

بررسی اثر پیش ماده بر ویژگی و عملکرد کاتالیستی نانوگاما آلومینای تهیه شده با روش انعقاد قطره‌ای

محمد عبدالهی^۱، حسین آتشی^{۲*} و فرشاد فرشچی تبریزی^۳

۱- دانشجوی دکترای گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیک‌بخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیک‌بخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: در تهیه گاما آلومینا کروی به روش انعقاد قطره‌ای، همواره از HCl به‌عنوان پیش ماده استفاده می‌شود. در این پژوهش، به مقایسه HCl و HNO_3 به‌عنوان دو پیش ماده کلردار و عاری از کلر پرداخته شد. همچنین، بررسی تأثیر حذف کلر از پیش ماده بر فعالیت و ویژگی کاتالیستی گاما آلومینای تهیه شده به روش انعقاد قطره‌ای اختصاص یافت. نمونه‌های تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX)، واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک (NH_3 -TPD) شناسایی شدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) انجام و مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET و میانگین قطر، حجم و توزیع اندازه حفره‌ها نیز با روش BJH اندازه‌گیری شد. استفاده از HNO_3 سبب کاهش اندازه نانوبلور (از ۸ به ۶ نانومتر)، گسترده‌تر شدن توزیع اندازه حفره‌ها (از ۱۵-۲ به ۲۵-۲ نانومتر) و بزرگ‌تر شدن اندازه حفره‌ها شد. فعالیت کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده با HNO_3 در واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر بسیار بالاتر از نمونه‌های تهیه شده با HCl است. به‌طوری‌که در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به حالت تعادلی خود رسیده و فعالیت آن‌ها در این دما به‌طور تقریبی دو برابر است. تفاوت‌ها در عملکرد به دلیل تفاوت در اندازه نانوبلور، ریخت بلور، ویژگی سطحی و کاهش قدرت اسیدی با توجه به تشکیل کک و وجود کلر به‌عنوان ناخالصی در نمونه‌های تهیه شده است.

واژه‌های کلیدی: مواد مزوحفره، گاما آلومینا، گرانول‌سازی، روش انعقاد قطره‌ای، شناسایی ویژگی کاتالیست

مقدمه

برای بهبود روش‌های رایج تهیه آن مانند هم‌رسوبی [۲] و سل-ژل [۳] انجام شده است. با این حال، همگی این روش‌ها دارای یک نقطه‌ضعف بزرگ هستند و آن تولید آلومینا به‌صورت پودر است. افزون بر مشکلات بارگیری کاتالیست پودری شکل

امروزه بهبود روش‌های تهیه گاما آلومینا به دلیل ویژگی کاتالیستی منحصر به فرد و کاربردهای متنوع آن به‌طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است [۱]. همچنین، پژوهش‌های بسیاری

نهایی گاما آلومینا و تأثیر آن بر ویژگی و عملکرد کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده نیز در واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر بررسی شده است.

بخش تجربی

م/د

از HNO_3 (۶۵ درصد وزنی، مرک)، HCl (۳۲ درصد وزنی، مرک) و آلومینیم (۹۹ درصد، اندازه ذرات > 100 میکرومتر) به‌عنوان پیش ماده در تهیه سل آلومینا و از هگزامتیلن‌ترامین^۶ (۹۹ درصد وزنی، مرک) نیز به‌عنوان عامل رسوب‌گیری استفاده شد. در تمام مراحل از آب DM با هدایت‌پذیری $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ برای تهیه و شستشو استفاده شده است.

روش تهیه پایه گاما آلومینا کروی

در تهیه سل آلومینا از اسید (HCl یا HNO_3) و پودر آلومینیم به‌عنوان پیش ماده استفاده شد. مقدار 100 گرم پودر آلومینیم در یک بشر 2500 میلی‌لیتری (به‌عنوان ظرف هضم آلومینیم) ریخته و به آن 500 گرم آب افزوده شد. پس‌از آن اسید (HCl یا HNO_3) به‌صورت قطره قطره تحت هم‌زدن مداوم (تا هضم تمام آلومینیم موجود) به این مخلوط افزوده و در نهایت با تبخیر آب مخلوط، غلظت نهایی آلومینیم در سل آلومینا بر 15 درصد وزنی تنظیم شد. سل آلومینای تهیه شده از پیش ماده‌های HCl و HNO_3 به ترتیب AC-hydrosol و AN-hydrosol نام‌گذاری شد.

ابتدا سل AN-hydrosol تحت هم‌زدن مداوم و در دمای زیر 10 درجه سانتی‌گراد با محلول 28 درصد وزنی هگزامتیلن‌ترامین (با نسبت حجمی 2.5 ، HMTA/Al) مخلوط شد. این مخلوط 15 دقیقه هم زده شد. سپس به‌وسیله پمپ تزریق با سرعت 10 ml/min به درون روغن (با دمای 85 درجه سانتی‌گراد) به‌صورت قطره قطره تزریق شد. این قطره‌ها طی تماس با روغن و در اثر کشش سطحی در مدت چند ثانیه به شکل قطره‌های ژل کروی در انتهای ستون روغن تجمع یافتند. قطره‌های ژل

در فرایندهای کاتالیستی، جداسازی پودر از ترکیب‌های موجود در واکنش در مقیاس‌های بزرگ بسیار چالش برانگیز است [۴]. اگرچه، امروزه بیشتر جاذب‌ها و کاتالیست‌های مورد استفاده در صنایع به‌صورت اکستروُد^۱، قرص^۲ و یا دانه‌های کروی شکل‌دهی می‌شوند [۵]. استفاده از کاتالیست‌های کروی شکل به دلیل یکنواختی و به حداقل رساندن افت فشار در بستر کاتالیست، رایج‌تر است [۶ و ۷]. تهیه آلومینای کروی بیشتر با یکی از روش‌های گرانول‌سازی [۸] و شکل‌دهی در روغن^۳ [۹] انجام می‌شود. گاما آلومینای کروی تهیه شده با روش شکل‌دهی در روغن، ویژگی مکانیکی بسیار خوبی در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده با روش ساچمه سازی دارد [۱۰]. همچنین، قطر و توزیع اندازه حفره‌های دانه‌های کروی گاما آلومینای تهیه شده با روش شکل‌دهی در روغن برای فرایندهای کاتالیستی بسیار مطلوب است [۱۱]. روش انعقاد قطره‌ای^۴، رایج‌ترین روش شکل‌دهی در روغن است [۵] که در آن از آلومینیم (به شکل پودر و یا براده) به‌عنوان پیش‌ساز استفاده شده و از این‌رو، از نظر اقتصادی بسیار مقرون‌به‌صرفه است [۱۲ تا ۱۵]. تهیه سل اسیدی آلومینا نخستین گام در راستای تولید دانه‌های کروی گاما آلومینا با استفاده از روش انعقاد قطره‌ای است [۱۱] که از هضم^۵ فلز آلومینیم در HCl و یا محلول تهیه شده از نمک آلومینیم کلرید تهیه می‌شود. استفاده از HCl یا نمک آلومینیم کلرید سبب مشارکت و باقی‌ماندن یون کلر در ساختار نهایی دانه‌های کروی آلومینا خواهد شد [۵]. بر اساس پژوهش‌های صورت گرفته، حذف یون‌های کلر همواره به‌عنوان اساسی‌ترین مشکل در تولید پایه‌های گاما آلومینا مطرح است [۱۶ تا ۱۸].

این پژوهش به مقایسه HCl و HNO_3 به‌عنوان دو پیش ماده کلردار و عاری از کلر و بررسی تأثیر حذف کلر از پیش ماده بر فعالیت و ویژگی کاتالیستی نانوگاما آلومینای تهیه شده به روش انعقاد قطره‌ای اختصاص دارد. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته، این نخستین پژوهش در خصوص مقایسه HCl و HNO_3 به‌عنوان پیش ماده در روش انعقاد قطره‌ای است. مشارکت کلر در ساختار

1. Extrudes 2. Pills 3. Oil-molding 4. Oil-drop technique 5. Digestion 6. Hexamethylenetetramine (HMTA)

Micrometrics TPD-۲۹۰۰ و به وسیله دستگاه (NH₃-TPD) صورت پذیرفت.

روش آزمون کاتالیستی نمونه‌ها

رفتار کاتالیستی نمونه‌ها نیز در واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل اتر (DME) بررسی شد. واکنش تولید DME در یک واکنشگاه بستر ثابت با قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر انجام شد. برای این منظور، ۲ گرم گاما آلومینا در منطقه دما-ثابت واکنشگاه با پشم‌شیشه در جای خود تثبیت و دیگر فضاهای خالی واکنشگاه به‌منظور پیشگیری از توزیع نامناسب دمایی و جرمی با کوارتز پر شد. در هر آزمایش، ابتدا فعال‌سازی کاتالیست تحت جریان هلیوم به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفت. پس از انجام عملیات فعال‌سازی کاتالیست، دمای واکنشگاه به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش و جریان خوراک (مخلوط ۳۰ درصد وزنی متانول در هلیوم) به مدت ۱ ساعت از بستر کاتالیست عبور داده شد. سپس، دمای واکنش مرحله‌به‌مرحله تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. در هر مرحله، جریان فراورده خروجی از واکنشگاه با یک دستگاه کروماتوگرافی گاز تعیین شد. لازم به یادآوری است که تمام آزمایش‌های انجام‌شده روی هر نمونه کاتالیست تهیه شده در شرایط مشابه (C = ۱۵۰-۴۰۰ °T، فشار اتمسفر یک و LHSV = ۱۰ h⁻¹) صورت پذیرفت. فعالیت کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده نیز برحسب درصد تبدیل متانول به DME (با استفاده از معادله ۱) بررسی شده است.

$$X_{\text{MeOH}} = \left(\frac{F_{\text{MeOH, in}} - F_{\text{MeOH, out}}}{F_{\text{MeOH, in}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱ منظور از $F_{\text{MeOH, in}}$ ، $F_{\text{MeOH, out}}$ و X_{MeOH} به ترتیب حجم مولی متانول در جریان ورودی، حجم متانول در جریان خروجی و درصد تبدیل متانول است.

نتیجه‌ها و بحث

الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده (شکل ۱) مطابقت خوبی

کروی برای انجام نخستین مرحله پیرش به مدت ۲۰ ساعت^۱ درون محیط روغن (با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد) باقی ماند. در این مرحله، قطره‌های ژل کروی به دانه‌های کروی شکل ترد و شکننده تبدیل شدند. سپس، دانه‌های کروی از درون محیط روغن خارج، با محلول آمونیاک نیم درصد وزنی شستشو و دوباره به مدت ۶ ساعت مرحله دوم پیرش در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد درون محلول آمونیاک ۶ درصد وزنی انجام شد. در این مرحله، دانه‌های کروی به‌دست آمده سفید رنگ، ترد و شکننده بودند. پس از این مرحله، دانه‌های کروی با آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند. در نهایت، دانه‌های کروی خشک‌شده، در دو دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت برای دست‌یابی به فاز گاما آلومینا کلسینه و به ترتیب AN-600 و AN-700 نام‌گذاری شدند. تهیه پایه گاما آلومینای کروی از سل AC-hydrosol نیز مشابه روش گفته‌شده برای سل AN-hydrosol انجام و دانه‌های گاما آلومینای کروی به ترتیب AC-600 و AC-700 نام‌گذاری شد. طرح‌واره روش انعقاد قطره‌ای در پژوهش پیشین [۵] نشان داده شده است.

روش‌های شناسایی و ویژگی کاتالیستی نمونه‌ها

نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در ۷۷ کلین با دستگاه micrometrics مدل ۳۰۰۰ تهیه شد. مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET^۲ و قطر متوسط، حجم و توزیع اندازه حفره‌ها نیز با روش BJH^۳ اندازه‌گیری شد. اندازه ذره‌ها و فاز بلوری نمونه‌ها با روش پراش پرتو ایکس (XRD) و به وسیله دستگاه Philips مدل ۳۱۰۰ ساخت کشور هلند تعیین شدند. در این روش، از پرتو K α Cu با طول موج ۰.۱۵۴۰۶ نانومتر استفاده شد. برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۴ و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX)^۵ از دستگاه ZEISS, Sigma ۵۰۰ و برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۶ از دستگاه JOEL JEM ۲۱۰۰ استفاده شد. تعیین و بررسی مکان‌های اسیدی نمونه‌ها با روش واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک^۷

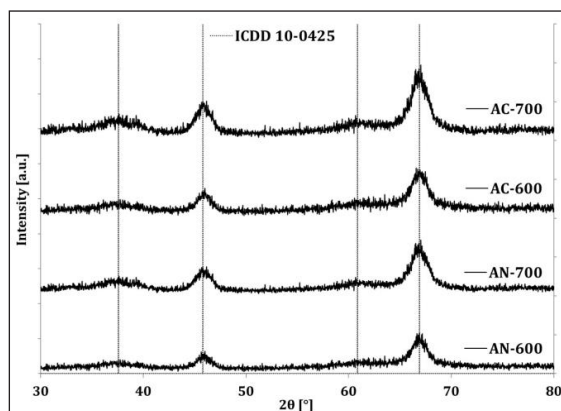
1. Aging 2. Brunauer-Emmett-Teller 3. Barret-Joyner-Halenda 4. Scanning electron microscopy 5. Energy dispersive X-ray
6. Transmitting electron microscopy 7. Ammonia temperature programmed desorption

۱ با مقادیر گزارش شده در دیگر پژوهش‌ها مقایسه شده است [۵] و ۱۹ تا ۲۱].

بر پایه داده‌های ارائه شده در جدول ۱، می‌توان دریافت که همه نمونه‌ها دارای توزیع اندازه حفره‌ها در گستره ۲ تا ۵۰ نانومتر و ساختار مزوحفره هستند که با افزایش دمای کلسینه شدن، توزیع اندازه حفره‌ها گسترده‌تر و به سمت حفره‌هایی با اندازه بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. اگرچه افزایش دمای کلسینه شدن، افزایش میانگین قطر حفره‌ها را به دنبال داشته اما موجب کاهش مساحت سطح ویژه نمونه‌ها نیز شده است. همچنین، بررسی‌ها نشان داده است که گزینش پذیری کاتالیست در یک واکنش برای مولکول‌های متفاوت به‌طور چشمگیری تحت تأثیر توزیع اندازه حفره‌هاست. همچنین، در یک فرایند صنعتی به‌طور معمول کاتالیستی ترجیح داده می‌شود که دارای توزیع اندازه حفره‌های گسترده‌تر باشد [۲۲].

نتایج تجزیه عنصری EDX (شکل ۲) بیانگر وجود مقادیر ناچیزی کلر در نمونه AC-700 است که ناشی از HCl استفاده شده در فرایند هضم است. برخلاف نمونه AC-700، هیچ نشانی از حضور یون کلر در نمونه AN-700 مشاهده نشد. تصاویر SEM (شکل ۳) بیانگر آن است که تمام نمونه‌ها دارای سطح ناصاف،

با الگوی پراش مرجع (ICDD: 10-0425) دارد. پیک‌های پراش قوی در مقادیر 2θ برابر با ۳۷٫۶، ۴۵٫۷ و ۶۶٫۹ درجه نشان‌دهنده تشکیل فاز گاما آلومینا است. شدت پیک‌ها و بلوری شدن نمونه‌ها با افزایش دمای کلسینه شدن افزایش یافته است. همچنین، پهن بودن پیک‌های پراش را می‌توان به توزیع تصادفی یون‌های آلومینا بر مکان چهارگوشه شبکه اسپینل مرتبط دانست.



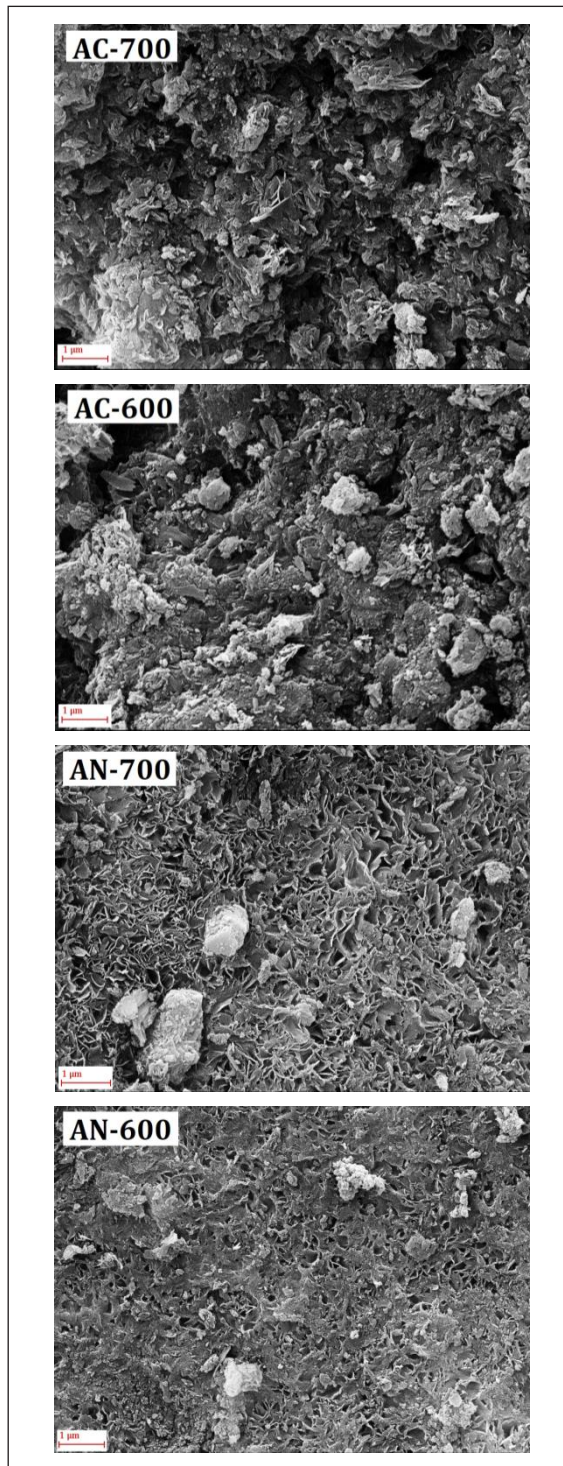
شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های گاما آلومینای تهیه شده

نتایج به‌دست آمده از تأثیر دمای کلسینه شدن بر ساختار مواد و ویژگی مکانیکی نمونه‌های تهیه شده به‌صورت خلاصه در جدول

جدول ۱ مقایسه ویژگی سطح نمونه‌های سنتز شده با دیگر پایه‌های کروی گاما آلومینا

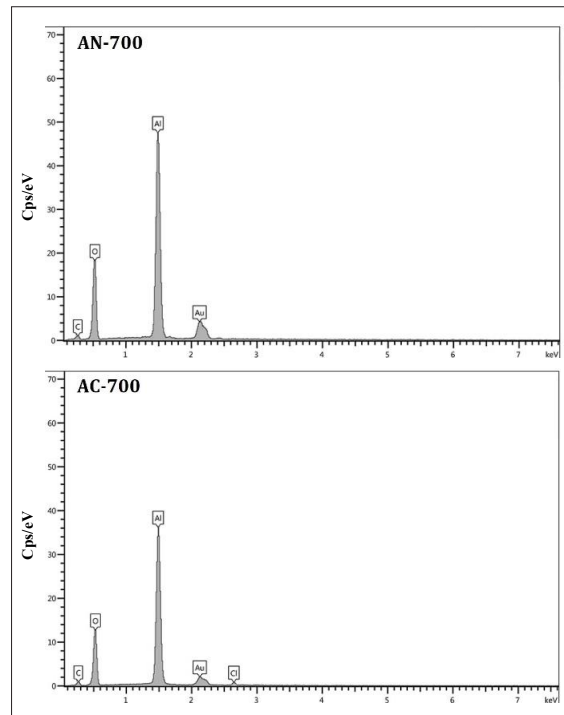
نمونه	دمای کلسینه شدن (°C)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	توزیع اندازه حفره‌ها (nm)	مرجع
AN-۶۰۰	۶۰۰	۲۵۲	۰٫۵۱	۸٫۱	۲-۲۵	پژوهش حاضر
AN-۷۰۰	۷۰۰	۲۱۲	۰٫۴۸	۹٫۰	۲-۲۵	پژوهش حاضر
AC-۶۰۰	۶۰۰	۲۴۷	۰٫۴۳	۶٫۹	۲-۱۵	پژوهش حاضر
AC-۷۰۰	۷۰۰	۲۰۷	۰٫۴۰	۷٫۸	۲-۱۵	پژوهش حاضر
گاما آلومینا	۷۰۰	۱۹۰	گزارش نشده	گزارش نشده	گزارش نشده	[۲۱]
گاما آلومینا	۶۰۰	۲۵۱	۰٫۵۱	۸٫۱	۲-۲۵	[۵]
گاما آلومینا	۷۰۰	۲۱۱	۰٫۴۷	۹٫۰	۲-۲۵	[۵]
گاما آلومینا	۶۰۰	۲۴۰	۰٫۴۲	۷٫۰	۲-۱۰	[۱۹]
گاما آلومینا	۷۰۰	۱۹۰	۰٫۳۹	۸٫۲	۲-۱۰	[۱۹]
گاما آلومینا	۶۰۰	۲۰۵	گزارش نشده	۶٫۲	۲-۲۵	[۲۰]

1. International Centre for Diffraction Data (ICDD)



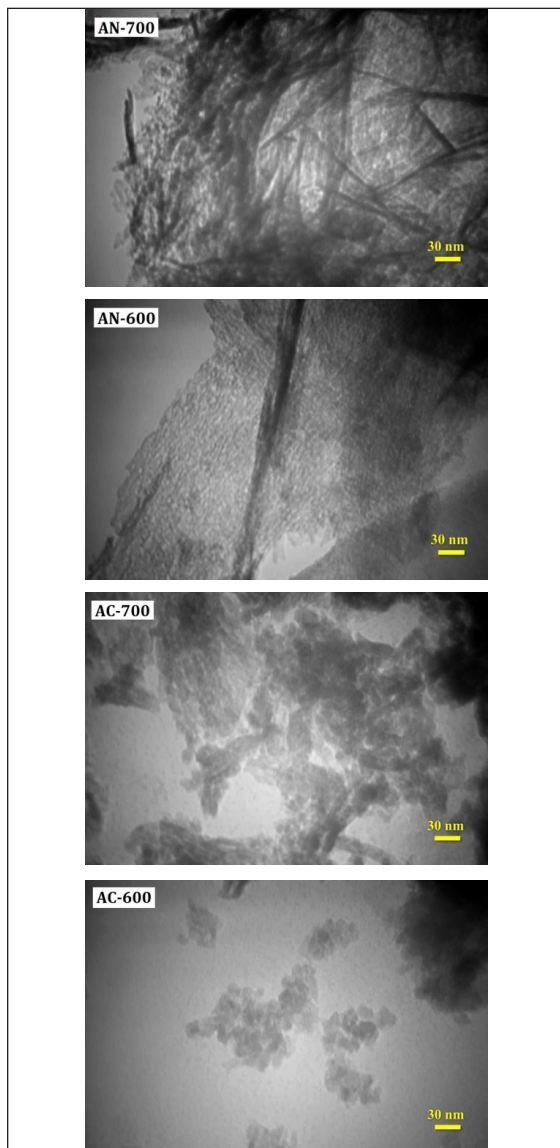
شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های گاما آلومینای تهیه شده

زبر و پوشیده از دامنه‌های برگ‌گی شکل است که تجمع آن‌ها سبب تشکیل بلوک‌های میکروساختار شده است. اگرچه زبری سطح کاتالیست‌ها با افزایش دمای کلسینه‌شدن، افزایش یافته اما به هرحال نمونه‌های AC سطح زبرتری نسبت به نمونه‌های AN دارند.



شکل ۲ طیف‌های EDX نمونه‌های گاما آلومینای تهیه شده

تصاویر TEM نمونه‌های تهیه شده (شکل ۴) بیانگر آن است که تمام نمونه‌ها شامل ذره‌های بسیار کوچک کرم‌چاله‌ای شکل در میان حفره‌های میکروسکوپی هستند که این ریخت به سبب وجود ساختار مزوحفره ایجاد شده است. همچنین، درحالی که بیشتر ذره‌ها به شکل کروی هستند اما تعدادی نانومیله نیز در اثر پیوند ذره‌های گاما آلومینا به یکدیگر تشکیل و با افزایش دمای کلسینه‌شدن، تعداد نانومیله‌ها و تجمع نامنظم آن‌ها افزایش یافته است. این حالت، سبب تشکیل یک ساختار حفره‌دار با اندازه حفره‌های بسیار متغیر شده است. به عبارت دیگر، با افزایش دمای کلسینه‌شدن، اندازه و گستردگی توزیع اندازه حفره‌ها نیز افزایش



شکل ۴ تصاویر TEM نمونه‌های گاما آلومینای تهیه شده

خواهد یافت که این نتیجه به خوبی با نتایج به دست آمده از آزمون BET و BJH مطابقت دارد. به هر حال، بیشتر ذره‌ها در نمونه‌های AC به شکل کروی هستند که منجر به تشکیل توزیع اندازه حفره‌های محدودتری نسبت به نمونه‌های AN خواهد شد که با نتایج ارائه شده در جدول ۱ همخوانی دارد. در نهایت، تصاویر TEM بیانگر تشکیل نانوبلور گاما آلومینا است که به خوبی با نتایج به دست آمده از XRD همخوانی دارد.

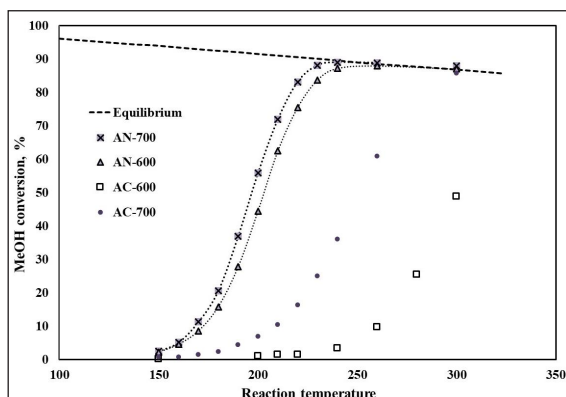
با توجه به نتایج آزمون واجذب آمونیاک با برنامه‌ریزی دمایی نمونه‌های تهیه شده (جدول ۲) می‌توان دریافت که تمام نمونه‌های تهیه شده دارای دو پیک واجذب آمونیاک در گستره دمایی ۲۶۵ تا ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد و ۶۷۰ تا ۷۰۵ درجه سانتی‌گراد هستند که پیک نخست مربوط به مکان اسیدی با قدرت ضعیف یا متوسط و پیک دوم مربوط به مکان اسیدی با قدرت بالاست. پژوهش‌ها نشان داده است که مکان‌های اسیدی با قدرت کم و متوسط تمایل زیادی به انجام واکنش مطلوب (مانند تبدیل متانول به DME) و در مقابل مکان اسیدی با قدرت بالا تمایل زیادی به انجام واکنش‌های نامطلوب مانند تشکیل کک دارند [۲۳]. به هر حال، مقدار قدرت اسیدی کاتالیست با افزایش دمای کلسینه‌شدن، کاهش خواهد یافت.

تمام نمونه‌های تهیه شده با آزمون‌های مقاومت مکانیکی (خردایش و سایش) برای بررسی تشکیل ذره‌ها شکسته شده و پودر بررسی شدند. اگرچه هیچ‌گونه شکنندگی در نمونه‌ها پس از پایان آزمون مشاهده نشد اما مقدار بسیار کمی پودر آلومینا به هنگام آزمون سایش تولید شد که بسیار کمتر از حد مجاز

جدول ۲ نتایج آزمون واجذب آمونیاک با برنامه‌ریزی دمایی نمونه‌های تهیه شده

نمونه	قدرت اسیدی کل		مکان اسیدی ضعیف یا متوسط		مکان اسیدی قوی	
	مقدار کل دفع آمونیاک (mmol NH ₃ / g cat)	مقدار دفع آمونیاک (mmol NH ₃ / g cat)	بیشترین دمای پیک (درجه سانتی‌گراد)	مقدار دفع آمونیاک (mmol NH ₃ / g cat)	بیشترین دمای پیک (درجه سانتی‌گراد)	مقدار دفع آمونیاک (mmol NH ₃ / g cat)
AN-۶۰۰	۱,۲۶۵۹	۰,۶۷۵۱	۲۷۱	۰,۵۹۰۸	۷۰۴	
AN-۷۰۰	۱,۱۴۵۳	۰,۶۳۳۸	۲۶۸	۰,۵۱۱۵	۶۹۴	
AC-۶۰۰	۱,۲۳۷۴	۰,۶۴۴۸	۲۷۴	۰,۵۹۲۵	۶۷۰	
AC-۷۰۰	۱,۱۶۷۶	۰,۶۳۵۸	۲۷۰	۰,۵۳۱۸	۶۷۹	

دقیقی برای تشخیص عملکرد نمونه‌های کاتالیست نیست. نتایج دست آمده از پژوهش‌های انجام‌شده بر رابطه بین قدرت اسیدی و تخلخل مواد [۱۸، ۲۳ و ۲۴] نشان داده است که اندازه و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد مزوحفره^۴ تأثیر بسزایی در واکنش‌های کاتالیستی دارند. اگرچه، نمونه‌های کاتالیست در یک دمای یکسان کلسینه شده‌اند اما سایر ویژگی‌های ساختاری مانند تخلخل کاتالیست و قطر میانگین حفره‌ها متفاوت هستند. از این رو، نه تنها فعالیت مکان اسیدی (قدرت اسیدی) مناسب کاتالیست است بلکه اندازه و توزیع اندازه مناسب حفره‌ها نیز تأثیر قابل توجهی در پیشرفت واکنش و سرعت آن خواهد داشت.



شکل ۵ نمودار درصد تبدیل متانول برحسب دمای واکنش

عامل مهم دیگر و تأثیرگذار روی عملکرد کاتالیست، درجه بلورینگی کاتالیست است که با آنالیزهای XRD و TEM اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل از آنالیزهای XRD (شکل ۱) و TEM (شکل ۴) نشان داد که اندازه و ریخت بلور کاتالیست‌های AN بسیار متفاوت از کاتالیست‌های AC است. بنابراین، می‌توان این‌گونه بیان کرد که نه تنها مقدار مکان‌های اسیدی بلکه ویژگی ساختاری و درجه بلورینگی روی عملکرد کاتالیستی آلومینای مورد استفاده تأثیر بسزایی داشته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش انعقاد قطره‌ای برای تولید دانه‌های

ویژگی مکانیکی و بافتی عالی نمونه‌های تهیه شده به دلیل ویژگی ذاتی روش سل-ژل است [۵]. استحکام مکانیکی بالا در برابر خردایش و مقاومت سایش بسیار خوب نمونه‌های تهیه شده، نشان‌دهنده تشکیل یک ساختار پایدار و شبکه بلوری یکنواخت در مدت عملیات خشک و کلسینه‌شدن است که با نتایج به دست آمده از XRD، BJH و TEM همخوانی دارد.

نتایج به دست آمده از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در واکنش تبدیل متانول به DME در شکل ۵ نشان داده شده که در آن درصد تبدیل متانول برحسب دمای واکنش رسم شده است. برای مقایسه بهتر نتایج، نمودار تعادلی نیز به همراه نمودارهای به دست آمده از آزمایش‌ها، در شکل ۵ رسم شده است. با توجه به شکل ۵ به روشنی می‌توان دریافت نمونه‌های AN-700 و AN-600 مقدار تبدیل قابل توجهی از متانول به DME را در گستره دمایی واکنش از خود نشان داده‌اند.

تبدیل متانول به DME در این دو نمونه از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به حالت تعادلی خود رسیده است. در حالی که، هر دو نمونه‌های AC-600 و AC-700 در دمای زیر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد فعالیت ناچیزی از خود نشان داده و در آن‌ها مقدار اندکی از متانول به DME تبدیل شده است. این امر نشان‌دهنده برتری کاتالیست‌های AN نسبت به کاتالیست‌های AC از نظر فعالیت کاتالیستی است. این تفاوت در عملکرد کاتالیست‌ها را می‌توان به ریخت، ساختار بافت، درجه بلورینگی و کاهش فعالیت مکان‌های اسیدی در اثر تشکیل کک و نیز مسمومیت کاتالیست به علت وجود کلر در ساختار نهایی گاما آلومینا نسبت داد.

از آمونیاک به دلیل اندازه کوچک مولکول و خاصیت بازی بالای آن همواره به منظور تشخیص مکان اسیدی در کاتالیست‌های جامد استفاده می‌شود [۲۴]. در این صورت مکان‌های اسیدی واقع در حفره‌ها بسیار ریز (که در واکنش تأثیر چندانی ندارند) نیز با آمونیاک اندازه‌گیری می‌شوند. از این رو، خاصیت اسیدی شاخص

بودن مساحت سطح دارای فعالیت اولیه بالایی هستند اما فعالیت کاتالیستی نمونه‌های گاما آلومینای تهیه شده به‌طور چشمگیری با افزایش اندازه حفره‌ها افزایش یافت که این امر موجب جابه‌جایی نمودار درصد تبدیل واکنش به سمت دماهای پایین‌تر شد. عملکرد کاتالیستی نه‌تنها وابسته به مقدار قدرت اسیدی کاتالیست است بلکه تابعی از سایر ویژگی‌ها از قبیل اندازه حفره‌ها، توزیع اندازه حفره‌ها، حجم حفره‌ها و مقدار بلرینگی کاتالیست نیز است. همچنین، وجود کلر به‌عنوان ناخالصی در نمونه‌های تهیه شده با HCl می‌تواند دلیل دیگری برای پایین‌تر بودن فعالیت این نمونه‌ها باشد.

کروی گاما آلومینا و از HCl و HNO₃ به‌عنوان دو پیش ماده (کلردار و عاری از کلر) استفاده شد. نتایج به‌دست آمده، نشان داد که نمونه‌های تولیدی با استفاده از HNO₃ دارای اندازه حفره بزرگ‌تر، حجم حفره بیشتر و توزیع اندازه حفره‌ای گسترده‌تری هستند. از طرف دیگر، اندازه نانوبلور نمونه‌های به‌دست آمده از HCl بیشتر از نمونه‌های تهیه شده از HNO₃ است. صرف‌نظر از نوع پیش ماده، مساحت سطح ویژه به‌دست آمده از BET و متوسط قطر حفره‌ها در تمام نمونه‌ها، با افزایش دمای کلسینه‌شدن به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. اگرچه تمام نمونه‌ها به دلیل بالا

مراجع

- [1] Atashi, H.; Physical Chemistry Research 5, 41-56, 2017.
- [2] Wu, Y.; Xu, P.; Li, L.; Advanced Powder Technology 27, 124-129, 2016.
- [3] Mahmoudian, M.; J. Applied researches in chemistry (JARC) 1, 59-88, 2016.
- [4] Islam, A.; J. Porous Materials 19, 807-817, 2012.
- [5] Abdollahi, M.; Atashi, H.; Tabrizi, F.F.; Advanced Powder Technology 28, 1356-1371, 2017.
- [6] Moghadam, H.; Particuology 6, 271-275, 2008.
- [7] Samimi, A.; Particuology 21, 74-81, 2015.
- [8] Samimi, A.; Powder Technology 130, 428-435, 2003.
- [9] Islam, A.; Advanced Powder Technology, 24, 1119-1125, 2013.
- [10] Choi, J.; Powder Technology 181, 83-88, 2008.
- [11] Liu, P.; J. Physics and Chemistry of Solids, 69, 799-804, 2008.
- [12] Buelna, G.; Lin, Y.; Microporous and Mesoporous materials 42, 67-76, 2001.
- [13] Buelna, G.; Industrial & engineering chemistry research 42, 442-447, 2003.
- [14] Buelna, G.; Lin, Y.; Separation and purification technology 39, 167-179, 2004.
- [15] Chen, J.C.; Tang, C.T.; J. hazardous materials 142, 88-96, 2007.
- [16] Tonetto, G.; Ferreira, M.; Damiani, D.; J. Molecular Catalysis A: Chemical 171, 123-141, 2001.
- [17] Lin, W.; Applied Catalysis B: Environmental 50, 59-66, 2004.
- [18] Osman, A.I.; Applied Catalysis B: Environmental 127, 307-315, 2012.
- [19] Beiknejad, D.; J. Porous Materials 20, 1075-1086, 2013.
- [20] Lv, Y.; Materials Letters 155, 75-77, 2015.
- [21] Müller, P.; Granular Matter, 18, 1-14, 2016.
- [22] Zohdi-Fasaei, H.; J. Natural Gas Science and Engineering 35, 1025-1031, 2016.
- [23] Yaripour, F.; Fuel 139, 40-50, 2015.
- [24] Akarmazyan, S.S.; Applied Catalysis B: Environmental 145, 136-148, 2014.

Study of the effect of digestion media on the properties of γ -alumina granules prepared via an oil-drop technique

Mohammad Abdollahi¹, Hossein Atashi^{2,*}, Farshad Farshchi Tabrizi³

1. Ph.D student (Chemical Engineering), Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Professor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
3. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

Received: September 2017, Revised: October 2017, Accepted: November 2017

Abstract: HCl is always used as precursor in synthesis of γ -alumina granules via oil-drop. A comparative study was conducted to evaluate the effect of precursor on the catalytic characteristics and performance of γ -alumina prepared via the oil-drop technique. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM), transmitting electron microscopy (TEM), and ammonia temperature programmed desorption (NH_3 -TPD) techniques. As a general trend, the γ -alumina catalyst prepared via oil-drop using HNO_3 as the precursor has the higher surface area, pore volume, pore size, and distribution which are preferred in catalysis. Based on the results, the γ -alumina samples prepared using HNO_3 are superior in activity about two times at 250 °C due to the differences in crystalline size, morphology, textural properties, and acid strength. Moreover, the incorporation of chlorine into γ -alumina structure is responsible for poisoning of catalysts which is evident by the less activity for the reaction.

Keywords: Mesoporous materials; γ -alumina; granulation; Oil-drop route; Catalyst characterization