



Assessment the Effective Factors on the Size and Shape of Synthesized γ -Al₂O₃ Granules via Oil Granulation Method

Hamed Nayebzadeh¹, Alireza Heydari², Ali Ahmadpour², Naser Saghatoleslami² and Amir-Hosein Azmoon²

1. Faculty of Material and Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

h.nayebzadeh@esfarayen.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4918.3197

Received: September/14/2022

Accepted: May/06/2023

Introduction

Today, catalysts play an essential role in the most of chemical reactions. Catalyst usually contains three parts as support, improver and active phases. Support of catalyst provides a surface area for other pieces and have important role on the stability (thermal, chemical and mechanical) of the catalyst. Alumina is one of the popular supports used in industries due to its availability and cheap price [1]. Alumina has two main phases, gamma (γ) and alpha (α). Gamma alumina has a high surface area and good activity as a catalyst. However, obtaining pure gamma alumina has difficulties [2].

The shaped catalyst is usually utilized in chemical process while the popular routs for catalyst preparation such as co-precipitation, impregnation and hydrothermal lead to a powder type. Therefore, an additional process have to use to shape the catalyst [3, 4]. There is an in-situ method for preparation of granular catalyst by dropping the initial solution of precursors in oil. In this method, the raw materials are immersed in an oil with a temperature of 90-100 °C for 10 min, they are hardened by ammonia or hydrocarbon solution. Although this method has many uses, the problem of this method is the possibility of destroying the granule structure in hot oil. Islam et al. [5] suggested that the use of an oil column (paraffin) can be a suitable alternative to oil containers.

However, there are some factors for fabrication of millimetric dimension that can be considered. Therefore, in this research, the method of dripping gel into an oil (paraffin) column was used to produce

alumina granules, and the effect of several factors such as the temperature and length of the paraffin layer, the concentration of

ammonia solution in the ion exchange stage to harden the granules, and the temperature rate in the calcination stage was evaluated. The dimension and shape of synthesized samples were visually examined, and the optimal structure was carefully evaluated by photographing with an equipped microscope and using photo analysis software. Finally, the physical and chemical properties of the sample were evaluated.

Materials and Methods

Catalyst Preparation

Gamma-alumina (γ -Al₂O₃) was synthesized from boehmite. 300 gr of boehmite was ultrasonically mixed in 1 L of deionized water. Then the solution was stirred at 75 °C when 2 M HCl solution was dropped to adjust the pH on 1. After obtaining a viscous gel, it was pumped via a peristaltic pump with the rate of 0.5 mL/s into a column containing two layers (ammonia at bottom and paraffin on top). After aging for 1 h in ammonia solution, the granules was washed with ethanol and water and dried at room temperature for overnight. Finally, the samples was calcined in oven at 700 °C for 3 h [6].

In this process, the synthesis conditions such as length and temperature of paraffin layer, concentration of ammonia layer, and the rate of calcination temperature was investigated.

Catalyst Characterization

The synthesized granules were analyzed with photographic method. Moreover, the proper ones at optimal conditions were analyzed using Stereo Microscope Meiji Techno EMZ-5 (Japan). The morphology of samples was analyzed using XRD (UNISANTIS/XMP 300) and the chemical bonding was detected using FTIR analyses. The surface area of the optimum sample was determined using BET method via BET-201A apparatus.

Results and Discussion

Temperature of Paraffin Layer

As known, an increase in temperature causes to decrease the cohesive forces and surface tension in the interface. When the temperature of paraffin layer was as same as room temperature, the alumina precursors gel could not move across the paraffin layer to ammonia piled on each other. By increasing the temperature of paraffin layer to 65 °C, the granules easily passed through the interface and entered to ammonia layer [7].

Length of Paraffin Layer

Due to its surface tension, paraffin causes the gel of the raw materials to tilt towards its most stable compressive structure, i.e. spherical. Figure 1 shows the effect of paraffin layer length on shape of alumina gel. By increasing the length of the primary granular gels' fall path in the paraffin layer, enough time is provided for the influence of stretching effects and a suitable spherical structure is formed, consequently. Therefore, the length of paraffin layer was adjusted on 30 cm [6].

Concentration of ammonia layer

Ammonia solution with a certain concentration is used for the aging time of the granules after passing through the paraffin layer. The concentration of ammonia solution can greatly affect the shape and structure stability of granules. The effect of ammonia solution concentration on the shape of alumina gel is shown in Figure 2. The ammonia solution concentration must reduced to around 10% for preventing the disintegration of the granule structure.

The Rate of Temperature in Calcination Step

Calcination is a very important factor in the formation of crystal structure, pore size distribution, thermal and chemical stability of metal oxides as catalyst or support. In order to synthesizing a substance with a granular structure, the rate of increasing the temperature to desirable temperature is an important factor, because the egression of liquid (water, acid, ammonia) from within the structure of the produced gel may even cause the destruction of the granular form [8].

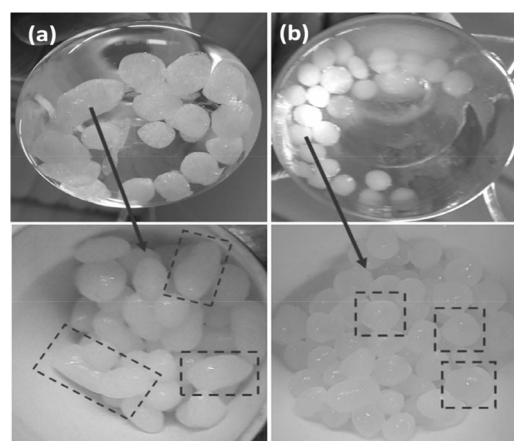


Fig. 1 The synthesized granular alumina in paraffin layer with length of (a) 15 cm, and (b) 30 cm.

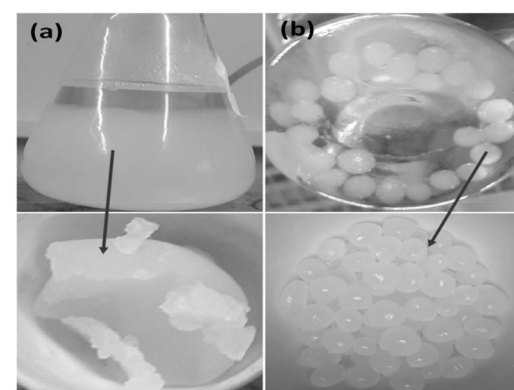


Fig. 2 The synthesized granular alumina in ammonia solution with concentration of (a) 65%, and (b) 10%.

The calcination temperate rate was varied from 1-8 °C/min. The results showed that the structure was maintained stable without wrinkles and cracks at a low temperature rate (1 °C/min).

The Shape Analysis

The shape quality and factor of the sample was evaluated via the digital images depicted by microscope with high resolution as shown in Figure 3. Around eleven granules was assessed, and it was obtained that the most of the synthesized alumina has a spherical structure. A small number of them has non-spherical shapes which can be the result of improper drop formation when the gel descends into the paraffin layer, or the time difference between the spherical spheres during ion exchange in the ammonia solution. The granules had the diameter between 2.5-3.6 mm.

Structural Analysis Assessment

The XRD analysis of the prepared granules at optimum conditions is shown in Figure 4(a). The plot shows that the sample had a gamma alumina structure. The major peaks could detect at 19.5, 37.6, 39.5, 45.8, 60.9 and 67° which related to the crystalline sheet of [1 1 1], [3 1 1], [4 0 0], [5 1 1], [1 1 1] and [4 4 0], respectively [9].

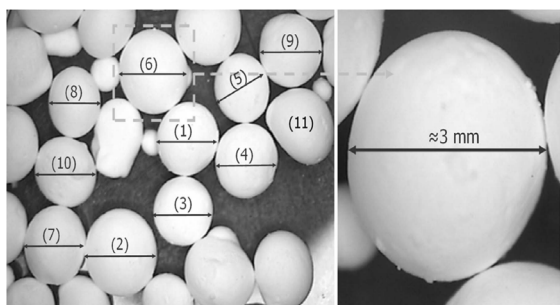


Fig. 3 The granular alumina synthesized with dripping method in paraffin-ammonia layer.

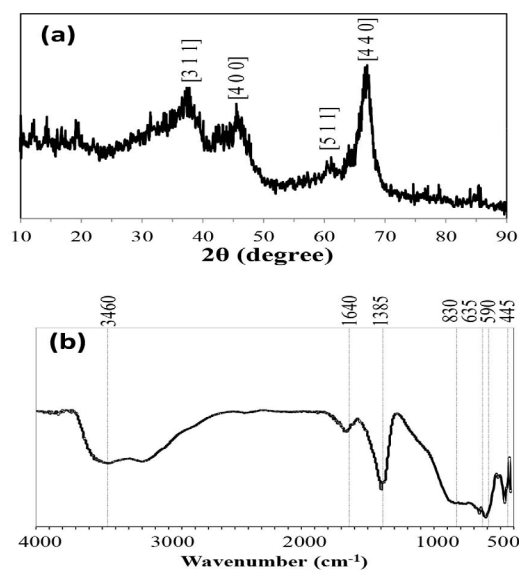


Fig. 4 (a) XRD, and (b) FTIR plots of the synthesized granular alumina.

The FTIR analysis was also performed in the range of 400-4000 cm^{-1} as shown in Figure 4(b). The major peaks could observe at 3400 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} and 1385 cm^{-1} which are related to O-H group of physically adsorbed water on the surface of alumina or reacted with Al cation in the form of Al-O-H [10]. Moreover, the Al-O bonds related to strength of hexagonal and tetrahedral structures of AlO_6 and AlO_4 could detect at 500-650 cm^{-1} and 650-850 cm^{-1} , respectively [2]. The BET analysis of the synthesized granular alumina was performed that the surface area, pore volume and mean pore size obtained 79.8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 0.0407 $\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$ and 4.2 nm, respectively.

Conclusions

In this research, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with granular structure was synthesized using dripping method. The effective variables such as the length and temperature of paraffin layer, concentration of ammonia layer and heating rate of calcination temperature step during synthesizing of granules were investigated. The results showed that the same spherical structure is obtained under the condition of paraffin layer temperature of 60 $^\circ\text{C}$, paraffin column length of 30 cm, ammonia solution concentration of 10% and calcination temperature rate

of 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$. The synthesized granules have an average particle size of 3 mm. This method could be useful for the synthesis of metal oxides with a granular structure.

References

1. Mäki-Arvela, P., & Murzin, D. Y. (2013). Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size, *Applied Catalysis A: General*, 451, 251-281, doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.012.
2. Nayeibzadeh, H., & Hojjat, M. (2020). Fabrication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (M = Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid-Base nanocatalyst used in trans/esterification reaction, *Waste and Biomass Valorization*, 11(5). 2027-2037.
3. Barreiros, F. M., Ferreira, P. J., & Figueiredo, M. M. (1996). Calculating Shape Factors from Particle Sizing Data, *Particle & Particle Systems Characterization*, 13, 6: 368-373, doi.org/10.1002/ppsc.19960130607.
4. Devyatkov, S. Y., Zinnurova, A. A., Aho, A., Kronlund, D., Peltonen, J., Kuzichkin, N. V., Lisitsyn, N. V. & Murzin, D. Y. (2016). Shaping of sulfated zirconia catalysts by extrusion: understanding the role of binders, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(23). 6595-6606.
5. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Ravindra, P., & Chan, E. S. (2013). Transesterification of palm oil using KF and NaNO_3 catalysts supported on spherical millimetric $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Renewable Energy*, 59, 23-29, doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.051.
6. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Chan, E. S., & Ravindra, P. (2012). Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, *Journal Porous Mater*, 19(5). 807-817.
7. Mora, C. F., & Kwan, A. K. H. (2000). Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing, *Cement and Concrete Research*, 30, 3: 351-358, doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00259-8.
8. Sištani, A., Saghatoleslami, N., Nayeibzadeh, H. (2018). Influence of calcination temperature on the activity of mesoporous $\text{CaO}/\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ catalyst in the esterification reaction, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(3). 321-331.
9. Tangcharoen, T., T-Thienprasert, J., & Kongmark, C. (2019). Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAI 2 O 4 (M= Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, *Journal of Advanced Ceramics*, 8, 352-366.
10. Nayeibzadeh, H., Saghatoleslami, N., & Tabasizadeh, M. (2019). Application of microwave irradiation for fabrication of sulfated $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite via combustion method for esterification reaction: process condition evaluation, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9(2). 141-152.

بررسی عوامل مؤثر بر اندازه و شکل گرانول‌های $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به روش گرانول‌سازی در روغن

حامد نایب‌زاده^{۱*}، علیرضا حیدری^۲، علی احمدپور^۲، ناصر ثقه الاسلامی^۲ و امیرحسین آزمون^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد و شیمی مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

چکیده

امروزه کاتالیست‌های ناهمگن نقش انکارناپذیری در فرآیندهای شیمیایی دارند. کاتالیست‌ها عموماً به صورت پودری سنتز می‌شوند که برای کاربرد صنعتی نیاز به شکل‌دهی دارند که خود هزینه مجزایی را ایجاد می‌کند. در این پژوهش، سنتز یک مرحله‌ای پایه کاتالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با ساختار کروی با استفاده از چکاندن محلول پیش ماده در ستونی از روغن انجام شد و تأثیر شرایط سنتز چون دما و ارتفاع ستون روغن (پارافین)، غلظت محلول سفت‌کننده گرانول (آمونیاک) و نرخ رشد دمای کلسیناسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دمای ستون پارافین سبب کاهش کشش سطحی و بهبود حرکت ژل‌های تزریق شده می‌گردد و به راحتی با عبور از مرز لایه پارافین وارد لایه آمونیاک می‌شوند. ولی از طرف دیگر به دلیل کاهش ویسکوزیته سرعت سقوط دانه‌های ژل افزایش یافته که بر شکل کروی گرانول‌ها اثر منفی دارد. لذا به منظور شکل‌گیری مناسب ساختار کروی باید ارتفاع ستون پارافین زیاد باشد. کم کردن غلظت محلول آمونیاک در مرحله تبادل یونی درون ساختار گرانول‌ها بسیار مناسب بوده و از هم پاشیدگی گرانول‌ها جلوگیری می‌کند. نتایج نشان داد که نرخ رشد دمای کلسیناسیون باید در کمترین مقدار تنظیم شود تا با خروج آرام آب و دیگر حلال‌های موجود در ژل، ترک و شکستگی در سطح گرانول رخ ندهد. گرانول‌های گاما اکسید آلومینیوم (آلومینا) سنتز شده در شرایط ستون پارافین دمای 60°C و ارتفاع 30 cm ، غلظت محلول آمونیاک 10% و دمای کلسیناسیون 700°C که با نرخ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ افزایش یافته است، دارای ابعادی حدود 3 mm می‌باشند. همچنین ضریب کروی بودن گرانول‌های تولیدی کمتر از 0.5 بوده است که نشان دهنده کیفیت مناسب این روش برای تولید پایه‌های کاتالیست گرانولی است. در ضمن، تعیین مشخصات گرانول‌ها نشان داد که مساحت سطح‌شان $78/9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ است و آن‌ها اندازه و حجم حفرات مناسبی برای کاربرد به عنوان پایه کاتالیست دارند.

کلمات کلیدی: گاما آلومینا، کاتالیست، گرانول، سل-ژل، کلسینه کردن

مقدمه

امروزه کاتالیست‌ها نقش اساسی را در صنایع فرآیندی ایفا می‌کنند به‌طوری‌که در بیش از ۸۰٪ فرآیندها از کاتالیست استفاده می‌شود. نقش اصلی کاتالیست، افزایش سرعت واکنش به‌وسیله کاهش سطح انرژی‌های فعال‌سازی می‌باشد. کاتالیست‌ها عموماً از سه بخش اصلی تشکیل شده است که شامل فاز فعال، پایه و تقویت‌کننده است. فاز فعال به‌عنوان عامل اصلی پیش‌برنده واکنش می‌باشد که به‌دلیل سطح کم، پایداری (حرارتی و مکانیکی) پایین و یا همگن بودن آن نسبت به فرآیند برروی یک پایه مناسب باید بارگذاری شود. به‌عبارتی، پایه کاتالیست عامل اصلی ایجاد سطح برای فاز فعال می‌باشد و سبب توزیع مناسب فاز فعال نیز می‌گردد. همچنین پایه نقش اصلی را در پایداری، گزینش‌پذیری، عدم حساسیت به سموم و عدم کلوخه شدن فاز فعال نیز می‌تواند ایفا نماید. در اکثر موارد، پایه یک جامد متخلخل بی‌اثر می‌باشد که عموماً در واکنش بی‌تأثیر بوده و اثر کاتالیستی چندانی ندارد. البته امروزه برروی ایجاد فعالیت در پایه‌ها نیز تحقیق می‌شود که بحث مقاومت مکانیکی و حرارتی آن نیز بسیار مهم می‌باشد [۱ و ۲]. پایه‌های متداولی در صنعت برای استفاده وجود دارد که از آن می‌توان به آلومینیوم اکسید [۳-۵]، سیلیکا [۶]، زئولیت [۷-۹]، تیتانیوم اکسید و زیرکونیوم اکسید نام برد [۱۰]. در این بین آلومینیوم اکسید که به آن آلومینا نیز گفته می‌شود، به‌دلیل قیمت ارزان‌تر، در دسترس بودن و مقاومت مناسب حرارتی و مکانیکی یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی به‌عنوان پایه می‌باشد. آلومینا دارای ۲ فاز اصلی گاما (γ) و آلفا (α) می‌باشد. آلفا آلومینا در شکل ظاهری به‌صورت یک پودر سفید رنگ می‌باشد که مساحت سطح ویژه آن بسیار کم ($10-5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) است. این ماده مقاومت دمایی بالایی دارد ولی عموماً فعالیت کاتالیستی خاصی از خود نشان نمی‌دهد؛ در مقابل گاما آلومینا

خصوصیات کاملاً متفاوتی دارد. گاما آلومینا، اولین فاز بلوری آلومینا است که درصد خلوص بسیار بالایی دارد و با پراکندگی عالی و مساحت سطح بالا ($300-160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)، علاوه‌بر مقاومت مناسب در برابر حرارت، فعالیت مناسبی به‌عنوان کاتالیست نیز دارد [۱۱ و ۱۲]. روش‌های متفاوتی برای سنتز کاتالیست‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به‌روش هم‌رسوبی، تلقیح (اشباع)، سل-ژل، هیدرو (سلو) ترمال^۱ و غیره اشاره کرد [۱۳-۱۵]. در تمامی این روش‌ها عموماً کاتالیست‌ها به‌صورت پودری سنتز می‌شود ولی استفاده آنها به‌صورت پودر امکان‌پذیر نمی‌باشد زیرا این ذرات با سایز کوچک مشکلات زیادی مانند افت فشار بالا، انتقال جرم و حرارت ضعیف، مشکلات عملیاتی کردن به‌دلیل وزن نامناسب مخصوصاً هنگام سیالیت و جداسازی را افزایش می‌دهند. همچنین امکان خطرات بهداشتی به‌دلیل استنشاق ذرات وجود دارد. بنابراین، ساخت کاتالیست با اندازه ماکروسکوپی (در ابعاد میلیمتری) می‌تواند برای کاربردهای صنعتی مفید باشد [۱۶]. کاتالیست‌ها به‌طورمعمول در شکل‌های مختلف چون کروی (گرانول)، قرص، حلقه و شکل‌های چند وجهی متقارن و نامتقارن تولید می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. کاتالیست‌های کروی می‌توانند سایش کاتالیست در محیط واکنش را به حداقل برساند که سبب افزایش عمر کاتالیست می‌شود [۱۹]. به‌منظور تولید کاتالیست‌های گرانولی دو حالت عمومی وجود دارد که شامل استفاده از پیوند دهنده‌ها بعد از مرحله سنتز پودر (گرانول‌سازی ثانویه) و یا تولید مستقیم با شکل گرانول می‌باشد. در روش گرانول‌سازی ثانویه از روش‌های مکانیکی [۲۰]، شکل‌دهی با خشک کن افشانه‌ای [۲۱ و ۲۲] و شکل‌دهی توسط فاز مایع می‌توان استفاده کرد [۲۳]. در روش مکانیکی کنترل اندازه گرانول‌ها سخت می‌باشد [۲۴ و ۲۵].

1. Hydro (Solvo) Thermal

به بررسی سنتز گاما آلومینا خالص و تقویت شده با عناصر دیگر به روش چکاندن در روغن پرداختند. آن‌ها تنها دمای کلسیناسیون را مورد ارزیابی قرار دادند و بیان داشتند که دمای 750°C برای دستیابی به مساحت سطح بالاتر و فاز گاما آلومینا مناسب می‌باشد. حتی با تغییر روش خشک کردن نهایی می‌توان به آئروژل‌های پایداری دست یافت. یو و همکاران [۳۳] دانه‌های آئروژل گاما و آلفا آلومینا را به روش چکاندن ژل محلول پیش ماده آلومینا درون لایه پارافین و آمونیاک و خشک کردن تحت فرایند اتانول فوق بحرانی سنتز کردند. ولی کمبود یک بررسی یکپارچه برای دسترسی به یک نتیجه‌گیری کامل احساس می‌شود و عوامل دیگری مانند سرعت رشد دمای کلسیناسیون هم وجود دارد که می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. به‌علاوه اطلاعات کافی در مورد ساختار گرانول‌ها با تغییر هر یک از متغیرها از نظر ابعاد، قطر و میزان کروی بودن وجود ندارد و بیشتر بر روی خصوصیات شیمیایی و آنالیز مشخصات گرانول‌ها صحبت شده است. لذا در این پژوهش از روش چکاندن ژل در ستون روغن (پارافین) برای تولید گرانول‌های آلومینا استفاده شد و تأثیر عوامل متعدد چون دما و ارتفاع لایه پارافین، غلظت محلول آمونیاک در مرحله تبادل یونی برای سفت شدن گرانول‌ها و نرخ دمایی در مرحله کلسیناسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده توسط عکس‌برداری به صورت ظاهری بررسی شد و در انتها ساختار گرانول‌های بهینه توسط عکس‌برداری توسط میکروسکوپ مجهز و استفاده از نرم‌افزار آنالیز عکس مورد ارزیابی دقیق قرار گرفتند. در انتها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آلومینا بررسی شد.

مواد و روش‌ها

سنتز گاما آلومینا گرانولی

گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) با ساختار کروی با استفاده از روش سل-ژل و گرانول‌سازی در لایه روغن و آمونیاک تهیه شد [۱۹ و ۲۹].

و در روش خشک کن افشانه‌ای نیز اندازه گرانول‌ها کمتر از 1 mm می‌باشد. در روش شکل‌دهی توسط فاز مایع که علاوه بر روش ثانویه گرانول‌سازی، جز روش‌های درجا تولید گرانول از ژل مواد اولیه می‌باشد، از فرو افتادن محلول اولیه در روغن ایجاد می‌شود. تنش سطحی لایه روغن سبب ایجاد ساختار کروی می‌شود. در این روش مواد اولیه درون یک روغن با دمای $90-100^{\circ}\text{C}$ فرو افتاده و پس از حدود 10 min هم خوردن در این مخلوط توسط آمونیاک یا هیدروکربن موجود در خود ماده اولیه سفت می‌شوند [۲۶]. اگرچه این روش کاربرد فراوانی دارد، ولی مشکل این روش احتمال تخریب ساختار گرانول‌ها در روغن داغ می‌باشد [۲۷]. پیشنهادهایی برای اصلاح این روش به منظور تولید گرانول‌های یکسان شده است. اسلام و همکاران [۲۸] پیشنهاد دادند که استفاده از ستون روغن (پارافین) می‌تواند یک جایگزین مناسب به جای ظروف روغنی باشد. آن‌ها محلول اولیه که از بوهیمیت به عنوان ماده اولیه استفاده کردند را درون یک ستون پارافین چکانند تا ساختار کروی به کمک روغن تشکیل شود و سپس از طریق تبادل یونی درون آمونیاک (مشابه روش شکل‌دهی در مایع) ساختار سفت ایجاد می‌گردد. در نهایت با کلسینه کردن توانستند ساختارهای میلیمتری کاتالیست را ایجاد نمایند. آن‌ها همچنین ارتفاع مورد نیاز لایه روغن را نیز مورد بررسی قرار دادند و ارتفاع 10 cm را بهترین فاصله برای دستیابی به قطره مناسب اعلام کردند [۲۹ و ۳۰]. البته نتایج آن‌ها با گزارش دیگر محققان در تناقض بوده است. یاداو و باتاچاریا [۳۱] بیان داشتند که ارتفاع لایه پارافین باید حدود 25 cm باشد تا ساختار کروی به‌طور مناسب تشکیل شود. بلکر و دهبیل [۲۶] با روش چکاندن ژل ماده اولیه درون محلول پارافین و آمونیاک، گرانول‌های آلومینا با اندازه حدود 3 mm را سنتز کردند. آن‌ها از نشاسته به عنوان سورفکتنت و از محلول 10% آمونیاک استفاده کردند، ولی بهینه‌سازی در فرآیند سنتز انجام ندادند. شبانی و همکاران [۳۲]

آمونیاک (۶۵٪ و ۱۰٪) به‌عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر اندازه و شکل گرانول‌های تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سرعت تغییرات دما در مرحله کلسیناسیون ($1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ ، ۳/۵، ۵ و ۸) نیز به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار ارزیابی شد.

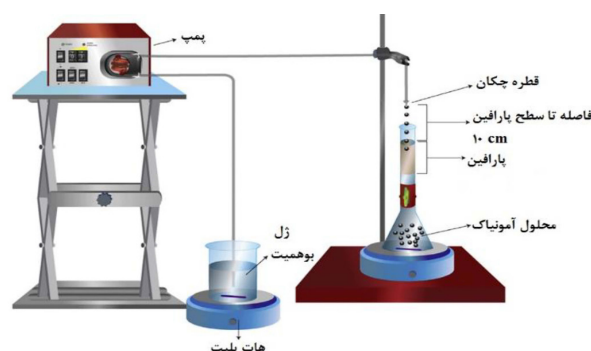
تعیین مشخصات

آنالیز شکل و اندازه دانه‌های گرانول آلومینا توسط آنالیز عکس‌های دیجیتالی توسط دوربین عکاسی انجام شد. همچنین به‌منظور آنالیز دقیق گرانول کروی آلومینا سنتز شده از میکروسکوپ استریوزوم Meiji Techno EMZ-5 ساخت ژاپن استفاده شد. همچنین از نرم‌افزار ImageJ برای آنالیز دقیق‌تر عکس‌ها استفاده شد [۳۴]. به‌منظور ارزیابی میزان کروی بودن گرانول‌های تولیدی از ضریب کروی بودن^۱ استفاده شد که هر چه مقدار آن به صفر نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که کرویت گرانول بالاتر می‌باشد و اعداد بزرگتر نشان‌دهنده دور بودن از حالت کروی می‌باشد. ضریب کروی بودن از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۶ و ۳۵]:

$$SF = \frac{D_{\max} - D_{\text{per}}}{D_{\max} + D_{\text{per}}} \quad (1)$$

که SF ضریب کروی بودن، $D_{\max}$ بزرگترین قطر عبوری از مرکز گرانول و D_{per} قطر عمود بر قطر $D_{\max}$ می‌باشد که از مرکز گرانول می‌گذرد.

مقدار ۳۰۰ g پودر بوهمیت تهیه شده از شرکت تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور (آذرشهر، ایران) در ۱۰۰۰ mL آب مقطر به‌مدت ۳ min تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل روی هات پلیت با دمای 75°C با سرعت ۴۰۰ rpm هم‌زده شد و برای تنظیم pH=1 مقداری اسید هیدروکلریک ۲ M به آن اضافه شد تا ترکیب ژل مانندی حاصل گردد. ژل تولیدی با سرعت 0.5 mL.min^{-1} داخل ستون مایعی حاوی روغن پارافین در لایه بالایی و محلول آمونیاک در لایه پایینی پمپ شد. نمای از روش تولید گرانول آلومینا از طریق چکیدن در محلول روغنی (پارافین) در شکل ۱ نشان داده شده است. بعد از یک h قرار گرفتن گرانول‌ها در محلول آمونیاک، گرانول‌ها از محلول به کمک کاغذ صافی جدا شده و یک مرتبه با اتانول و یک مرتبه با آب مقطر به‌خوبی شستشو داده شدند تا لایه روغنی و آمونیاک به‌طور کامل از روی سطح و داخل حفرات حذف شوند و برای ۲۴ h در دمای اتاق (25°C) قرار گرفتند تا خشک شوند. گرانول‌های خشک شده سپس درون کوره قرار داده شد تا برای ۳ h در دمای 700°C کلسینه شوند. به‌منظور دستیابی به گاما آلومینا به‌عنوان یک پایه مناسب با بهترین ساختار و خصوصیات، شرایط عملیاتی تغییر و مورد بررسی قرار گرفت. دمای پارافین (25°C و 60°C)، ارتفاع ستون پارافین (۱۵ cm و ۳۰ cm) و غلظت محلول



شکل ۱ شماتیکی برای روند تولید گاما آلومینا گرانولی [۳۰]

گرانولی به هم و ضربه زدن گرانول‌ها برروی یکدیگر می‌توان اشاره کرد. این عوامل سبب می‌شود تا بعد از چسبیدن چند دانه ژل گرانول به هم، وزن آن‌ها افزایش یافته و مجموعه‌ای از گرانول‌های به هم چسبیده بر کشش سطحی غلبه کرده و وارد لایه آمونیاک شوند. اما به دلیل تأثیرات نامطلوب برخورد گرانول‌ها، حالت کروی آن‌ها از بین رفته و کلوخه‌ای شوند.

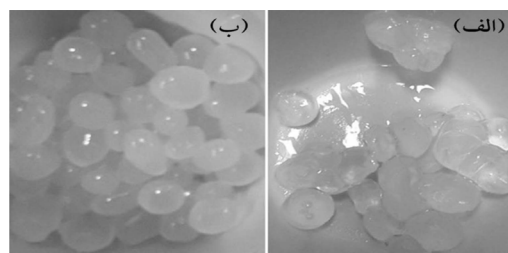
همان‌طور که می‌دانیم افزایش دما، سبب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های مایع می‌شود و در نتیجه مولکول‌ها با نیروی جاذبه کمتری به داخل مایع کشیده می‌شود. در نتیجه افزایش دمای پارافین به 60°C باعث شد تا نیروهای هم‌چسبی و کشش سطحی در فصل مشترک کاهش یافته و گرانول‌های تشکیل شده پس از عبور از پارافین، به راحتی از فصل مشترک عبور کرده و وارد لایه آمونیاک شوند [۳۶]. در نتیجه گرانول‌های منظم‌تر و با ساختار مناسب‌تر حاصل شد (شکل ۲-ب). اگرچه سنتز گاما آلومینا به این روش در دمای لایه روغن بالاتر (حدود 80°C) نیز انجام شده است ولی نتایج حاصل از برخی پژوهش‌ها نشان داده است که تفاوت دمایی زیاد بین لایه روغن و لایه آمونیاک تأثیر منفی بر ساختار گرانول‌های تولیدی می‌گذارد [۳۱]. البته افزایش دما سبب کاهش ویسکوزیته لایه پارافین نیز می‌گردد که به دلیل کاهش مقاومت در برابر حرکت گرانول‌ها، سبب افزایش سرعت ته‌نشینی آن‌ها می‌گردد. این می‌تواند یک عامل منفی در تشکیل ساختار کروی باشد، زیرا مدت زمان عبور دانه‌های ژل از لایه پارافین یک عامل مهم در ایجاد ساختار گرانولی می‌باشد. زمان عبور گرانول‌ها را می‌توان با تنظیم ارتفاع لایه پارافینی به حد مناسب رساند و بر مشکل کاهش ویسکوزیته غلبه کرد که در بخش بعد مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

تعیین ساختار و مورفولوژی گرانول‌های آلومینا تولیدی به وسیله آنالیزهای پراش اشعه ایکس^۱، طیف سنج مادون قرمز^۲ و مساحت سطح به روش BET-BJH ارزیابی شد. آنالیز XRD توسط دستگاه UNISANTIS/XMP 300 با تابش اشعه Cu با دامنه $1/5406^{\circ}\text{Å}$ در بازه $90^{\circ}-10^{\circ}$ انجام شد. نمونه نهایی به وسیله تکنیک استاندارد KBR برای آنالیز FTIR آماده شد و توسط دستگاه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. آنالیز مساحت سطح، حجم حفرات و قطر حفرات توسط دستگاه BET-201A ساخت شرکت Cornell Industry Research Park از آمریکا صورت گرفت.

نتایج و بحث

تأثیر دمای پارافین

تأثیر دمای پارافین بر نحوه تشکیل گرانول‌های گاما آلومینا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۲ آلومینا گرانولی سنتز شده در دمای لایه پارافین (الف) 25°C و (ب) 60°C

زمانی که دمای پارافین 25°C قرار داده شد، به دلیل نیروی هم‌چسبی بین مولکول‌های پارافین و کشش سطحی بالای پارافین در فصل مشترک پارافین و آمونیاک، گرانول‌ها به دلیل وزن پایین توانایی غلبه بر این کشش سطحی را نداشته و از فصل مشترک عبور نمی‌کنند. لذا وارد لایه آمونیاک نشده و در فصل مشترک برروی هم انباشته می‌شوند. انباشته شدن در فصل مشترک چند مشکل را به همراه خواهد داشت که از آن جمله به چسبیدن دانه‌های

1. X-ray Powder Diffraction (XRD)

2. Fourier Transform Infra-red

ارتفاع پارافین

نحوه شکل‌گیری گرانول‌های آلومینا در حین عبور از دو لایه پارافین و آمونیاک به‌صورت زیر انجام می‌شود [۲۷]:

(۱) پارافین به‌دلیل نیروی کشش سطحی خود سبب می‌شود تا ژل مواد اولیه به محض ورود به‌سمت پایدارترین ساختار فشاری خود یعنی کروی متمایل شوند.

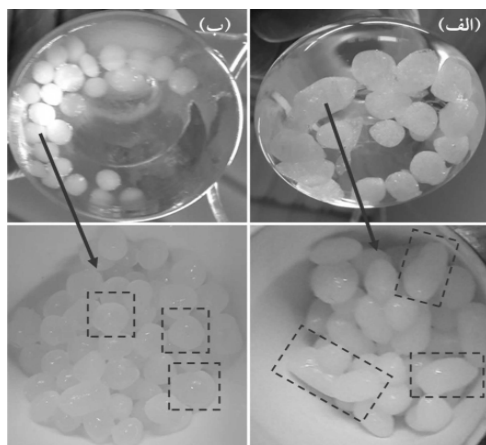
(۲) آمونیاک با تبادل یونی با اسید هیدروکلریک درون ساختار ژل، سبب پایداری هر چه بیشتر آن می‌گردد.

در نتیجه خصوصیات هر یک از این لایه‌ها بر ساختار نهایی گرانول‌ها بسیار مؤثر است که نمایی از سیستم تولید در **شکل ۳** نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با استفاده از خروجی‌های موجود ارتفاع هر یک از لایه‌های مایع تنظیم می‌شود. با توجه به اینکه میزان حضور ژل آلومینا اولیه در هر یک از لایه‌ها تأثیرات خاص خود را بر ساختار می‌گذارند، تأثیر ارتفاع لایه پارافین بر شکل ظاهری آلومینا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در **شکل ۴** نشان داده شده است. درحالتی که ارتفاع پارافین ۱۵ cm می‌باشد، ژل تزریقی فرصت کافی برای پیدا کردن ساختار کروی را نداشته و از محلول پارافین عبور می‌کند و وارد آمونیاک می‌شود. همچنین همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد،

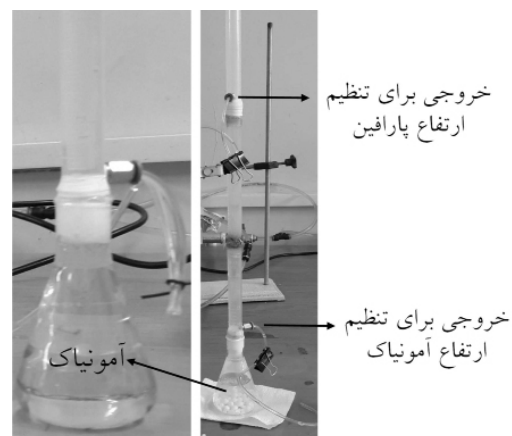
به‌دلیل دمای بالای لایه پارافین (65°C) و کاهش ویسکوزیته سرعت سقوط بیشتر شده است. در نتیجه ساختار کامل کروی شکل نگرفت و به‌دلیل وجود گوشه‌های تیز و یا ساختار بیضوی، احتمال تماس و چسبیدن آن‌ها افزایش یافته و ساختارهای نامتعارفی را سبب شده است. با افزایش طول مسیر سقوط ژل‌های گرانولی اولیه در لایه پارافین، فرصت کافی برای تأثیر اثرات کششی فراهم شده و ساختار کروی شکل مناسب شکل می‌گیرد (**شکل ۴-ب**). نتایج حاصل با پژوهش یاداو و باتاچاریا [۳۱] که ارتفاع مناسب لایه پارافین را ۲۵ cm بیان کردند، مطابقت مناسبی دارد.

غلظت آمونیاک

آمونیاک با غلظت مشخص برای زمان پیرسازی گرانول‌ها پس از عبور از لایه پارافین استفاده می‌شود. میزان غلظت محلول آمونیاک می‌تواند بر ساختار ظاهری گرانول‌ها بسیار تأثیرگذار باشد. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، آمونیاک نقش تبادل‌کننده یونی با اسید موجود در ژل دارد که سبب ایجاد پایداری بیشتر ساختار گرانول می‌شود. عبدالله و همکاران [۳۷] به بررسی متغیرهای مؤثر بر مساحت سطح گرانول‌های آلومینا سنتز شده به‌روش چکاندن در روغن پرداختند و بیان داشتند که غلظت محلول آمونیاک یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار بر خصوصیات گرانول‌های گاما آلومینا است.



شکل ۴ آلومینا گرانولی سنتز شده با ارتفاع پارافین الف) ۱۵ cm و ب) ۳۰ cm



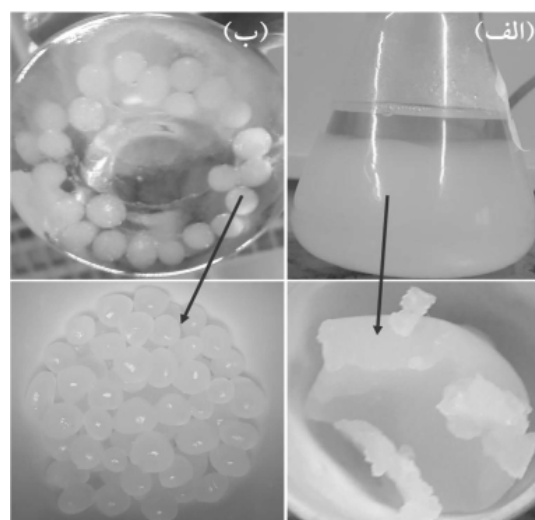
شکل ۳ نمایی از سیستم تولید آلومینا گرانولی برای تنظیم ارتفاع پارافین و آمونیاک

موجود در گرانول‌ها به آرامی خنثی و ساختار گرانول‌ها حفظ شود. با استفاده از محلول ۱۰٪ آمونیاک به‌علت سرعت آرام‌تر در مرحله نفوذ و خنثی‌سازی اسید، گرانول‌های آلومینا توانستند ساختار خود را به‌طور مناسب‌تری حفظ کنند (شکل ۵ ب). سماک و همکاران [۳۸] نیز اخیراً بررسی را بر روی متغیرهای تأثیرگذار بر ساختار گرانول آلومینا انجام دادند که برای دستیابی به ساختار مناسب، از محلول آمونیاک ۱۰٪ استفاده کردند.

سرعت دمایی کلسینه کردن

کلسینه کردن عاملی بسیار مهم در شکل‌گیری ساختار بلوری در اکسیدهای فلزی است. در حین فرآیند کلسیناسیون، مولکول‌های حلال (آبی یا آلی) از درون ساختار خارج می‌شوند و پیوند بین اکسیدهای فلزی ایجاد می‌شود. همچنین عناصر غیرضروری پیش ماده مانند نیترات، آمونیاک، دی‌کسید کربن و غیره خارج می‌شوند. به‌علاوه کلسیناسیون عامل اساسی در نحوه توزیع اندازه خلل و فرج، پایداری حرارتی و شیمیایی اکسیدهای فلزی، نحوه و نوع فاز فعال می‌باشد. عموماً در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته در مورد سنتز اکسیدهای فلزی دمای کلسینه بین ۵۰۰-۱۰۰۰ °C مورد نیاز است [۱۳]. شبانی و همکاران [۳۹] بر روی تقویت استحکام مکانیکی و حرارتی گاما آلومینا به‌وسیله زیرکونیوم و لانتانیم مطالعه کردند. گرانول‌های آلومینا سنتز شده در دمای ۷۵۰-۱۲۰۰ °C کلسینه شدند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که در دمای ۷۵۰ °C می‌توان به ساختار گاما آلومینا دست یافت و در دماهای بالاتر ساختار آلفا آلومینا بیشتر حاصل می‌شود. اما در تحقیقات کمی به‌سرعت (نرخ رشد) دما از دمای محیط تا دمای مطلوب اشاره شده است که علت اصلی آن این است که عموماً نمونه‌ها به‌صورت پودری سنتز می‌شوند. اما به‌منظور سنتز ماده‌ای با ساختار گرانولی این یک عامل مهم می‌باشد زیرا سرعت زیاد خروج مایع

البته آن‌ها غلظت آمونیاک را در بازه ۵-۱۰ wt.% بررسی کردند که غلظت بالاتر سبب افزایش مساحت سطح شد ولی اطلاعاتی در مورد درصدهای بالاتر گزارش نکردند. لذا بررسی درصد غلظت محلول آمونیاک در غلظت‌های بالاتر (۶۵٪ و ۱۰٪) انجام شد که نتایج حاصل بر شکل گرانول نهایی در شکل ۵ نشان داده شده است.



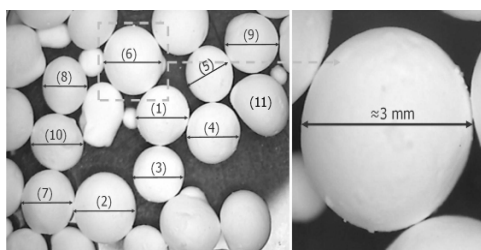
شکل ۵ آلومینا گرانولی سنتز شده در محلول آمونیاک با غلظت الف) ۶۵٪ و ب) ۱۰٪

دانه‌های ژل آلومینا بعد از ورود به درون آمونیاک، حدود ۱ h برای تبادل یونی باقی می‌مانند. البته شایان ذکر است که مقداری تفاوت زمانی بین خروج اولین دانه ژل و آخرین آن از نازل وجود دارد که از آن صرف‌نظر می‌کنیم. غلظت آمونیاک تأثیر عمده‌ای بر پایداری شکلی گرانول‌ها داشت، به گونه‌ای که در محلول غلیظ آمونیاک (۶۵٪)، به محض ورود گرانول‌ها به آمونیاک، تمام گرانول‌ها کاملاً از هم پاشیده و در محلول گسترده می‌شوند. علت این امر خنثی شدن سریع اسید موجود در گرانول‌ها و نفوذ سریع آمونیاک به داخل ساختار آن‌ها می‌باشد که سبب می‌شود ساختار از هم بپاشد [۳۰]. یاداو و باتاچاریا [۳۱] نیز بیان داشتند که غلظت بیش از ۲۵٪ آمونیاک سبب متلاشی شدن نمونه‌ها می‌شود. لذا برای رفع این مشکل از محلول آبی آمونیاک ۱۰٪ استفاده گردید تا اسید

دلیلی بر سرعت بالای خروج گازها و بخارات در درون ماده و ایجاد مجرا برای خروج گازها می‌باشد. در **شکل ۶-ج** سرعت دمایی به $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کاهش یافت که مشاهده می‌شود، شکل گرانولی بدون چروکیدگی سطحی و با کمترین ساختار غیرکروی ایجاد شده است. بنابر مطالعات صورت گرفته، در هیچ پژوهشی تأثیر این عامل مورد بررسی قرار نگرفته است و حتی در روش سنتز نیز به آن اشاره نشده است، تنها شبانی و همکاران اشاره داشتند که از نرخ رشد دمایی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای کلسیناسیون گرانول‌های تولید شده استفاده کردند که کاملاً در بازه مناسب برای سنتز گرانول بوده و با یافته‌های پژوهش حاضر مطابقت دارد [۳۲ و ۳۹].

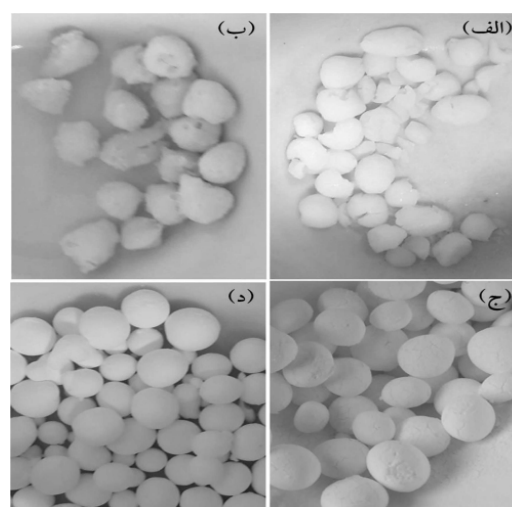
ارزیابی قطر و کروی بودن گرانول‌ها

به‌منظور بررسی دقیق قطر ذرات و کروی بودن آنها از میکروسکوپ استریوزوم استفاده شد و عکس دیجیتالی برخی گرانول‌ها که کاملاً به‌صورت تصادفی انتخاب شدند، مورد بررسی قرار گرفت که در **شکل ۷** نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، آلومینا سنتز شده دارای ساختار کروی شکل هستند و البته تعداد کمی شکل‌های غیرکروی نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند حاصل از تشکیل قطره نامناسب هنگام فرود ژل به درون لایه پارافین و یا تفاوت زمانی بین دانه‌های کروی در هنگام تبادل یونی در محلول آمونیاک، قبلاً توضیح داده شد، ولی به‌طور کلی اکثریت دانه‌ها به‌طور ظاهری دارای ساختار کروی هستند.



شکل ۷ عکس دیجیتالی از آلومینا گرانولی سنتز شده به‌روش چکیدن در لایه پارافین- آمونیاک

(آب، اسید، آمونیاک) موجود در ساختار ژل تولیدی حتی ممکن است سبب تخریب شکل گرانولی شود. نرخ رشد دما در فرایند کلسیناسیون در مقادیر $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $3/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تنظیم شد که نتایج حاصل در **شکل ۶** نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به‌دلیل حساس بودن ساختار کروی، در نرخ بالای افزایش دمای کلسیناسیون (**شکل ۶-الف**)، گرانول‌ها تخریب می‌شوند.



شکل ۶ آلومینا گرانولی سنتز شده در دمای 700°C با نرخ رشد دمایی (الف) $3/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، (ب) $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، (ج) $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و (د) $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

عامل اصلی، خروج سریع آب و یا دیگر گازها از درون ساختار مزوحفرات پایه کاتالیست می‌باشد. در **شکل ۶-ب** مشاهده می‌شود که با کاهش سرعت دمایی ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) اگرچه تخریب و شکست گرانول‌ها کم شده است ولی خروج سریع بخار و گاز از درون ساختار، سبب مجراسازی شده و حفرات بزرگ در سطح خارجی را ایجاد کرده است. همچنین سبب تغییر شکل واضح از ساختار گرانولی می‌شود. با کاهش بیشتر نرخ رشد دما در حین کلسیناسیون (**شکل ۶-ج**)، تخریب ساختار گرانولی مشاهده نمی‌شود. اما چروکیدگی و ترک‌های سطحی قابل مشاهده است. همچنین شکل‌های بیضوی و یا تخم‌مرغی شکل بیشتری مشاهده می‌شود که

نکته حائز اهمیت است که برای گرانول شماره ۱۱، ضریب کروی بودن $0/272$ می‌باشد که نشان‌دهنده ساختار غیرکروی است که از شکل ظاهری آن نیز قابل تشخیص است. با توجه به اینکه گرانول‌های میلی‌متری به راحتی قابل رویت با چشم غیرمصلح هستند، تخمین اندازه آن‌ها بسیار آسان و با ابزار ساده امکان‌پذیر است، لذا جداسازی این ترکیبات از مخلوط واکنش‌های شیمیایی بسیار راحت و اقتصادی است و باعث صرفه‌جویی قابل‌توجهی در زمینه انرژی و سرمایه‌گذاری اولیه می‌گردد.

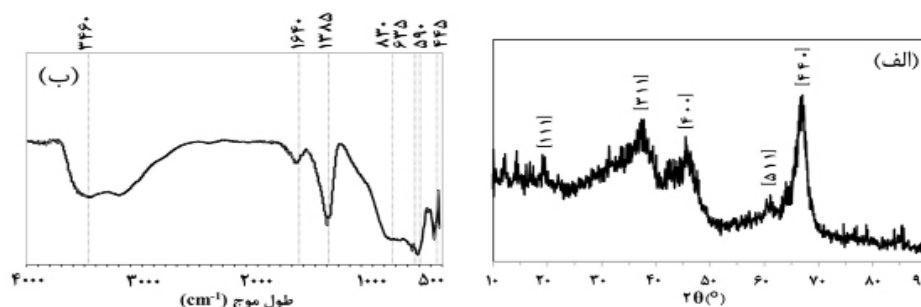
بررسی خصوصیات ساختاری

پس از دستیابی به نمونه گرانولی مناسب پس از بهینه‌سازی شرایط تولید، آنالیز ساختاری نمونه نهایی انجام شد. نتایج آنالیز XRD در شکل ۸-الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آلومینا تولیدی دارای ساختار گاما می‌باشد که با داده‌های JCPDS شماره $0425-010$ مطابقت دارد [۴۰، ۴۱]. پیک‌های عمده مربوط به $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در زوایای $19/5^\circ$ ، $37/6^\circ$ ، $45/8^\circ$ و $60/9^\circ$ و 67° مشاهده می‌شود که به ترتیب به صفحات بلوری [۱۱۱]، [۱۱۰] و [۳۱۰]، [۴۰۰]، [۵۱۱] و [۴۴۰] مرتبط می‌باشد [۱۲]. نتایج آنالیز FTIR به‌منظور بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده در شکل ۸-ب ارائه شده است.

با استفاده از نرم‌افزار آنالیز عکس، اندازه گرانول‌های آلومینا و ضریب کروی بودن نیز مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج در جدول ۱ لیست شده است. با توجه به شکل ۷ شماره‌گذاری صورت پذیرفته گرانول‌ها با جدول ۱ مطابقت دارد. گرانول‌های گاما آلومینا سنتز شده دارای قطر حدود 3 mm می‌باشند که قطر آنها بین $2/5-3/6\text{ mm}$ می‌باشند. در ضمن حداکثر و حداقل تفاوت بین قطر بیشینه و کمیت به ترتیب $0/35\text{ mm}$ و $0/05\text{ mm}$ است. اندازه‌گیری ضریب کروی بودن برای ۱۰ گرانول انتخاب شده نشان می‌دهد که ضریب کروی بودن بین $0/06494-0/0816$ است. اسلام و همکاران [۳۰] اشاره کردند که ضریب کروی بودن کمتر از $0/05$ نشان‌دهنده کروی بودن است که از میان ۱۰ گوی انتخاب شده، ۹ مورد دارای معیار کروی بودن مناسبی هستند. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که گرانول‌ها دارای ساختار کروی مناسبی هستند و روش مورد استفاده برای سنتز کاتالیست‌های یک شکل در اندازه‌های یکسان بسیار مناسب است. اگرچه گوی شماره ۸ دارای ضریب کروی بودن بزرگتر از $0/05$ است، ولی عدد آن بسیار بزرگ نمی‌باشد ($0/06494$)، به‌طوری‌که از شکل ظاهری آن تفاوت بالای کروی بودن مشاهده نمی‌شود. البته این

جدول ۱ قطر پایه کاتالیست آلومینا گرانولی و ضریب کروی بودن آنها

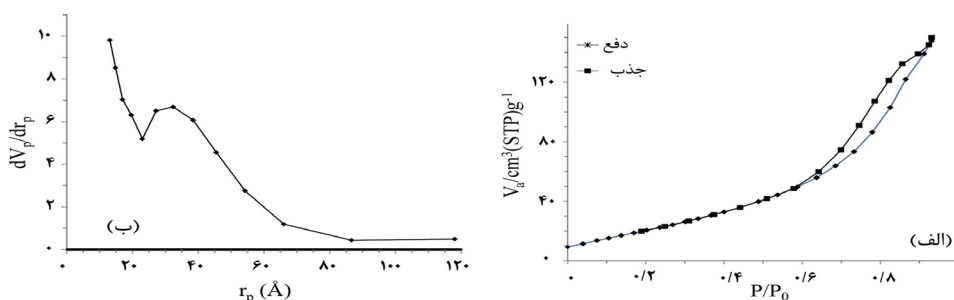
شماره گرانول	قطر بیشینه (mm)	قطر کمینه (mm)	تفاوت قطر	ضریب کروی بودن
۱	۳/۱	۲/۸۸	۰/۲۲	۰/۳۶۷۹
۲	۳/۵۸	۳/۴۹	۰/۰۹	۰/۰۱۲۷۳
۳	۲/۹	۲/۸۴	۰/۰۶	۰/۰۱۰۴۵
۴	۳/۰۹	۳/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۰۸۱۶
۵	۲/۸۳	۲/۶۳	۰/۲۰	۰/۰۳۶۶۳
۶	۳/۴۵	۳/۳۸	۰/۰۷	۰/۰۱۰۲۵
۷	۳/۲۹	۲/۹۸	۰/۳۱	۰/۰۴۹۴۴
۸	۲/۸۷	۲/۵۲	۰/۳۵	۰/۰۶۴۹۴
۹	۳/۰۹	۳/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۱۳۱۱
۱۰	۳/۰۷	۲/۷۹	۰/۲۸	۰/۰۴۷۷۸



شکل ۸ نمودار (الف) پراش اشعه ایکس (XRD) و (ب) طیفسنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) ساختار گاما آلومینا گرانولی

و میانگین قطر حفرات به ترتیب 0.407 cc.g^{-1} و $4/2 \text{ nm}$ می باشد. نمودار جذب و دفع گاز نیتروژن و همچنین توزیع اندازه حفرات نمونه گاما آلومینا در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که از منحنی های ایزوترم نیتروژن مشخص است، نمونه از نوع چهار (IV) در طبقه بندی آیوپاک^۱ در دسته بندی نمونه های مزوحفره قرار می گیرد. همچنین ساختار ایزوترم^۲ بیانگر نوع H1 است که نشان دهنده حفرات استوانه ای شکل هستند [۴۶ و ۴۷]. توزیع حفرات گاما آلومینا گرانولی که در شکل ۹-ب نمایش داده شده است، نشان می دهد که ماده از نوع مزوحفره با توزیع اندازه ذرات بین $2-100 \text{ nm}$ می باشد. حفرات $2-80 \text{ nm}$ بیشترین حجم را به خود اختصاص داده اند که نشان می دهد گاما آلومینا تولیدی می تواند به عنوان یک پایه مناسب برای تولید کاتالیست با بارگذاری فازهای فعال مورد نظر مورد استفاده قرار گیرد [۴۸].

با توجه به شکل پیک در بازه $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ و همچنین در 1640 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی و خمشی گروه های O-H است [۴۲]. این گروه ها مربوط به جذب رطوبت هوا بر روی سطح آلومینا می باشد. پیک در 1385 cm^{-1} مربوط به پیوندهای گروه OH با یون های فلزی است که در گاما آلومینا نشان دهنده ارتعاشات Al-O-H است [۴۳]. ارتعاشات کششی مربوطه به پیوندهای Al-O-Al مربوط به ارتعاشات هشت وجهی AlO_6 در بازه $500-650 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاشات چهار وجهی AlO_4 در بازه $650-850 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود [۴۴ و ۴۵]. پیوند در 445 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات Al-O-Al است. آنالیز BET به منظور بررسی مساحت سطح، حجم حفرات و میانگین قطر حفرات نمونه گرانولی گاما آلومینا انجام شد. نتایج نشان داد که مساحت سطح نمونه $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $79/8$ می باشد که مساحت مناسبی برای استفاده به عنوان پایه کاتالیست است. همچنین حجم حفرات



شکل ۹ نمودارهای (الف) جذب و دفع گاز نیتروژن و (ب) توزیع اندازه حفرات ساختار گاما آلومینا گرانولی

1. IUPAC
2. Hysteresis
3. Cylindrical Pore Channels

نتیجه‌گیری

در این پژوهش $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با ساختار گرانولی و با استفاده از روش گرانول‌سازی در روغن سنتز شد. با توجه به اینکه همگن بودن گرانول‌های تشکیل شده و همچنین ابعاد کروی یکسان می‌تواند عاملی تأثیرگذار بر کارایی و پسا‌فراوری کاتالیست‌ها باشد، متغیرهای تأثیرگذار در سنتز گرانول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. روش ساخت گرانول‌ها متشکل از چکیدن قطره‌ای ژل مواد اولیه دارای آلومینا درون ستونی از پارافین و سپس تبادل یونی درون محلول آمونیاک است که در انتها در دمای 700°C کلسینه می‌شوند. از این رو متغیرهای دمای پارافین، ارتفاع ستون پارافین، غلظت محلول آمونیاک و نرخ رشد دما تا رسیدن به دمای کلسیناسیون بهینه شد. نتایج نشان داد که ساختار کروی یکسان تحت شرایط دمای پارافین 60°C ، ارتفاع ستون پارافین

مراجع

- [۱]. تاج‌دینی، پ. ولی‌زاده، ک.، خباززاده، م. و طهماسبی، م. (۱۳۹۱). اثر اندازه، شکل ذره و اندازه حفره بر روی سطح ویژه نانو ذرات کاتالیستی و بازار جهانی نانو کاتالیست، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران، doi: ICOGPP01_687.
- [2]. Andersson, A., Holmberg, J., & Häggblad, R. (2016). Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development, Topics in Catalysis, 59(17). 1589-1599.
- [3]. Yüzbaşı, N. S., Krawczyk, P. A., Domagała, K. W., Englert, A., Burkhardt, M., Stuer, M., & Graule, T. (2022). Removal of MS2 and fr bacteriophages using MgAl_2O_4 -Modified, Al_2O_3 -stabilized porous ceramic granules for drinking water treatment, Membranes, 12(5). 471, doi.org/10.3390/membranes12050471.
- [4]. Ferreira, S., Verstraete, J. J., Jolimaître, E., Leinekugel-le-Cocq, D., & Jallut, C. (2023). Modelling textural and mass transfer properties for gamma-alumina catalysts using randomly generated pore networks, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 101, 2: 1068-1082, doi.org/10.1002/cjce.24396.
- [۵]. زارع‌زاده مهریزی، م. و رحیمی، ا. (۲۰۱۷). مروری بر فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی با استفاده از کاتالیزورهای کبالت و مولیبدن بر پایه آلومینا، نشریه علمی فرآیند نو، ۱۲ (۵۹)، ۱۷۶-۱۸۵. doi: 20.1001.1.17356466.1396.12.59.13.4.
- [۶]. اوجی، م.، تقی‌زاده سروستانی، م. بهنود، م. و اسفندیاری بیات، ع. (۲۰۲۲). اندازه‌گیری آزمایشگاهی خواص فوم آبی پایدار شده توسط نانوذره اصلاح شده سیلیکا با سورفکتانت، پژوهش نفت، ۳۲ (۳)، ۹۸-۱۱۱.
- [۷]. زندی، ا.، اکبری سنه، ر. و رحمانی چپانه، ف. (۲۰۲۲). تأثیر رئولویت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی، پژوهش نفت، ۳۲ (۳)، ۴۸-۶۵.
- [۸]. احمدپور، س.، یاری‌پور، ف. و خراشه، ف. (۲۰۱۸). تأثیر افزایش مزوحفره‌ها بر فعالیت رئولویت HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها، پژوهش نفت، ۲۸ (۲)، ۷۹-۹۲.
- [۹]. اکبری سنه، ر.، رحمانی، ف.، مرادی، غ.، شریف‌نیا، ش. (۲۰۲۰). تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، پژوهش نفت، ۳۰ (۲)، ۳۰-۱۴.

۳۰ cm، غلظت محلول آمونیاک ۱۰٪ و نرخ رشد دمایی $1^\circ\text{C}/\text{min}$ حاصل می‌شود. گرانول‌های سنتز شده دارای میانگین اندازه ذرات ۳ mm می‌باشد که بزرگترین مقدار ضریب کروی بودن ۰/۰۶۴۹۴ است که نشان می‌دهد، گرانول‌های گاما آلومینا سنتز شده دارای ساختارهای کروی مناسبی هستند. با توجه به اینکه فرم‌دهی کاتالیست‌های پودری یکی از مشکلات اساسی صنعت می‌باشد که سبب شده تا مسیرهای شکل‌دهی در صنعت گسترش یابند، ارائه این روش می‌تواند برای تولید یک مرحله اکسیدهای فلزی با ساختار گرانولی بسیار حائز اهمیت باشد. البته کاربرد این ساختار در فرآیندهای شیمیایی از نظر پایداری حرارتی و مکانیکی بسیار حائز اهمیت است که در تحقیقات بعدی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

- [۱۰]. طلعتی، آ.، حقیقی، م. و رحمانی، ف. (۲۰۱۸). تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی اکسید کربن روی نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ سنتزی به روش‌های رسوبی و تلقیح، پژوهش نفت، ۲۶(۶)، ۱۸۷-۱۷۴.
- [11]. Tzaneva, B. R., Naydenov, A. I., Todorova, S. Z., Videkov, V. H., Milusheva, V. S., & Stefanov, P. K. (2016). Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion, *Electrochimica Acta*, 191, 192-199, doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.063.
- [۱۲]. پرنی، م.ح.، سالم، ش.، سالم، ا. و سپهری، س. (۲۰۱۸). استفاده از امواج مافوق صوت و میکروویو برای سنتز گاما آلومینا به روش احتراقی، نشریه علمی فرآیند نو، ۱۳(۶۱)، ۷۵-۶۵، doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.61.5.7.
- [۱۳]. رحمانی وحید، ب. و حقیقی پراپری، م. (۲۰۱۸). سنتز ترموشیمیایی اسپینل سرامیکی Mg-Al به عنوان پایه نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ برای تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبز، پژوهش نفت، ۲۸(۵)، ۷۵-۵۹، doi: 10.22078/PR.2018.2905.2355.
- [14]. Pakhomov, N. A., & Buyanov, R. A. (2005). Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods, *Kinetics and Catalysis*, 46(5), 669-683.
- [15]. Mäki-Arvela, P., & Murzin, D. Y. (2013). Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size, *Applied Catalysis A: General*, 451, 251-281, doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.012.
- [16]. Wang, Y., Zhang, F., Xu, S., Yang, L., Li, D., Evans, D. G., & Duan, X. (2008). Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil, *Chemical Engineering Science*, 63(17), 4306-4312, doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.014.
- [17]. Bobadilla, L. F., Muñoz-Murillo, A., Laguna, O. H., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2019). Does shaping catalysts modify active phase sites? A comprehensive in situ FTIR spectroscopic study on the performance of a model Ru/Al₂O₃ catalyst for the CO methanation, *Chemical Engineering Journal*, 357, 248-257, doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.166.
- [۱۸]. لازمی زارع، ه.، سالم، ا.، جعفری‌زاد، ع. و برخورداری، آ. (۲۰۱۹). شکل‌دهی و ساخت پایه‌های مولایت از کائولن موجود در ایران به کمک اکستروژن در مقیاس نیمه صنعتی و استخراج با امواج میکروویو، نشریه علمی فرآیند نو، ۱۳(۶۴)، ۷۲-۶۳، doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.64.4.2.
- [19]. Qin, L., Zheng, Y., Li, D., Zhou, Y., Zhang, L., & Zuhra, Z. (2016). Phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized spherical millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ bead and its superior performance in oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Fuel*, 181, 827-835, doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.063.
- [20]. Sousa, R.C., Ferreira, M.C., Altzibar, H., Freire, F.B. & Freire, J.T. (2019). Drying of pasty and granular materials in mechanically and conventional spouted beds, *Particuology*, 42, 176-183, doi.org/10.1016/j.partic.2018.01.006.
- [21]. Pfeiffer, S., Florio, K., Makowska, M., Ferreira Sanchez, D., Van Swygenhoven, H., Aneziris, C. G., & Graule, T. (2019). Iron oxide doped spray dried aluminum oxide granules for selective laser sintering and melting of ceramic parts, *Advanced Engineering Materials*, 21, 6: 1801351, doi.org/10.1002/adem.201801351.
- [22]. Yıldız, Ö., & Soydan, A. M. (2019). Synthesis of zirconia toughened alumina nanopowders as soft spherical granules by combining co-precipitation with spray drying, *Ceramics International*, 45(14), 17521-17528, doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.314.
- [23]. Shoinchorova, T., Dikhtarenko, A., Ramirez, A., Dutta Chowdhury, A., Caglayan, M., Vittenet, J., & Gascon, J. (2019). Shaping of ZSM-5-based catalysts via spray drying: effect on methanol-to-olefins performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(47), 44133-44143, doi.org/10.1021/acsami.9b14082.
- [24]. Liu, Y., Kirchesch, P., Graule, T., Liersch, A., & Clemens, F. (2016). Development of oxygen carriers for Chemical Looping Combustion: The chemical interaction between CuO and silica/ γ -alumina granules with similar microstructure, *Fuel*, 186, 496-503, doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.090.
- [25]. Chen, Y. & Liu, K. (2017). Fabrication of Ce/N co-doped TiO₂/diatomite granule catalyst and its improved visible-light-driven photoactivity, *Journal of Hazardous Materials*, 324, 139-150, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.043.
- [26]. Belekar, R. M., & Dhoble, S. J. (2018). Activated Alumina Granules with nanoscale porosity for water defluoridation, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 322-328, doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.09.007.
- [۲۷]. عجمین، ح. و حقیقی، م. (۱۳۹۱). بررسی شکل‌دهی نانوکاتالیست‌های ناهمگن و تاثیر آن بر عملکرد کاتالیستی آنها در فرآیندهای صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران.
- [28]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Ravindra, P., & Chan, E. S. (2013). Transesterification of palm oil

- using KF and NaNO_3 catalysts supported on spherical millimetric $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Renewable Energy*, 59, 23-29, doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.051.
- [29]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Ravindra, P., Teo, S. H., Sivasangar, S., & Chan, E. S. (2015). Biodiesel synthesis over millimetric $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{KI}$ catalyst, *Energy*, 89, 965-973, doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.036.
- [30]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Chan, E. S., & Ravindra, P. (2012). Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, *Journal Porous Mater*, 19(5), 807-817.
- [31]. Yadav, A. K., & Bhattacharyya, S. (2020). A new approach for the fabrication of porous alumina beads using acid leachate of kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 293, 109795, doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109795.
- [32]. Shabani, S., Mirkazemi, S. M., Rezaie, H., Vahidshad, Y., & Trasatti, S. (2022). A comparative study on the thermal stability, textural, and structural properties of mesostructured $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ granules in the presence of La, Sn, and B additives, *Ceramics International*, 48(5), 6638-6648, doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.213.
- [33]. Yu, Y., Zhu, M., & Fang, J. (2017). Structure and thermal properties of millimeter-scale alumina aerogel beads formed by a modified ball dropping method, *RSC Advances*, 7(3), 1540-1545, doi: 10.1039/C6RA26601K.
- [34]. Mora, C. F., & Kwan, A. K. H. (2000). Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing, *Cement and Concrete Research*, 30, 3: 351-358, doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00259-8.
- [35]. Barreiros, F. M., Ferreira, P. J., & Figueiredo, M. M. (1996). Calculating Shape Factors from Particle Sizing Data, *Particle & Particle Systems Characterization*, 13, 6: 368-373, doi.org/10.1002/ppsc.19960130607.
- [36]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Ravindra, P., Moniruzzaman, M., & Chan, E. S. (2013). Development of a procedure for spherical alginate-boehmite particle preparation, *Advanced Powder Technology*, 24, 6: 1119-1125, doi.org/10.1016/j.appt.2013.03.021.
- [37]. Abdollahi, M., Atashi, H., & Tabrizi, F. F. (2017). Parametric investigation of γ -alumina granule preparation via the oil-drop route, *Advanced Powder Technology*, 28(5), 1356-1371, doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.004.
- [38]. Samak, S., Zohdi-Fasaei, H., Zakeri, M., Pordeli, F., & Ghofran Pakdel, M. (2023). Optimizing the structure of spherical γ -Alumina granules prepared by oil drop method, *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(125), 79-88, doi: 10.22034/IJCHE.2022.327744.1176.
- [39]. Shabani, S., Mirkazemi, S. M., Rezaie, H., Vahidshad, Y., Trasatti, S., & Bossola, F. (2023). Improving thermal stability and textural properties of mesoporous γ -alumina granules by Zr-La dopants, *Journal of Alloys and Compounds*, 938, 168491, doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168491.
- [۴۰]. شریفی، م.، حقیقی، م.، راحمی، ن. و رحمانی، ف. (۲۰۱۷). مقایسه روش‌های تلقیح و سل-ژل در سنتز و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ جهت استفاده در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، پژوهش نفت، ۲۷ (۹۶)، ۱۴۶-۱۵۹.
- [41]. Jbara, A. S., Othaman, Z., Ati, A. A., & Saeed, M. A. (2017). Characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowders synthesized by Co-precipitation method, *Materials Chemistry and Physics*, 188, 24-29, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.015.
- [42]. Nayeibzadeh, H., & Hojjat, M. (2020). Fabrication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) as Solid Acid-Base nanocatalyst used in trans/esterification reaction, *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 2027-2037.
- [43]. Nayeibzadeh, H., Saghatoleslami, N., & Tabasizadeh, M. (2019). Application of microwave irradiation for fabrication of sulfated $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite via combustion method for esterification reaction: process condition evaluation, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9(2), 141-152.
- [۴۴]. مختاری، ب.، اکبری، ا. و امیدخواه، م. (۲۰۱۹). بررسی گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی سوخت دیزل با کاتالیست مولیبدن بر پایه گاما آلومینا، پژوهش نفت، ۲۹ (۴)، ۳۶-۲۲.
- [45]. Naderi, F., & Nayeibzadeh, H. (2019). Performance and stability assessment of Mg-Al-Fe nanocatalyst in the transesterification of sunflower oil: Effect of Al/Fe molar ratio, *Industrial Crops and Products*, 141, 111814, doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111814.
- [46]. Naghipour, A., Ghorbani-Choghamarani, A., & Taherinia, Z. (2023). Novel hybrid materials based on mesoporous Gamma-Alumina@ Riboflavin@ vanadium for biodiesel production, *Fuel*, 334, 126674, doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126674.
- [47]. Hamidi, R., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2021). Influence of fuel type on ultrasonic-assisted combustion synthesis of $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for hydrodesulfurization of thiophene, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 11, 14, DOI:10.22078/jpst.2022.4702.1778.
- [48]. Abbaspour, M., Makarem, M. A., Roostaie, T., Rahimpour, E., & Bonyadi, M. (2022). Synthesis and characterization studies of γ -Alumina catalyst prepared by orange peels as a template, *Topics in Catalysis*.