

تأثیر ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر میزان فعالیت و گزینش پذیری نانو کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در فرایند حذف آلاینده‌ی نیتروژن اکسید

مهناز پورخلیل^۱، علیمراد رشیدی^{۲*}، عبدالصمد زرین قلم مقدم^۳ و جعفر توفیقی^۳

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

۲- دانشیار مهندسی شیمی، گروه توسعه فناوری نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۳، بازنگری: آذر ۱۳۹۳، پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

چکیده: هدف از این پژوهش، دستیابی به یک نانو کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی با میزان فعالیت و گزینش پذیری بالا به منظور تبدیل آلاینده‌ی نیتروژن اکسید به مواد بی‌خطر نیتروژن و بخار آب است. نخست نانولوله‌ها با استفاده از روش اسیدی، عامل‌دار شده و با آزمون‌های XRD، ASAP، FTIR، TEM و TGA بررسی شدند. سپس کاتالیست‌های ۱۲ درصد وزنی منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده/ نشده تحت روش تلقیح خشک ساخته شدند. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون‌های راکتوری کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی با گروه‌های اکسیژنی O-H، C-O، C=O با کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های فاقد گروه‌های عاملی، نشان داد که با ایجاد گروه‌های اکسیژن‌دار، میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست منگنز اکسید در دمای ۲۰۰ °C به ترتیب از ۶۰ به ۹۷٪ و از ۸۷ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون‌های ASAP و TEM نشان می‌دهد که ایجاد گروه‌های عامل‌دار اکسیژنی بر سطح پایه منجر به افزایش میزان پراکندگی منگنز اکسید بر روی پایه از طریق افزایش مساحت سطح پایه شده است. هم‌چنین نتیجه‌های آزمون H₂-TPR افزایش احیاپذیری کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در اثر افزایش دسترسی به فاز فعال منگنز اکسید بر روی سطح پایه‌ی عامل‌دار شده را تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی چند دیواره، منگنز اکسید، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، نیتروژن اکسید

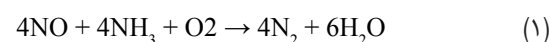
مقدمه

باعث بروز انواع بیماری‌های تنفسی، کاهش قدرت یادگیری و اختلال در سامانه تولید مثل می‌شود. ترکیب نیتروژن اکسید با هیدروکربن‌های فرار در حضور نور آفتاب، منجر به کاهش لایه‌ی اوزن شده، هم‌چنین این ترکیبات با رطوبت موجود در ابرها باعث بارش باران‌های اسیدی می‌شوند [۱ و ۲]. یکی از رایج‌ترین روش‌ها به منظور حذف این آلاینده، فرایند احیای کاتالیستی انتخابی با استفاده از عامل احیا کننده آمونیاک است [۳ تا ۵]. کاتالیست

آلودگی هوا از دستاوردهای ناخواسته‌ی توسعه‌ی فناوری‌های صنعتی بوده که با افزایش جمعیت، گسترش روند مصرف برق و مصرف بیشتر سوخت‌های فسیلی، روز به روز بر شدت آن افزوده شده و صدمات جبران‌ناپذیری بر زندگی انسان‌ها و سایر موجودات زنده وارد کرده است. نیتروژن اکسیدهای به‌دست آمده از احتراق سوخت‌های فسیلی یکی از شایع‌ترین آلاینده‌های هوا بوده که

تجاری مورد استفاده در این فرایند V_2O_5/TiO_2 است، از آنجایی که عملکرد این کاتالیست در گستره‌ی دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ °C است، می‌بایست واحد حذف آلاینده نیتروژن اکسید در جریان بالادست دستگاه‌های سولفورزدا و جمع‌کننده‌ی ذرات گرد و غبار قرار گیرد تا نیازی به صرف انرژی برای گرم کردن گازهای خروجی نباشد. به دلیل غلظت بالای آلودگی‌های گوگردی و ذرات گرد و غبار در این ناحیه، عملکرد و عمر مفید کاتالیست‌ها به میزان چشم‌گیری کاهش می‌یابد [۶ و ۷]. از سوی دیگر دمای گازهای خروجی بسیاری از نیروگاه‌های برق، کوره‌های شفت و خاکسترسازها به طور طبیعی کمتر از ۲۵۰ °C است [۸]. از این رو، در دهه‌ی اخیر توجه زیادی به توسعه‌ی کاتالیست‌هایی شده که فعالیت خوبی در دماهای پایین (۱۰۰ تا ۳۰۰ °C) داشته باشند. با استفاده از چنین کاتالیست‌هایی می‌توان بدون صرف انرژی برای گرم کردن گازهای دما پایین، واحد حذف آلاینده‌ی نیتروژن اکسید را در جریان پایین دست سامانه‌های سولفورزدا قرار داد [۹ و ۱۰].

بنابر پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیست‌های بر پایه‌ی کربنی به عنوان گزینه‌ی مناسب در فرایند LTSCR شناخته شده است [۱۱ تا ۱۵]. اگرچه کاتالیست‌های بر پایه‌ی کربن فعال به شکل وسیعی در فرایند LTSCR استفاده شده‌اند [۱۶]، اما به علت توزیع اندازه اکثر حفرات در ابعاد میکرو حفره و توانایی اندک پایداری حرارتی کربن فعال در محیط اکسیدی [۱۷]، دارای محدودیت‌های عملیاتی هستند. چنانچه تغییری در دمای گاز خوراک ایجاد شود، هم‌چنین به علت گرمای آزاد شده از طریق انجام واکنش استاندارد (معادله ۱) به مقدار 1627 kJ/mol - در حضور اکسیژن، می‌تواند منجر به سوختن کاتالیست‌های با پایه‌ی کربن فعال شود [۱۸ و ۱۹].



بنابر این، لزوم استفاده از منبع کربنی دیگر به عنوان پایه‌ی کاتالیست که دارای ویژگی‌های ساختاری مقاوم‌تری باشد، احساس می‌شود. در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی (MWNT) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد الکتریکی، مقاومت و رسانایی حرارتی بالا توجه زیادی را به عنوان پایه کاتالیست در فرایندهای

کاتالیستی ناهمگن به خود جلب کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی با داشتن ساختار شبکه‌ای لوله‌ای شکل و حفره‌هایی در ابعاد مزو، 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 [۲۰ تا ۲۴]. اما به دلیل آن که ماهیت ذاتی نانولوله‌های کربنی آب‌گریز است، لذا به منظور افزایش پراکندگی پایه در حلال‌های قطبی مورد استفاده در فرایند ساخت کاتالیست مانند آب، انتظار می‌رود که ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح نانو لوله‌ها، نقش بسزایی در توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطوح پایه ایفا کرده و مکان‌هایی برای شروع هسته‌زایی و رشد ذرات فاز فعال ایجاد شود [۲۵ تا ۲۷]. لازم به ذکر است، یکی از شناخته شده‌ترین اکسیدهای فلزی با درصد تبدیل بالای ترکیبات اکسید نیتروژن در فرایند LTSCR، وانادیم اکسید است [۲۸ و ۲۹]. هوانگ [۳۰] در سال ۲۰۰۷ از کاتالیست وانادیم اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی به منظور حذف آلاینده‌ی نیتروژن اکسید استفاده کرد. ایشان در شرایط بهینه‌ی ۲/۵ درصد وزنی وانادیم اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های اکسیژنی، میزان تبدیل ۹۲٪ را در دمای ۱۹۰ °C گزارش داده است. بنابر پژوهش‌های انجام شده، با وجود فعالیت بالای وانادیم اکسید در فرایند LTSCR، متأسفانه تشکیل آلاینده‌ی N_2O [۳۱] به راحتی بر روی کاتالیست وانادیم اکسید انجام شده که منجر به کاهش گزینش‌پذیری کاتالیست می‌شود. از طرفی، اکسیدهای منگنز به دلیل داشتن اکسیژن‌های شبکه‌ای فرار [۳۲ و ۳۳] و اعداد اکسایش متفاوت (۲ و ۳ و ۴) Mn^{n+} ، به عنوان گزینه‌ای مناسب در فرایندهای اکسایش-کاهش شناخته شده‌اند [۳۴ و ۳۵]. لذا در این پژوهش برای اولین بار، از منگنز اکسید به عنوان مراکز فعال بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده/نشده تحت شرایط ساخت و عملیاتی یکسان استفاده شد. هم‌چنین تأثیر ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر نانولوله‌های کربنی بر میزان تبدیل ترکیبات نیتروژن اکسید و گزینش‌پذیری آن‌ها در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین نسبت به تولید فراورده مطلوب نیتروژن

دمای 300°C تکلیس شد.

شناسایی کاتالیست‌های ساخته شده

به منظور تعیین مساحت سطح، حجم کل و متوسط قطر حفرات نانولوله‌های کربنی پیش و پس از ایجاد گروه‌های عاملی از دستگاه Belsorp II (کمپانی Bel، ژاپن) و روش BET استفاده شد. شناسایی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌ها، آزمون FTIR با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet Nexus-670 انجام شد. تصویرهای TEM از نانولوله‌ها و کاتالیست ساخته شده با استفاده از میکروسکپ Zeiss EM900-120 kV گرفته شد. به منظور شناسایی میزان بلورینگی و فازهای تشکیل شده کاتالیست منگنز اکسید بر پایه نانولوله‌ها، از دستگاه پراش پرتو اشعه ایکس با مدل X'Pert MPD-Philips و لامپ مس با طول موج 1.54 آنگسترم استفاده شد. الگوی پراش نمونه‌ها در گستره‌ی مقدارهای 2θ بین 5° تا 70° با گام 0.02 درجه و گام زمانی 15 ثانیه ثبت شده‌اند. الگوها در مقایسه با اطلاعات موجود در بانک اطلاعاتی JCPDS شناسایی شده‌اند. به منظور انجام آزمون احیا بر برنامه دمایی $(\text{H}_2\text{-TPR})$ ، 50 میلی‌گرم نمونه درون سل کوارتز قرار داده شده، عملیات احیا تحت مخلوط گازی 5% هیدروژن در گاز آرگون تحت یک برنامه دمایی با نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا دمای 800°C انجام شد. کاهش مقدار هیدروژن در جریان گاز خروجی توسط یک آشکارساز از نوع TCD با دستگاه Micromeritic-2900 اندازه‌گیری شد. همچنین دستگاه مورد استفاده جهت آزمون توزین حرارتی-تفاضلی (TGA/DTA) در این پژوهش Perkin Elmer TGA-7 بوده که اساس کار دستگاه بر پایه‌ی کاهش وزن نمونه با افزایش دما تحت هوا یا گاز خنثی است.

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. نمایی از این سامانه آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است.

و بخار آب با استفاده از کاتالیست‌های ساخته شده بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. لازم به ذکر است نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده به عنوان پایه‌ی کاتالیست، تحت روش CVD با استفاده از کاتالیست کبالت/مولیبدن بر پایه‌ی منیزیم اکسید در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته شده و خالص سازی نانولوله‌های تولیدی به منظور حذف ناخالصی‌های فلزی به روش اسید شویی انجام شده است. همچنین به منظور حذف کربن‌های بی‌شکل تشکیل شده در فرایند ساخت از گرمادهی در هوا در دمای 250°C به مدت نیم ساعت استفاده شده است [۳۶].

آماده سازی پایه - ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر سطح پایه
در این پژوهش، به منظور ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌های کربنی از روش اسیدی با نسبت سه به یک از سولفوریک اسید و نیتریک اسید به مدت 3 h تحت فراصوت با فرکانس 40 kHz در دمای 60°C استفاده شده است و پایه‌ها پس از خنثی شدن با صاف کردن تا $\text{pH} = 7$ به مدت 10 h در آون تحت دمای 100°C خشک شدند [۳۷].

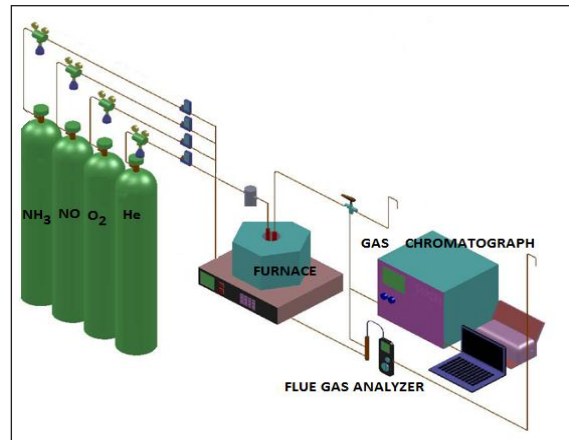
ساخت کاتالیست

به منظور نشان دادن فلز فعال در این پژوهش، از روش تلقیح خشک استفاده شده است. در این روش به منظور بارگذاری منگنز اکسید به مقدار 12 درصد وزنی، نمک منگنز نترات 4 آبه به میزان مشخص، در حجم مشخصی از آب مقطر (به مقدار حجم تخلخل پایه) حل شده و به پایه‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده / نشده افزوده شد و کاتالیست به مدت 10 h در دمای 100°C در آون خشک، سپس تحت گاز آرگون به مدت 3 h در

از گاز خروجی از راکتور وارد دستگاه کروماتوگراف گازی با مدل Shimadzu-4CPTF مجهز به آشکارساز رسانایی حرارتی و سامانه بهبوددهنده‌ی کروماتوگرام KDH32 و ستون Molecular sieve 5A تحت دمای 50°C می‌شود.

جدول ۱- شرایط عملیاتی استاندارد خوراک ورودی به سامانه‌ی آزمایشگاهی

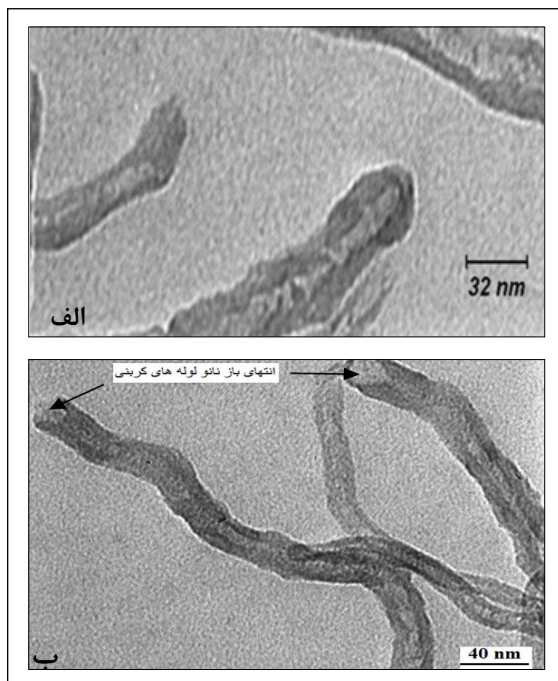
مقدار	شرایط خوراک استاندارد
۱ و ۳۰۰-۱۰۰	T ($^{\circ}\text{C}$), P (bar)
۹۰۰	[NO]=[NH ₃] (ppm)
۵	[O ₂] (vol %)
۳۰۰۰۰	GHSV (h^{-1})



شکل ۱- نمایی از سامانه‌ی آزمایشگاهی حذف آلاینده نیتروژن اکسید

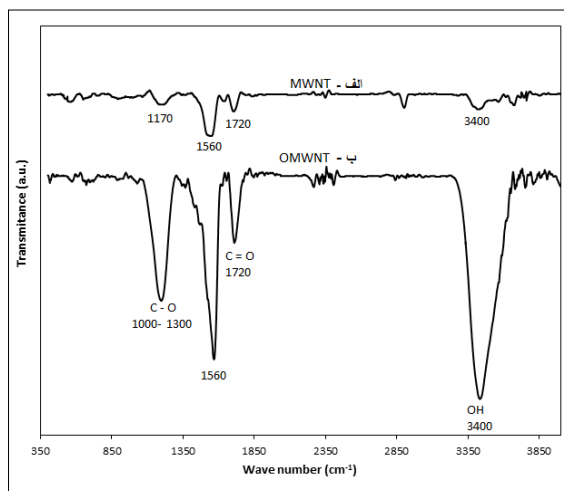
نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شکل‌های ۲- (الف) و (ب)، به ترتیب تصویرهای TEM نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌ها را نشان می‌دهند.



شکل ۲- تصویرهای TEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره (الف) عامل‌دار نشده (خالص) و (ب) عامل‌دار شده

به منظور انجام فرایند حذف آلاینده نیتروژن اکسید با استفاده از فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین از راکتور کوارتز با قطر داخلی ۶ mm به شکل U که مجهز به دماسنج نوع K است، استفاده شده است. جریان‌های گازی پس از عبور از دستگاه‌های کنترل کننده شدت جریان حجمی و مخلوط کننده، با شدت جریان حجمی مشخص وارد سامانه راکتور می‌شوند. به منظور کنترل میزان غلظت گازهای موجود در جریان خط خوراک پیش از رسیدن به بستر راکتور، یک انشعاب از آن وارد دستگاه اندازه‌گیری ترکیبات NOx مدل Testo 340 مجهز به حسگرهای NO، NO₂، O₂ می‌شود. هم‌چنین به منظور گرمایش راکتور در گستره‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ $^{\circ}\text{C}$ از یک کوره حرارتی مجهز به سامانه کنترل کننده، استفاده شده است. در هر آزمون، ۳۰۰ میلی‌گرم کاتالیست پودری با مش بندی ۶۰-۱۰۰ استفاده شده 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 30000 h^{-1} ایجاد می‌شود. به منظور بررسی و تعیین فعالیت کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx، یک انشعاب از جریان گاز خروجی از راکتور وارد دستگاه اندازه‌گیری ترکیبات NOx می‌شود. هم‌چنین برای تعیین گزینش پذیری کاتالیست در تبدیل ترکیبات NOx به ماده‌ی بی‌خطر نیتروژن، مقدار معینی



شکل ۳- طیف‌های FT-IR نانولوله‌های کربنی (الف) عامل‌دار نشده (خالص) و (ب) عامل‌دار شده

همان‌طور که در تصویر ۲-ب قابل مشاهده است، استفاده از اکسایش به روش اسیدی به منظور ایجاد گروه‌های عامل‌دار اکسیژنی بر روی نانولوله‌ها منجر به باز شدن کلاهدک انتهای لوله‌ها و دسترسی به سطح داخلی نانو لوله‌ها شده است. همچنین گروه‌های عامل‌دار اکسیژنی به دلیل وجود نقص‌های ساختاری در دیواره‌ی نانو لوله‌ها مانند: شبکه‌های پنج وجهی- هفت وجهی ، نقص‌های ساختاری کربنی با هیبریداسیون sp^3 و فضاهای خالی در شبکه نانو لوله‌ها، با ایجاد پیوندهای کووالانسی بر روی دیواره‌ها متصل می‌شوند. افزون بر نقص‌های ذاتی موجود در ساختار نانولوله‌ها، اکسایش اسیدی منجر به تشدید نقص‌های ساختاری بر دیواره‌های نانولوله‌ها و اتصال هرچه بیشتر گروه‌های عاملی بر روی نانولوله‌ها می‌شود [۳۸].

سطح ویژه و حجم تخلخل (ASAP) نمونه‌ها

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، در اثر اکسایش اسیدی و ایجاد گروه‌های عاملی در نانولوله‌های کربنی، به دلیل باز شدن کلاهدک انتهای نانولوله‌ها و امکان دسترسی به سطح داخلی آن‌ها و همچنین ایجاد نیروی دافعه در مجموعه‌ی نانولوله‌ها که منجر به کاهش نیروهای $\Pi-\Pi$ موجود در میان نانولوله‌ها می‌شود، مساحت سطح نانولوله‌ها به مقدار ۱۵٪ افزایش یافته است. همچنین با ورود گروه‌های اکسیژنی در فضاهای خالی نانو لوله‌ها حجم کل و متوسط قطر حفرات اندکی کاهش یافته است [۴۳ و ۴۴].

جدول ۲ نتیجه‌های آزمون ASAP نانولوله‌های کربنی چند دیواره پیش و پس از عامل‌دار شدن

متوسط قطر حفرات (nm)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	مساحت سطح BET (m^2/g)	نانو لوله‌های کربنی
۲۲,۲۳	۰,۹۵	۱۷۱	عامل‌دار نشده (خالص)
۱۴,۵۷	۰,۷۳	۲۰۲	عامل‌دار

بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه‌ها

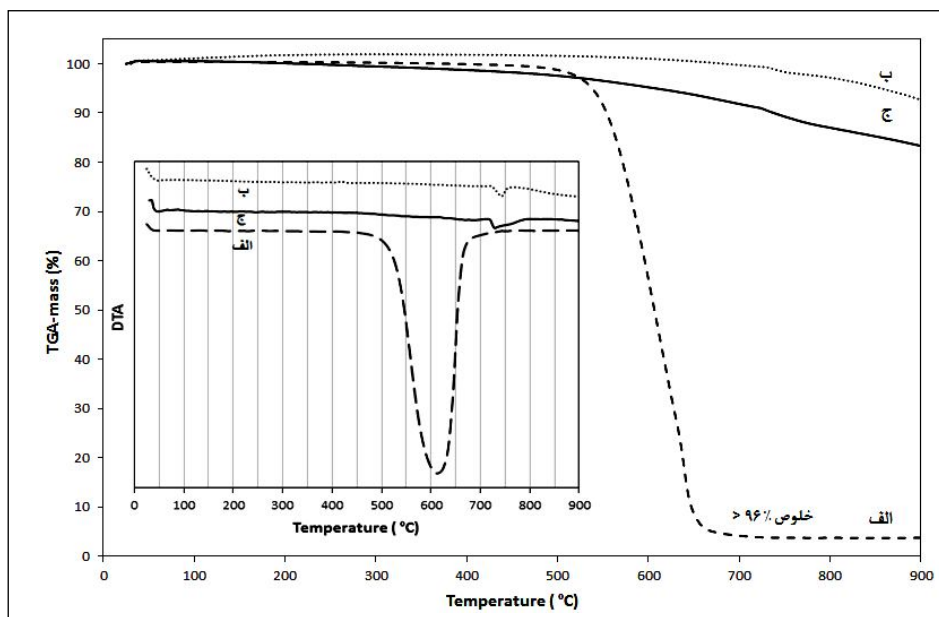
ظهور یک پیک در 1560 cm^{-1} ناشی از ساختار گرافیتی کربن با هیبریداسیون SP^2 [۲۴ و ۳۹] و پیک موجود در 1170 cm^{-1} مربوط به ساختار کربن با هیبریداسیون sp^3 است. با توجه به آن‌که در این پژوهش، فرایند خالص‌سازی نانولوله‌های ساخته شده به روش اسیدی بوده است، وجود پیک‌ها در شکل ۳-الف در ناحیه 1720 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} مربوط به تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به ترتیب $C=O$ و OH است که شدت این پیک‌ها پس از فرایند اکسایش اسیدی در شکل ۳-ب تشدید شده است. هم‌چنین افزایش شدت پیک در شکل ۳-ب در ناحیه 1560 cm^{-1} پس از عمل اکسایش اسیدی را می‌توان به پیوند هر چه بیشتر گروه‌های عامل‌دار و برهم خوردن تقارن پیوند $C=C$ ، در اثر اکسایش اسیدی نانولوله‌ها نسبت داد [۴۱ و ۴۰]. در مورد پیک ظاهر شده در شکل ۳-الف در ناحیه 1170 cm^{-1} با توجه به آنکه در گستره‌ی ظهور پیک مربوط به $C-O$ ($1000\text{ تا }1300\text{ cm}^{-1}$) نیز قرار دارد، لذا پیک ظاهر شده در طول موج 1170 cm^{-1} در شکل ۳-الف را می‌توان ناشی از ساختار کربنی با هیبریداسیون sp^3 و نیز تشکیل گروه عاملی $C-O$ در اثر فرایند خالص‌سازی اسیدی نسبت داد [۴۳ و ۴۲].

با توجه به نمودار FT-IR به دست آمده از نانولوله‌های خالص در شکل ۳-الف، افت وزنی اندک نانولوله‌های خالص در محیط نیتروژن در نمودار ۴-ب را می‌توان ناشی از تجزیه‌ی گروه‌های عاملی ایجاد شده بر سطح نانولوله‌ها در حین فرایند خالص‌سازی به روش اسیدی دانست [۴۸ تا ۵۰].

نتیجه‌های راکتوری کاتالیستی بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده/ نشده

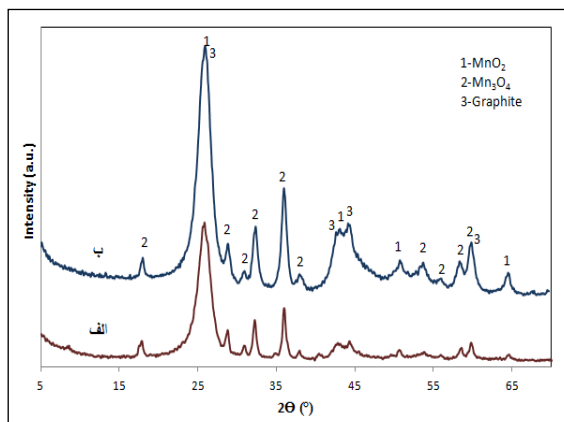
نمودارهای شکل ۵-الف و ب به ترتیب نتیجه‌های درصد تبدیل و گزینش پذیری کاتالیست‌های ساخته شده به روش تلقیح خشک با میزان بارگذاری ۱۲ درصد وزنی منگنز اکسید بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره به قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ nm به صورت عامل‌دار شده و عامل‌دار نشده را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است، هر دو کاتالیست تحت شرایط یکسان در دمای 300°C به مدت ۳ h در جو آرگون تکلیس شده و شرایط عملیاتی راکتوری منطبق با جدول ۱ است. مقایسه مقدار تبدیل و گزینش پذیری کاتالیستی بر پایه‌ی عامل‌دار شده/ نشده بیان‌گر آن است که با ایجاد گروه‌های عاملی

نتیجه‌های آزمون توزین گرمایی -تفاضلی TGA/DTA نمودار ۴-الف، آزمون گرمایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره خالص در محیط هوا را نشان می‌دهد. وجود مواد باقی مانده پس از سوزاندن نانولوله‌های کربنی در معرض هوا در دماهای بالا، حاکی از میزان ناخالصی‌های کاتالیستی فلز مورد استفاده در فرایند رشد نانولوله‌های کربنی است. کاهش وزن اندک نانولوله‌های کربنی (۱۵ درصد وزنی) در دماهای کمتر از 500°C را می‌توان ناشی از دفع رطوبت و گاز کربن دی‌اکسید موجود در هوا که جذب نانولوله‌ها شده‌اند، دانست. لازم به ذکر است، بیشترین مقدار تجزیه کربن در نانولوله‌های خالص تحت هوا در دمای حدود 620°C رخ داده است که نشان‌دهنده‌ی چند دیواره بودن ساختار نانولوله‌های کربنی است [۴۵ و ۴۶]. مقایسه‌ی آزمون گرمایی نانولوله‌ها پیش و پس از عامل‌دار شدن در محیط نیتروژن به ترتیب در نمودارهای (ب) و (ج) شکل ۴، نشان می‌دهد که تجزیه‌ی گرمایی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و آزاد شدن آن‌ها به صورت گازهای CO و CO_2 منجر به کاهش وزن نانولوله‌ها به میزان ۹٪ وزنی در گستره‌ی دمایی 300°C تا 900°C شده است [۴۷].



شکل ۴ آزمون TGA/DTA نانولوله‌های کربنی چند دیواره خالص (الف) در محیط هوا، (ب) در محیط نیتروژن و (ج) نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده در محیط نیتروژن

درصد وزنی روی پایه‌های عامل‌دار شده/ نشده در شکل ۶ نشان داده شده است. وجود فازهای اکسیدی به صورت Mn_3O_4 و MnO_2 در الگوی نمونه‌ها در کنار فاز آمورف مشخص است. براساس گزارش‌های ارایه شده، حضور هرچه بیشتر منگنز اکسیدها در فاز آمورف به منظور استفاده از کاتالیست در فرایند احیای کاتالیستی انتخابی دما پایین، مناسب‌تر از فازهای بلوری منگنز اکسید است [۵۱ و ۵۲]. هم‌چنین شدت پیک‌های شاخص نانولوله‌های کربنی در زوایای 43° و $26^\circ - 25^\circ = 2\theta$ در کاتالیست با پایه‌ی عامل‌دار شده کاهش یافته که نشان از کاهش ساختار بلورینگی نانولوله‌ها در اثر افزایش نقص‌های ساختاری نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش اسید شویی در فرایند ایجاد گروه‌های عاملی بر روی سطح نانو لوله‌هاست.

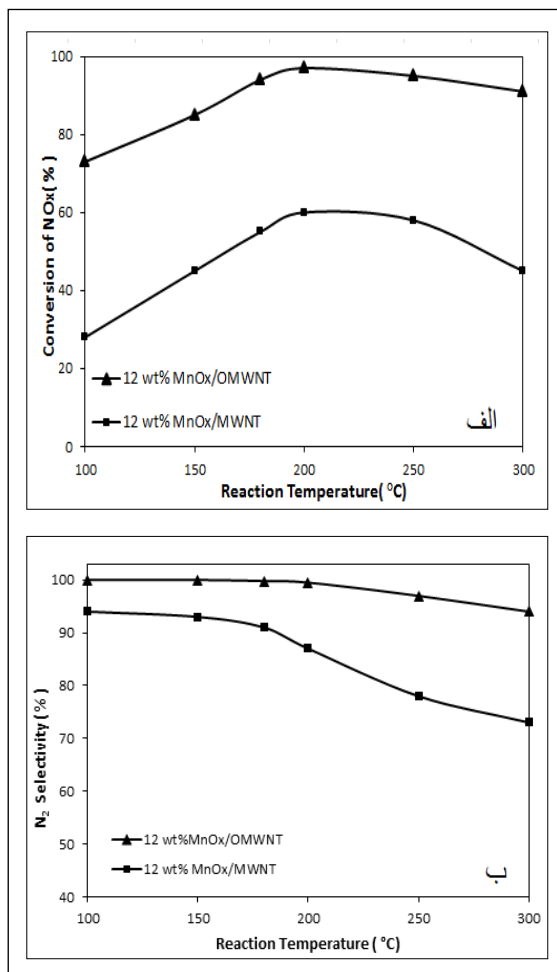


شکل ۶- الگوهای XRD کاتالیست منگنز اکسید بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده (الف)، نشده (ب)

آزمون TPR کاتالیست‌ها در نمودارهای شکل ۷-الف و ۷-ب، نشانگر آن است که میزان مراکز فعال منگنز اکسید در دسترس، در کاتالیست با پایه‌ی عامل‌دار شده بیشتر بوده، هم‌چنین کاهش حالت اکسایش کاتالیست به دلیل کاهش پذیری آسان‌تر مراکز فعال، در دمای پایین‌تری صورت گرفته است.

از مقایسه تصویرهای TEM کاتالیست منگنز اکسید به مقدار ۱۲ درصد وزنی بر روی پایه‌های عامل‌دار شده/نشده در شکل ۸-الف و ۸-ب، می‌توان به کلوخه شدن مراکز فعال بر روی نانولوله‌های فاقد گروه‌های عاملی و در نتیجه کاهش فعالیت

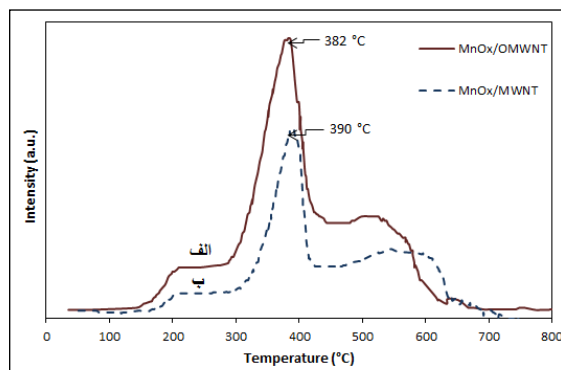
اکسیژن‌دار بر روی سطوح نانولوله‌ها، میزان فعالیت کاتالیست (شکل ۵-الف) در دمای واکنش $200^\circ C$ از 60% به 97% افزایش یافته است. هم‌چنین گزینش پذیری کاتالیست با ایجاد گروه‌های عاملی بر روی سطح پایه نیز از 87% به 100% افزایش یافته است.



شکل ۵ الف) درصد تبدیل NO_x، (ب) گزینش‌پذیری نسبت به تولید فرآورده مطلوب نیتروژن کاتالیستی بر پایه نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده/ عامل‌دار نشده

به منظور تحلیل نتیجه‌های راکتوری و بررسی اثر مثبت ایجاد گروه‌های عاملی بر روی پایه، آزمون‌های TPR، XRD و TEM بر روی کاتالیست‌های با پایه عامل‌دار شده/نشده انجام گرفت. مقایسه‌ی الگوهای XRD کاتالیست منگنز اکسید به مقدار ۱۲

کاتالیستی پی برد. مطابق شکل ۸-الف و ۸-ب، متوسط ذرات منگنز اکسید بر روی پایه‌ی عامل‌دار شده/نشده به ترتیب در گستره‌ی ۸ تا ۱۲ و ۱۴ تا ۲۱ نانومتر است.



شکل ۷-آزمون TPR کاتالیست منگنز اکسید بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده (الف)، نشده (ب)

نتیجه گیری

- نتیجه‌های راکتوری نشان داد که با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح نانولوله‌های کربنی، میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در تبدیل ترکیبات اکسید نیتروژن به مواد بی‌خطر نیتروژن و بخار آب، افزایش می‌یابد.

- آزمون‌های FTIR و TGA نشان می‌دهد که استفاده از روش اسیدی منجر به تشکیل گروه‌های اکسیژنی کربنیل، کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی سطح نانولوله‌ها شده است.

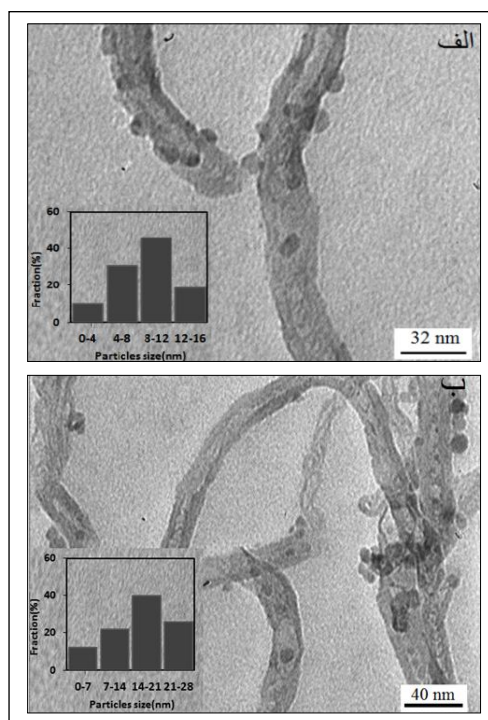
- با توجه به آزمون‌های ASAP و TEM مشخص شد که ایجاد گروه‌های عامل‌دار اکسیژنی بر روی سطح پایه منجر به افزایش میزان پراکندگی فاز فعال بر روی سطح پایه از طریق افزایش مساحت سطح شده، که به دلیل نیروهای الکترواستاتیک بین یون‌های منگنز و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، تکیه‌گاهی مناسب جهت رشد و هسته‌زایی مراکز فعال ایجاد می‌شود.

- مقایسه‌ی آزمون XRD بر روی کاتالیست منگنز اکسید بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده/نشده نشان می‌دهد که افزایش بلورینگی پیک‌های منگنز اکسید به شکل‌های MnO_2 و Mn_3O_4 در نتیجه کاهش میزان فعالیت و گزینش پذیری را همراه داشته است.

- از مقایسه‌ی نتیجه‌های آزمون TPR می‌توان به افزایش احیاء پذیری کاتالیست بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در اثر افزایش دسترسی فاز فعال منگنز اکسید بر روی سطح پایه‌ی عامل‌دار شده اشاره کرد.

سپاس‌گزاری

نویسندگان این مقاله مراتب امتنان خود را از پژوهشگاه صنعت نفت به جهت حمایت از پژوهش‌های منتهی به این نتیجه‌ها، اعلام می‌دارند.



شکل ۸. تصویرهای TEM کاتالیست اکسید منگنز به مقدار ۱۲ درصد وزنی بر پایه نانو لوله کربنی، (الف) عامل‌دار شده و (ب) عامل‌دار نشده (نمودار مندرج در تصاویر بر حسب متوسط اندازه‌ی ذرات از شش تصویر TEM از کاتالیست‌ها محاسبه شده است).

- [1] Castillo-Marcano, S.J.; Bensaïd, S.; Deorsola, F.A.; Russo, N.; Fino, D.; Fuel, 149, 78-84, 2015
- [2] Yang, W.F.; Hsing, H.J.; Yang, Y.C.; Shyng, J.Y.; Journal of Hazardous Materials, 148(3), 653-659, 2007.
- [3] Forzatti, P.; Nova, I.; Tronconi, E.; Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(21), 103-108, 2010.
- [4] Ko, J.H.; Park, S.H.; Jeon, J.K.; Kim, S.S.; Kim, S.C.; Kim, J.M.; Chang, D.; Park, Y.K.; Catalysis Today, 185(1), 290-295, 2012.
- [5] Liu, Y.; Gu, T.; Wang, Y.; Weng, X.; Wu, Z.; Catalysis Communications, 18(0), 106-109, 2012.
- [6] Chen, Z.; Wang, F.; Li, H.; Yang, Q.; Wang, L.; Li, X.; Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(1), 202-212, 2011.
- [7] Kang, M.; Park, E.D.; Kim, J.M.; Yie, J.E.; Catalysis Today, 111(3-4), 236-241, 2006.
- [8] Uddin, M.A.; Shimizu, K.; Ishibe, K.; Sasaoka, E.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 309, 178-183, 2009 .
- [9] Tian, W.; Yang, H.; Fan, X.; Zhang, X.; Journal of Hazardous Materials, 188(1-3), 105-109, 2011.
- [10] Notoya, F.; Su, C.; Sasaoka, E.; Nojima, S.; Effect of SO₂ on the Low-Temperature Selective.
- [11] Boyano, A.; Lázaro, M.J.; Cristiani, C.; Maldonado-Hodar, F.J.; Forzatti, P.; Moliner, R.; Chemical Engineering Journal, 149(1-3), 173-182, 2009.
- [12] García-Bordejé, E.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Carbon, 40(7), 1079-1088, 2002.
- [13] Izquierdo, M.T.; Rubio, B.; de-Yuso, A.M.; Ballester, D.; Fuel Processing Technology, 92(7), 1362-1367, 2011.
- [14] Tang, X.; Hao, J.; Yi, H.; Li, J.; Catalysis Today, 126(3-4), 406-411, 2007.
- [15] Lu, C.Y.; Wey, M.Y.; Fuel, 86(7-8), 1153-1161, 2007.
- [16] Su, D.S.; Maksimova, N.; Delgado, J.J.; Keller, N.; Mestl, G.; Ledoux, M.J.; Schlögl, R.; Catalysis Today, 102-103, 110-114, 2005.
- [17] Bai, S.L.; Zhao, J.H.; Wang, L.; Zhu, Z.P.; Journal of Fuel Chemistry and Technology, 37(5), 583-587, 2009.
- [18] Roy, S. Hegde, M.S.; Madras, G.; Applied Energy, 86, 2283-2297, 2009.
- [19] Serep, P.; Corrias, M.; Kalck, P.; General, 253(2), 337-358, 2003.
- [20] Bahome, M.C.; Jewell, L.L.; Padayachy, K.; Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Datye, A.K.; Coville, N.J.; Applied Catalysis A: General, 328(2), 243-251, 2007.
- [21] Eswaramoorthi, I.; Sundaramurthy, V.; Das, N.; Dalai, A.K.; Adjaye, J.; Applied Catalysis A: General, 339(2), 187-195, 2008.
- [22] Pereira, M.F.R.; Figueiredo, J.L.; Órfão, J.J.M.; Serp, P.; Kalck, P.; Kihn, Y.; Carbon, 42(14), 2807-2813, 2004.
- [23] Yang, S.; Li, X.; Zhu, W.; Wang, J.; Desorme, C.; Carbon, 46(3), 445-452, 2008.
- [24] Talaei, Z.; Mahjoub, A.R.; Rashidi, A.M.; Amrollahi, A.; Emami-Meibodi, M.; International Communications in Heat and Mass Transfer, 38(4), 513-517, 2011.
- [25] Mazov, I.; Kuznetsov, V.L.; Simonova, I.A.; Stadnichenko, A.I.; Ishchenko, A.V.; Romanenko, A.I.; Tkachev, E.N.; Anikeeva, O.B.; Applied Surface Science, 258(17), 6272-6280, 2012.
- [26] Hou, Y.; Cheng, Y.; Hobson, T.; Liu, J.; Nano

- Letters, 10(7), 2727-2733, 2010.
- [27]Huang, Y.; Tong, Z.Q.; Wu, B.; Zhang, J.F.; Journal of Fuel Chemistry and Technology, 36(5), 616-620, 2008.
- [28]Liuqing, T.; Daiqi, Y.; Hong, L.; Catalysis Today, 78(1-4), 159-170, 2003.
- [29]Huang, B.; Huang, R.; Jin, D.; Ye, D.; Catalysis Today, 126(3-4), 279-283, 2007.
- [30]Qi, G.; Yang, R.; Chang, R.; J. Catal. Lett., 87(1-2), 67-71, 2003.
- [31]Wu, Z.; Jiang, B.; Liu, Y.; Applied Catalysis B: Environmental, 79(4), 347-355, 2008.
- [32]Park, E.; Le, H.A.; Kim, Y.S.; Chin, S.; Bae, G.N.; Jurng, J.; Materials Research Bulletin, 47(4), 1040-1044, 2012.
- [33]Carja, G.; Kameshima, Y.; Okada, K.; Madhusoodana, C.D.; Applied Catalysis B: Environmental, 73, 60-64, 2007.
- [34]Sultana, A.; Sasaki, M.; Hamada, H.; Catalysis Today, 185(1), 284-289, 2012.
- [35]European Patent Office, Continuous process for producing carbon nanotube, United States Patent and Trademark Office, US 2008/0274277, EP 1 837 306, B1 2007.
- [36]Xing, Y.; Li, L.; Chusuei, C.C.; Hull, R.V.; Langmuir, 21(9), 4185-4190, 2005.
- [37]Benoit-Ruelle, M.H.; Dubois, P.H.; Implication as nanofiller in polymeric matrices, CIRMAP, 2010.
- [38]Liu, M.; Yang, Y.; Zhu, T.; Liu, Z.; Carbon, 43(7), 1470-1478, 2005.
- [39]Zhao, C.; Ji, L.; Liu, H.; Hu, G.; Zhang, S.; Yang, M.; Yang, Z.; Journal of Solid State Chemistry, 177(12), 4394-4398, 2004.
- [40]Vesali-Naseh-AAK, M.; Mortazavi, Y.; Alizadeh-Sahraei, O.; Pourfayaz, F.; Mosadegh-Sedghi, S.; International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2(2), 66-68, 2009.
- [41]Hemraj-Benny, T.; Bandosz, T.J.; Wong, S.S.; Journal of Colloid and Interface Science, 317(2), 375-382, 2008.
- [42]Jiang, L.; Gao, L.; Carbon, 41(15), 2923-2929, 2003.
- [43]Zhang A.M.; JLD, Q.H.; Xu, H.K.; Rhee, X.L.; Catalysis Today, 93-95, 347-352, 2004.
- [44]Motchelaho, M.A.M.; Xiong, H.; Moyo, M.; Jewell, L.L.; Coville, N.J.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335(1-2), 189-198, 2011.
- [45]Harutyunyan, A.R.; Pradhan, B.K.; Chang, J.; Chen, G.; Eklund, P.C.; The Journal of Physical Chemistry B, 106(34), 8671-8675, 2002.
- [46]Kundu, S.; Wang, Y.; Xia, W.; Muhler, M.; The Journal of Physical Chemistry C, 112(43), 16869-16878, 2008.
- [47]Kish, S.S.; Rashidi, A.; Aghabozorg, H.R.; Moradi, L.; Applied Surface Science, 256(11), 3472-3477, 2010.
- [48] آقابزرگ، ح. ر.; صفری-کیش، س.; رشیدی، ع.; نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۱۲، ۲۹، ۱۳۸۸.
- [49]Zhang, L.; Ni, Q.Q.; Fu, Y.; Natsuki, T.; Applied Surface Science, 255(15), 7095-7099, 2009.
- [50]Smirmiotis, P.G.; Srekanth, P.M.; Peña, D.A.; Jenkins, R.G.; Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(19), 6436-6443, 2006.
- [51]Jiang, B.; Liu, Y.; Wu, Z.; Journal of Hazardous Materials, 162(2-3), 1249-1254, 2009.

The Effect of Oxygenated groups on activity of MnOx/Oxidized-MWNT catalyst in NOx abatement

M. Pourkhalil¹, A. Rashidi^{2,*}, A. Zarringhalam-Moghaddam³ and J. Towfighi³

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of nanotechnology and carbon, Petroleum Industry Research Center (Ripi), Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of nanotechnology and carbon, Petroleum Industry Research Center (Ripi), Tehran, Iran
3. Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

Received: October 2014, Revised: December 2014, Accepted: February 2015

Abstract: The aim of this research is to find a nano-catalyst supported by MWNT with high conversion and selectivity on NOx abatement. At first, the MWNT was oxidized by an acidic method and characterized by XRD, TEM, TGA, ASAP, and FTIR methods. Then the 12wt% MnOx over MWNT and Oxidized-MWNT were prepared by an incipient wetness impregnation technique. Comparing the result of 12wt% MnOx with MWNT/Oxidized-MWNT catalysts showed that introducing the oxygenated surface groups over the surface of the MWNT increased conversion and selectivity at 200 °C from 60 to 97 and 87 to 100%, respectively. ASAP and TEM analysis proved that the oxygenated groups improved dispersion of the active phase over the support by increasing the support surface area. Also, H₂-TPR results showed increased reducibility of the catalyst by increasing availability of MnOx as the active phase through the oxygenated groups over Oxidized-MWNT.

Keywords: Multiwalled carbon nanotubes, Manganese oxide, Oxygenated surface groups, Nitrogen Oxide