

# ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های اکسید مختلط $CeO_2-MnO_x$ بارگذاری شده بر ZSM-5 در اکسایش اتیل استات

سید مهدی موسوی<sup>\*,\*</sup>

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

عباس آقائی نژاد میبدی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

**چکیده:** کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnO_x$  (نسبت مولی  $Mn/Ce=1/3$ ) بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 با درصد‌های بارگذاری گوناگون با روش سل-ژل احتراقی تهیه شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز جذب نیتروژن با هم‌دمای BET شناسایی شد. نتیجه‌های XRD و SEM تأیید کننده ساختار نانو بلوری اکسیدهای مختلط فلزی  $CeO_2-MnO_x$  بارگذاری شده و همچنین توزیع بالای آن‌ها بر سطح ZSM-5 بود. در ادامه، کارایی کاتالیست‌های تهیه شده در اکسایش کاتالیستی اتیل استات به عنوان مدلی از ترکیب‌های آلی فرار در یک راکتور بستر ثابت در فشار اتمسفری بررسی شد. تاثیر برخی پارامترها مانند درصد بارگذاری  $CeO_2-MnO_x$ ، دمای عملیات اکسایش، زمان عملیات اکسایش و حضور بخار آب بر میزان تبدیل کاتالیستی اتیل استات نیز بررسی شد. با بارگذاری اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnO_x$  بر روی ZSM-5 فعالیت آن افزایش یافت. این افزایش به دلیل حضور سایت‌های فعال فلزی و خاصیت اکسایش کاهش بالای اکسید فلزی مختلط می‌باشد. همچنین افزایش مقدار بارگذاری تا ۲۰ wt.%، منجر به افزایش فعالیت کاتالیست شد. با افزایش دمای واکنش راکتوری نیز درصد تبدیل اتیل استات افزایش داشت و بالاترین عملکرد در دمای  $350^\circ C$  به دست آمد. همچنین حضور بخار آب در خوراک راکتوری، باعث کاهش عملکرد کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده شد. بهترین کاتالیست با درصد تبدیل ۹۹٪ بر روی کاتالیست  $CeO_2-MnO_x/ZSM-5$  با درصد بارگذاری ۲۰٪ در دمای  $350^\circ C$  به دست آمد.

**واژگان کلیدی:** اکسایش کاتالیستی، اکسید مختلط فلزی،  $CeO_2-MnO_x$ ، پایه ZSM-5، اتیل استات

**KEYWORDS:** Catalytic oxidation, Mixed metal oxide,  $CeO_2-MnO_x$ , ZSM-5, Ethyl acetate.

## مقدمه

ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) گروه بزرگی از ترکیب‌های آلاینده هوا هستند که در نتیجه فعالیت‌های صنعتی در صنایع تولید مواد

+Email: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Volatile Organic Compounds

اکسیدهای فلزی مختلط با توجه به ترکیب اکسیدی و ساختار بلوری شان، به شکل‌های متنوع پروسیت‌ها، اسپینل‌ها و محلول‌های جامد وجود دارند [۱۱، ۱۲]. محلول‌های جامد ترکیب اکسیدی ثابتی ندارند اما دارای یک فاز اصلی می‌باشند، به گونه‌ای که کاتیون فلز دوم درون ساختار اکسید فلزی اول که تشکیل دهنده فاز اصلی است، قرار می‌گیرد [۱۳، ۱۴]. اکسیدهای مختلط سربیم ( $\text{CeO}_2$ ) با سایر فلزهای واسطه به خاطر ویژگی‌ها اکسایش-کاهش بالا و همچنین ظرفیت ذخیره اکسیژن بالایی که دارند، کاربردهای گوناگونی در فرایندهای کاتالیستی دارند [۱۵-۱۷]. از اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZSM-5}$  تهیه شده با روش سل-ژل برای حذف  $\text{H}_2\text{S}$  در بازه دمایی  $800 - 600^\circ\text{C}$  استفاده شده است. نتیجه‌های شناسایی نمونه‌ای تهیه شده نشان داد که ساختار کلی زئولیت تغییر نکرده و گونه‌های فعال فلزی با توزیع بسیار بالای بر سطح زئولیت قرار گرفته‌اند [۱۸]. فعالیت کاتالیست  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  را در اکسایش اتانول توسط *Delimaris* و همکارانش، بررسی شده است [۱۹]. در پژوهشی دیگر، *Jiang* و همکارانش اکسایش اتیل استات را بر روی کاتالیست‌های  $\text{MnO}_x$  بارگذاری شده بر روی  $\text{CeO}_2$  که با روش تلقیح تهیه نموده‌اند، بررسی شده است. کاتالیست‌های تهیه شده فعالیت بسیار خوبی در دمای پایین داشتند که این امر به علت تقویت ظرفیت اکسیژن فرانکلین (F-OVs) بوده است [۲۰].

این پژوهش با هدف یافتن بهترین کاتالیست اکسید مختلط فلزی با فعالیت بالا در دمای پایین و همچنین افزایش مقاومت کاتالیست در حضور بخار آب در فرایند اکسایش کاتالیستی ترکیب اتیل استات بر روی کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی بارگذاری شده بر پایه  $\text{ZSM-5}$  انجام شد. در پژوهش‌های پیشین ما، بهترین نسبت مولی  $\text{Mn/Ce}$  در ایجاد اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  برابر با  $1/3$  یافت شد [۱۶]. در نتیجه در این پژوهش نیز همین نسبت بهینه در تهیه کاتالیست‌های اکسید مختلط  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  بارگذاری شده بر روی  $\text{ZSM-5}$  در نظر گرفته شد.

## بخش تجربی

### سنتز کاتالیست‌ها

تمام مواد شیمیایی برای تهیه و ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. زئولیت  $\text{H-ZSM-5}$  مورد استفاده برای تهیه کاتالیست از شرکت ZEOCHEM سوئیس خریداری شده و دارای نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ، مساحت سطح ویژه  $321 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم کل روزنه‌ها  $0.223 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد. کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  (نسبت مولی  $\text{Mn/Ce} = 1/3$ )

شیمیایی، پتروشیمی و صنایع وابسته تولید می‌شوند [۱]. بیش تر VOCs سمی بوده و در تشکیل آلودگی‌های ثانویه صنایع شیمیایی و پتروشیمی در جو سهیم هستند. ترکیب‌های یادشده نه تنها برای محیط‌زیست، بلکه برای سلامت انسان حتی در غلظت‌های کم مخاطره آمیز هستند. مطالعه‌ها نشان داده است که تماس با VOCs‌ها عارضه‌های گوناگونی مانند التهاب چشم‌ها، اثر بر روی سیستم عصبی، مسمومیت کبدی و سرطان‌ها را ایجاد می‌کند [۲-۴]. متداول‌ترین ترکیب‌های آلی فرار در محیط‌های صنعتی اتیل استات، تولوئن، بنزن و زایلن هستند.

پژوهشگران درصدد یافتن روش‌های مؤثر و اقتصادی برای حذف ترکیب‌های آلی فرار در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی می‌باشند، که از جمله آن‌ها می‌توان به جذب سطحی، اکسایش گرمایی یا کاتالیزوری، اکسایش کاتالیستی نوری و پلاسما اشاره نمود. مؤثرترین روش برای حذف این ترکیب‌ها، اکسایش کاتالیستی است، چرا که این روش در بازه‌های دمایی پایین ( $250 - 500^\circ\text{C}$ ) شرایط تجزیه و تخریب کامل این آلاینده‌ها را فراهم می‌کند. تنوع گسترده‌ای از کاتالیست‌ها در این روش بررسی شده است که عمدتاً دارای یک سایت فعال فلزی می‌باشند [۵-۹]. کاتالیست‌های به کار رفته در اکسایش آلاینده‌های VOCs را می‌توان به سه دسته کلی طبقه‌بندی کرد: کاتالیست‌های فلزهای نجیب، کاتالیست‌های فلزهای واسطه و کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی. کاتالیست‌های فلزهای نجیب، فعالیت بالای در اکسایش آلاینده‌های VOCs در دمای پایین دارند [۸، ۶]. در یک پژوهش [۱۰]، تاثیر پایه‌های گوناگون  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در فعالیت کاتالیست طلا برای اکسایش تولوئن بررسی شده است. محدودیت اصلی این کاتالیست‌ها، قیمت بالا و همچنین مقاومت کم آن‌ها در مقابل مسمومیت می‌باشد. کاتالیست‌های اکسید فلزی واسطه با توجه به ویژگی‌های اسید-باز، تحرک بالای الکترون و قابلیت اکسایش-کاهش بالایی که دارند، خانواده بزرگی از کاتالیست‌های اکسایش کاتالیستی VOCs‌ها را تشکیل می‌دهند. به هرحال محدودیت اصلی این دسته کاتالیست‌ها، دمای بالای فرایند کاتالیستی است. پژوهش‌های بسیاری برای بهبود عملکرد و مقاومت کاتالیست‌های اکسید فلزی واسطه مانند  $\text{Mn-Co}$  [۲]،  $(\text{Cr, Mn, Fe})\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [۷] و  $(\text{Cu, Co})/\text{ZSM-5}$  [۹] انجام شده است. در یک پژوهش که توسط نیایی و همکاران منتشر شده است، گزارش شده که با قرار گیری فلز واسطه Mn در کنار Pt بر روی پایه  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  منجر به افزایش فعالیت در اکسایش ۲-پروپانول شده است [۷].

اکسیدهای فلزی مختلط، ترکیب‌های اکسیژن‌داری شامل دو یا چند یون فلزی گوناگون با یک ساختار بلوری مشخص می‌باشند.

این سامانه شامل کپسول گازهای حامل و اکسیژن، مخزن نگهداری VOCs و آب، شیرهای سوزنی برای کنترل شدت جریان گازها، یک محفظه پیش مخلوط‌کن، یک کوره الکتریکی مجهز به سیستم کنترل دما، راکتور لوله‌ای مناسب با قطر داخلی ۰/۸ cm که دارای کاتالیست تهیه شده و آنالیزور کروماتوگرافی گازی از نوع Shimadzu 2010 مجهز به ستون CBP5 و دتکتور FID می‌باشد. گاز حامل هنگام عبور از مخزن نگهدارنده ترکیب اتیل استات، از آن اشباع می‌شود و سپس در مخلوط‌کن با هوا مخلوط شده و با شدت جریان کنترل شده وارد راکتور دارای کاتالیست می‌شود. در هر آزمایش ۰/۲ گرم نمونه کاتالیست به صورت توزیع شده بر روی بستری از پشم شیشه به طول ۰/۵ cm درون راکتور قرار می‌گیرد. شدت جریان حجمی جریان گاز خوراک ورودی به راکتور ۲۰۰ mL/min انتخاب شد، به نحوی که شدت جریان حجمی ساعتی گازی<sup>۲</sup> (GHSV) در ورودی راکتور ۱۲۰۰۰ 1/h خواهد بود. تغییر ترکیب جریان گاز ورودی به راکتور و خروجی از آن با استفاده از کروماتوگرافی گازی آنالیز شده و مطابق معادله (۱) درصد تبدیل اتیل استات محاسبه می‌شود.

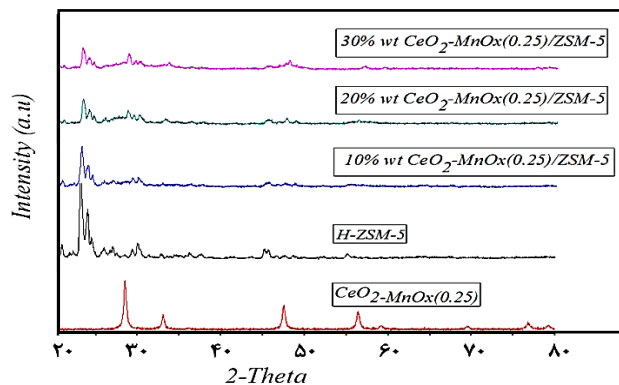
$$X = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $C_{in}$  غلظت اتیل استات در ورودی به راکتور،  $C_{out}$  غلظت اتیل استات در خروجی از راکتور می‌باشد. در این بخش، تاثیر برخی پارامترهای عملیاتی مانند درصد بارگذاری  $CeO_2-MnOx$  (۱۰-۳۰ wt.%)، دمای عملیات اکسایش (۴۰۰-۱۰۰°C)، زمان عملیات اکسایش (۱-۴ hr) و حضور بخار آب بر میزان تبدیل کاتالیستی اتیل استات نیز بررسی شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌ها

گراف XRD اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnOx$  (با نسبت مولی  $Mn/Ce=1/3$ ) به همراه ZSM-5 خالص و نمونه‌های اکسید مختلط فلزی بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 با بارگذاری‌های گوناگون (۱۰-۳۰ wt.%) در شکل ۱ مقایسه شده است. مطابق این شکل، در نمودار XRD نمونه اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnOx$  (با نسبت مولی  $Mn/Ce=1/3$ )، پیک‌های مشخصی در زاویه‌های  $2\theta$  ۲۸/۵۵°، ۳۳/۰۹°، ۴۷/۵°، ۵۶/۳۷°، ۵۹/۱۱°، ۶۹/۴۴°، ۷۶/۷۳°، ۷۹/۱۱° ظاهر شده است. این پیک‌ها مربوط به سریم اکسید با ساختار فلوریت چهارگانه مطابق با کارت استاندارد ۰۳۹۴-۳۴ JCPDS می‌باشد



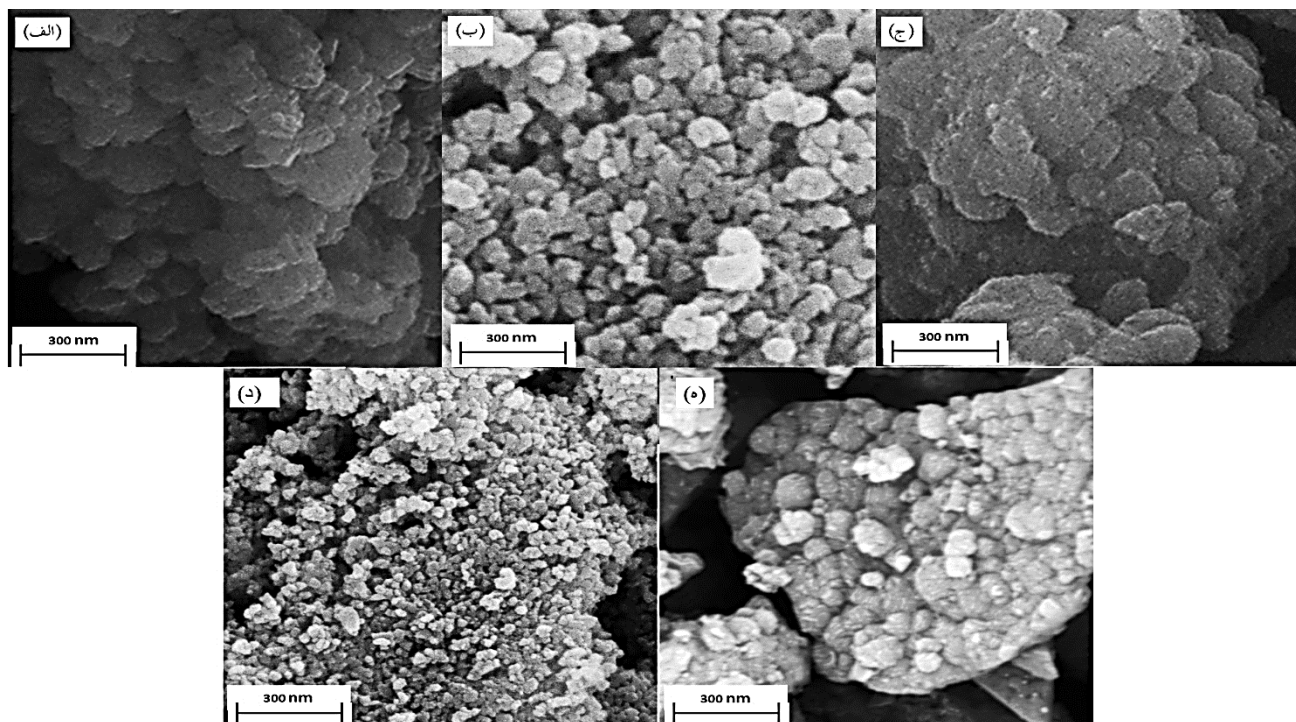
شکل ۱ - گراف XRD کاتالیست‌های  $CeO_2-MnOx$  بارگذاری شده بر ZSM-5 با بارگذاری‌های گوناگون

بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 با درصدهای بارگذاری متفاوت (wt.% ۳۰-۱۰) با روش سل-ژل احتراقی تهیه شد. در این روش، مقدارهای معین نمک‌های نیترات فلزها (با توجه به نسبت مولی  $Mn/Ce=1/3$  و درصد بارگذاری اکسید مختلط فلزی) در حجم مشخص آب (حجم حلال به اندازه‌ای انتخاب شد که غلظت کل یون‌های فلزی در محلول برابر با ۰/۱ mol/L شود) حل شد. در ادامه مقدار مشخص اسید سیتریک (نسبت مولی اسید سیتریک به کل یون‌های فلزی برابر با ۱ انتخاب شد) به عنوان عامل کمپلکس ساز به محلول افزوده شد. سپس جرم مشخص ذره‌های جامد پایه ZSM-5 به محلول اضافه و همراه با اختلاط شدید در دمای ۶۰°C محلول تغلیظ و ژل تشکیل شد. عملیات خشک کردن ژل، در دمای ۱۱۰°C در طول یک شبانه روز انجام شد و سپس به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰°C گرما داده شد تا عمل احتراق گونه‌های آلی موجود در نمونه انجام گیرد. در پایان ذره‌های جامد به دست آمده پودر شده در دمای ۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. تعیین فاز و ساختار بلوری کاتالیست‌های تهیه شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس D500 Ziemence, USA انجام شد. ساختار سطحی، تعیین اندازه ذره‌ها و چگونگی توزیع ذره‌ها روی پایه نیز از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega-Tescan استفاده شد. برای تعیین سطح ویژه و حجم تخلخل نمونه‌های تهیه شده، از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن با هم‌دمای BET توسط دستگاه Automated BET Sorptometer مدل 201AEL استفاده شد.

### ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در فرایند اکسایش کاتالیستی اتیل استات در سامانه آزمایشگاهی طراحی شده، بررسی شده است.

(۱) Weight Hourly Space Velocity

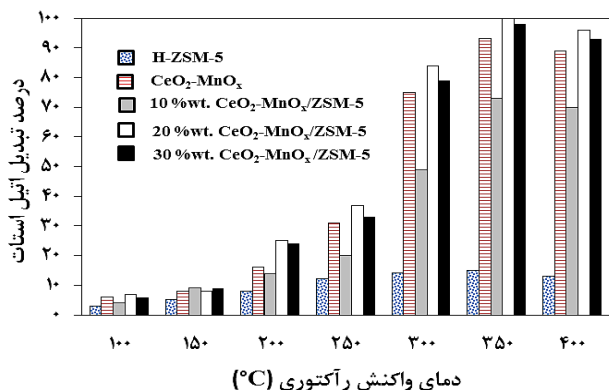


شکل ۲ - تصاویرهای SEM، الف) زئولیت ZSM-5، ب) اکسید مختلط  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ ، ج)  $10 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ، د)  $20 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ، ه)  $30 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$

فلزی بر روی سطح زئولیت می‌باشد [۹]. البته شدت این پیک‌ها در نمونه  $30 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ، بیش‌تر است، به این معنا که در این نمونه با افزایش بارگذاری، رشد کلوخه‌ها رخ داده است. تصاویرهای SEM کاتالیست‌های  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$  همراه با ZSM-5 خالص و اکسید مختلط  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  تنها در شکل ۲ نشان داده شده است. نانو ذره‌های اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  در شکل ۲ (ب) به طور واضح مشخص است. با مقایسه تصویر SEM زئولیت خالص (۲ الف)) با تصویر SEM نمونه  $10 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$  (۲ ج))، کاملاً مشهود است که ریخت کلی و ساختار سطحی ذره‌های زئولیت بدون تغییر مانده است. در نتیجه همان‌گونه که از نتیجه‌های XRD استنباط شد، در این نمونه نانوبلورهای اکسید مختلط فلزی با توزیع بسیار بالا بر روی زئولیت تشکیل شده است. مطابق تصویرهای SEM نمونه‌های با بارگذاری بالاتر (۲ د) و (۲ ه))، تغییر در ساختار سطحی زئولیت کاملاً مشخص است، اگرچه که کماکان ریخت کلی ذره‌های زئولیت بدون تغییر مانده است. تغییر ساختار سطحی زئولیت به دلیل تشکیل کلوخه‌های اکسید مختلط فلزی بر روی سطح زئولیت می‌باشد (این نتیجه از آنالیز XRD مشخص نیز استخراج شده بود). البته کلوخه‌های اکسید مختلط فلزی تشکیل شده، توزیع بسیار یکنواختی بر روی سطح زئولیت دارند.

و هیچ پیکی مربوط به فازهای منگنز مشاهده نشد. این نتیجه گویای قرارگیری گونه‌های منگنز درون شبکه سریم و تشکیل اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  می‌باشد [۱۶].

در طیف XRD کاتالیست‌های  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  بارگذاری شده بر روی ZSM-5 (شکل ۱)، همه پیک‌های مربوط به ساختار ZSM-5 وجود دارد. حضور پیک‌های مربوط به ZSM-5 در نمونه‌های بارگذاری شده، به این معناست که ساختار بلوری ZSM-5 در اثر بارگذاری اکسید مختلط فلزی با روش سل-ژل تغییر نکرده است [۸]. البته کاهش شدت پیک‌های مربوط به ساختار ZSM-5، نشان‌دهنده ورود ذره‌های اکسید مختلط فلزی به روزنه‌های زئولیت می‌باشد که باعث کاهش درجه بلوری ZSM-5 شده است. در نمونه  $10 \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ، هیچ پیکی مربوط به فاز اکسید سریم و یا اکسید منگنز مشاهده نمی‌شود. ظاهر نشدن پیک‌های مربوط به فازهای اکسید فلزی در طیف XRD این نمونه، به این معناست که گونه‌های فلزی به صورت نانو بلورهای اکسید مختلط فلزی با توزیع بسیار بالا بر سطح ZSM-5 تشکیل شده‌اند [۹]. ولی در نمونه با بارگذاری  $20 \text{ wt.}\%$ ، پیک‌های ضعیفی مربوط به فاز اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  در طیف XRD مشاهده می‌شود. این پیک‌های ضعیف گویای تشکیل کلوخه‌هایی از اکسید مختلط



شکل ۳ - عملکرد کاتالیزوهای تهیه شده در اکسایش اتیل استات نسبت به دما

نمونه ZSM-5 خالص فعالیت بسیار کمی را در اکسایش اتیل استات (کمتر از ۱۵٪) در کل بازه دمایی داشت. فعالیت همه نمونه کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی با افزایش دما افزایش پیدا کرده است، به نحوی که همه نمونه‌ها بالاترین عملکرد خود را در دمای ۳۵۰ °C ارایه نموده‌اند. با بارگذاری اکسید مختلط فلزی بر روی زئولیت، فعالیت آن به مراتب افزایش پیدا می‌کند. فعالیت نمونه ۱۰ wt.%  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$  به مراتب از فعالیت ZSM-5 خالص بیشتر است. ایجاد سایت‌های فعال فلزی بر روی سطح زئولیت و خاصیت اکسایش کاهش بالای اکسید فلزی مختلط  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  اکسایش اتیل استات را تسهیل می‌کند [۲۱].

همان‌گونه که در شکل ۳ مشخص است، عملکرد کاتالیستی نمونه با بارگذاری ۱۰ wt.% کمتر از اکسید مختلط فلزی تنها است. به‌طورقطع در نمونه با بارگذاری کم، تعداد سایت‌های فعال فلزی به مراتب کمتر از نمونه اکسید فلزی مختلط  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  است. ولی با افزایش درصد بارگذاری تا ۲۰ wt.%، بالاترین درصد تبدیل اتیل استات در همه بازه دمایی به‌دست آمده است. در این میزان بارگذاری، تعداد بسیار زیاد سایت‌های فعال فلزی در سطح زئولیت ایجاد شده است. در نتیجه تنها با بارگذاری ۲۰ wt.% اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  بر روی پایه ZSM-5 عملکردی بهتر از نمونه اکسید مختلط فلزی تنها به‌دست آمده است. با دقت بیشتر به نتیجه‌های شکل ۳، مشاهده می‌شود در نمونه با بارگذاری ۳۰ wt.%، درصد تبدیل اتیل استات در کل بازه دمایی کاهش جزئی داشته است. همان‌گونه که از نتیجه‌های SEM و XRD استنباط شد، در بارگذاری بالاتر صرفاً رشد کلوخه‌های اکسید مختلط فلزی بر روی سطح زئولیت رخ داده است. با افزایش اندازه کلوخه‌ها، تعداد سایت‌های فعال فلزی در سطح آن‌ها کاهش و در نتیجه درصد تبدیل اتیل استات کاهش می‌یابد [۸].

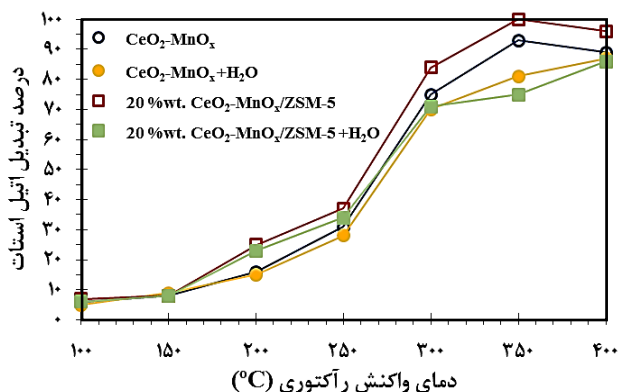
جدول ۱ - سطح ویژه و حجم روزه‌های کل کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$

کاتالیست	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	حجم کل روزه‌های ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
H-ZSM-5	۳۲۱	۰/۲۲۳
$\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$	۱۲۸	۰/۱۱۶
10 wt. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	۳۰۸	۰/۲۰۹
20 wt. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	۲۸۴	۰/۱۹۸
30 wt. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$	۲۷۴	۰/۱۹۵

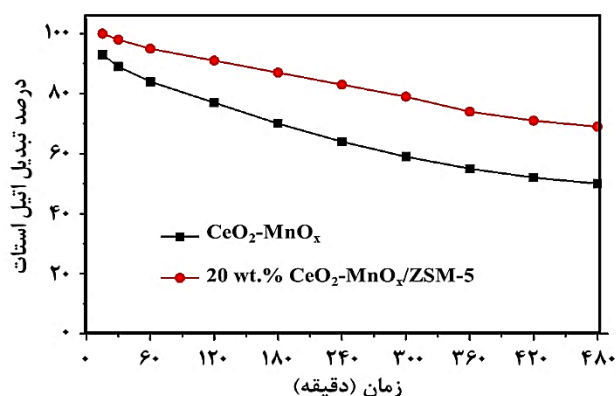
رشد کلوخه‌ها در نمونه ۳۰ wt.%  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$  کاملاً مشخص است. توزیع یکنواخت سایت‌های فلزی فعال کاتالیست تاثیر بسزایی در کارایی آن‌ها در فرایندهای کاتالیستی دارد [۲۱]. سطح ویژه و حجم کل روزه‌های کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$  اندازه‌گیری شده با فناوری BET در جدول ۱ ارایه شده است. مطابق این نتیجه‌ها، مشاهده می‌شود نمونه اکسید مختلط  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  تنها سطح ویژه و حجم روزه‌های کمتری نسبت به نمونه‌های بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 داشت. همچنین در نمونه‌های بارگذاری شده، با افزایش میزان بارگذاری اکسید مختلط فلزی، سطح ویژه و حجم کل روزه‌های کاتالیست‌ها کاهش یافته است. این کاهش به دلیل بلوکه شدن برخی روزه‌های پایه زئولیت توسط کلوخه‌های اکسید مختلط فلزی که به دلیل بارگذاری بالا تشکیل شده اند، می‌باشد [۷]. با این وجود سطح ویژه زئولیت به مقدار زیادی حفظ شده و همه کاتالیست‌های تهیه شده سطح ویژه بالایی برای انجام عملیات اکسیداسیون را دارا می‌باشند. بالا بودن سطح ویژه، جذب بیشتر واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیست را به همراه داشته و در نتیجه راندمان فرایند اکسایش افزایش خواهد یافت. ولی ذکر این نکته لازم است که سطح ویژه تنها متغیر مؤثر بر فرایند اکسایش ترکیب‌های آلی نیست.

### بررسی عملکرد کاتالیست‌ها

عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در اکسایش کاتالیستی اتیل استات به عنوان نمونه‌ای از ترکیب‌های VOCs در یک راکتور کاتالیستی در فشار اتمسفری با GHSV برابر با  $12000 \text{ h}^{-1}$  بررسی شد. در شکل ۳ درصد تبدیل اتیل استات بر روی کاتالیست‌های  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 با درصد‌های بارگذاری گوناگون در کنار ZSM-5 و اکسید مختلط فلزی  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  تنها مقایسه شده است. همه این آزمایش‌ها در بازه دمایی ۴۰۰ تا ۱۰۰ °C و بدون حضور بخار آب انجام شد. مطابق نتیجه‌های شکل ۳،



شکل ۵ - عملکرد کاتالیزوهای تهیه شده در اکسایش اتیل استات در حضور بخار آب نسبت به دما



شکل ۴ - عملکرد کاتالیزوهای تهیه شده در اکسایش اتیل استات نسبت به زمان در دمای ثابت ۳۵۰ °C

و اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnO_x$  شد. این کاهش به ویژه در دماهای میانی و برای کاتالیست بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 مشهودتر است. اثر بازدارندگی حضور آب بر فرایند اکسایش کاتالیستی، به طور معمول به صورت تاثیر رقابتی آب با گونه واکنش دهنده در جذب بر روی سایت‌های فعال توضیح داده می‌شود [۱۵]. ولی تغییر ساختار سایت‌های فعال کاتالیستی در حضور بخار آب، مانند انتقال سایت‌های اسید لوئیس به سایت‌های اسید برونشتد، نیز می‌تواند عامل ایجاد کننده این اثر بازدارندگی باشد [۲۱].

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست‌های اکسید مختلط فلزی  $CeO_2-MnO_x$  با ساختار نانوکرسیتالی فلوریت چهارگانه اکسید سریم و توزیع بالای ذره‌ها بر سطح پایه ZSM-5 با روش سل-ژل احتراقی تهیه شدند. ریخت کلی پایه ZSM-5 در اثر بارگذاری اکسید مختلط هیچ تغییر نکرد، ولی کلوخه‌های اکسید مختلط فلزی با توزیع مناسب بر روی سطح زئولیت در بارگذاری های بالا ( $< 10 \text{ wt.}\%$ ) تشکیل شد. اگرچه سطح ویژه زئولیت با بارگذاری شدن اکسید مختلط کاهش یافت، ولی کماکان همه کاتالیست‌های تهیه شده ویژه بالای برای انجام عملیات اکسایش را دارا بودند. با بارگذاری اکسید مختلط  $CeO_2-MnO_x$  بر روی زئولیت، فعالیت آن به مراتب افزایش یافت. همچنین با افزایش مقدار بارگذاری تا  $20 \text{ wt.}\%$ ، درصد تبدیل اتیل استات در تمامی بازه دمایی افزایش یافت، ولی بارگذاری بالاتر درصد تبدیل اتیل استات کاهش جزئی داشته است. این کاهش به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال فلزی در اثر کلوخه‌ای شدن ذره‌های اکسید فلزی مختلط بر روی سطح زئولیت می‌باشد. همچنین نمونه  $20 \text{ wt.}\%$   $CeO_2-MnO_x/ZSM-5$  عملکرد بهتری نسبت به نمونه

راندمان اکسایش اتیل استات بر روی کاتالیست  $20 \text{ wt.}\%$   $CeO_2-MnO_x/ZSM-5$  به عنوان بهترین کاتالیست به همراه کاتالیست اکسید مختلط  $CeO_2-MnO_x$  در زمان‌های گوناگون عملیاتی در دمای ثابت  $350^\circ C$  در شکل ۴ مقایسه شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود راندمان تبدیل هر دو نمونه در زمان‌های اولیه بالا است، ولی با گذشت زمان راندمان تبدیل کاهش می‌یابد. در زمان‌های ابتدایی، سطح کاتالیست بدون هرگونه آلودگی است، در نتیجه سطح بیش‌تری از کاتالیست برای انجام فرایند اکسایش در دسترس است. ولی با گذشت زمان و انجام فرایند اکسایش اتیل استات روی کاتالیست، روزه‌ها و سطح کاتالیست توسط آلودگی های هیدروکربنی مسدود شده و سطحی فعال کاتالیست با گذشت زمان کاهش می‌یابد، که نتیجه آن کاهش فرایند اکسایش می‌باشد [۲۲]. به هر حال کاتالیست  $20 \text{ wt.}\%$   $CeO_2-MnO_x/ZSM-5$  پس از گذشت ۸ ساعت، کماکان فعالیتی بالای  $80\%$  دارد. مطابق شکل ۴ دیده می‌شود که نمونه اکسید مختلط  $CeO_2-MnO_x$  تنها به مراتب پایداری کمتری داشته و راندمان تبدیل با شیب بیشتری نسبت به زمان کاهش می‌یابد. مطابق نتیجه‌ها BET، نمونه اکسید مختلط  $CeO_2-MnO_x$  تنها سطح ویژه کمتری نسبت به نمونه بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 داشت، در نتیجه سطح این نمونه زودتر از نمونه بارگذاری شده آلوده و غیر فعال خواهند شد.

برای بررسی تاثیر حضور بخار آب در خوراک ورودی، جریان گاز حامل از مخزن دارای مخلوط اتیل استات و آب با نسبت حجمی  $50\%$  عبور داده شد و به صورت اشباع از بخار آب و اتیل استات پس از مخلوط شدن با هوا وارد راکتور شد. همان گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، حضور بخار آب در خوراک ورودی به راکتور، باعث کاهش عملکرد کاتالیست‌های  $20 \text{ wt.}\%$   $CeO_2-MnO_x/ZSM-5$

### قدردانی

نویسندگان مقاله از استاد بزرگوار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز، جناب آقای دکتر داریوش سالاری، برای فراهم نمودن شرایط انجام آزمون‌های کاتالیستی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

خالص اکسید مختلط فلزی به‌دست آمده در اکسایش اتیل استات داشت. فعالیت همه کاتالیست‌ها با افزایش دما افزایش یافت، به نحوی که همه نمونه کاتالیست‌ها بالاترین عملکرد خود را در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  داشتند. حضور بخار آب در خوراک ورودی به راکتور، باعث کاهش عملکرد کاتالیست‌ها شد. این کاهش به ویژه در دماهای میانی و برای کاتالیست بارگذاری شده بر پایه ZSM-5 مشهودتر است، به گونه‌ای که  $35\%$  کاهش عملکرد کاتالیست  $\text{CeO}_2\text{-MnOx/ZSM-5}$   $20\text{ wt.}\%$  در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  در حضور بخار آب رخ داده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۲۱

### مراجع

- [1] Li W.B., Wang J.X., Gong H., Catalytic Combustion of VOCs on Non-Noble Metal Catalysts, *Catal. Today*, **148**: 81-87 (2009).
- [2] Qu Z., Gao K., Fu Q., Qin Y., Low-Temperature Catalytic Oxidation of Toluene over Nanocrystal-Like Mn-Co Oxides Prepared by Two-Step Hydrothermal Method. *Catal. Commun.*, **52**: 31-35 (2014).
- [3] More R.M., Lavande N.R., More P.M., Mn Supported on Ce Substituted Hydroxyapatite for VOC Oxidation: Catalytic Activity and Calcination Effect. *Catal. Letters*, **150**: 419-428 (2020).
- [4] Yang P., Shi Z., Yang S., Zhou R., High Catalytic Performances of  $\text{CeO}_2\text{-CrOx}$  Catalysts for Chlorinated VOCs Elimination. *Chem. Eng. Sci.*, **126**: 361-369 (2015).
- [5] مینائی ش.، حقیقی م.، عجمین ح.، عبدالهی فر م.، تأثیر افزودن آلومینا در عملکرد نانوکاتالیست  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  برای استفاده در ریفرمینگ متانول در حضور بخار آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲(۴)**: ۱۲۵ تا ۱۳۶ (۱۳۹۶).
- [6] Del Angel, G., Padilla J.M., Navarrete J., Improved Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$  Catalysts for Benzene Combustion, *Catal. Today*, **133-135**: 541-547 (2008).
- [7] Niaei A., Salari D., Aghazadeh F., Çaylak N., Sepehrianazar A., Catalytic Oxidation of 2-Propanol over (Cr,Mn,Fe)-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Bimetallic Catalysts and Modeling Experimental Results by Artificial Neural Networks, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **45**: 454-463 (2010).
- [8] Qina Y., Liub X., Zhua T., Zhub T., Catalytic Oxidation of Ethyl Acetate over Silver Catalysts Supported on  $\text{CeO}_2$  with Different Morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, **229**: 32-38 (2019).
- [9] Niaei A., Salari D., Hosseini S.A., Study of Catalytic Activities of Nanostructure Copper and Cobalt Supported ZSM-5 Catalysts for Conversion of Volatile Organic Compounds, *Turk J Chem*, **34**: 15 - 25 (2010).
- [10] Carabineiro S., Chen X., Martynyuk O., Bogdanchikova N., Avalos-Borja M., Pestryakov A., Tavares P., Orfao J., Pereira M., Figueiredo J., Gold Supported on Metal Oxides for Volatile Organic Compounds Total Oxidation, *Catal. Today*, **244**: 103-114 (2014).
- [11] Sun H., Liu Z., Chen S., Quan X., The Role of Lattice Oxygen on the Activity and Selectivity of the OMS-2 Catalyst for the Total Oxidation of Toluene, *Chem. Eng. J.*, **270**: 58-65 (2015).

- [12] Hosseini S.A., Niaei A., Salari D., Vieira R.K., Sadigov S., Nabavi S.R., [Optimization and Statistical Modeling of Catalytic Oxidation of 2-Propanol over  \$\text{CuMn}\_m\text{CO}\_{2-m}\text{O}\_4\$  Nano Spinel by Unreplicated Split Design Methodology](#). *J Ind. Eng. Chem.*, **19**: 166–171 (2013).
- [13] Alifanti M., Florea M., Parvulescu V.I., [Ceria-based Oxides as Supports for  \$\text{LaCoO}\_3\$  Perovskite; Catalysts for Total Oxidation of VOC](#), *Appl. Catal. B.*, **70**: 400–405 (2007).
- [14] Levasseur B., Kaliaguine S., [Effects of Iron and Cerium in  \$\text{La}\_{1-y}\text{Ce}\_y\text{Co}\_{1-x}\text{Fe}\_x\text{O}\_3\$  Perovskites as Catalysts for VOC Oxidation](#), *Appl. Catal. B.*, **88**: 305–314 (2009).
- [15] Hosseini S.A., Niaei A., Salari D., Nabavi S.R., [Nanocrystalline  \$\text{AMn}\_2\text{O}\_4\$  \(A = Co, Ni, Cu\) Spinel for Remediation of Volatile Organic Compounds-Synthesis, Characterization and Catalytic Performance](#), *Ceram Inter*, **38**: 1655–1661 (2012).
- [16] Mousavi S.M., Niaei A., Illán-Gómez M.J., Salari D., Nakhostin-Panahi P., Abaladejo-Fuentes V., [Characterization and Activity of Alkaline Earth Metals Loaded  \$\text{CeO}\_2\text{-MO}\_x\$  \(M = Mn, Fe\) Mixed Oxides in Catalytic Reduction of NO](#), *Mat. Chem. Phys.*, **143**: 921-928 (2014).
- [17] Xu H., Zhang Q., Qiu C., Lin T., Gong M., Chen Y., [Tungsten Modified  \$\text{MnO}\_x\text{-CeO}\_2/\text{ZrO}\_2\$  Monolith Catalysts for Selective Catalytic Reduction of  \$\text{NO}\_x\$  with Ammonia](#), *Chem. Eng. Sci.*, **76**: 120–128 (2012).
- [18] Liu D., Zhou W., Wu J.,  [\$\text{CeO}\_2\text{-MnO}\_x/\text{ZSM-5}\$  Sorbents for  \$\text{H}\_2\text{S}\$  Removal at High Temperature](#), *Chem. Eng. J.*, **284**: 862–871 (2106).
- [19] Delimaris D., Ioannides T., [Intrinsic Activity of  \$\text{MnO}\_x\text{-CeO}\_2\$  Catalysts in Ethanol Oxidation](#), *Catalysts*, **7(11)**: 339-343.
- [20] Jiang Y., Gao J., Zhang Q., Liu Z., Fu M., Wu J., Hu Y., Ye D., [Enhanced Oxygen Vacancies to Improve Ethyl Acetate Oxidation over  \$\text{MnO}\_x\text{-CeO}\_2\$  Catalyst Derived from MOF Template](#), *Chem. Eng. J.*, **371**: 78–87 (2019).
- [21] Panahi P.N., Salari D., Niaei A., [Study of M-ZSM-5 nanocatalysts \(M: Cu, Mn, Fe, Co...\) for Selective Catalytic Reduction of NO with  \$\text{NH}\_3\$ : Process Optimization by Taguchi Method](#), *Chin. J. Chem. Eng.*, **23**: 1647–1654 (2015).
- [22] Hosseini S.A., Sadeghi-Sorkhani M.T., kafi-ahmadi L., Alemi A., Niaei A., Salari D., [Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Nanocrystalline  \$\text{La}\_{1-x}\text{Eu}\_x\text{FeO}\_3\$  during the Combustion of Toluene](#), *Chin. J. Catal.*, **32**: 1465–1468 (2011).