

سنتز کامپوزیت Al_2O_3-ZnO با سطح ویژه بالا به عنوان کاتالیست جاذب گوگرد

مجید جعفری^{۱*}، عبدالله صبوری^۲، اکبر چمی^۳

۱- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- کارشناس مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

m_jafari@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۱۳)

چکیده:

اکتیو آلومینا و اکسید روی هر دو به عنوان کاتالیست جاذب سولفور در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی مورد استفاده قرار دارد. یکی از کاربردهای اصلی اکتیو آلومینا جذب گوگرد از گاز طبیعی در فرآیند کلازه (Clause) می‌باشد همچنین اکسید روی به عنوان کاتالیست جذب گوگرد در واکنش فیشر تروپس و هیدروژن سازی کاربرد دارد. به غیر از کاربردهای نفت، گاز و پتروشیمی حذف گوگرد در تمیز نمودن محیط زیست نیز بسیار مهم می‌باشد. در این تحقیق سنتز درجای آلومینا و اکسید روی به صورت هم رسوبی در فرآیند شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. رسوب آلومینا و اکسید روی به وسیله مخلوط سازی کلرور آلومینیم و استات روی به نسبت‌های متفاوت انجام گرفت. ترکیبات بدست آمده به وسیله BET، SEM، XRD مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که توزیع فازی نسبت‌های متفاوت Al_2O_3-ZnO برای نیل به حداکثر سطح ویژه قابل دستیابی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: هم رسوبی، کامپوزیت، گوگرد زدایی، کاتالیست، Al_2O_3-ZnO

۱- مقدمه

بدست آمده است. در تمام این کاربردها کنترل اندازه دانه، توزیع ذرات و مورفولوژی ترکیب مورد توجه ویژه به دلیل اثر این پارامترها بر روی خواص نهایی بوده است [۱]. از مزایای دیگر این دو ماده این است که می‌توانند به عنوان پایه کاتالیست برای تثبیت نانو ساختارها و مورفولوژی آنها مورد استفاده باشند

آلومینا و اکسید روی به صورت‌های مختلفی در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند و کاربردهای متفاوتی برای این دو ماده مانند کاتالیست، دستگاه‌های الکترونیکی، جاذب امواج ماورای بنفش، ترکیب‌های رنگی و صنایع دارویی و آرایشی

بررسی شده است نشان می‌دهد که این ترکیبات برای جذب مواد سمی مانند تری کلرو اتیلن (trichloroethylene) مورد بررسی قرار داشته‌اند.

در تحقیق فعلی ترکیبات آلومینا و اکسید روی در جهت افزایش سطح ویژه که از طریق هم‌رسوبی تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفته و ساختار بلوری اکسید روی ایجاد شده در حین قرار گرفتن در ماتریس متخلخل آلومینا مطالعه گردیده است همچنین در بررسی و تحقیق اخیر افزایش غیر مستقیم سطح واکنش دهی اکسید روی با استفاده از آلومینای فعال مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش آزمایش

مواد اولیه مورد نیاز شامل کلرور آلومینیم، $AlCl_3$ و استات روی، $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ با خلوص 99.9% از Aldrich می‌باشد. درصد مولی مواد اولیه به نحوی محاسبه و توزین شده‌اند که پس از کلسینه کردن و اکسید شدن آنها درصد ترکیب مواد به صورت اکسید آلومینیم و اکسید روی باشند. همچنین مواد اولیه از طریق روش‌های معمول شیمیایی شامل حل و مخلوط سازی و تشکیل رسوب با استفاده از آمونیاک و تغییر PH در حدود ۱۲ انجام شده است. نمونه‌های تهیه شده با مخلوط دو ماده در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

جدول (۱): نمونه‌های سنتز شده به روش شیمیایی

مقدار (%)	ترکیب	نام نمونه
100	Al_2O_3	AZ1
75 - 25	Al_2O_3-ZnO	AZ2
50 - 50	Al_2O_3-ZnO	AZ3
25 - 75	Al_2O_3-ZnO	AZ4
100	ZnO	AZ5

روش آماده سازی ژل نمونه AZ1 بدینگونه است که مقدار ۸۰ گرم آلومینیوم کلراید در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد توسط همزن با سرعت بالا حل شده و پس از سرد شدن در ادامه ۹۰ میلی لیتر آمونیاک به صورت قطره‌ای به

بنابراین این دو ماده در کاتالیست‌های ناهمگن در سال‌های اخیر مورد توجه بوده‌اند [۱-۲]. از جمله کاربرد وسیع این مواد در کاتالیست‌های جاذب گوگرد می‌باشد که هم آلومینا و هم اکسید روی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در فرآیندهای مختلف گوگرد زدایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. آلومینا با سطح ویژه بالا به نام اکتیو آلومینا در فرآیند شیرین سازی گاز طبیعی در فرآیند کلازه استفاده می‌شود و اکسید روی نیز در فرآیند هیدروژن سازی به عنوان جاذب گوگرد عمل می‌کند. اکسید روی با سولفید هیدروژن به صورت زیر واکنش می‌دهد و سولفید روی ایجاد می‌گردد [۳].



در این تحقیق توزیع فازی مخلوط هم رسوبی آلومینا و اکسید روی در جهت کسب حداکثر سطح ویژه مورد مطالعه قرار گرفته است. رفتار آنیونی نمک روی بر روی پایه کاتیونی آلومینا در جهت تشکیل نانو کاتالیست‌های اکسید روی در جهت فرآیندهای جذب مورد توجه قرار دارد [۴]. همچنین روش‌های ویژه‌ای برای جلوگیری از آگلومره شدن اکسید روی برای ایجاد سطح ویژه مناسب و کنترل مورفولوژی یکنواخت برای کاتالیست‌های بر پایه اکسید روی توسعه و ایجاد شده است. از آنجایی که نفوذ سولفید هیدروژن در ماتریس یک فرآیند کند می‌باشد، مکان‌هایی با قابلیت جذبی بالا برای حداکثر نمودن مقدار جذب گوگرد مورد نیاز می‌باشد. بنابراین مکان‌های با تخلخل‌های بیشتر و یا با سطح ویژه بالاتر فرآیند حذف گوگرد را کاملتر می‌سازد [۵].

در جهت ایجاد سطح ویژه بالا شبکه‌های متخلخل مزو و میکرو در ساختار مواد باید با سرعت بیشتری قابل دسترس باشند. به این معنی که دسترسی و انتقال گازهای گوگردی به تخلخل‌های با اندازه کوچکتر از میکرون برای واکنش دهی آنها با اکسید روی به کندی صورت می‌گیرد و بنابراین برخی از اکسید روی به دلیل عدم جذب ترکیبات گوگردی قابل استفاده نیست بدین علت نیاز به اکسید روی بیشتری برای ایجاد واکنش می‌باشد. همچنین ترکیبات اکسید آلومینیم و اکسید روی که در منبع [۶-۷]

نمونه‌ها در این دما مواد فرار شامل آب، کلر و سایر ترکیبات خارج شده و اکسید شدن آنها بعد از دمای ۵۰۰ درجه آغاز می‌گردد. در شکل ۱ رفتار حرارتی کلرور آلومینیم، شکل ۲ رفتار حرارتی ترکیب پنجاه درصدی دو ماده و در شکل ۳ رفتار حرارتی نمونه استات روی بررسی شده است. کاهش وزن برای هر سه نمونه اتفاق افتاده و از دمای ۲۰۰ شروع و به دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد خاتمه یافته است. اکسید شدن نمونه‌ها بعد از ۶۰۰ درجه با پیک گرماگیر خود را نشان داده است. با درک رفتار حرارتی کلرور آلومینیم و استات روی به طور جداگانه و به صورت ترکیبی انجام آزمایشات بعدی در جهت کلسینه کردن و اکسید شدن دو ماده اولیه مشخص گردید. مرحله بعدی تشخیص تغییرات ساختار بلوری ترکیبات مختلف می‌باشد که توسط XRD بر روی نمونه‌های مختلف طبق جدول ۱ انجام گرفت. تغییرات فازی آنها به صورت مقایسه‌ای در شکل ۴ مشاهده می‌شود. نتایج تغییرات فازی نشان می‌دهد که ترکیب آلومینا و اکسید روی در دمایی که کلسینه شده‌اند دارای رفتار کریستالی متفاوتی هستند. ساختار نسبتاً آمورف برای صددرصد اکسید آلومینا در نمونه AZ1 و ساختار کاملاً کریستالی برای صددرصد اکسید روی در نمونه AZ5 مشاهده می‌شود این بدین معنی است که با افزودن کلرور آلومینیم به استات روی و کلسینه نمودن آنها آلومینا از کریستاله شدن اکسید روی و رشد کریستال‌های آن تا درصد خاصی جلوگیری کرده است این فرآیند با قرار گرفتن اکسید روی در تخلخل‌های بوجود آمده در بستر آلومینا ایجاد شده است. بنابراین با کند کردن رشد بلورهای اکسید روی و قرار گرفتن آنها در مکان‌های جداگانه امکان کنترل و کاهش اندازه دانه‌های اکسید روی بوجود می‌آید و بدین ترتیب افزایش سطح ویژه برای این ترکیب فراهم می‌شود. در این بین با افزایش مقدار اکسید روی بلورهای هگزاگونال اکسید روی در ماتریس متخلخل آلومینا رشد می‌نماید که در تصاویر SEM که از ترکیبات مختلف $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ تهیه شده

آرامی به محلول آلومینوم کلراید اضافه گردید تا در نهایت رسوب سفید رنگ و متخلخل بوجود آمد.

نمونه شماره AZ2 به روش مشابه نمونه AZ1 آماده شد در این نمونه ۳۰ گرم استات روی به ۲۰ میلی لیتر آب مقطر تحت همزدن اضافه شد تا محلول استات روی تشکیل گردید. همزمان در یک بشر جداگانه ۶۰ گرم آلومینوم کلراید به ۹۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و محلول کلرور آلومینوم تشکیل گردید در ادامه دو محلول فوق با یکدیگر مخلوط شدند. برای تشکیل رسوب PH محیط مخلوط با افزودن ۸۰ میلی لیتر آمونیاک به صورت قطره‌ای تغییر داده شد تا این که توده‌ای سفید رنگ از رسوب دو ماده ایجاد گردید.

آماده سازی ژل نمونه‌های AZ3 و AZ4 و AZ5 به روش‌های مشابه تهیه شدند

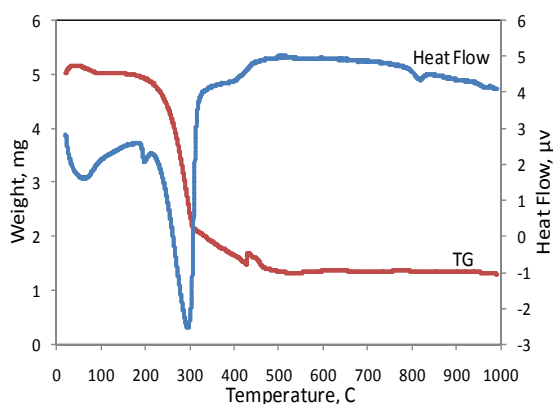
ژل‌های بدست آمده از ۵ مرحله فوق از صافی عبور داده شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. رفتار حرارتی نمونه‌ها در جهت تعیین دمای مورد نیاز برای اکسید شدن ترکیبات و خروج مواد فرار از نمونه‌های صد در صد آلومینا، پنجاه- پنجاه درصد مخلوط آلومینا - روی و صد در صد ترکیب Zn رسوب شده مورد بررسی قرار گرفت که در شکل‌های ۱ تا ۳ دیده می‌شود.

جهت شناسایی فاز از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips با طول موج $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ و جهت بررسی مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. سطح ویژه پودر حاصله توسط دستگاه BET اندازه گیری شد و رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز توسط روش کالریمتری افتراقی (DSC) ارزیابی گردید.

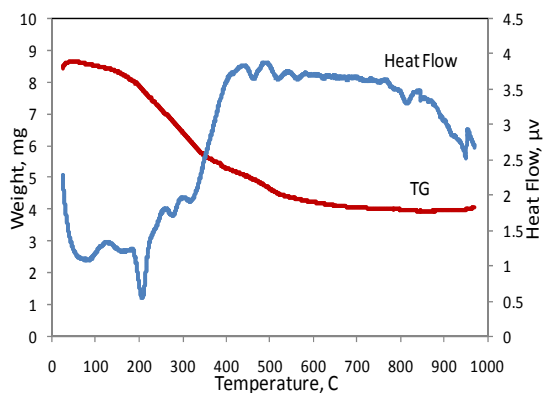
۳- نتایج و بحث:

نمونه‌های تهیه شده پس از خشک کردن تحت آزمایش DSC قرار گرفت بهترین دما برای کلسینه کردن ترکیبات مختلف کلرور آلومینیم و استات روی همانطوری که در شکل‌های ۱ تا ۳ دیده می‌شود، دمای در حدود 550°C می‌باشد. با قرار گرفتن

را نشان می‌دهند. بنابراین با کنترل مقدار اکسید روی در ترکیب و سیکل حرارتی می‌توان رشد این بلورها را برای کسب سطح ویژه مورد نیاز ایجاد نمود. تصویرهای ۹ و ۱۰ گویای این مطلب می‌باشند. در نمونه ۱۰۰ درصد اکسید روی که در تصویر ۱۱ مشاهده می‌شود رشد بلورهای اکسید روی صورت نگرفته و اندازه آنها در حدود نانومتر می‌باشند در این حالت سطح ویژه به عدد $18\text{m}^2/\text{gr}$ کاهش یافته است.



شکل (۱): رفتار حرارتی نمونه AZ1 صد در صد کلرور آلومینیم.

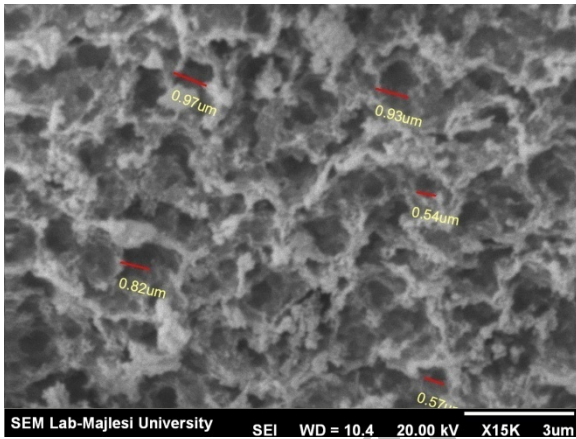


شکل (۲): رفتار حرارتی نمونه AZ2 پنجاه درصد کلرور آلومینیم و پنجاه درصد استات روی.

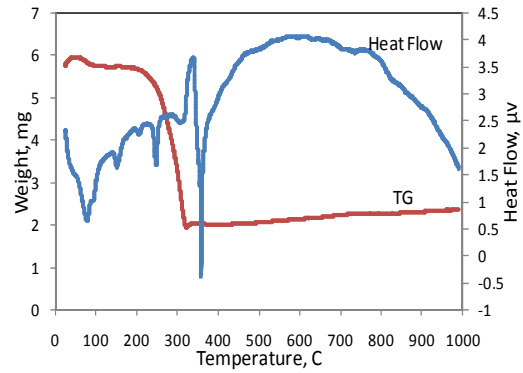
است، مشاهده می‌شود (شکل‌های ۵ الی ۱۱). در نمونه ۱۰۰٪ آلومینا در شکل ۵ بستر متخلخل با اندازه تخلخل میکرو تا نانو سایز مشاهده می‌شود با افزودن ترکیب روی به آلومینا در شکل ۶ مکان‌های قرار گرفتن اکسید روی که از طریق EDS آزمایش شده، مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار اکسید روی بلورهای هگزاگونال اولیه اکسید روی تشکیل می‌شوند و رشد می‌باشد. سطح ویژه در حالت ۱۰۰٪ آلومینا $174\text{m}^2/\text{gr}$ می‌باشد در حالیکه در نمونه AZ2 سطح ویژه به $150\text{m}^2/\text{gr}$ کاهش یافته است. این بدین معنی است که تخلخل‌های بوجود آمده در آلومینا با افزایش و رشد بلورهای اکسید روی کاهش یافته و در مرحله دوم نشان دهنده توزیع یکنواخت اکسید روی در تخلخل‌های ماتریس آلومینا می‌باشد. با افزایش نسبت اکسید روی به آلومینا در نمونه‌های بعدی سطح ویژه بطور محسوسی کاهش یافته است. ریزساختار این نمونه‌ها در تصاویر SEM شکل‌های ۷، ۸ و ۹ مشاهده می‌شود. تفاوت سطح ویژه برای ترکیبات مختلف در جدول ۲ مشخص شده است. در جهت مقایسه نتایج کسب شده در این مرحله از نمونه تجاری به نام HTZ3 تولید شرکت Topsøe استفاده گردید. از این نمونه صنعتی با خلوص ۹۹٪ اکسید روی برای جذب سولفید هیدروژن استفاده می‌شود [۸]، سطح ویژه این نمونه اندازه گیری شد که در جدول ۲ مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه اینکه این نمونه دارای کمترین سطح ویژه نسبت به نمونه‌های سنتز شده می‌باشد و طبق اطلاعات سازنده این نمونه قابلیت جذب 510 kg/m^3 گاز سولفید هیدروژن را دارد. بنابراین می‌توان پیش بینی نمود که با افزایش سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده در این تحقیق قابلیت جذب می‌تواند افزایش یابد. در نمونه AZ4 که ترکیب ۲۵ درصدی آلومینا و ۷۵ درصد اکسید روی می‌باشد بلورهای رشد یافته اکسید روی تکامل یافته که در شکل‌های ۹ و ۱۰ مشاهده می‌شوند. در این تصاویر بلورهای هگزاگونال رشد یافته بر روی بستر آلومینا به طور مکانی توزیع شده‌اند و مراحل رشد

جدول (۲): سطح ویژه نمونه‌های مختلف.

Sample Name	Component	BET (g/cm ²)	V (cc/gr)
AZ1	Al_2O_3	199.7	46.6
AZ2	Al_2O_3-ZnO	142.5	33.2
AZ3	Al_2O_3-ZnO	143.5	33.5
AZ4	Al_2O_3-ZnO	65.6	15.3
AZ5	ZnO	18.8	4.4
HTZ-3	ZnO	15	2.5

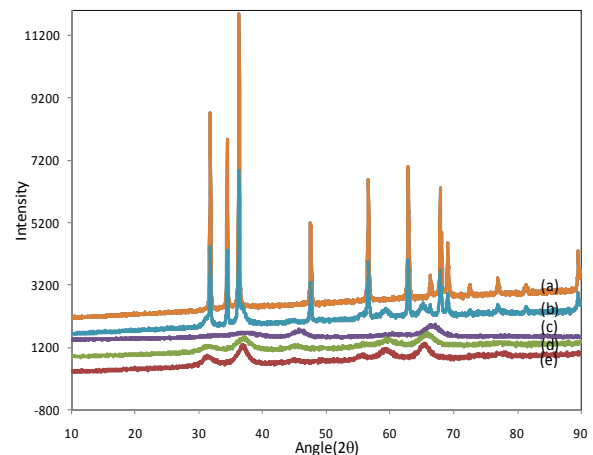


شکل (۵): ترکیب متخلخل آلومینا در نمونه AZ1.

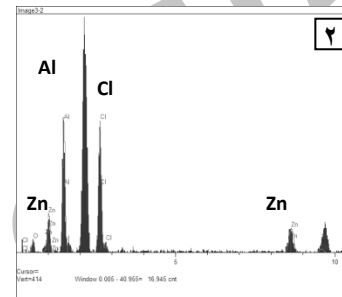
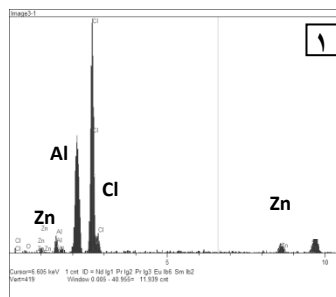
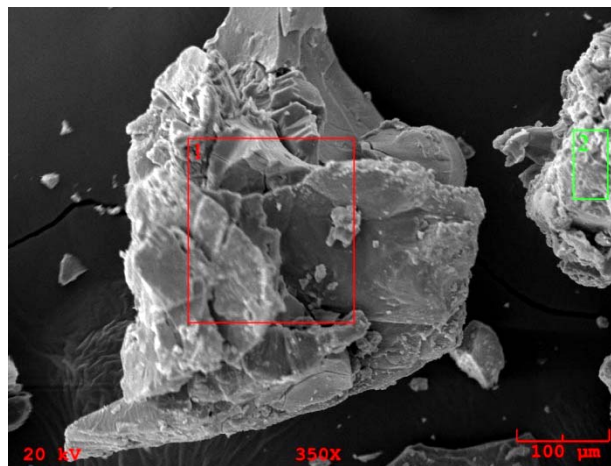


شکل (۳): رفتار حرارتی نمونه AZ5 صد در صد استات روی.

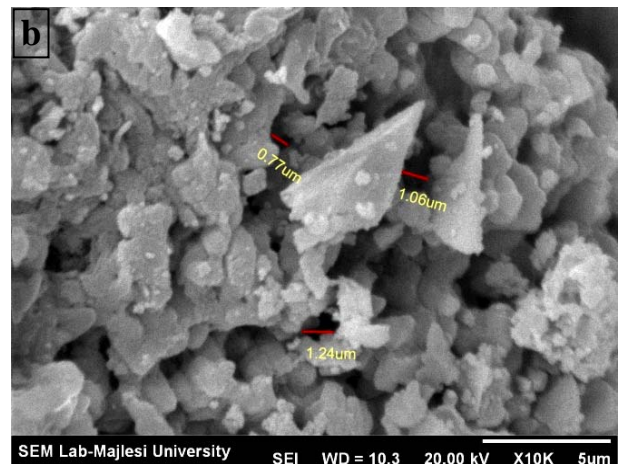
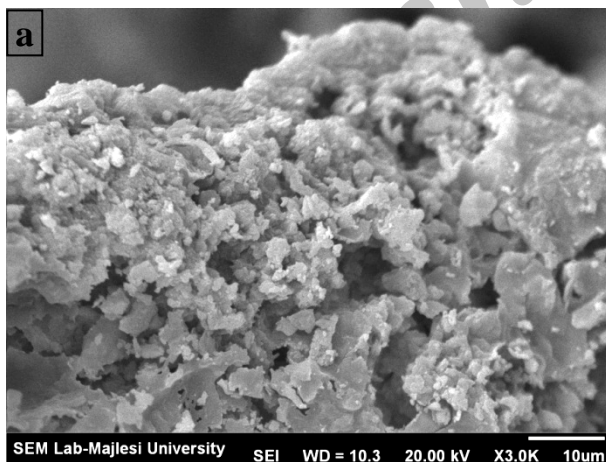
آلومینای فعال و اکسید روی هر دو بعنوان جاذب ترکیبات گوگردی عمل می‌کنند. آلومینا به دلیل داشتن تعداد و اندازه تخلخل مناسب، ترکیبات گوگردی را به صورت فیزیکی در بافت خود محبوس می‌نماید در حالیکه جذب ترکیبات گوگردی با اکسید روی از طریق واکنش شیمیایی رخ می‌دهد. در این تحقیق با ترکیب دو پدیده، فرآیند جذب مورد توجه قرار گرفته است. در این خصوص می‌توان رفتار جذب ترکیبات گوگردی به دلیل تغییر پارامترهای مختلف مانند سطح ویژه را کنترل و یا تغییر داد. بنابراین جذب ترکیبات گوگردی در این ترکیب تابع تخلخل در آلومینا و واکنش شیمیایی با اکسید روی می‌باشد که لازم است در تحقیقات بعدی این رفتار مورد بررسی قرار گیرد.



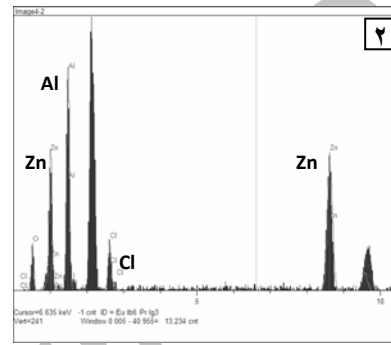
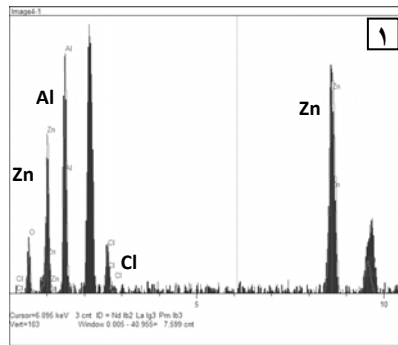
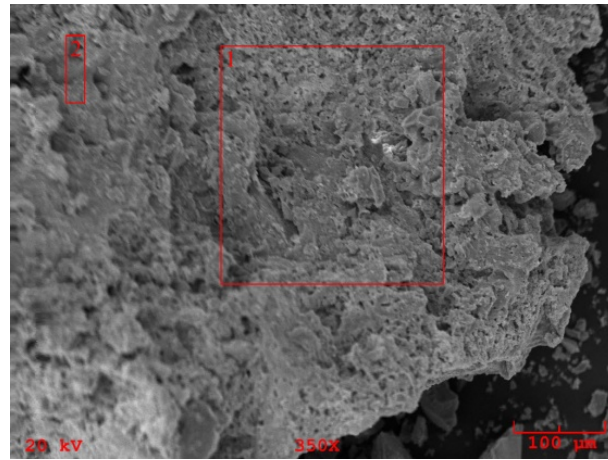
شکل (۴): آنالیز فازی ترکیب‌های مختلف آلومینا و اکسید روی (a:AZ5, b:AZ4, c:AZ3, d:AZ2, e:AZ1)



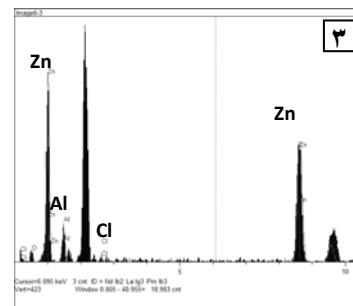
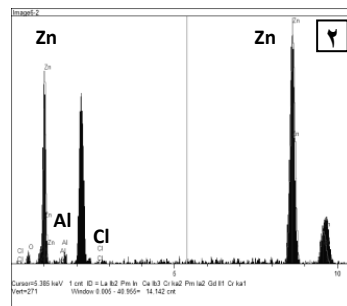
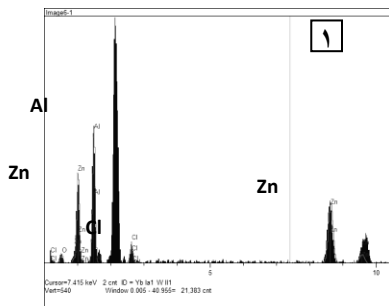
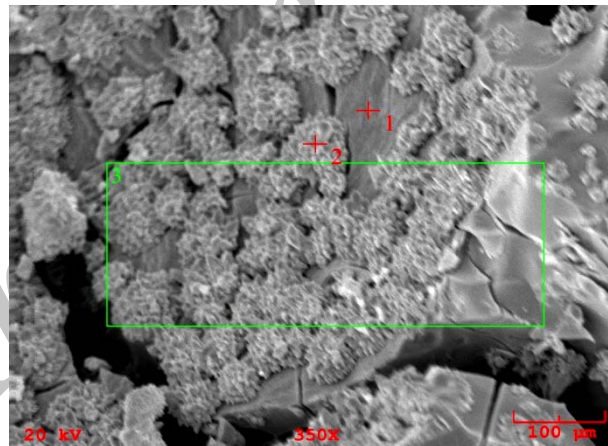
شکل (۶): ترکیب AZ2 آلومینا و اکسید روی با آنالیز عنصری EDS.



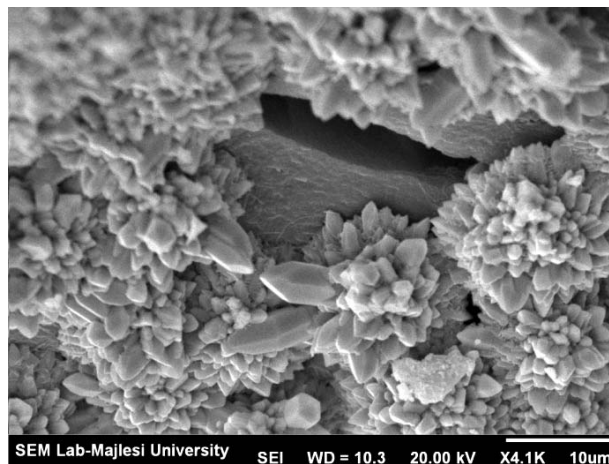
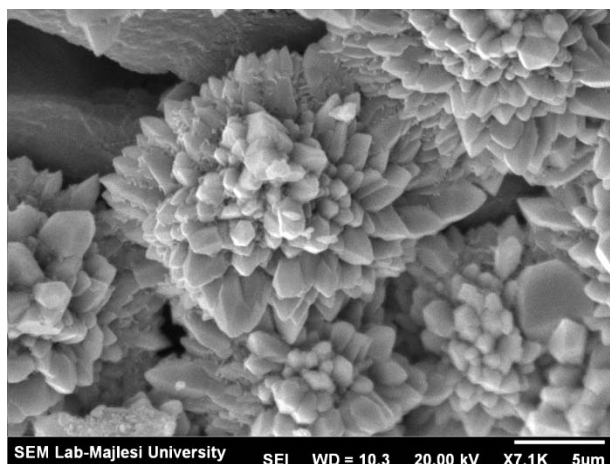
شکل (۷): ترکیب آلومینا و اکسید روی در نمونه AZ3، (a) توزیع یکنواخت آلومینا و اکسید روی، (b) توزیع یکنواخت تخلخل‌های میکرو و نانو سایز.



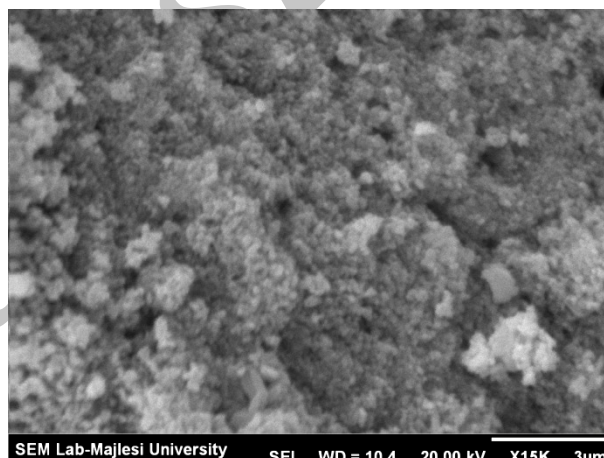
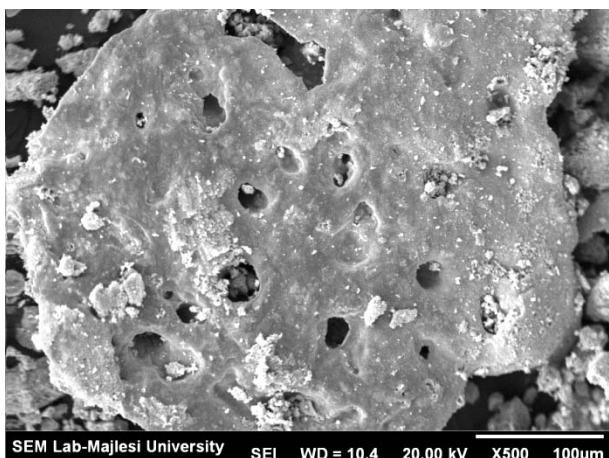
شکل (۸) ترکیب آلومینا و اکسید روی در نمونه AZ3 با نسبت ۵۰ به ۵۰ درصد.



شکل (۹): مخلوط ۷۵ درصد اکسید روی با ۲۵ درصد آلومینا به همراه آنالیز عنصری EDS در نمونه AZ4.



شکل (۱۰): ترکیب آلومینا و اکسید روی با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد در نمونه AZ4 تشکیل بلورهای هگزاگونا اکسید روی در ماتریس آلومینا را نشان می‌دهد.



شکل (۱۱): نمونه خالص اکسید روی AZ5

ماتریس آلومینا میزان جذب را به طور فیزیکی افزایش می‌دهد در جهت تکمیل این آزمایشات لازم است که میزان جذب ترکیبات گوگردی اندازه گیری و با نمونه تجاری مقایسه گردد که در مقاله بعدی این مسئله مشخص خواهد شد.

تقدیر و تشکر:

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد جناب آقای دکتر رضا ابراهیمی به دلیل حمایت از این پروژه و همچنین متخصصین آزمایشگاه‌های دانشکده مواد مخصوصاً آقای مهندس امیری قدردانی می‌نمایند.

نتیجه گیری:

ترکیب هم رسوبی و کلسینه شده آلومینا و اکسید روی می‌تواند خواص کاملاً ویژه‌ای از نظر ریز ساختار و سطح ویژه ایجاد نماید. با توجه به این که اکسید روی با سطح ویژه پایین و تخلخل کم با سولفید هیدروژن واکنش می‌دهد و نقش جاذب ترکیبات گوگرد را اجرا می‌نماید در این تحقیق با سنتز کامپوزیت ساخته شده بر پایه آلومینا و قرار دادن اکسید روی در تخلخل‌های آلومینا امکان افزایش سطح ویژه اکسید روی خالص فراهم می‌شود. بنابراین امکان واکنش دهی اکسید روی با ترکیبات گوگرد با دسترسی و سرعت بیشتری با توجه به سطح ویژه انجام می‌گیرد. علاوه بر این تخلخل‌های باقیمانده در

مراجع:

- [5] W. Lu, G.Z. Lu, Y. Luo, A. Chen, "A novel preparation method of ZnO/MCM-41 for hydrogenation of methyl benzoate", *J. Mol. Catal. A*, Vol. 188, pp.225-23, 2002.
- [6] S.C. Kim, "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 91 pp. 285-299, 2002.
- [7] Z.M. Wang, Y.S. Lin, "Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles", *J. Catal.*, Vol. 174, pp. 43-51, 1998.
- [8] www.haldortopsoe.com, HALDOR, TOPSØE A/S · Denmark.
- [1] GL. McIntyre, Lyddon, "Claus Sulphur Recovery Options", Bryan Research & Engineering, Inc., Petroleum Technology Quarterly Spring 1997, pp. 57-61.
- [2] ZL. Wang Zhong, "Nanostructures of zinc oxide", School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 5445-5451, 2008.
- [3] C. Cherng Jyh, Chun-Tien Tang, "Preparation and application of granular ZnO/Al₂O₃ catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene" *Journal of Hazardous Materials*, Vol.142, pp. 88-96, 2007.
- [4] J.C. Chen, M.Y. Wey, C.L. Yeh, Y.S. Liang, "Simultaneous treatment of organic compounds, CO and NO_x in the incineration flue gas by three-way catalyst", *Appl. Catal.B*, Vol. 48, pp. 25-35, 2004.

Archive of SID