

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

حامد نایب‌زاده<sup>۱\*</sup>، علیرضا حیدری<sup>۲</sup>، علی احمدپور<sup>۲</sup>، ناصر ثقه الاسلامی<sup>۲</sup> و امیرحسین آزمون<sup>۲</sup>

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  $60^\circ\text{C}$  و ارتفاع  $30\text{ cm}$ ، غلظت محلول آمونیاک  $10\%$  و دمای کلسیناسیون  $700^\circ\text{C}$  که با نرخ  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  افزایش یافته است، دارای ابعادی حدود  $3\text{ mm}$  می‌باشند. همچنین ضریب کروی بودن گرانول‌های تولیدی کمتر از  $0/05$  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 به طوری که در بیش از ۸۰٪ فرآیندها از کاتالیست استفاده می‌شود. نقش اصلی کاتالیست، افزایش سرعت واکنش به وسیله 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 به دلیل 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، به دلیل 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 ( $\gamma$ ) و آلفا ( $\alpha$ ) 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 ( $300-160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )، علاوه بر 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 به روش هم‌رسوبی، تلقیح (اشباع)، سل-ژل، هیدرو (سلو) ترمال<sup>۱</sup> 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 به دلیل وزن نامناسب مخصوصاً هنگام سیالیت و جداسازی را افزایش می‌دهند. همچنین امکان خطرات بهداشتی به دلیل استنشاق ذرات وجود دارد. بنابراین، ساخت کاتالیست با اندازه ماکروسکوپی (در ابعاد میلیمتری) می‌تواند برای کاربردهای صنعتی مفید باشد [۱۶]. کاتالیست‌ها به‌طور معمول 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 خشک‌کن 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  $750^{\circ}\text{C}$  برای دست‌یابی به مساحت سطح بالاتر و فاز گاما آلومینا مناسب می‌باشد. حتی با تغییر روش خشک کردن نهایی می‌توان به آنروژل‌های پایدارتری دست یافت. یو و همکاران [۳۳] دانه‌های آنروژل 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  $1\text{ mm}$  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  $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$  فرو افتاده و پس از حدود  $10\text{ min}$  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]. پیشنهاد 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 بوهمیت به‌عنوان 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  $10\text{ cm}$  را بهترین فاصله برای دستیابی به قطر 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  $25\text{ cm}$  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  $3\text{ mm}$  را سنتز کردند. آن‌ها از نشاسته به‌عنوان 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 ( $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ، ۳/۵، ۵ و ۸) نیز به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار ارزیابی شد.

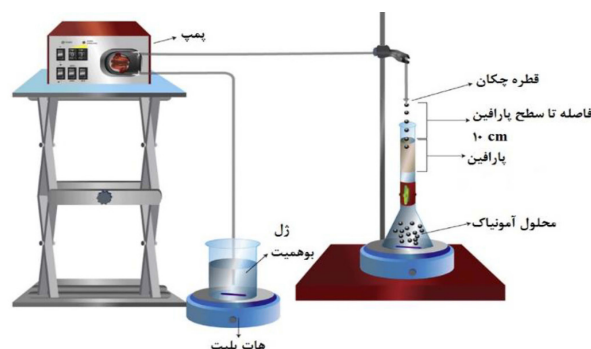
#### تعیین مشخصات

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 استفاده شد که هر چه مقدار آن به صفر نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که کروی بودن 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  $D_{\text{per}}$  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  $75^{\circ}\text{C}$  با سرعت ۴۰۰ rpm هم‌زده شد و برای تنظیم  $\text{pH}=1$  مقداری اسید هیدروکلریک ۲ M به آن اضافه شد تا ترکیب ژل مانندی حاصل گردد. ژل تولیدی با سرعت  $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  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 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) قرار گرفتند تا خشک شوند. گرانول‌های خشک شده سپس درون کوره قرار داده شد تا برای ۳ h در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  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 ( $25^{\circ}\text{C}$  و  $60^{\circ}\text{C}$ )، 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 بر روی 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.

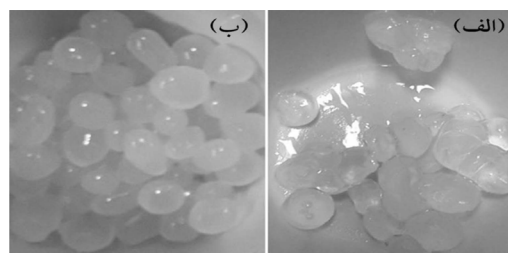
همان‌طور که می‌دانیم افزایش دما، سبب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های مایع می‌شود و در نتیجه مولکول‌ها با نیروی جاذبه کمتری به داخل مایع کشیده می‌شود. در نتیجه افزایش دمای پارافین به  $60^{\circ}\text{C}$  باعث شد تا نیروهای هم‌چسبی و کشش سطحی در فصل مشترک کاهش یافته و گرانول‌های تشکیل شده پس از عبور از 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  $80^{\circ}\text{C}$ ) 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<sup>۱</sup>، طیف سنج مادون قرمز<sup>۲</sup> و مساحت سطح به روش BET-BJH ارزیابی شد. آنالیز XRD توسط دستگاه UNISANTIS/XMP 300 با تابش اشعه Cu با دامنه  $1/5406 \text{ \AA}$  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)  $25^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $60^{\circ}\text{C}$

زمانی که دمای پارافین  $25^{\circ}\text{C}$  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 بر روی 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 به سمت پایدارترین ساختار فشاری خود یعنی کروی متمایل شوند.

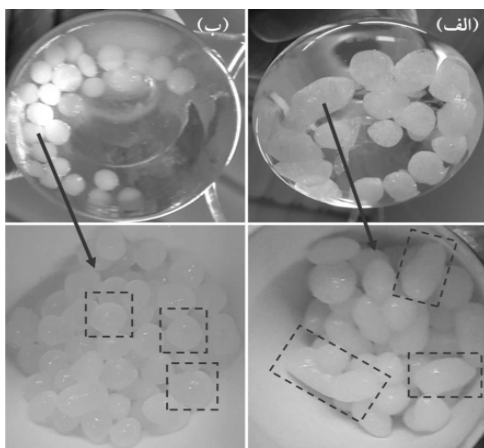
(۲) آمونیاک با تبادل یونی با اسید هیدروکلریک درون ساختار ژل، سبب پایداری هر چه بیشتر آن می‌گردد.

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،

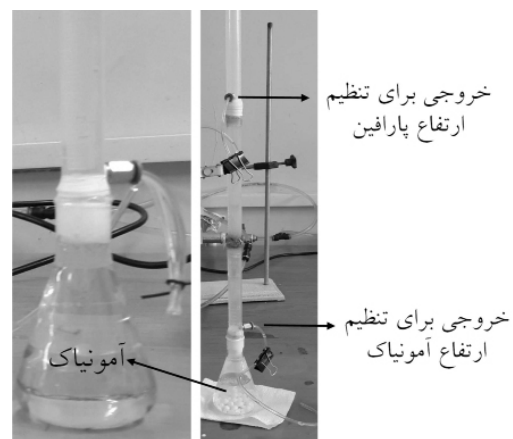
به‌دلیل دمای بالای لایه پارافین ( $65^{\circ}\text{C}$ ) و کاهش ویسکوزیته سرعت سقوط بیشتر شده است. در نتیجه ساختار کامل کروی شکل نگرفت و به‌دلیل وجود گوشه‌های تیز و یا ساختار بیضوی، احتمال تماس و چسبیدن آن‌ها افزایش یافته و ساختارهای نامتعارفی را سبب شده است. با افزایش طول مسیر سقوط ژل‌های گرانولی اولیه 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

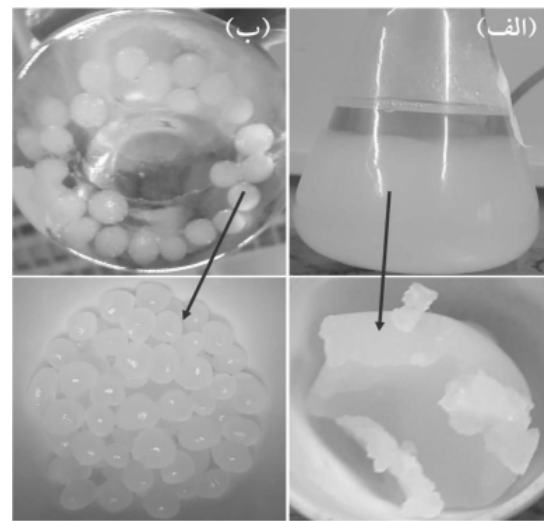


موجود در گرانول‌ها به آرامی خنثی و ساختار گرانول‌ها حفظ شود. با استفاده از محلول ۱۰٪ آمونیاک به‌علت سرعت آرام‌تر در مرحله نفوذ و خنثی‌سازی اسید، گرانول‌های آلومینا توانستند ساختار خود را به‌طور مناسب‌تری حفظ کنند (شکل ۵ ب). سماک و همکاران [۳۸] نیز اخیراً بررسی را بر روی متغیرهای تأثیرگذار بر ساختار گرانول‌های 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 دمایی 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 دمایی ۷۵۰-۱۲۰۰ °C کلسینه شدند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که در دمایی 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 دمایی محیط تا دمایی 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 ۵-۱ 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.



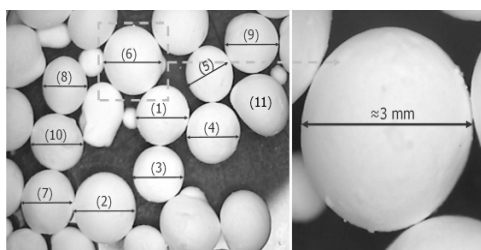
شکل ۵ آلومینا گرانولی سنتز شده در محلول آمونیاک با غلظت الف) ۶۵٪ و ب) ۱۰٪

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  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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].

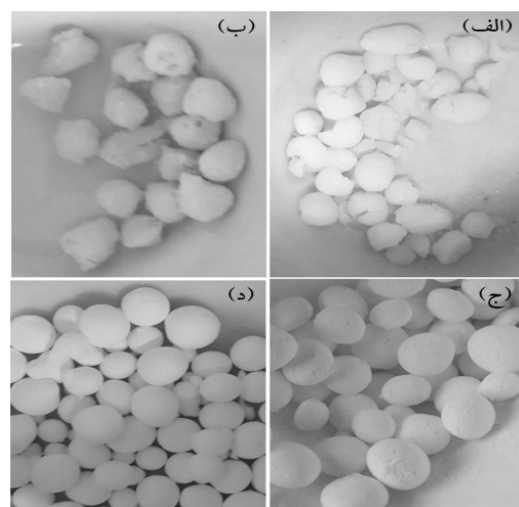
#### ارزیابی قطر و کروی بودن گرانول‌ها

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  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ،  $3/5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ،  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  با نرخ رشد دمایی الف)  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، ب)  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، ج)  $3/5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و د)  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

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 ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 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 ۰/۲۷۲ 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 قابل توجهی در زمینه انرژی و سرمایه‌گذاری اولیه می‌گردد.

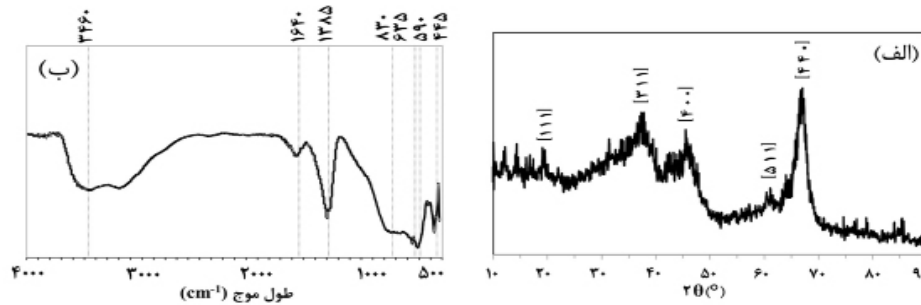
#### بررسی خصوصیات ساختاری

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 ۰۴۲۵-۰۱۰ 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  $67^\circ$  مشاهده می‌شود که به ترتیب به صفحات بلوری [۱۱۱]، [۱۱۰]، [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 ۳ mm می‌باشند که قطر آنها بین ۲/۵-۳/۶ mm می‌باشند. در ضمن حداکثر و حداقل تفاوت بین قطر بیشینه و کمیت به ترتیب ۰/۳۵ mm و ۰/۰۵ mm است. اندازه‌گیری ضریب کروی بودن برای ۱۰ گرانول انتخاب شده نشان می‌دهد که ضریب کروی بودن بین ۰/۰۶۴۹۴-۰/۰۸۱۶ است. اسلام و همکاران [۳۰] اشاره کردند که ضریب کروی بودن کمتر از ۰/۰۵ 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 ۰/۰۵ است، ولی عدد آن بسیار بزرگ نمی‌باشد (۰/۰۶۴۹۴)، به طوری که از شکل ظاهری آن تفاوت بالایی کروی بودن مشاهده نمی‌شود. البته این

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

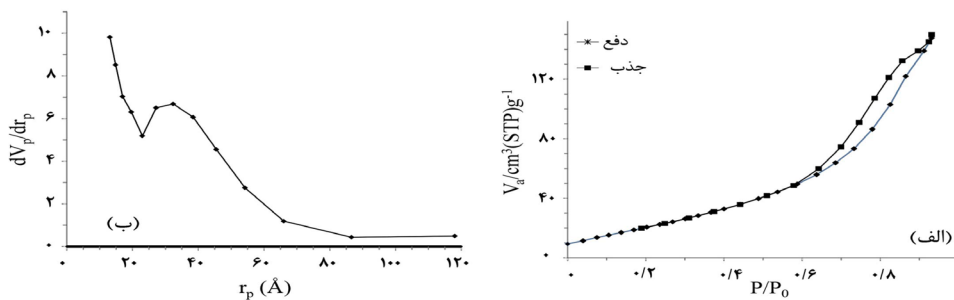
شماره گرانول	قطر بیشینه (mm)	قطر کمینه (mm)	تفاوت قطر	ضریب کروی بودن
۱	۳/۱	۲/۸۸	۰/۲۲	۰/۰۳۶۷۹
۲	۳/۵۸	۳/۴۹	۰/۰۹	۰/۰۱۲۷۳
۳	۲/۹	۲/۸۴	۰/۰۶	۰/۰۱۰۴۵
۴	۳/۰۹	۳/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۰۸۱۶
۵	۲/۸۳	۲/۶۳	۰/۲۰	۰/۰۳۶۶۳
۶	۳/۴۵	۳/۳۸	۰/۰۷	۰/۰۱۰۲۵
۷	۳/۲۹	۲/۹۸	۰/۳۱	۰/۰۴۹۴۴
۸	۲/۸۷	۲/۵۲	۰/۳۵	۰/۰۶۴۹۴
۹	۳/۰۹	۳/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۱۳۱۱
۱۰	۳/۰۷	۲/۷۹	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  $0.407 \text{ cc.g}^{-1}$  و  $4/2 \text{ nm}$  می‌باشد. نمودار جذب و دفع گاز نیتروژن و همچنین توزیع اندازه حفرات نمونه گاما آلومینا در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که از منحنی‌های ایزوترم نیتروژن مشخص است، نمونه از نوع چهار (IV) در طبقه بندی آیوپاک<sup>۱</sup> در دسته‌بندی نمونه‌های مزوحفره قرار می‌گیرد. همچنین ساختار ایزوترم<sup>۲</sup> بیانگر نوع H1 است که نشان‌دهنده حفرات استوانه‌ای شکل هستند [۴۶ و ۴۷]. توزیع حفرات گاما آلومینا گرانولی که در شکل ۹-ب نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که ماده از نوع مزوحفره با توزیع اندازه ذرات بین  $2-100 \text{ nm}$  می‌باشد. حفرات  $2-80 \text{ nm}$  بیشترین حجم را به‌خود اختصاص داده‌اند که نشان می‌دهد گاما آلومینا تولیدی می‌تواند به‌عنوان 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  $1640 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی و خمشی گروه‌های O-H است [۴۲]. این گروه‌ها مربوط به جذب رطوبت هوا بر روی سطح آلومینا می‌باشد. پیک در  $1385 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای گروه OH با یون‌های فلزی است که در گاما آلومینا نشان‌دهنده ارتعاشات Al-O-H است [۴۳]. ارتعاشات کششی مربوطه به پیوندهای Al-O-Al مربوط به ارتعاشات هشت وجهی  $\text{AlO}_6$  در بازه  $500-650 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات چهار وجهی  $\text{AlO}_4$  در بازه  $650-850 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۴۴ و ۴۵]. پیوند در  $445 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات Al-O-Al است. آنالیز BET به‌منظور بررسی مساحت سطح، حجم حفرات و میانگین قطر حفرات نمونه گرانولی گاما آلومینا انجام شد. نتایج نشان داد که مساحت سطح نمونه  $79/8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  می‌باشد که مساحت مناسبی برای استفاده به‌عنوان 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  $700^\circ\text{C}$  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  $60^\circ\text{C}$ ، 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 بین‌المللی 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Modified,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -stabilized porous ceramic granules for drinking water treatment, *Membranes*, 12(5), 471, doi.org/10.3390/membranes12050471.
- [4]. Ferreira, S., Verstraete, J. J., Jolimaitre, 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 نانوذرده اصلاح شده سیلیکا با سورفکتانت، پژوهش نفت، ۳۲(۳)، ۹۸-۱۱۱.
- [۷]. زندگی، ا.، اکبری سنه، ر. و رحمانی چپانه، ف. (۲۰۲۲). تأثیر زئولیت 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 زئولیت 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  $\text{TiO}_2$  بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، پژوهش نفت، ۳۰(۲)، ۱۴-۳۰.

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/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> سنتزی به روش‌های رسوبی و تلقیح، پژوهش نفت، ۲۶(۶). ۱۷۴-۱۸۷.
- [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. ۷۵-۶۵.
- [۱۳]. رحمانی وحید، ب. و حقیقی پراپری، م. (۲۰۱۸). سنتز ترموشیمیایی اسپینل سرامیکی Mg-Al به‌عنوان پایه نانوکاتالیست MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. ۶۳-۷۲.
- [19]. Qin, L., Zheng, Y., Li, D., Zhou, Y., Zhang, L., & Zuhra, Z. (2016). Phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized spherical millimeter-sized mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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]. Shoinkhorova, 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/ $\gamma$ -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 TiO<sub>2</sub>/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<sub>3</sub> catalysts supported on spherical millimetric  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders synthesized by Co-precipitation method, *Materials Chemistry and Physics*, 188, 24-29, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.015.
- [42]. Nayebzadeh, H., & Hojjat, M. (2020). Fabrication of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M = Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid-Base nanocatalyst used in trans/esterification reaction, *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 2027-2037.
- [43]. Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., & Tabasizadeh, M. (2019). Application of microwave irradiation for fabrication of sulfated ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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). ۲۲-۳۶.
- [45]. Naderi, F., & Nayebzadeh, 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 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Alumina catalyst prepared by orange peels as a template, *Topics in Catalysis*.