشان داده‌اند که یکنواختی بیشتری در مورد کاتالیست با سریا مشاهده می‌شود. شایان ذکر

همان‌طور که مشخص است کاتالیست LCM37-(25%)CeO<sub>2</sub> در مقایسه با کاتالیست بدون سریا، ساختاری همگن‌تر با نقاط کلوخه شده کمتر و ذره‌های کوچکتری را نشان

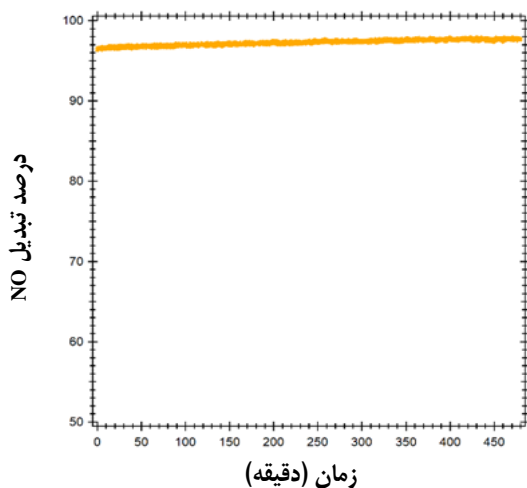
می‌کنند که در دماهای پایین‌تر چشمگیرتر است. برپایه، نتیجه‌های مشاهده‌شده در این بررسی، می‌توان ادعا کرد که چنین کاتالیست‌هایی می‌توانند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های تجاری موجود باشند که در حال حاضر این کاتالیست‌های صنعتی دو محدودیت عمده دارند. اول اینکه فاز فعال موجود در این کاتالیست‌ها در دماهای بالاتر و با ادامه روند واکنش کلوخه می‌شوند و افت شدید در فعالیت نشان می‌دهند و دوم اینکه فاز فعال مورد استفاده در این کاتالیست‌ها به‌طور معمول فلزهای نجیب است که قیمت بالایی دارد و هزینه تمام‌شده کاتالیست را به‌شدت بالا می‌برد. کنگ<sup>۱</sup> و همکارانش در بررسی مقادیر متفاوت فلز پالادیم در کاتالیست تجاری TWC، نشان دادند که برای کاتالیست با ۱/۲۴ درصد وزنی پالادیم، در دمای بسیار پایین حدود ۱۷۳ °C، مقدار تبدیل بالای حدود ۸۰٪ وجود دارد، ولی با افزایش دما افت شدید و سریعی در مقدار تبدیل مشاهده می‌شود [۴۹]. همچنین، همین پژوهشگران در کار دیگری کاتالیست‌های مشابه کاتالیست‌های تجاری و واقعی یعنی Rh بر گاما آلومینا و یا  $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$  را بررسی کردند [۵۰]. در این بررسی شرایط آزمون‌ها و اتمسفرهای استفاده‌شده، قابل مقایسه با اتمسفر استفاده‌شده در پژوهش حاضر نیست، ولی می‌توان گفت که کاتالیست مطالعه‌شده قابل‌رقابت با کاتالیست گزارش‌شده توسط این پژوهشگران است و از طرفی هزینه سنتز کاتالیست تهیه‌شده در این بررسی نیز به مراتب پایین‌تر است.

در این پژوهش، برای کاتالیست با بالاترین مقدار تبدیل، پایداری کاتالیست نیز بررسی شد که برپایه نمودار رسم‌شده در شکل ۴ حتی پس از ۸ ساعت پایدار می‌ماند. نوسانات موجود در شکل ۴، به‌دلیل وجود نوسانات جزئی فشاری در محفظه طیف‌سنج جرمی است. دلیل پایداری، ماهیت شناخته‌شده سریا به‌عنوان یک ماده ذخیره‌کننده اکسیژن است که چرخه اکسایش و کاهش را با فراهم کردن اکسیژن لازم در سامانه، آسان‌تر می‌کند.

است که در کاتالیست حاوی سریا، در مورد O، فراوانی یا غلظت بالایی بر سطح ثبت شده است که به‌طور ضمنی بیانگر مزیت وجود سریا در ساختار به‌عنوان ماده‌ای حاوی اکسیژن بالاست که معیاری حیاتی برای کاربردهای کاتالیستی است.

#### آزمون واکنشگاهی کاتالیست‌ها

برای بررسی کارایی کاتالیست‌ها، مواد سنتز شده در اتمسفر واکنش یعنی در حضور هم‌زمان NO و CO با نسبت ۱:۱ ارزیابی شدند که در بخش تجربی با جزئیات بیشتر دستگاه‌ها ذکر شد. Ar به‌عنوان گاز حامل استفاده شد تا از به-وجود آمدن نقاط داغ در بستر کاتالیست نیز جلوگیری کند. به عبارت دیگر، با استفاده از گاز حامل، توزیع دمای بهتری در بستر کاتالیست وجود داشت. کاتالیست‌ها در گستره دمایی اتاق تا ۵۵۰ °C ارزیابی شدند که نتیجه‌های مربوط در شکل ۳، آورده شده است. از آنجایی که در دمای اتاق فعالیت وجود نداشت، گستره دمایی پایین در شکل گزارش نشده است. با توجه به مشخصه‌های کاتالیستی کاتالیست‌ها در گستره دمایی ارزیابی‌شده،  $CeO_2$  حتی پس از LCM37 فعالیت خود را آغاز می‌کند. داشتن سریا و پروسکیت به‌طور هم‌زمان می‌تواند ترکیب خوبی باشد چرا که برپایه پژوهش‌ها،  $CeO_2$  جای خالی اکسیژن و تحرک اکسیژنی بالایی دارد و برای کاربرد کاتالیستی بسیار مفید است. همان‌طور که از داده‌های کاتالیستی ثبت‌شده در این پژوهش مشخص است، یکی از ترکیب‌ها به‌عنوان فاز فعال (LCM37) و دیگری ( $CeO_2$ ) به‌عنوان تقویت‌کننده در نقش پایه عمل می‌کند. با مقایسه نتیجه‌های کاتالیستی مربوط به درصد‌های متفاوت  $CeO_2$  می‌توان به این نتیجه رسید که کم‌بودن  $CeO_2$  در کاتالیست‌ها با در نظر گرفتن مقادیر مربوط به تبدیل مفید خواهد بود، ولی از آنجایی که تفاوت چندان زیاد نبود، در کاربردهای کاتالیستی با در نظر گرفتن قیمت منابع La و Ce، می‌توان از درصد بیشتر  $CeO_2$  استفاده کرد زیرا لاتانیم به‌صورت نترات استفاده شده است و در مقایسه با سریا هزینه بیشتری دارد. در مجموع، به‌راحتی می‌توان نتیجه گرفت که سریا و LCM37 یک اثر هم‌افزایی ایجاد

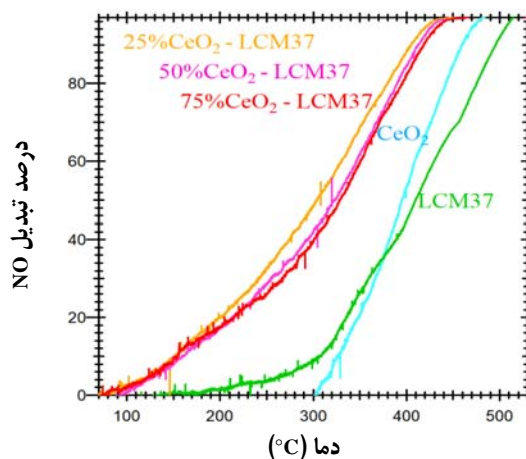


شکل ۴ پایداری کاتالیست منتخب (۲۵%  $CeO_2$ -LCM37) در طی ۸ ساعت در مخلوط واکنش حاوی NO، CO (با نسبت یک به یک) و گاز حامل Ar

### نتیجه‌گیری

حذف یا کاهش NO با کاهش CO در حضور کاتالیست‌های ترکیبی پروسکیتی و سریا ارزیابی شد. مقدار سریا برای درک اثر  $CeO_2$  موجود در کاتالیست تغییر داده شد. با هدف مقایسه، LCM37 بدون سریا و سریا خالص نیز در شرایطی مشابه با شرایط سنتز سایر کاتالیست‌ها تهیه و کلسینه شدند. ویژگی‌های مشخصه کاتالیست‌های تهیه‌شده با روش‌های XRD، BET، SEM و رفتار کاتالیستی آن‌ها در واکنش NO با CO، به‌عنوان کاهنده، بررسی شد. با توجه به بررسی ویژگی‌های تعیین‌شده نمونه‌ها، در کاتالیست‌های ترکیبی تهیه‌شده، با داشتن LCM37 و سریا در توده آن‌ها، پراکندگی عناصر یکنواخت و ریخت سطح نسبت به پراکندگی و اندازه ذره‌های ساختار، همگن بود. اثر هم‌افزایی پروسکیت و سریا در کاتالیست منجر به کاهش دمای شروع فعالیت کاتالیستی در حدود  $150^\circ C$  شد. با تغییر درصد سریا، کارایی کاتالیستی کمی متفاوت بود، ولی تفاوت مشاهده‌شده زیاد نبود.

در پژوهش‌های اخیر صورت گرفته یا کاتالیست‌های موردبررسی متفاوت است و یا شرایط آزمون کاتالیستی و یا داده‌های پایداری گزارش نشده است. با این حال، با سیری در مطالعه‌های صورت گرفته، به مطالعه‌های مشابه توسط وو<sup>۱</sup> و همکارانش برخوردیم که یک سری کاتالیست‌های اکسید مختلط را بررسی کرده‌اند که در بهترین کاتالیست یعنی  $La_{0.8}Ce_{0.2}Cu_{0.25}Co_{0.75}O_3$  مقدار تبدیل بسیار بالا در حدود ۹۵٪ و حتی در دمای بسیار کمتر در مقایسه با مطالعه حاضر مشاهده و گزارش شده است. در این بررسی داده‌های مربوط به پایداری نیز آورده شده است. مشاهده شده است که در نتیجه‌های پایداری، کاتالیست دارای تبدیل کمی پایین‌تر از آزمون اولیه بوده ولی روندی به‌تقریب پایدار از تبدیل را در طول آزمون ۲۴ ساعته پایداری از خود نشان داده است. با این حال بررسی پایداری سامانه‌های متفاوت در شرایط متفاوت بسی دشوار به نظر می‌رسد چرا که عامل‌های موثر بر مقدار تبدیل و پایداری متنوع هستند و مقایسه دراصل بایستی در شرایط مشابه صورت گیرد [۵۱].



شکل ۳ کارایی کاتالیستی کاتالیست‌های ارزیابی‌شده  $CeO_2$  (آبی)، LCM37 (سبز)،  $CeO_2$ -LCM37 ۷۵٪ (قرمز)،  $CeO_2$ -LCM37 ۵۰٪ (بنفش)،  $CeO_2$ -LCM37 ۲۵٪ (نارنجی)

مهندسی شیمی و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز برای انجام بخشی از آنالیزها تشکر می‌کنند. در همین حال ما از گروه شیمی فیزیک اینسبروک برای برخی آنالیزها و آزمون‌های مشخصه‌یابی تشکر می‌کنیم.

کارایی بهتر کاتالیستی در نمونه دارای ۲۵ درصد وزنی سریا مشاهده شد. این کاتالیست در فرایند کاهش، تا ۸ ساعت پایدار و از کارایی به نسبت ثابت و قابل قبولی برخوردار بود.

## سپاسگزاری

این پژوهش در چارچوب پژوهش دوره دکتری انجام شده است. در اینجا نویسندگان، از اعضای هیئت علمی گروه

## مراجع

- [1] Alasfour, F.N.; Appl Thermal Eng. 18, 245-256, 1998.
- [2] Forzatti, P.; Appl. Catal. A: Gen. 222, 221-236, 2001.
- [3] Li, J.; Wang, S.; Zhou, L.; Luo, G.H.; Wie, F.; J. Chem. Eng. 255, 126-133, 2014.
- [4] Sher, E.; "Handbook of air pollution from internal combustion engines: pollutant formation and control", Academic Press, 60-65, 1998.
- [5] Desonie, D.; "Atmosphere: Air Pollution and Its Effects", Chelsea House Publisher, U.S., 2007.
- [6] Valdés, S.; Marbán, G.; Fuertes, A.B.; Appl. Catal. B: Environ. 46, 261-271, 2003.
- [7] Vogt, E.T.C.; Van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; Janssen, F.J.J.G.; Catal. Today. 2, 569-579, 1988.
- [8] Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Delmon, B.; Catal. Today. 46, 233-316, 1998.
- [9] Kowalczyk, A.; Świąc, A.; Gil, B.; Rutkowska, M.; Piwowarska, Z.; Borcuch, A.; Michalik, M.; Chmielarz, L.; Appl. Catal. 237, 927-937, 2018.
- [10] Xin, Y.; Zhang, N.; Li, Q.; Zhang, Z.; Cao, X.; Zheng, L.; Zeng, Y.; Anderson, J.A.; Appl. Catal. B: Environ. 229, 81-87, 2018.
- [11] Mladenović, M.; Paprika, M.; Marinković, A.; Renew. Sust. Energ. Rev. 82, 3350-3364, 2018.
- [12] Nova, I.; Tronconi, E.; IFAC Proceedings Volumes, 42, 183-190, 2009.
- [13] Ma, Z.; Wu, X.; Feng, Y.; Si, Z.; Weng D.; Shi L.; Prog. Nat. Sci. 25, 342-352, 2015.
- [14] Sreekanth, P.M.; Smirniotis, P.G.; Catal. Letters 122, 37-42, 2008.
- [15] Wang, J.; Shen M., Wang J.; Cui, M.; Gao, J.; Ma, J.; Liu, S.; J. Environ. Sci. 24, 757-764, 2012.
- [16] Ertl, H.K.G.; Weitkamp, J.; "Preparation of Solid Catalysts", John Wiley & Sons, Verlag GmbH, 2008.
- [17] Thirupathi, B.; Smirniotis, P.G.; Appl. Catal. B: Environ. 110, 195-206, 2011.
- [18] Feng, S.; Pan, D.; Wang, Z.; Adv. Powder Technol. 22, 678-681, 2011.
- [19] Imamura, S.; Shono, M.; Okamoto, N.; Hamada, A.; Ishida, S.; Appl. Catal. A Gen. 142, 279-288, 1996.
- [20] Machida, M.; Uto, M.; Kurogi, D.; Kijima, T.; Mater, J. Chem. 12, 3158-3164, 2000.
- [21] Zhou, G.; Shah, P.R.; Gorte, R.J.; Catal. Letters 120, 191-197, 2008.
- [22] Belessi, V.C.; Costa, C.N.; Bakas, T.V.; Anastasiadou, T.; Pomonis, P.J.; Efstathiou, A.M.; Catal. Today 59, 347-363, 2000.
- [23] He, H.; Liu, M.; Dai, H.; Qiu, W.; Zi, X.; Catal. Today 126, 290-295, 2007.
- [24] Leontiou, A.A.; Ladavos, A.K.; Pomonis, P.J.; Appl. Catal. A: Gen. 241, 133-141, 2003.
- [25] Leontiou, A.A.; Ladavos, A.K.; Armatas, G.S.; Trikalitis, P.N.; Pomonis, P.J.; Appl. Catal. A: Gen. 263, 227-239, 2004.



- [26] Wu, X.; Xu, L.; Weng, D.; Catal. Today 90, 199-206, 2004.
- [27] Buciuman, F.-C.; Joubert, E.; Menezes, J.-C.; Barbier, J.; Appl. Catal. B: Environ. 35, 149-156, 2001.
- [28] Yao, X.; Gao, F.; Yu, Q.; Qi, L.; Tang, C.; Dong, L.; Chen, Y.; Catal. Sci. Technol. 3, 1355-1366, 2013.
- [29] Lopes, D.; Zotin, F.; Palacio, L.A.; Appl. Catal. B: Environ. 237, 327-338, 2018.
- [30] Forni, L.; Oliva, C.; Barzetti, T.; Selli, E.; Ezerets, A.M.; Vishniakov, A.V.; Appl. Catal. B: Environ. 13, 35-43, 1997.
- [31] Forni, L.; Oliva, C.; Vatti, F.P.; Kandala, M.A.; Ezerets, A.M.; Vishniakov, A.V.; Appl. Catal. B: Environ. 7, 269-284, 1996.
- [32] Zhu, J.; Zhao, Xiao, Z.; D., Li, J.; Yang, X.; Wu, Y.; J. Mol. Catal. A. Chem. 238, 35-40, 2005.
- [33] Mousavi, S.M.; Niaei, A.; Illán Gómez, M.J.; Salari, D.; Nakhostin Panahi, P.; Abaladejo-Fuentes, V.; Mater. Chem. Phys. 143, 921-928, 2014.
- [34] Liu, Q.; Fu, Z.; Ma, L.; Niu, H.; Liu, C.; Li, J.; Zhang, Z.; Appl. Catal. A: Gen. 547, 146-154, 2017.
- [35] Ko, J.H.; Park, S.H.; Jeon, J.K.; Kim, S.S.; Kim, S.C.; Kim, J.M.; Chang, D.; Park, Y.K.; Catal. Today 185, 290-295, 2012.
- [36] Zhang, T.; Qiu, F.; Chang, H.; Peng, Y.; Li, J.; Catal. Commun. 100, 117-120, 2017.
- [37] Chang, H.; Li, J.; Chen, X.; Ma, L.; Yang, S.; Schwank, J.W.; Hao, J.; Catal. Commun. 27, 54-57, 2012.
- [38] Valdez Lancinha Pereira, M.; Nicolle, A.; Berthout, D.; Catal. Today 258, 424-431, 2015.
- [39] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Chem. Rev. 101, 1981-2018, 2001.
- [40] Garbujo, A.; Pacella, M.; Natile, M.M.; Guiotto, M.; Fabro, J.; Canu, P.; Glisenti, A.; Appl. Catal. A: Gen. 544, 94-107, 2017.
- [41] Keav, S.; Matam, S.K.; Ferri D.; Weidenkaff A.; J. Catal. 4, 226-255, 2014.
- [42] Zhu, X.; Li, K.; Neal, L.; Li, F.; ACS Catal. 8, 8213-8236, 2018.
- [43] González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.; Marc, J.L.; Botas, J.A.; González-Marcos, M.P.; Blanchard, G.; Appl. Catal. B: Environ. 25, 19-29, 2000.
- [44] Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H.; Chem. Rev. 114, 10292-10368, 2014.
- [45] Glisenti, A.; Pacella, M.; Guiotto, M.; Natile, M.M.; Canu, P.; Appl. Catal. B: Environ. 180, 94-105, 2016.
- [46] Izadkhah, B.; Niaei, A.; Salari, D.; Hosseinpour, S.; Hosseini, S.A.; Tarjomannejad, A.; Korean J. Chem. Eng. 33(4), 1192-1199, 2016.
- [47] Deganello, F.; Marci, G.; Deganello, G.; J. Eur. Ceram. Soc. 29, 439-450, 2009.
- [48] Grünbacher, M.; Tarjomannejad, A.; Delir Kheyrollahi Nezhad, P.; Praty, C.; Ploner, K.; Mohammadi, A.; Niaei, A.; Klötzer, B.; Schwarz, S.; Bernardi, J.; Farzi, A.; Gómez, M.J.I.; Rivero, V.T.; Penner, S.; J. Catal. 379, 18-32, 2019.
- [49] Kang, S.B.; Han, S.J.; Nam, S.B.; Nam, I.-S.; Cho, B.K.; Kim, C.H.; Oh, S.H.; Chem. Eng. J. 207-208, 117-121, 2012.
- [50] Kang, S.B.; Han, S.J.; Nam, S.B.; Nam, I.-S.; Cho, B.K.; Kim, C.H.; Oh, S.H.; Chem. Eng. J. 241, 273-287, 2014.
- [51] Wu, Y.; Li, G.; Chu, B.; Dong, L.; Tong, Z.; He, H.; Zhang, L.; Fan, M.; Li, B.; Dong, L.; Ind. Eng. Chem. Res. 57, 15670-15682, 2018.

## Catalytic evaluation of ceria supported $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ perovskites in reduction of $\text{NO}_x$ in automobile exhaust

P. Delir Kheyrollahi Nezhad<sup>1</sup>, A. Niaei<sup>2,\*</sup>, A. Farzi<sup>3</sup>, B. Klötzer<sup>4</sup> and S. Penner<sup>4</sup>

1. Ph.D. student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Professor at Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
3. Associate Professor, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
4. Professor, Faculty of Physical Chemistry, University of Innsbruck, Innsbruck, Austria.

**Abstract:** Supported perovskite  $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-x}\text{CeO}_2$  ( $x = \text{wt.}\%$ ) catalysts were prepared via sol-gel method. Different amount of ceria were used for preparation of the catalysts in order to investigate the effect of  $\text{CeO}_2$  in the catalytic behavior of the corresponding catalyst. With the aim of comparison, the perovskite without ceria and pure ceria were also synthesized and calcined exactly at the same condition applied for preparation of the other catalysts. The prepared catalysts were characterized by using X-ray powder diffraction, surface area analysis (BET), and scanning electron microscopy. Catalytic performance of the samples was investigated in NO reduction with CO as reductant. The synergistic effect of both perovskite and ceria in the catalyst led to catalytically decreased on-set temperature to about 150 °C. According to the characterization analysis, with having LCM37 and ceria in the bulk of the catalysts, the dispersion of the elements was homogenous. Surface morphology was homogenous with respect to dispersion and size of the particles. On the other hand, the catalytic performance varies slightly according to changing the percentage of ceria which has been used. The better performance was observed for the catalyst containing 25 wt.% of ceria.

**Keywords:**  $\text{NO}_x$  reduction, Perovskite catalysts, Ceria, On-set temperature