تهیه گاما آلومینای کروی در مقیاس بنچ

زهرا شهیدیان*+، نرجس بشارتلو، سید ابوالفضل حسینی یزدی، مهرداد رجبی
تهران، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۴-۱۳۱۴۵

چکیده: در این پژوهش برای تهیه گاما آلومینای کروی از روش قطره - روغن استفاده شد. به این منظور هیدروسل با ترکیب درصد Al/Cl=۱/۵ تهیه گردید و سپس قطره قطره در ستون حاوی روغن مناسب، ریخته شد. پس از شکل‌گیری دانه‌های کروی در ستون و ماندگاری لازم، مرحله‌های شستشو و تکلیس آنها انجام شد. دانه‌های کروی گاما آلومینا به دما، pH محیط و رطوبت بسیار حساس می‌باشند. بنابراین شرایط عملیات بهینه شد. دانه‌های کروی به دست آمده برای کاربرد به عنوان پایه کاتالیست مناسب بودند.

واژه‌های کلیدی: گاما آلومینای کروی، پایه کاتالیست، شکل گیری در روغن، قطره - روغن، روش سل - ژل.

KEY WORDS: *Spherical gamma alumina, Catalyst support, Oil forming, Oil drop, Sol-gel method.*

مقدمه

ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری یک کاتالیست به طور مستقیم فعالیت و پایداری آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این گونه ویژگی‌ها نیز از مواد پایه یا پایه[۱] کاتالیست نتیجه می‌شوند. ساختار حفره (شامل توزیع، اندازه و حجم حفره) به مقدار زیادی، میزان دستیابی به سطح ویژه برای تماس مواد کاتالیستی و واکنشگرها را تعیین می‌کند.

فعالیت کاتالیست در اغلب موارد تابعی از سرعت نفوذ واکنش‌کننده‌ها و فراورده‌ها به داخل حفره‌های ریز یک کاتالیست و خروج از آن می‌باشد [۱] بنابراین، اندازه‌ی حفره‌ی بزرگتر ممکن است باعث سرعت نفوذ بعضی واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها شود و در نتیجه فعالیت کاتالیست را زیاد کند هر چند اندازه‌ی حفره به تنهایی فعالیت یک کاتالیست را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد.

فعالیت یک کاتالیست همچنین تابعی از سطح ویژه (به عنوان محدودهٔ قابل دسترس) می‌باشد. بنابراین به‌طور معمول مطلوب است که کاتالیستی با سطح ویژه کافی و اندازه‌ی مناسب حفره‌ها به‌دست آید.

از دیگر ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی که برای بسیاری از کاتالیست‌ها اهمیت دارد. دانسیتهٔ پایین و استحکام در برابر شکست و مقاومت سایشی بالا می‌باشد. کاتالیست با دانسیته‌ی پایین قادر است، که نسبت به تغییرات دما پاسخ سریع‌تری بدهد و در نتیجه به زمان و انرژی کمتری برای رسیدن به مرحله انجام واکنش نیاز باشد. استحکام در برابر شکست و مقاومت سایشی بالا به ویژه برای کاتالیست‌هایی که در حجم‌های زیاد یا درعملیات بستر متحرک مصرف می‌شوند اهمیت دارد [۴-۲].

آلومینای فعال به عنوان ماده‌ای برای پایه کاتالیست به‌خاطر تخلخل زیاد و پایداری آن در دامنه وسیع دمایی دارای اهمیت است آلومینای فعال کروی شکل به عنوان حامل مواد کاتالیستی در عملیات نوع بستر ثابت نیز مطرح است شکل کروی آن باعث انباشتگی یکنواخت در بستر و کاهش افت فشار در طول بستر می‌شود [۵،۶] و در نتیجه پدیده کانال‌زنی[۲] نیز کمتر می‌شود. در بسیاری از کاربردها، پایداری فیزیکی [۳] نیز مهم است

*عهده دار مکاتبات
+E-meil: z_shahidian@yahoo.com

(۱) Support
(۲) Chaneling
(۳) Durability

Archive of SID
www.SID.ir

در مواردی که کاتالیست در معرض لرزش و حرکات معمول در یک راکتور یا مبدل می‌باشد پایداری فیزیکی نقش ویژه‌ای دارد ممکن است ذره‌های به نسبت ضعیف از هم فرو بپاشند و خرده‌های ایجاد شده باعث مسدود شدن مسیر و یک افت فشار ناخواسته در طول بستر کاتالیست شوند. بنابراین تهیه پایه کاتالیست کروی آلومینای فعال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش معمول برای تهیه این نوع پایه، قطره ـ روغن[۱] می‌باشد.

آلومینای فعال با فرمول $Al(OH)_3$ یا $Al_2O_3.H_2O$، با توجه به فازهای گوناگونی که دارد گستره‌ی وسیعی از مساحت سطح و فعالیت شیمیایی را در اختیار می‌گذارد که برای بسیاری از کاربردهای کاتالیستی مناسب می‌باشد [۷]. این فعالیت از تغییرهایی که در ضمن فرایند هیدروکسیلاسیون بر روی استوکیومتری و ساختار رخ می‌دهد به دست می‌آید [۸،۹].

بخش تجربی

روش‌های گوناگونی برای تهیه آلومینای کروی با اندازهٔ مناسب و به منظور استفاده به عنوان جاذب و کاتالیست یا پایه کاتالیست صنعتی وجود دارد. به‌دلیل اینکه پارامترهای مساحت سطح و میزان تخلخل ذره‌ها فقط در روش قطره ـ روغن به راحتی قابل کنترل می‌باشند در این پژوهش ازاین روش استفاده شد.

مواد مورد استفاده

برای تهیه هیدروسل، از آلومینیم ایران با خلوص ۹۹/۹۹ درصد وزنی، آلومینیم کلرید، و در مرحله تهیه سل از HMTA[۲] به‌عنوان باز مناسب و در مرحله قطره‌ریزی، از روغن بهران تایر به عنوان محیط غیر قابل امتزاج درون ستون و پس از ژلاسیون، از نفت سفید و آمونیاک صنعتی برای شستشوی دانه‌های کروی استفاده شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات

دستگاه‌ها و تجهیزات زیر به کار گرفته شدند:

تجهیزات مورد نیاز برای مرحله هضم و تهیه هیدروسل

شامل بالون سه دهانه مجهز به مبرد برای رفلاکس، هات پلیت و ترمومتر می‌باشد.

سیستم بنچ

این سیستم شامل یک ستون از جنس فولاد زنگ‌نزن می‌باشد

شکل ۱ـ سیستم بنچ ساخته شده.

که در قسمت پایین دارای مخزن روغن است که به وسیله یک دریچه از ستون جدا می‌شود ، دور تا دور ستون و مخزن المنت حرارتی پیچیده شده است (شکل ۱).

تجهیزات به کار رفته برای خشک کردن و تکلیس

شامل آون با قابلیت تنظیم رطوبت برای خشک کردن و کوره با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.

روش تهیه

برای تهیه گاما آلومینای کروی مراحل زیر طی شد:

مرحله هضم الومینیم و تهیه هیدروسل و سل

در این مرحله برای تهیه هیدروسل از آلومینیم، آلومینیم کلرید و آب استفاده شد، در سیستم هضم آلومینیم در محیط اسیدی، با به هم خوردن منظم و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد پس از مدت زمان ۲۰ ساعت محلول کاملاً شفاف به دست آمد.

پس از مرحله هضم، به منظور تهیه سل، باز اضافه شد. چون در اثر گرما با گذشت زمان سل به ژل تبدیل می‌شود. افزودن باز به هیدروسل باید تحت شرایط هم زدن مداوم و دمای صفر درجه سانتی گراد صورت گیرد تا از جوانه‌زنی آلومینا

(۱) هگزامتیلن تترامین

(۲) Oil-drop

Archive of SID
www.SID.ir

در محلول جلوگیری شود. انتخاب باز در این مرحله مهم است. باز مورد نظر باید این خاصیت را داشته باشد که به مخلوط آن با هیدروسل خاصیت بازی داده و به کندی و در اثر حرارت، گاز آمونیاک تولید کند.

بهترین باز HMTA می‌باشد. محلول ۳۰ درصد وزنی HMTA برای افزودن به هیدروسل مناسب می‌باشد. غلظت‌های کمتر و بیشتر برای به‌دست آوردن ژل مورد نظر مناسب نیست. این محلول به نسبت ۱:۲ با هیدروسل مخلوط شد. از مخلوط اوره و HMTA نیز می‌توان به این منظور استفاده کرد [۱۰].

مرحله قطره‌ریزی به داخل ستون و تشکیل دانه‌های کروی

ستون مورد استفاده برای قطره‌ریزی با روغن غیر قابل امتزاج (روغن بهران دوخت ۱۰) پر شد.

دلیل انتخاب این روغن نزدیک بودن ویسکوزیته آن با ویسکوزیته سل به‌دست آمده می‌باشد که شرط لازم برای تشکیل دانه‌های کروی می‌باشد.

دمای روغن غیر قابل امتزاج در حدود ۹۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. زیرا دماهای پایین‌تر تا حد ۷۰ درجه سانتی‌گراد مستلزم زمان ماندگاری زیاد در داخل ستون می‌باشد که از نقطه‌نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه نیست و دماهای بالاتر منجر به بخار شدن سریع آب نمونه‌ها می‌شود و در نتیجه دانه‌های کروی به‌دست آمده شکننده می‌شوند.

به منظور تکمیل عملیات خنثی سازی، دانه‌های کروی در دمای محیط روغن به مدت حدود ۲۰ ساعت نگهداری شدند. دانه‌های به‌دست آمده در این مرحله نرم وشکننده بودند. برای تکمیل مرحله تشکیل ژل، دانه‌ها به ظرف محتوی آمونیاک منتقل شدند، به‌منظور جلوگیری از واردشدن شوک pH به دانه‌ها، آنها در غلظت‌های صعودی از محلول آمونیاک نگهداری شدند. (۵ ساعت در محلول ۰/۵ درصد آمونیاک و سپس ۵ ساعت در محلول ۱ درصد). پس از این مرحله دانه‌های کروی سفید رنگ و تا حدودی محکم به دست آمد.

مرحله شستشو

جهت زدودن روغن باقی مانده و نیز یون کلرید حاصل از عملیات خنثی سازی از دانه‌های کروی، از آب مقطر حاوی آمونیاک (دو محلول به ترتیب ۰/۱ درصد و ۰/۰۲ درصد وزنی) در همان دمای ژلاسیون استفاده شد. تشکیل نشدن رسوب AgCl

شکل ۲ـ نمونه دانه‌های کروی گاما آلومینای تهیه شده.

که می‌تواند دلیل وجود یون کلر باشد نشان دهندهٔ کامل شدن عمل شستشو می‌باشد.

مرحله خشک کردن و تکلیس

خشک کردن در آون با رطوبت صورت گرفت. زیرا اگر خشک‌کردن و تکلیس نمونه‌ها به طور آرام و در یک محیط مرطوب به مدت دو روز صورت بگیرد از میزان شکنندگی دانه‌های کروی کاسته می‌شود. هنگامی که نمونه‌ها در شرایط بـدون رطوبت گرما داده شوند در نهایت پودر شده و قابل استفاده نخواهند بود.

تکلیس نمونه‌ها باید بلافاصله پس از خشک شدن آنها صورت می‌گرفت. زیرا جذب رطوبت منجر به شکسته شدن نمونه‌ها می‌شود. پس دمای کوره ۱۰۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد و با شیب ۵°C/min تا دمای ۶۵۰ سانتی‌گراد نمونه‌ها حرارت داده شد. دانه‌های به دست آمده کروی، سفید رنگ و بدون ترک بودند (شکل ۲).

استفاده از گاما آلومینای کروی برای تهیه کاتالیست HDS

به منظور تأیید ویژگی فراورده نهایی، با استفاده از این پایه، در گروه شیمی معدنی جهاددانشگاهی واحد صنعتی شریف، کاتالیست هیدرودسولفوریزاسیون (HDS) تهیه شد. این کاتالیست عمل گوگردزدایی از نفتا را انجام می‌دهد.

الگوی XRD کاتالیست HDS تهیه شده، ظهور فاز گاما را تأیید کرد و با توجه به آنالیز کمی، آلومینا ۹۹ درصد وزنی آن‌را تشکیل می‌داد که قابل مقایسه با نمونه خارجی می‌باشد. همچنین آزمون اندازه‌گیری سطح (BET) و میزان کاهش گوگرد موجود در نفتا، کارایی و مناسب بودن کاتالیست HDS تهیه شده را تأیید کرد [۱۱].

Archive of SID
www.SID.ir

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای ساخت پایه کاتالیست گاما آلومینا به‌شکل دانه‌های کروی از روش سل ـ ژل و تکنیک قطره ـ روغن استفاده شد. این روش، کاربردی‌ترین و متداول‌ترین روش برای تولید دانه‌های کروی می‌باشد و اندازه و میزان تخلخل نمونه‌ها تنها در این روش قابل کنترل است.

یکی از پارامترهای مهم در ساخت هیدروسل، نسبت وزنی (یا مولی) Al/Cl می‌باشد که برای رسیدن به نسبت‌های گوناگون از محلول، از روش هضم در زمان‌های گوناگون بهره گرفته شد و ملاحظه گردید که در نسبت‌های بالا، هیدروسل به‌صورت ژل در می‌آید.

در مرحله ژلاسیون و تبدیل سل به ژل از محلول‌های بازی گوناگون (با pH متفاوت) استفاده شد که بهترین محلول HMTA تشخیص داده شد و مقدار و غلظت مناسب آن به دست آمد.

برای شکل دهی دانه‌های کروی، نوع محیط غیر قابل امتزاج، دمای بهینه و زمان ماندگاری مناسب طی آزمون‌هایی به‌دست آمد و اثر ویسکوزیته روغن و دمای آن بر شکل دانه‌های کروی بررسی‌شد. دماهای بالاتر از ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماندگاری بیشتر از ۲۰ ساعت، باعث تردی و شکنندگی دانه‌ها می‌شود.

برای شستشوی دانه‌ها از محلول بازی با غلظت ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی آمونیاک استفاده شد تا از وارد شدن شوک pH به نمونه‌ها جلوگیری شود.

نمونه‌های حد واسط به‌دست آمده در دمای ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد. اثر اتمسفر مرطوب روی مقاومت مکانیکی دانه‌ها بررسی و مشخص گردیدکه اتمسفرمرطوب باعث افزایش مقاومت مکانیکی آنها می‌شود. بنابراین شرایط بهینه خشک‌کردن در این محدوده دمایی و رطوبت ۳۰ درصد به‌دست آمد. دانه‌های کروی خشک شده به منظور تکلیس به مدت ۵ ساعت در کوره با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

فاز نمونه‌های نهایی دارای الگوی دیفراکسیون گاما آلومینا بود استفاده از آنها در ساخت کاتالیست HDS، کاربرد آنها را برای تهیه کاتالیست تأیید نمود.

با توجه به کاربرد وسیع گاما آلومینا به عنوان پایه کاتالیست و نتیجه‌های رضایت بخش به‌دست آمده، در این پژوهش، امکان طراحی و ساخت یک سیستم پیوسته جهت تولید انبوه وجود دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهش و فناوری جهاددانشگاهی و طرح تحقیقات صنعتی، آموزش و اطلاع رسانی وزارت صنایع و معادن به واسطه تأمین هزینه‌ی پژوهش و پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران جهت تأمین تجهیزات مورد نیاز قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۲/۱ ، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۲۱

منابع

[1] Traina F., Pernicone N., Preparation Techniques and Their Influence on the Solid Catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **98**, p. 1 (1970).

[2] Oberlander A.K., Contol of Porosity and Surface Area in Alumina, *Applied Industrial Catalysis*, **3**, pp. 63-93 (1984).

[3] N. Satterfield Ch., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Co., 2nd Ed., pp. 320-323 (1980)

[4] Trime D.L., "Design of Industrial Catalysis", Elsevier, **58**(1), pp. 177-186 (1980).

[5] Huang Y., White A., Walpole A., Time D.L., Influence of Preparation Method on the Characteristics of Alumina Catalysts, *Applide Catalysis*, **56**, p. 177 (1989).

[6] James H., Spheroidal alumina, U.S. Patent 2,620,314 (1952).

[۷] رشیدزاده؛ مهدی، پیروی؛ محمدحسین، بنیاد؛ حمید، ساخت دانه‌های کروی آلومینا به عنوان پایه کاتالیست با استفاده از روش Sol-gel و تکنیک Oil-drop، پایان نامه کارشناسی‌ارشد شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۷۲).

Archive of SID
www.SID.ir

[8] Klein L.C., Woodman Yu C., Pawlik R., Microporus Oxides by the Sol-Gel Process, *Catalysis Today*, **14**, p. 165 (1992).

[9] Micheal, W.S., Manufacture of Alumina Particles, US Patent 4,318,896 (1982)

[10] Shizuo, T.K., et. al., Manufacture of Spherical Alumina from Gibbsite, US Patent 4,309, 312 (1982)

[۱۱] تحقیق و ساخت کاتالیست گوگرد زدایی از نفتا روی پایه کاتالیست داخلی در مقیاس میز، گزارش نهایی طرح پژوهشی، اجرا شده در جهاد دانشگاهی واحد صنعتی شریف (۱۳۸۵).

Archive of SID

www.SID.ir