

ساخت و بررسی ریز ساختاری پایه‌های کاتالیستی کلسیم آلومینات

مریم صفائی*⁺، محمدرضا قاسمی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۴۱۶۳-۱۸۷۴۵

علیرضا میرحبیبی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

چکیده: فرایند کاتالیستی تبدیل متان به کمک بخار آب به طور گسترده در صنایع پتروشیمی برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیست این فرایند، نیکل روی یک پایه سرامیکی است. خواص ریز ساختاری (اندازه منافذ، حجم منافذ، سطح ویژه و استحکام) پایه کاتالیست نقش بسیار مهمی در عملکرد کاتالیستی آن دارد. ترکیب شیمیایی، روش درست آماده سازی پایه جهت ساخت آن و شکل هندسی از مهم‌ترین فاکتورهای کنترل کننده خواص ریز ساختاری پایه کاتالیست است. در این تحقیق پایه‌های کاتالیستی از نوع کلسیم آلومینات به شکل چهار سوراخه با روش پرس تهیه و از کلسیم آلومینات (با نام تجاری سکار ۸۰) و آلومینیم هیدروکسید به عنوان مواد اولیه و پلی وینیل الکل به عنوان عامل تخلخل ساز استفاده شد. تأثیر درصد ترکیب آلومینیم هیدروکسید و پلی وینیل الکل و نیز شرایط تهیه پایه از قبیل فشار پرس، نحوه هیدراته شدن و دمای زینترینگ روی خواص ریز ساختاری پایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از روش‌هایی مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی، اندازه گیری سطح ویژه، تخلخل سنجی با جیوه و اندازه گیری استحکام مکانیکی جهت بررسی ویژگی‌های پایه استفاده شد. نتیجه‌های حاصل نشان می‌دهند که میزان آلومینیم هیدروکسید، پلی وینیل الکل، فشار پرس، نحوه هیدراته شدن و دمای زینترینگ تأثیر به سزایی روی ویژگی‌های پایه دارند.

واژه‌های کلیدی: پایه کاتالیست، ریز ساختار، کلسیم آلومینات، اندازه و حجم منافذ، زینترینگ.

KEY WORDS: Catalyst support, Microstructure, Calcium aluminate, Pore size and volume, Sintering.

مقدمه

فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب^(۱) در مجاورت کاتالیست مهم‌ترین روش صنعتی تولید هیدروژن به شمار می‌آید. این فرایند در دمای ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰ تا ۳۰ اتمسفر* عهده‌دار مکاتبات

صورت می‌گیرد. کاتالیست‌های این فرایند متشکل از یک ماده فعال (نیکل) روی پایه سرامیکی (آلفا آلومینا، منیزیم آلومینات، کلسیم آلومینات و یا تیتانات کلسیم آلومینات) است. پایه کاتالیست با داشتن

+E-mail: safaeimr@ripi.ir

(۱) Methane steam reforming

هیچگونه محدودیتی را به وجود نیاورد.

۷- دارای حداقل سطح ویژه به اندازه $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم منافذ بین $0.3-0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ باشد.

پایه کاتالیست‌های فرایند تولید هیدروژن بسته به شرایط عملیاتی و طراحی راکتور به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند [۲، ۳، ۵ و ۶]:

(الف) آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

(ب) منیزیم آلومینات

(ج) کلسیم آلومینات

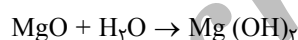
(د) تیتانات کلسیم آلومینات

(الف) پایه‌های آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

پایه آلفا آلومینا یا آلومینای دیرگداز به دلیل داشتن ساختار کوراندوم^(۴) بسیار پایدار و محکم است و خواص مطلوبی را از جمله سختی بالا، مقاومت در برابر سایش، خراش و عوامل شیمیایی، نارسانایی حرارتی، مقاومت خوب در برابر شوک حرارتی دارد و از لحاظ ترمودینامیکی در دمای بالا پایدار است. امکان تهیه آن با گستره وسیعی از ویژگی‌ها مانند خلوص و اندازه بلورها، انتخابی درست برای ساخت پایه‌های کاتالیستی با سطح ویژه پایین ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ۵-۵/۰ است [۷ و ۳].

(ب) پایه‌های منیزیم آلومینات

پایه‌های محکم با سطح ویژه $20-12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ هستند. اما در صورت وجود MgO آزاد در پایه در هنگام راه اندازی فرایند، در مجاورت بخار آب و دمای کمتر از 450°C درجه سانتی‌گراد واکنش هیدراته شدن MgO رخ خواهد داد:



از آنجایی که حجم مولی منیزیم هیدروکسید بسیار بزرگ‌تر از اکسید آن است منجر به یک انبساط حجمی در درون پایه کاتالیست می‌شود که مقاومت مکانیکی پایه به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۲، ۳ و ۵].

(ج) پایه‌های کلسیم آلومینات

پایه‌هایی با استحکام و پایداری بالا هستند. سطح ویژه این نوع پایه‌ها $8-0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ است و به‌خاطر خاصیت اسیدی کمتر نسبت به پایه‌های آلفا آلومینا سرعت تشکیل رسوبات کربنی کاهش می‌یابد [۷ و ۳].

ویژگی‌های ریز ساختاری از قبیل منافذ با ابعاد و شکل‌های متفاوت و توده بلورهای به هم چسبیده، ساختار فیزیکی مناسبی را برای پدیده‌های انتقال (جرم و حرارت) و نیز واکنش سطح که در واکنش‌های کاتالیستی درگیر هستند را فراهم می‌سازد. همچنین به عنوان یک ممانعت کننده برای زینتر شدن اجزای فعال و بهتر پراکنده شدن آنها روی سطح عمل می‌کند [۲ و ۱].

ترکیب شیمیایی، روش درست آماده سازی پایه جهت ساخت آن و شکل هندسی از مهم‌ترین فاکتورهای کنترل کننده خواص ریزساختاری پایه کاتالیست است. در حال حاضر برای دسترسی به بیشترین مقدار فراورده و بهترین کیفیت آن، تغییرهایی در شکل پایه کاتالیست ها داده شده است. پایه‌های تک سوراخه به تدریج جای خود را به پایه‌های چند سوراخه (چهار سوراخه، پنج سوراخه و هفت سوراخه) دادند که در نتیجه باعث افزایش سطح ویژه هندسی^(۱) (سطح خارجی نسبت به حجم) شده است. از آنجایی که در فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب به‌طور عمده واکنش تولید هیدروژن روی سطح خارجی کاتالیست انجام می‌گیرد، بنابراین عملکرد کاتالیست افزایش می‌یابد و انتقال حرارت نیز به‌خاطر تغییر شکل هندسی، بهتر صورت می‌گیرد [۳].

برای شکل‌دهی پایه‌های کاتالیستی چند سوراخه از روش پرس یا اکستروژن استفاده می‌شود. از آنجایی که در روش پرس، رطوبت مورد نیاز کمتر و در نتیجه مقدار انقباض خشک پایین است و از طرفی ابعاد پایه‌های ساخته شده دارای دقت بالایی هستند، این روش نسبت به روش اکستروژن ترجیح داده می‌شود [۴].

خواص پایه‌های کاتالیست برای فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب به شرح زیر است [۱، ۲ و ۳]:

۱- تحت شرایط کاهش^(۲)، واکنش و جوان‌سازی^(۳) پایدار باشد.

در این شرایط دیرگدازی پایه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۲- نسبت به بر هم‌کنش با فاز فعال پایدار باشد.

۳- دارای استحکام مکانیکی مناسب در دمای بالا و پایداری ابعادی باشد.

۴- نسبت به هر واکنش جانبی خاصیت کاتالیستی از خود نشان ندهد.

۵- میزان SiO_2 باید کمتر از ۲/۰ درصد وزنی باشد زیرا سیلیس در دمای فرایند، در مجاورت بخار آب هیدراته و تبخیر شده و باعث کاهش استحکام مکانیکی کاتالیست می‌شود.

۶- نسبت به نفوذ مولکول‌های واکنش‌گر به درون منافذ

(۱) Geometric Surface Area (GSA)

(۲) Reduction

(۳) Regeneration

(۴) Corundum

(د) پایه‌های تیتانات کلسیم آلومینات

در این نوع پایه‌ها، تیتانیم اکسید به میزان ۱۳ تا ۱۵ درصد وزنی به جای آلومینیم اکسید قرار می‌گیرد. به خاطر نوع پیوند سرامیکی، این نوع پایه‌ها نسبت به پایه‌های کلسیم آلومینات دارای استحکام بالایی هستند [۶].

پایه کاتالیستی تهیه شده در این تحقیق از نوع کلسیم آلومینات است. منابع مواد اولیه برای تهیه این نوع پایه روی خواص نهایی آن مؤثر است [۸]. برای تأمین CaO مورد نیاز جهت تهیه این نوع پایه منابع متفاوتی مانند کلسیم هیدروکسید، کلسیم کربنات، کلسیم استات، کلسیم اکسالات [۸] و سیمان کلسیم آلومینات [۹ و ۱۰] استفاده شده است. در این تحقیق برای تأمین CaO از سیمان کلسیم آلومینات استفاده شد. سیمان کلسیم آلومینات نسبت به مخلوط کلسیم اکسید و آلومینا به دلیل فازهای ویژه موجود در آن می‌تواند راحت‌تر به فازهای نهایی برسد [۱۱ و ۱۲] و نیز عمل هیدراته شدن در سیمان تأثیر زیادی در دستیابی به خواص بهینه دارد. فرایند هیدراته شدن، پودر سیمان غیر هیدراته را به فازهای متفاوت هیدراته تبدیل می‌کند که در طی فرایند حرارت دهی، تجزیه و فازهای خیلی فعال ایجاد می‌شود که بر اثر تبلور مجدد به پودر سیمان غیر هیدراته تبدیل می‌شود. این تبلور مجدد، ماده زینتر شده‌ای در دمای بسیار پایین‌تر از آنچه برای زینتر شدن مستقیم پودر سیمان غیر هیدراته مورد نیاز است را می‌دهد [۱۳].

استفاده از سیمان کلسیم آلومینات به طور قابل توجهی فشار مورد نیاز برای شکل دهی پایه با استحکام مشابه با پایه‌های کاتالیستی شکل دهی شده با $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را کاهش می‌دهد. این کاهش فشار که حدود ۴۰ تا ۶۰ درصد است، به علت سختی کمتر سیمان کلسیم آلومینات نسبت به آلفا آلومینا است. در نتیجه سایش کمتر قالب و دستگاه پرس وجود خواهد داشت که در نهایت روی هزینه‌های ساخت تأثیر گذاشته و آن را پایین می‌آورد.

برای جبران مقدار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در ترکیب شیمیایی پایه از بوهمیت^(۱)، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و یا $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده می‌شود. اغلب از آلومینیم هیدروکسید به علت رسیدن به سطح ویژه بالاتر در پایه نهایی و دیگر این که نسبت به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ سختی پایین‌تری دارد، استفاده می‌شود. اما مزیتی که $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارد این است که تغییرات فازی ندارد و بنابراین، کاهش انقباض در نمونه به وجود نخواهد آمد [۱۴ و ۱۵].

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر سیمان سکار ۸۰.

اجزاء	درصد وزنی
Al_2O_3	۸۰/۵
CaO	۱۸
SiO_2	۰/۲
Fe_2O_3	۰/۱۵
TiO_2	۰/۰۳
MgO	۰/۱
K_2O	۰/۰۳
Na_2O	۰/۲۵
SO_3	۰/۱
Mn_2O_3	۰/۰۱
Cr_2O_3	۰/۰۱

در این تحقیق پایه‌های کاتالیستی از نوع کلسیم آلومینات به شکل چهار سوراخه با روش پرس تهیه شد و تأثیر افزودنی‌هایی نظیر میزان آلومینیم هیدروکسید و پلی وینیل الکل و نیز شرایط تهیه پایه روی خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی**مواد**

مواد زیر برای تهیه پایه استفاده شده است:

سیمان کلسیم آلومینات با نام تجاری سکار ۸۰ [۱۶] با خلوص ۹۸٫۵ درصد متعلق به شرکت لافارژ فرانسه است. ترکیب شیمیایی این پودر در جدول ۱ ارایه شده است. الگوی پراش پرتو ایکس این پودر حاکی از وجود فازهای $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ است. تنها ۵ درصد ذره‌ها بالای $90\ \mu\text{m}$ است. آلومینیم هیدروکسید (گیبسیت) با خلوص ۹۹/۹ درصد، پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۹ درصد و پلی وینیل الکل با خلوص ۹۹/۹ درصد به ترتیب از شرکت های Alfa، Merck و Riedel تهیه شد.

(1) Boehmite (Al(OH)₃)

تجهیزات

از دستگاه پرس آزمایشگاهی ساخت شرکت Riic انگلستان، قالب برای تهیه پایه‌های چهار سوراخه ساخت پژوهشگاه صنعت نفت (شکل ۱)، اتوکلاو برای هیدراته شدن، خشک کن مدل DS۶۲ ساخت شرکت Yamato آمریکا و کوره ساخت شرکت Lindberg آمریکا برای ساخت پایه‌های کلسیم آلومینات استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی مواد

فازهای موجود در پایه تهیه شده با استفاده از دستگاه X-Ray Diffractometer (Cu K α) مدل PW ۱۸۴۰ شناسایی شدند. سطح ویژه با روش BET به وسیله‌ی دستگاه Quantasorb انجام شد. حجم و توزیع اندازه منافذ پایه به روش تخلخل سنجی با جیوه به وسیله‌ی دستگاه Mercury Porosimeter ۲۰۰۰ انجام گرفت. استحکام در برابر خرد شدن در جهت شعاعی طبق استاندارد ASTM-D ۴۱۷۹ با دستگاه Instron مدل TT-CM انجام شد. محاسبه درصد تخلخل با اندازه‌گیری چگالی با گاز هلیوم با دستگاه Ultra Porosimeter ۲۰۰A و از دستگاه SEM برای مطالعه و بررسی مورفولوژی ذرها استفاده شد.

روش تهیه

بر اساس مطالعات و بررسی‌های انجام شده در این تحقیق، گستره اجزای تشکیل دهنده پایه‌های کلسیم آلومینات به‌دست آمد. پودر سکار ۸۰ (کلسیم آلومینات) به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب به عنوان ماده اصلی پایه در نظر گرفته شد. مقدار مشخص از پودر سکار ۸۰ و آلومینیم هیدروکسید توزین شده (جدول ۲) و به صورت پودر خشک با استفاده از هاون به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شد سپس مقدار مشخص از محلول ۱۰ درصد وزنی پلی وینیل الکل به صورت قطره قطره به مخلوط پودر جامد اضافه شد. پس از افزودن پلی وینیل الکل، گرافیت به مقدار مشخص به عنوان روان‌ساز و عامل تخلخل ساز به مخلوط اضافه شد. مخلوط سازی تا به‌دست آوردن یک خمیر همگن ادامه یافت. خمیر مرطوب پس از افت وزنی ۱۲ درصد (مقدار رطوبت) در محیط از الک با مش ۱۶ عبور داده شد و سپس به داخل قالب چهار سوراخه ریخته شده و فرایند پرس روی آن انجام شد. پس از تهیه پایه، هیدراته شدن در شرایط متفاوت دمایی و محیطی انجام گرفت.

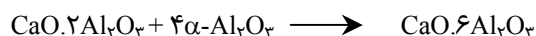
- ۱- غوطه وری نمونه در آب ۲۵ درجه سانتی‌گراد.
- ۲- قرار دادن نمونه در محیط و جذب رطوبت هوا.
- ۳- بخاردهی درون اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد.

نمونه‌های هیدراته شده ابتدا در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک و سپس در دماهای متفاوت تحت عملیات حرارتی در کوره قرار گرفتند. با توجه به اینکه در طی عملیات حرارتی، نمونه هیدراته شده و سپس تجدید تبلور پیدا می‌کند و حذف پلی وینیل الکل و گرافیت نیز رخ می‌دهد لذا سرعت حرارت دهی طوری انتخاب شد که فشار گاز حاصل از احتراق مواد آلی و تغییرهای حجمی ایجاد شده (بر اثر هیدراته شدن و تبدیل‌های فازی) باعث متلاشی شدن پایه شکل داده شده نشود.

نتایج و بحث

شکل ۲ تصویرهای پایه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. بررسی‌های انجام شده نشان داد که ترکیب شیمیایی مخلوط مواد اولیه، شرایط تهیه پایه مانند فشار پرس، هیدراته شدن و عملیات حرارتی روی خواص فیزیکی و مکانیکی پایه اثر می‌گذارد. نمونه‌هایی که در اثر غوطه وری در آب هیدراته شدند پس از مرحله زینترینگ به صورت شطرنجی ترک خورده و همچنین نمونه‌هایی که عملیات هیدراته شدن در محیط روی آنها انجام گرفت استحکام کمی نسبت به نمونه‌های هیدراته شده در اتوکلاو داشتند. لازم به ذکر است که نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۲ برای نمونه‌هایی است که فرایند هیدراته شدن آنها در اتوکلاو انجام گرفته است.

کاهش فشار پرس در زمان شکل دهی پایه، تأثیری روی چگالی واقعی ندارد و با افزایش فشار پرس، چگالی ظاهری افزایش پیدا می‌کند به همین دلیل درصد تخلخل و حجم حفره‌ها در جهت افزایش فشار پرس کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده با کاهش فشار پرس، درصد حجم حفره‌ها در گستره $r = 10000 \text{ \AA}$ اندکی تغییر می‌کند. چنین تغییرهایی در درصد حجمی منافذ موجب کاهش شدید استحکام نهایی می‌شود. فازهای موجود در تمام نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مطابق الگوی پراش پرتو ایکس شکل ۴ متشکل از فازهای $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. ولی با افزایش دما تا ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد فاز هیبونیت ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) تشکیل می‌شود و فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به‌طور کامل در جهت تولید فاز هیبونیت مصرف می‌شود:



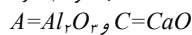
مقایسه نتیجه‌های نمونه‌های A۰، A۱۰ و A۲۰ در جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۲- مشخصات پایه‌های ساخته شده تحت شرایط متفاوت.

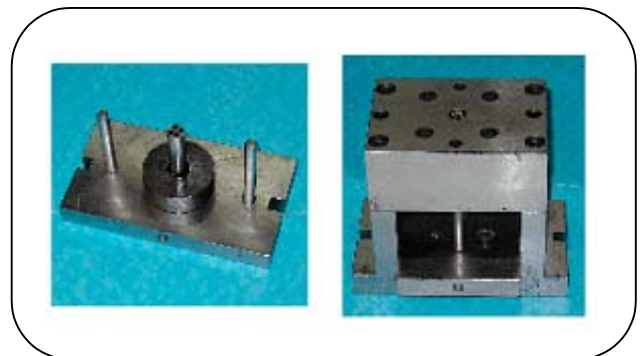
کد نمونه	فرموله شدن (درصد وزنی)				دمای زینترنگ (°C)	فشار پرس (Mpa)	استحکام (kgf)	سطح ویژه (m ² /g)	درصد تخلخل (cm ³ /cm ³)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)		فازهای موجود در پایه
	سکار ۸۰	آلومینای تأمین شده از آلومینیم هیدروکسید	پلی وینیل الکل	گرافیت						He	Hg	
A۰	۹۶٫۵	۰	۲٫۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۲۵۰٫۸۳	۳٫۲	۳۸٫۱	۰٫۲۱۵	۰٫۲۱۱	α-A, CA _r
					۱۴۵۰	۱۶۶٫۸۱	۴۵۹٫۳۰	۰٫۵	۲۴٫۰	۰٫۱۱۷	۰٫۱۰۷	
					۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۳۱٫۵۶	۳٫۲	۴۰٫۹	۰٫۲۲۰	—	
A۱۰	۸۶٫۵	۱۰	۲٫۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۸۷٫۶۸	۳٫۹	۴۱٫۹	۰٫۲۳۰	۰٫۲۲۹	α-A, CA _r
					۱۴۵۰	۱۶۶٫۸۱	۳۵۶٫۳۴	۰٫۸۰	۳۲٫۴	۰٫۱۴۸	—	CA _r , CA _f
A۲۰	۷۶٫۵	۲۰	۲٫۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۵۲٫۸۰	۴٫۳	۴۲٫۸	۰٫۲۶۰	۰٫۲۵۸	α-A, CA _r
					۱۴۵۰	۱۶۶٫۸۱	۲۵۱٫۰۷	۱٫۰	۳۴٫۵	۰٫۱۷۹	۰٫۱۶۳	CA _r , CA _f
A۸۰	۱۶٫۵	۸۰	۲٫۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۶٫۰۰	۷٫۹	۶۱٫۱	۰٫۴۴۰	۰٫۳۶۴	α-A, θ-A, CA _r
P۵	۹۴	۰	۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۷۲٫۱۶	۳٫۲	۴۲٫۸	۰٫۲۶۰	—	α-A, CA _r
					۱۴۵۰	۱۶۶٫۸۱	۳۰۴٫۸۵	۰٫۵	۳۷٫۳	۰٫۱۹۶	—	CA _r , CA _f
P ۷٫۵	۹۱٫۵	۰	۷٫۵	۱	۱۱۰۰	۱۶۶٫۸۱	۱۲۶٫۹۸	۳٫۲	۴۷٫۸	۰٫۳۰۴	۰٫۲۹۳	α-A, CA _r
					۱۴۵۰	۱۶۶٫۸۱	۲۷۰٫۸۵	۰٫۵	۴۲٫۵	۰٫۲۵۵	—	CA _r , CA _f

A۰، A۱۰، A۲۰ و A۸۰ = معرف پایه‌های به ترتیب ۰، ۱۰، ۲۰ و ۸۰ درصد وزنی آلومینای تأمین شده از آلومینیم هیدروکسید هستند.

P۵ و P۷٫۵ = معرف پایه‌های ساخته شده با ۵ و ۷٫۵ درصد وزنی پلی وینیل الکل هستند.



شکل ۲- پایه چهار سوراخه کلسیم آلومینات.



شکل ۱- قالب برای شکل دهی پایه‌های چهار سوراخه.

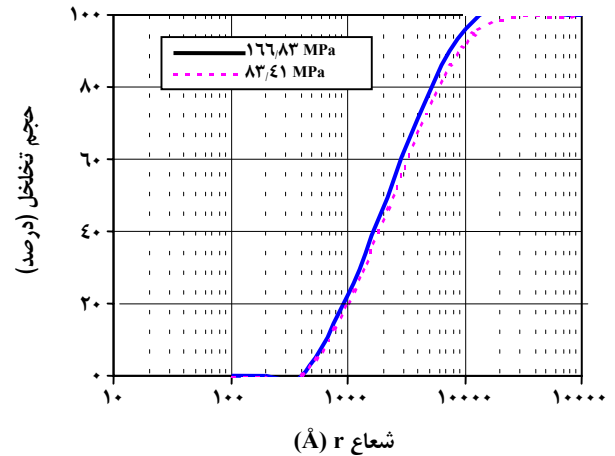
حجم حفره‌ها، درصد تخلخل، استحکام و سطح ویژه تغییر می‌کند. توزیع اندازه‌ی حفره‌ها برای دو نمونه A₀ و A₂₀ در دو دمای ۱۱۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. با افزایش دما، حجم حفره‌ها کاهش یافته و اندازه برتر شعاع حفره‌ها بزرگ‌تر می‌شود (شکل‌های ۵a, ۶a و ۵b, ۶b). افزایش دما باعث بسته شدن حفره‌های ریز به‌خاطر پدیده زینترینگ و کاهش شدید سطح ویژه می‌شود.

اثر افزودن آلومینیم هیدروکسید به پایه و زینترینگ آن در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

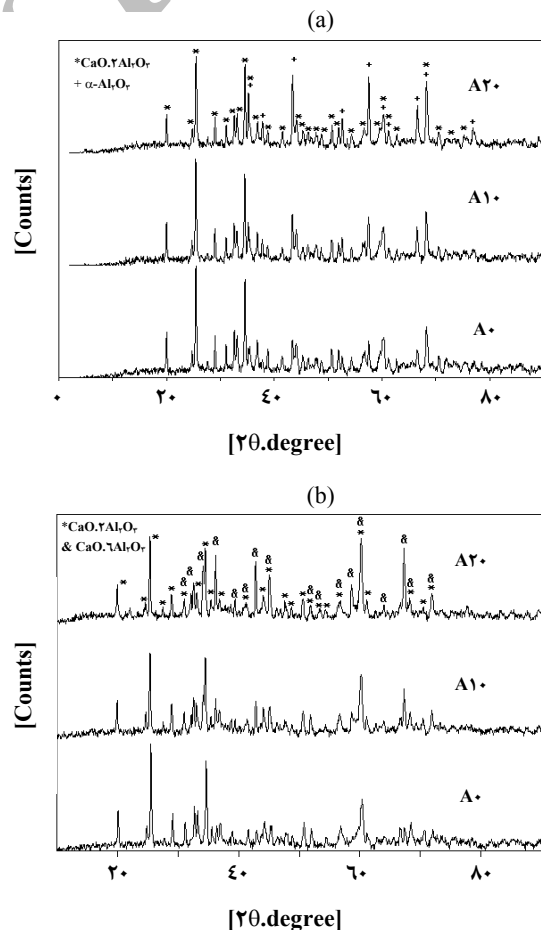
همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، حجم حفره‌ها با افزودن آلومینیم هیدروکسید افزایش پیدا می‌کند. شکل ۶ افزایش در شعاع برتر حفره‌ها را با افزایش آلومینیم هیدروکسید نشان می‌دهد که در نتیجه به دلیل تغییر ریز ساختار تخلخل‌ها، استحکام کاهش می‌یابد. الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۴b) نشان می‌دهد که با افزایش میزان آلومینیم هیدروکسید، فاز هیبونیت افزایش می‌یابد. زیرا مقدار آلومینای واکنش دهنده با $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ برای تشکیل فاز $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ افزایش یافته است. در این دما (۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) سطح ویژه‌ی پایه با افزودن آلومینیم هیدروکسید افزایش می‌یابد (جدول ۲) که به‌تقریب نسبت سطح ویژه A₂₀ به A₀ دو برابر شده است. این افزایش سطح ویژه به دلیل افزایش فاز هیبونیت با ساختار لایه‌ای مطابق شکل ۷ است.

اثر افزودن آلومینیم هیدروکسید به پایه و زینترینگ آن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

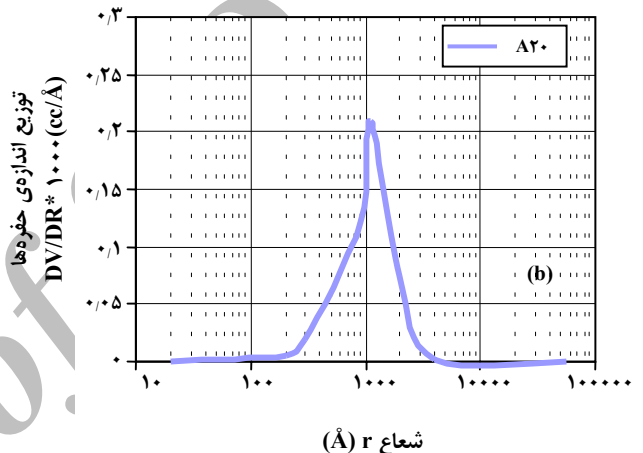
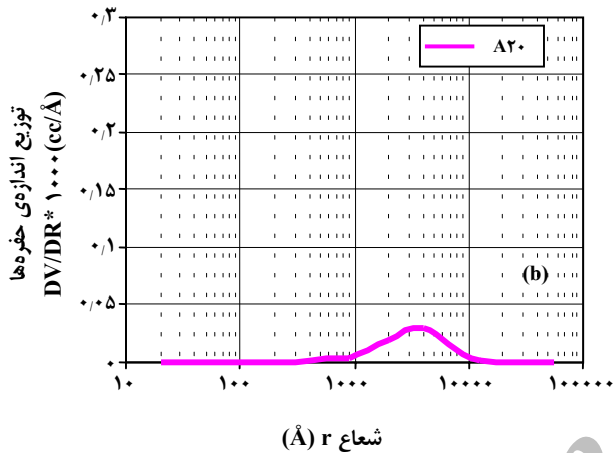
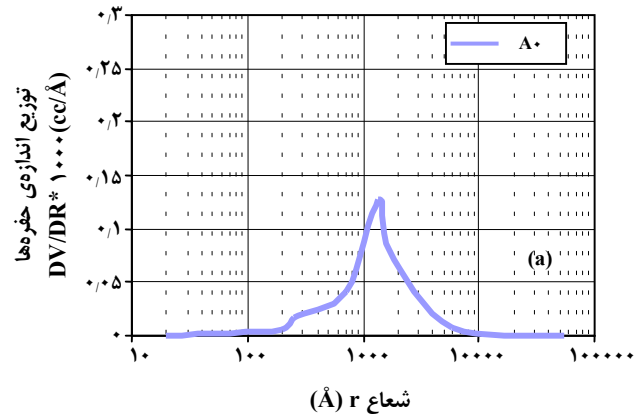
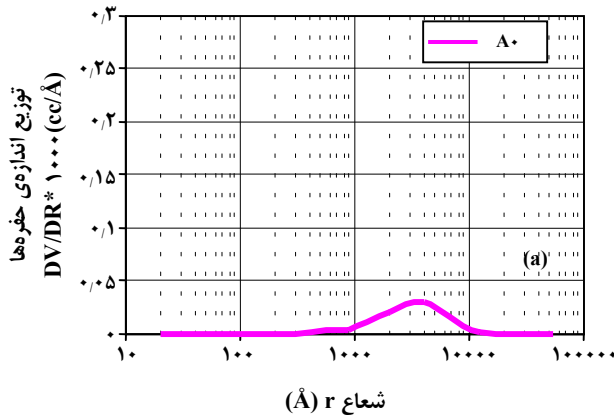
همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است با افزایش آلومینای تأمین شده از آلومینیم هیدروکسید، درصد تخلخل افزایش و استحکام کاهش می‌یابد. افزایش درصد تخلخل برای نمونه‌های حاوی ۰ تا ۲۰ درصد آلومینا به کندی صورت می‌گیرد، ولی برای نمونه حاوی ۸۰ درصد آلومینا، این افزایش محسوس است به گونه‌ای که برای نمونه A₈₀ میزان تخلخل تا ۶۱ درصد افزایش می‌یابد ولی استحکام به شدت کم می‌شود. افزایش درصد تخلخل با تغییرهای فازی آلومینیم هیدروکسید به تتا (θ) و آلفا (α) همراه است (شکل ۸). افزایش میزان آلومینیم هیدروکسید، توزیع اندازه‌ی حفره‌ها را به سمت حفره‌های ریز انتقال می‌دهد (شکل ۵) در نتیجه موجب افزایش سطح ویژه می‌شود. الگوی



شکل ۳- درصد حجم منافذ پایه‌ها (A₀) در فشارهای ۸۳/۴۱ MPa و ۱۶۶/۸۱.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس پایه‌های زینتر شده A₀، A₁₀ و A₂₀ در دماهای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (a) و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (b).



شکل ۶- توزیع اندازه حفره‌ها برای نمونه‌ها A۰ و A۲۰ در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۶۶٫۸۱ MPa.

شکل ۵- توزیع اندازه حفره‌ها برای نمونه‌های A۰ و A۲۰ در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۶۶٫۸۱ MPa.

افزایش و استحکام نمونه‌ها کاهش یافته است. اما با تغییر میزان پلی‌وینیل‌الکل و پس از حرارت دهی نمونه‌ها تغییر قابل توجهی در سطح ویژه و توزیع اندازه‌ی حفره‌های آنها مشاهده نمی‌شود.

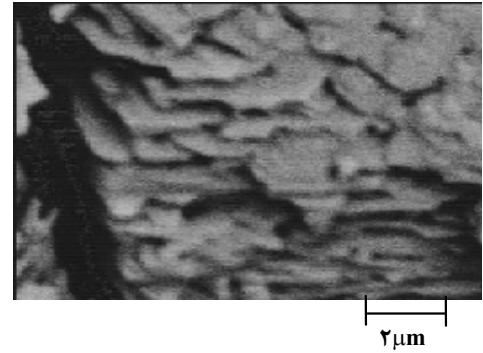
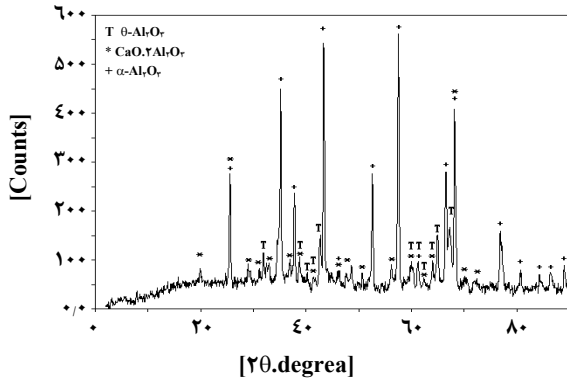
نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هیدراته شدن پایه‌ها بعد از شکل‌دهی باعث می‌شود در طول مرحله زینترینگ این هیدرات‌ها تجزیه شده و به کلسیم آلومینات‌های غیرهیدراته تبلور پیدا کنند. این تبلور مجدد در دمای بسیار پایین‌تر از آنچه که برای زینتر شدن پایه کلسیم آلومینات مورد نیاز است صورت می‌گیرد. بهترین روش هیدراته شدن برای دستیابی به خواص مطلوب در پایه، استفاده از اتوکلاو می‌باشد. کاهش فشار باعث ایجاد فضاهای خالی بین ذرات می‌شود به طوری که پس از زینتر شدن پایه، درصد حجمی حفره‌های بزرگ ($>10000 \text{ \AA}$) را افزایش می‌دهد که باعث کاهش شدید

پراش پرتو ایکس (شکل ۴a) نشان می‌دهد که با افزایش آلومینیم هیدروکسید شدت پیک‌های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ زیاد می‌شود که نمایان‌گر حضور بیشتر فاز آلفا آلومینا است. الگوی پراش پرتو ایکس شکل ۹ نشان می‌دهد که نمونه‌ی A۸۰ افزون بر فازهای $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای فاز $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیز است که وجود این فاز طبق توزیع اندازه‌ی حفره‌ها (شکل ۱۰) باعث افزایش تعداد حفره‌های ریز می‌شود. به طوری که اکثر حفره‌ها در گستره پایین تر از 1000 \AA قرار می‌گیرند و در نتیجه افزایش قابل توجهی در سطح ویژه پایه نسبت به پایه‌های دیگر به وجود خواهد آمد.

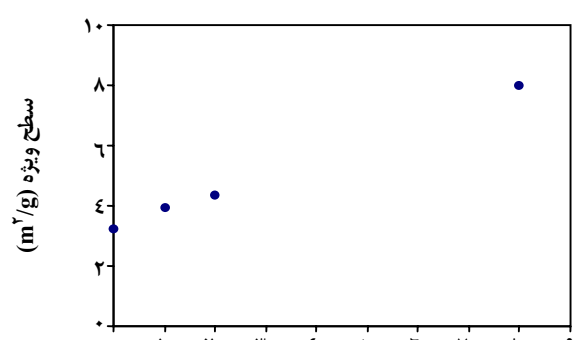
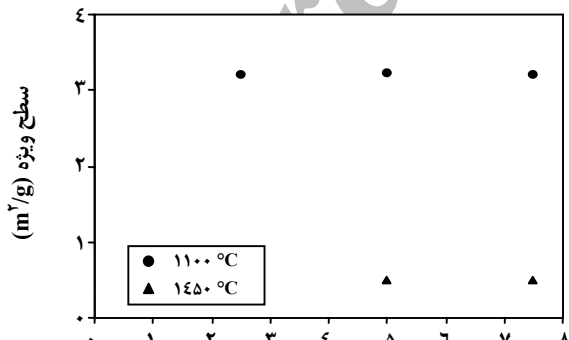
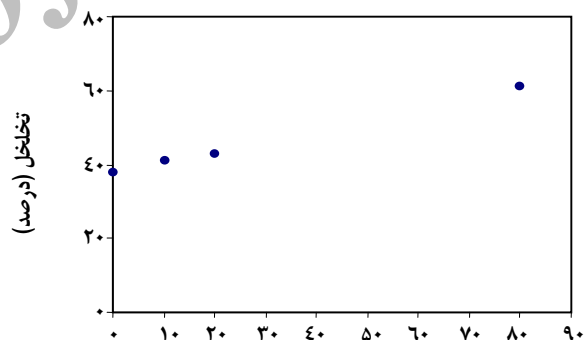
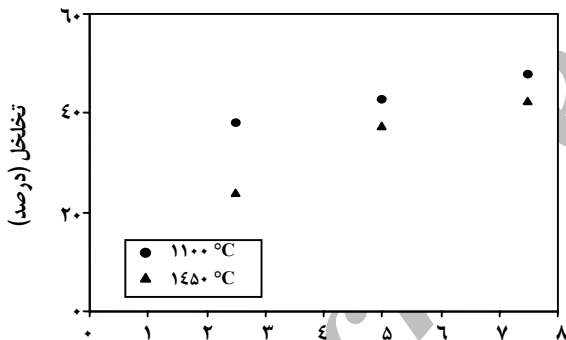
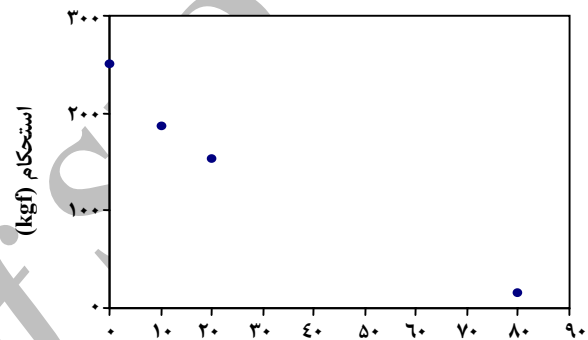
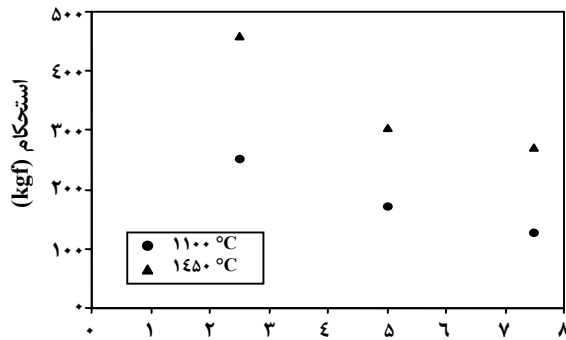
اثر افزودن پلی‌وینیل‌الکل

از آنجایی که پلی‌وینیل‌الکل به عنوان یک عامل تخلخل‌ساز استفاده می‌شود، بنابراین، میزان افزودن آن به نمونه بسیار مهم است. همان‌طور که در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ برای پایه‌های ساخته شده نشان داده شده است. با افزایش میزان پلی‌وینیل‌الکل، تخلخل



شکل ۷- تصویر SEM (MAG = X10000) از مقطع پایه A20 کلسینه شده در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد.

شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس پایه A80.

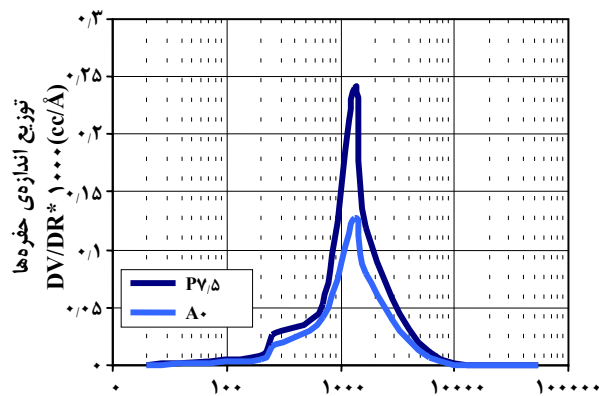


پلی وینیل الکل (درصد وزنی)

مقدار آلومینای تأمین شده از آلومینیم هیدروکسید (درصد وزنی)

شکل ۱۱- اثر پلی وینیل الکل روی خواص نهایی پایه‌ها.

شکل ۸- اثر افزودن آلومینیم هیدروکسید (A0، A10، A20، A80) بر خواص متفاوت پایه‌ها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۶۶،۸۲ MPa.

شعاع r (Å)

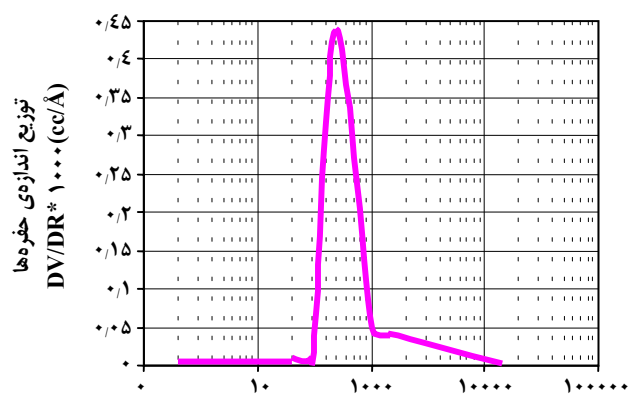
شکل ۱۲- توزیع اندازه حفره‌های پایه PV/5 و A0 (P2/5) در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد.

با افزودن پلی‌وینیل‌الکل و پس از حرارت‌دهی نمونه‌ها تغییر قابل توجهی در سطح ویژه و توزیع اندازه‌ی حفره‌ها مشاهده نمی‌شود.

تشکر و قدردانی

از آنجا که این پروژه در مرکز تحقیقات کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است، لذا از همکاری آقای دکتر مهدی رشیدزاده، آقای مهندس حمید بنیاد و کلیه افرادی که به‌نحوی در به‌ثمر رساندن این پروژه مساعدت داشته‌اند صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۳/۸/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۴/۲/۱۹

شعاع r (Å)

شکل ۱۰- توزیع اندازه حفره‌های پایه A80.

استحکام مکانیکی می‌گردد. دمای زینترینگ اثر بسیار مؤثری در مقدار و توزیع تخلخل‌ها، استحکام و ویژگی‌های دیگر پایه دارد. مقدار آلومینیم هیدروکسید در دماهای زینترینگ بالا و پایین می‌تواند گستره‌ی وسیعی از ویژگی‌ها را برای پایه‌های کلسیم آلومینات ایجاد کند. مقدار فاز تشکیل شده هیبونیت در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد استحکام را افزایش می‌دهد و به‌دلیل ساختار لایه‌ای این فاز، سطح ویژه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. حضور فاز θ - Al_2O_3 در پایه‌ی نهایی باعث افزایش سطح ویژه پایه می‌شود که به‌عنوان پایه کاتالیست برای فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب مناسب نیست. پایه‌های ساخته شده با درصد‌های متفاوت پلی‌وینیل‌الکل نشان داد که با افزایش میزان پلی‌وینیل‌الکل، تخلخل افزایش و استحکام نمونه‌های ساخته شده کاهش یافته است.

مراجع

- [1] Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practices", McGraw-Hill, New York, (1980).
- [2] Twigg, M. V., "Catalyst Handbook", Wolfe, England, (1989).
- [3] Catchpole, S. J., "Steam Reforming in the New Millennium", Syntex Catalyst Symposium, Tehran, 6-7, Feb. (2001).
- [4] Reed, J. S., "Principles of Ceramic Engineering", John Wiley and Sons, New York, (1991).
- [5] Farrauto, R. J., "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Chapman and Hall, London, (1998).
- [6] Rase, H. F., "Handbook of Commercial Catalysts", CRC Press, Boca Raton, (2000).

- [7] Yearsley, C., Reforming Catalysts for the Production of Ammonia, *Nitrogen*, **174**, July-August (1988).
- [8] Pant, K. K., Catalytic Pyrolysis of n- Heptane on unprompted and Potassium Promoted Calcium Aluminate, *J. of Chemical Engineering*, **87**,219 (2002).
- [9] Hancock, F. E., Calcium Aluminate Cement Based Catalyst, US Patent 6626465, Jul.17 (2001).
- [10] Atwood, K., Catalyst for the Steam Reforming of Hydrocarbons, US Patent Re.32044, Dec.3 (1985).
- [11] Irvin, K., Hydrogenation Catalyst and Process for the Selective Hydrogenation of Highly Unsaturated Hydrocarbons, US Patent 4329530, May.11 (1982).
- [12] Kopanda, J. E, and Maczura, G., "Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements" in Alumina Science and Technology Handbook Chemicals, edited by Hart, L.D., The American Ceramic Society, Ohio, (1990).
- [13] Parker, K. M. and Sharp, J. H., Refractory Calcium Aluminate Cements, *Trans. G. Cer. Soc.*, **81**, 35 (1988).
- [14] Lord, L. W., Catalyst and Catalytic Process, US Patent 4707351, Nov.17 (1987).
- [15] Schneider, M., Catalyst for the Production of Synthesis Gas or Hydrogen and Process for the Production of the Catalyst, US Patent 4613584, Sep.23 (1986).
- [16] Lafarge: Secar 80 (<http://www.lcainc.com>).