

بررسی تخریب کاتالیستی DMAZ با استفاده از کاتالیست ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا

شهرام قنبری پاکده‌ی^{۱*}، حمید فرشادپور^۲، ایرج کهساری^۳، محمد علی ذرعی^۴
تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
(تاریخ وصول: ۸۹/۱۱/۲۵. تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۲۴)

چکیده

سیستم پیشرانش کاتالیستی هیدرازینی، متداول ترین سیستم در کنترل مدار ماہواره‌هاست. دی متیل آمینو اتیل آزید با نام اختصاری DMAZ از تک پیشرانه‌های کاندید به منظور جایگزینی هیدرازین در چنین سیستم‌هایی است. ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا کاتالیستی است که در منابع به منظور تخریب کاتالیستی DMAZ از آن یاد شده است، اما اطلاعاتی در رابطه با شرایط عملکردی این کاتالیست داده نشده است. به منظور تخمین توانایی تخریب کاتالیستی DMAZ، کاتالیست‌هایی با درصد‌های متفاوت از ایریدیوم ساخته شدند و آنالیزهای BET و XRD بر روی آن‌ها انجام شد. به منظور تست فعالیت آن‌ها، سیستم تست میکرو‌اکتوری طراحی و ساخته شد و کاتالیست‌های تهیه شده طی شرایط عملکردی متفاوت، مورد آزمایش قرار گرفتند و فعالیت آن‌ها محاسبه شد. نتایج نشان دادند که افزایش دمای بستر کاتالیستی و کاهش سرعت فضایی خوارک باعث افزایش فعالیت کاتالیست می‌شوند. همچنین نمونه‌ای از کاتالیست با ۴۲ درصد وزنی ایریدیوم در دمای بستر 20.5°C و سرعت فضایی 1.2 hr^{-1} بیشترین فعالیت را در تخریب DMAZ نشان داد.

واژه‌های کلیدی: DMAZ، تخریب کاتالیستی، Ir/ γ -Alumina، فعالیت کاتالیست، سرعت فضایی، دمای بستر.

معنی نقطه انجماد بالا و سمتی و سرطان‌زاًی رنج می‌برد. نقطه انجماد بالا با ترکیب کردن هیدرازین با موادی که نقطه انجماد پایین‌تر دارند، تا حدودی قابل مرتفع شدن است، اما با پیشرفت‌های جدید، تلاش‌ها به سمت جایگزینی تک پیشرانه‌ای با خاصیت غیر سرطان‌زاًی و با عملکردی در حدود هیدرازین معطوف شده است^[۴-۵]. در این راستا سوخت جدید دی متیل آمینو اتیل آزید با نام اختصاری DMAZ به دلیل عدم مشکلات فوق در مقایسه با هیدرازین ارائه شده است^[۶-۷]. این سوخت هم اکنون مسیر تحقیقاتی خود را می‌پیماید و نتایج اولیه مناسبی ارائه کرده است. امروزه از این تک پیشرانه به عنوان کاندیدای جایگزین هیدرازین در بسیاری از زمینه‌های کاربردی یاد می‌شود^[۸-۹].

۱- مقدمه

قرار گرفتن ماہواره در مداری مناسب و باقی ماندن در آن، از مهم‌ترین مسائل مربوط به این تکنولوژی رو به پیشرفت است^[۱]. تا به امروز سیستم پیشرانش کاتالیستی به دلیل دارا بودن مزایای مختلف، سیستمی مناسب برای کنترل مدار ماہواره‌ها شناخته شده است. در این سیستم‌ها، تک پیشرانه^۱ بعد از عبور از یک بستر کاتالیستی، تخریب شده و به محصولات سبک گازی تبدیل می‌شود. این گازهای سبک بعد از عبور از یک نازل با سرعت بالا از سیستم خارج شده و نیروی پیشرانش مورد نیاز برای کنترل ماہواره را به وجود می‌آورند^[۲]. امروزه هیدرازین متداول‌ترین تک پیشرانه مورد استفاده در این سیستم‌ها است^[۳-۶]. اما این ماده از دو عیوب بزرگ

* E-mail: sh_ghanbari73@yahoo.com

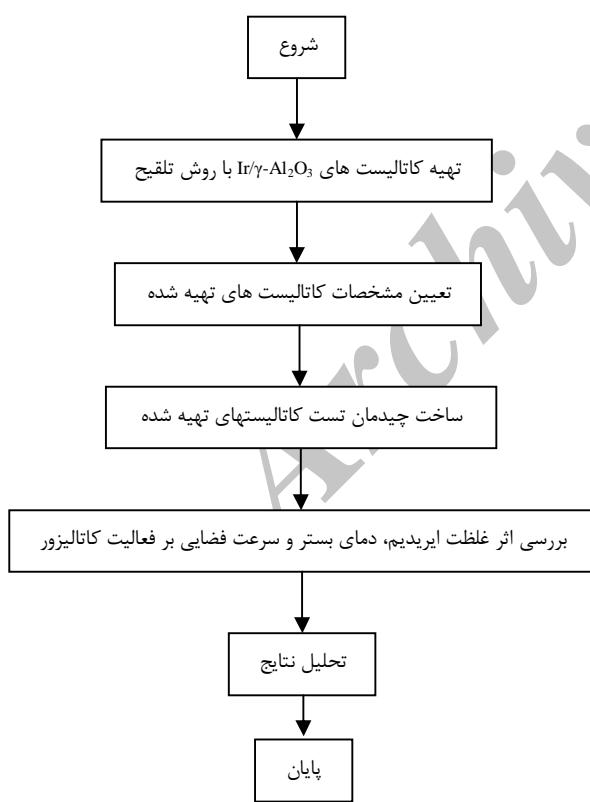
۵- Monopropellant

۱- استادیار

۲- کارشناس ارشد

www.SID.ir

پایین مورد نیاز برای تخریب DMAZ می‌باشد. همچنین در این گزارش به مناسب بودن کاتالیست $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ در تخریب کاتالیستی DMAZ اشاره شده است^[۶]. از میان معدود کاتالیست‌های به کار رفته در تخریب DMAZ، کاتالیست $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ به منظور استفاده در سیستم پیشرانش کاتالیستی و به عنوان تولید کننده گاز، بیشتر از دیگر کاتالیست‌ها مورد اشاره قرار گرفته است. با وجود این، اطلاعات در مورد نتایج حاصل از آزمایشات، شرایط دقیق عملیاتی، پارامترها و بهینه‌سازی آن‌ها گزارش نشده است. از این کاتالیست در بسیاری از منابع به عنوان کاتالیست ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا با ۲۰-۴۰٪ وزنی ایریدیوم یاد می‌شود اما روش دقیق ساخت این کاتالیست در منابع آورده نشده است^{[۷]-[۹]}. هم‌چنین لازم به ذکر است قبل از انجام آزمایشات میکروتراستری، باید فعالیت این کاتالیست در سیستم‌های میکروراکتوری بررسی و نتیجه‌گیری‌های لازم به عمل آید. در پژوهش حاضر، که برای اولین بار در کشور انجام می‌شود، کاتالیست $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ به عنوان کاتالیست مناسب انتخاب و تهیه شد و کارایی آن در تخریب کاتالیستی DMAZ مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱- فلوچارت مراحل اجرایی تحقیق.

اولین گزارش‌ها در این زمینه به سال ۲۰۰۱ بر می‌گردد که در آن آمین-آزیدها را به عنوان سوخت‌های مناسبی برای راکتها معرفی کردند^[۷]. بر طبق این گزارش، آمین‌آزیدها با استفاده از کاتالیست $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ در 204°C می‌توانند تخریب شوند. DMAZ به عنوان یک آمین‌آزید و به عنوان مناسب‌ترین سوخت در یک تراسترهای آزمایشی تست شد. تغییرات دما و فشار در این آزمایش خیلی شبیه به آزمایشات مربوط به هیدرازین بود. نتیجه این مطالعه این بود که آمین‌آزیدها به دلیل تخریب گرمایشی گروه آزید با استفاده از یک بستر کاتالیستی، می‌توانند به عنوان جایگزینی برای هیدرازین در کنترل بردار تراست و برای کنترل مدار در سیستم‌های فضایی استفاده شوند^[۷]. در همان سال گزارشی دیگری مبنی بر قابلیت استفاده و تست DMAZ در یک تولید کننده گاز، با استفاده از کاتالیست $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ به عنوان جایگزینی برای هیدرازین ارائه شد^[۹]. در مقاله دیگری که در دو مین کنفرانس سوخت‌های سبز ارائه شده است، به تخریب کاتالیستی DMAZ با استفاده از کاتالیست تجاری $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_5$ -۴۰۵ (ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا) که حدود $150-205^{\circ}\text{C}$ پیش گرم شده اشاره گردیده است. هم‌چنین این منبع به گزارشی که توسط کمپانی Mach I منتشر شده است اشاره دارد که بر اساس آن، DMAZ می‌تواند با استفاده از کاتالیست پالادیم بر مبنای پایه رئولیت اسیدی تخریب شود. همچنین کاتالیست‌های نانوسایز آهن که می‌توانند به فرم اکسید هالید و نمک‌های هتروپلی اسید باشند، به عنوان کاتالیست‌های مؤثر ذکر شدند^[۵]. بعلاوه شرکت Mach I تحت حمایت شرکت SBIR^۱ با استفاده از آزمایشات جان لثونارد و اندی جونز مدعی است که کاتالیست ساخته شده فسفو تنگستن آهن برای تخریب فعالیت، پایداری و مقاومت بیشتر در برابر تشکیل کک و هزینه‌ای به مراتب کمتر از کاتالیست‌های موجود را داراستولی اطلاعات دیگری از این کاتالیست داده نشده است^[۱۰].

می‌توان یکی از مهم‌ترین ابتکارات معرفی کاتالیست مناسب برای تخریب کاتالیستی DMAZ را به ثبت اختراعی دانست که در سال ۲۰۰۸ توسط باب کک و همکارانش ارائه شد. در این گزارش ذکر شده است که می‌توان از هالیدهای فلزهای واسطه به عنوان کاتالیست استفاده کرد. این کاتالیست را می‌توان با هالیدهای دیگر (هالیدهای فلزهای اصلی) ترکیب کرد. این FeCl_3 و FeCl_2 دو کاتالیست استفاده شده‌اند. DMAZ توسط FeCl_3 در دمای 30°C -۳۰٪ سریعاً تخریب می‌شود. اولین عیب FeCl_3 نقطه ذوب پایین و همچنین دمای

1- Small Business Innovation Research.

محلول حاصله به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. سپس میزان مورد نیاز از پایه گاما آلومینا که قبل از استفاده به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای 50°C با شیب افزایش دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفته بود، به محلول آغشته سازی اضافه شد. مخلوط حاصله به مدت ۳ ساعت هم زده شد. در این مدت بخشی از ذرات ایریدیوم به داخل خلل و فرج پایه نفوذ می‌کنند. بعد از این مرحله، محلول باقی‌مانده از کاتالیست جadasازی شد. به منظور حذف رطوبت باقی‌مانده در کاتالیست حاصله، کاتالیست به مدت ۱۶ ساعت در آون در دمای 120°C قرار گرفت. در ادامه به منظور حذف ترکیبات اضافی از جمله ترکیبات کلردار، کاتالیست به مدت ۲ ساعت در دمای 380°C با شیب افزایش دمای $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، تحت فرآیند کلسیناسیون قرار گرفت. بعد از خارج کردن کاتالیست از کوره و پس از خنک شدن آن، مرحله دوم آغشته سازی با محلول باقی‌مانده از مرحله اول ادامه و مراحل ذکر شده نیز تکرار شدند. مرحله سوم آغشته سازی نیز مانند دو مرحله قبل تکرار شد.

۳-۲- تعیین مشخصه کاتالیست

به منظور تعیین وینگی‌های کاتالیست، آنالیزهای XRD^۱ و BET^۲ انجام شدند. همچنین به منظور تخمین میزان ایریدیوم نشانده شده بر روی پایه، آنالیز عصری با استفاده از روش ICP^۳ بر روی محلول باقی‌مانده از آخرین مرحله آغشته سازی انجام شد.

۱-۳-۲- آنالیز XRD

آنالیز XRD برای تعیین فازهای موجود در کاتالیست‌های ساخته شده انجام شد. دستگاه مورد استفاده PW1800 ساخت شرکت Philips بوده و از لامپ Cu برای تولید پرتو استفاده شد. پرتو افکنی در محدوده زوایای $10^{\circ} - 100^{\circ}$ و فاصله پرتوافکنی 0.02 زاویه بود. با به کارگیری نتایج این آنالیز، اندازه متوسط ذرات کریستالی هر فاز با استفاده از فرمول شرر^۴ تعیین شد.

۲-۳-۲- آنالیز BET

برای تعیین سطح ویژه و حجم حفره‌ها کاتالیست‌های تهیه شده، از دستگاه BET ژاپن استفاده شده است، که در آن از نیتروژن مایع در دمای K ۷۷

بدین ترتیب، با جمع بندی مطالب آورده شده در منابع مذکور و انجام آزمایشات در مورد پارامترهای مورد نیاز تهیه کاتالیست، کاتالیست‌های ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا با میزان متفاوت ایریدیوم تهیه شدند و با طراحی یک سیستم میکروراکتوری، عملکرد آن‌ها در تخریب کاتالیستی DMAZ مورد بررسی قرار گرفت. مراحل انجام این تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در آزمایشات مربوط به تست کاتالیست‌ها از گازهای هیدروژن و آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. DMAZ نیز به میزان مورد نیاز با استفاده از روش ارائه شده توسط تیم پروژه DMAZ تهیه و خالص سازی شد. هم چنین اتانول با خلوص ۹۹٪ (با توجه به حالت بالای DMAZ در آن)، جهت به دام انداختن DMAZ تخریب نشده در تله‌ها استفاده شد.

۲-۲- تهیه کاتالیست ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا

در این روش کاتالیست‌های ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا با درصدهای وزنی متفاوت ایریدیوم در محدوده بین ۲۰ - ۴۰٪ وزنی به روش آغشته سازی مرتبط ساخته شدند. پایه Alumina^۵-خریداری شده از شرکت SASOL، به صورت گرانولهایی با قطر $1/8$ میلی متر و با حجم حفره‌های حدود $75\text{ cc}/\text{gr}$ و سطح مخصوص $200 - 220\text{ m}^2/\text{gr}$ می‌باشد. ابتدا مقدار مشخصی از نمک ایریدیوم H_2IrCl_6 (از شرکت آلدريچ) در حجمی از آب مقطر که چندین برابر حجم تخلخل پایه مورد نیاز بود حل شد. در گزارشی، به استفاده از اسید رقیب در تهیه محلول آغشته سازی کاتالیست‌های ایریدیوم بر پایه گاما آلومینا اشاره شده است. در این گزارش عنوان شده است به منظور داشتن بیشترین بازدهی، می‌توان از اسید کلریدریک (به عنوان اسید رقیب)، به میزان 6 میلی مول در مقابل یک گرم پایه آلومینا استفاده کرد [۲۱]. از این میزان غلظت اسید نیز در ساخت محلول‌های آغشته سازی کاتالیست‌های مورد نظر استفاده شد. میزان یک میلی لیتر از اسید کلریدریک N ۳۱ - ۰/۶۳ (میزان نرمالیته اسید وابسته به میزان پایه مورد استفاده در محلول آغشته سازی است) به عنوان اسید رقیب به محلول آغشته سازی اضافه شد.

1- X-Ray Diffraction
2- Benet Emmet Teller
3- Inductive Coupling Plasma
4- Sherrer Equation

مرحله اول شامل خروج هوا از سیستم توسط عبور گاز آرگون از مسیر ۱ است. در این مرحله بعد از اطمینان از بسته بودن شیرهای ۱، ۳، ۶ و ۷، گاز آرگون از شیر شماره ۲ به سیستم هدایت می‌شود تا هواهای موجود در سیستم خارج شود. مرحله دوم عبور گاز هیدروژن از مسیر ۱ و به سمت بستر کاتالیستی به منظور احیاء کاتالیست است. در این مرحله، در حین عبور جریان هیدروژن از شیر شماره ۳، دمای بستر کاتالیستی توسط کنترل کننده دما در مدت ۲ ساعت با شبیه افزایش دمایی حدود $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، به دمای 500°C رسید و به مدت ۲ ساعت در این دما ثابت ماند. مرحله سوم قطع جریان گاز هیدروژن و عبور مجدد گاز آرگون از مسیر ۱، به منظور خنک کردن بستر کاتالیستی تا دمای مورد نظر برای واکنش می‌باشد. در مرحله چهارم، واکنش کاتالیستی انجام می‌شود. در این مرحله با بستن شیرهای ۴ و ۵ و باز نمودن شیرهای شماره ۶ و ۷، گاز آرگون از مسیر ۲، از درون بالن حاوی خوراک عبور کرده و ذرات مایع DMAZ را با خود به سمت بستر کاتالیستی می‌برد. قطرات DMAZ تبخیر شده همراه گاز آرگون، با عبور از بستر کاتالیستی تخریب می‌شوند. محصولات گازی حاصل از تخریب و همچنین احتمالاً بخشی از DMAZ که تخریب نشده است از شیر شماره ۹ به سمت تله‌ها هدایت می‌شوند. تله‌ها به منظور انحلال DMAZ تخریب نشده به هر میزانی قابلیت انحلال در حللاهایی چون اتانول، متانول و ... را دارد.^[۴] لذا در این سیستم، اتانول به عنوان حللاه DMAZ انتخاب شده و با هجم مشخصی در تله‌ها به کار می‌رود. علت استفاده از ۳ تله نیز جلوگیری از فرار ذرات DMAZ موجود در گاز آرگون می‌باشد تا در صورت عدم انحلال DMAZ در تله اول این امکان در تله‌های بعدی به وجود آید. این مرحله حدود ۲ ساعت ادامه می‌یابد. بعد از ۲ ساعت، دستگاه‌های کنترل کننده سیستم خاموش شده و بالن حاوی خوراک وزن می‌شود (m_2). اختلاف بین وزن اولیه و ثانویه بالن حاوی DMAZ در واقع همان میزان خوراک تبخیر شده عبوری از سیستم است.

پس از پایان مرحله چهارم، از محلول موجود در هر کدام از تله‌ها به منظور انجام آنالیز (GC) و تعیین میزان DMAZ تخریب نشده، نمونه برداری می‌شود. بعد از تعیین میزان DMAZ موجود در محلول تله‌ها و هم چنین میزان DMAZ تبخیر شده از بالن خوراک (m_1-m_2)، می‌توان درصد تخریب DMAZ را تعیین نمود.

استفاده شده است. در این روش فرآیند جذب و دفع در دمای 250°C و به مدت ۳ ساعت انجام شده است.

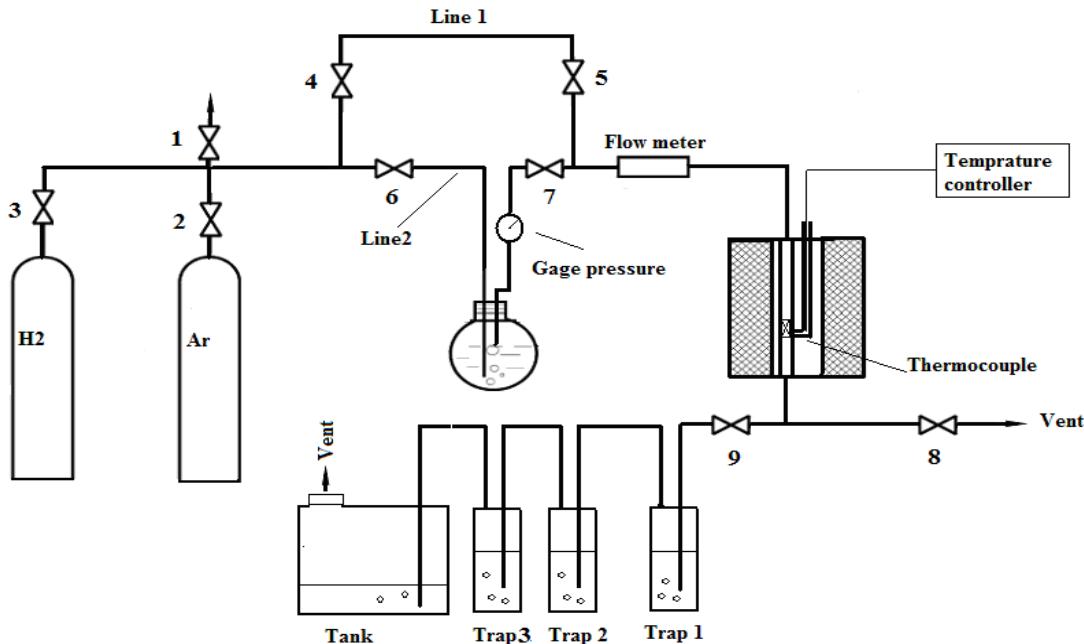
۳-۳-۲- آنالیز ICP

به منظور تخمین میزان ایریدیوم نشانده شده بر روی پایه، آنالیز ICP بر روی محلول‌های باقی‌مانده از آخرین مرحله آغاز شده سازی هر کاتالیست انجام شد. دستگاه ICP مورد استفاده از نوع Perkin Elmer Optima 5300DV بود.

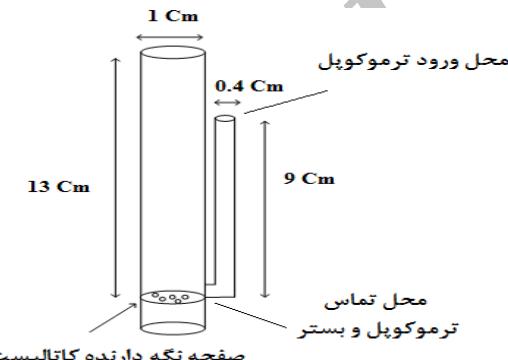
۴-۲- روش انجام تخریب کاتالیستی DMAZ در میکروراکتور طراحی شده

به منظور مطالعه فعالیت کاتالیست، سیستم کاتالیستی طراحی و ساخته شد (شکل ۲). از آن جایی که قطر میکروتراسترهای کاتالیستی ذکر شده در منابع، حدود 0.5 cm^3 تا 1 cm^3 می‌باشند^[۱-۱۵]، به منظور نزدیک کردن شرایط تست میکروراکتوری به تست میکروتراسترهای، قطر میکرو راکتور نیز 1 cm در نظر گرفته شد. مشخصات راکتور طراحی شده که در سیستم تست راکتوری مورد استفاده قرار گرفت، در شکل ۳ آورده شده است. در میکروتراستر موجود در سیستم‌های پیشرانش کاتالیستی، خوراک مایع توسط از راکتور به صورت ذرات بسیار ریز مایع درآمده و از روی بستر عبور می‌کند. لذا به منظور شبیه کردن عبوردهی DMAZ از روی بستر کاتالیستی با حالت میکروتراسترهای، مایع DMAZ توسط گاز آرگون ورودی به بالن حاوی خوراک (در دمای محیط) به صورت قطرات بسیار ریز درمی‌آید و قطرات پخش شده در گاز آرگون به سمت بستر کاتالیستی برده می‌شوند.

در هر بار آزمایش، $2/0.2$ گرم از نمونه‌های کاتالیست ساخته شده در میکروراکتور بستر ثابت بارگذاری شد. میکروراکتور استوانه‌ای از جنس کوارتز به طول 10 cm و قطر 1 cm می‌باشد. محل قرارگیری کاتالیست به صورت صفحه مشبکی در قسمت انتهایی راکتور قرار گرفته است و به منظور قرارگیری ترموموکوپل و کنترل دمای بستر کاتالیستی، در کنار صفحه مشبک (بستر کاتالیستی) استوانه‌ای با قطر کم تعییه شده است. در این صورت ترموموکوپل می‌تواند در نزدیکترین مکان ممکن به بستر کاتالیستی قرار گیرد. قبل از شروع کار با سیستم، وزن بالن خوراک حاوی DMAZ (m_1) تعیین شده و در سیستم قرار داده می‌شود. با توجه به شکل ۲، کار با سیستم شامل چند مرحله است:



شکل ۲ - چیدمان سیستم تست راکتوری کاتالیست.



شکل ۳ - ابعاد راکتور ساخته شده.

بقیه نمونه‌های است که حاکی از این است که ساختار نمونه D نسبت به سایر نمونه‌ها، آمورفت و در عین حال اندازه ذرات فاز IrO_2 در آن ریزتر است. اندازه کریستال‌ها را می‌توان از طول پهنه‌ای پیک با استفاده از رابطه شر که به صورت معادله ۱ می‌باشد، بدست آورد.

$$K\lambda/(\beta_p \times \cos \theta) \quad (1)$$

در این رابطه، D اندازه دانه کریستالی بر حسب آنگستروم، λ طول موج اشعه ایکس و β_p پهنه‌ای پیک ماکریتم در نصف ارتفاع آن و θ زاویه‌ای است که پیک در آن مشاهده شده است. K ثابت معادله است که به نوع سیستم کریستالی فازها و هم‌چنین انتخاب پهنه‌ای نصف ارتفاع ماکریتم (FWHM) برای

۳- نتایج و بحث

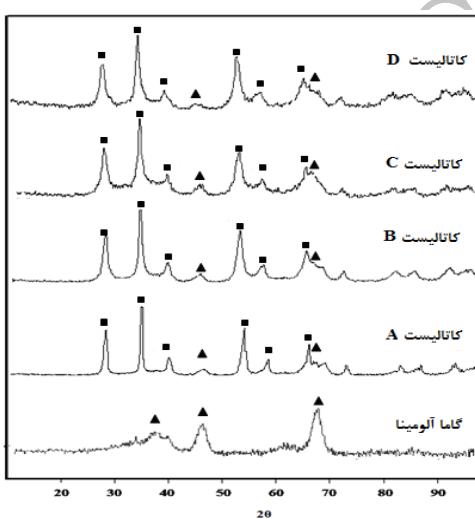
نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که کاتالیست‌های ساخته شده از فازهای IrO_2 و $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ تشکیل شده‌اند (شکل ۴). فاز اکسید ایریدیوم (IrO_2) نشان دهنده این مطلب است که در مرحله آغشته سازی، ایریدیوم به صورت اکسید بر روی پایه نشانده می‌شود. پیک‌های اصلی فاز IrO_2 مطابق با دیگر گزارشات [۲۲] در زوایای 28.055° ، 28.715° و 34.025° ظاهر شده‌اند. فاز مربوط به گاما آلومینا بسیار تحت تأثیر فاز IrO_2 قرار گرفته است و نشان دهنده این است که میزان ایریدیوم سطح گاما آلومینا را به خوبی پوشانده است. همان‌طور که از نتایج XRD مشخص است پهنه‌ای پیک در کاتالیست D بیشتر از

برابر با $1/54$ آنگستروم می‌باشد. نیز برابر با $1/83$ در نظر گرفته می‌شود. اندازه کریستال‌های بدست آمده از رابطه شرور در زاویه $2\theta = 34/63$ در جدول 1 آورده شده است.

بستگی دارد، معمولاً از واپتگی K به سیستم کربستالی صرف نظر می‌شود و زمانی که در محاسبات از پهنای نصف ارتفاع ماقزیم استفاده می‌شود، مقادیر عددی آن $1/90$ - $1/90$. گزارش شده است [۲۳] در آنالیز XRD با پرتو Cu، λ

جدول ۱- مشخصات کاتالیست‌های تهیه شده.

D	C	B	A	کاتالیست
%۴۲/۵۸	% ۳۴/۰.۳	% ۲۷/۲۱	% ۲۲/۸۹	درصد ایریدیوم تجربی % (با استفاده از آنالیز ICP)
۱۶/۲۵	۱۹/۵۴	۲۱/۶۷	۲۴/۳۸	اندازه کریستال از رابطه شرور (nm)
.۰/۲۳۵۰	.۰/۲۹۵۳	.۰/۳۲۲۰	.۰/۲۵۴۵	حجم حفره‌ها با استفاده از آنالیز BET (cc/gr)
۱۱۵	۱۲۶	۱۳۳	۱۴۰/۶۹	سطح مخصوص با استفاده از آنالیز BET (m^2/gr)
۷/۸۳	۸/۱۸	۹/۶۲	۱۰/۱	قطر متوسط حفره (nm)

شکل ۴ - نتایج حاصل از آنالیز XRD: ■ نشان دهنده پیک‌های مربوط به IrO_2 و ▲ نشان دهنده پیک مربوط به گاما آلومینا می‌باشد.

m_1 : وزن بالن به همراه DMAZ موجود در آن، قبل از انجام واکنش (gr)

به منظور تخریب کاتالیستی DMAZ، عملکرد کاتالیست در گستره دمایی بین

m_2 : وزن بالن به همراه DMAZ موجود در آن بعد از انجام واکنش (gr)

$175-205$ °C و محدوده دبی گاز آرگون $2/5-4 \text{ ml/min}$ قرار گرفت.

m_v : میزان DMAZ تبخیر شده از بالن خوارک توسط گاز آرگون (gr)

میزان تبدیل با استفاده از کاهش جرم بالن حاوی خوارک قبل و بعد از واکنش و

m_d : میزان DMAZ شناسایی شده در تله‌ها با استفاده از آنالیز GC

همچنین نتایج آنالیز GC، از رابطه ۲ و ۳ بدست آمده است.

می‌باشند. از آنجایی که تبخیر مایع DMAZ مبنای محاسبات قرار گرفته

$$(2) m_v = m_1 - m_2$$

است، نتایج نیز بر مبنای سرعت فضایی مایع عبوری از کاتالیست که با

$$(3) X = \frac{m_v - m_d}{m_v} \times 100$$

LHSV^۱ نشان داده می‌شود، بیان خواهد شد. تعریف سرعت فضایی در رابطه

در این روابط:

۴ آورده شده است.

X: میزان تبدیل

با $LHSV = 3/8 \text{ hr}^{-1}$ با چهار کاتالیزور A,B,C,D و در دمای بستر کاتالیزوری 190°C مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش درصد ایریدیوم بارگذاری شده در کاتالیست، فعالیت کاتالیزور در تخریب کاتالیزوری DMAZ افزایش می‌یابد به طوزی که کاتالیست D توانسته است DMAZ را به میزان ۷۹٪ تخریب نماید (شکل ۵).

از آنجایی که با افزایش درصد فلز، تعداد مکان‌های فعال افزایش می‌یابد، می‌توان احتمال داد که در این حالت سرعت واکنش بستگی به میزان مکان‌های فعال دارد. به این معنی که در درصدهای پایین از ایریدیوم، مکان‌های فعال پاسخگوی DMAZ موجود نیستند. اگرچه کوچک‌تر بودن اندازه ذرات نمونه D که منجر به پراکندگی بیشتر می‌شود نیز بی‌تأثیر نیست. هم‌چنانی کمتر بودن فعالیت نمونه‌های A و B حتی با وجود حجم خالی و قطر حفره‌ها بزرگ‌تر از نمونه C و D نشان دهنده این است که کاهش قطر حفره‌ها در نمونه D، تأثیر منفی بر سرعت واکنش نگذاشته است. بنابراین می‌توان پی به تأثیر اندک مقاومت‌های نفوذی در سرعت واکنش تخریب DMAZ برد، زیرا بزرگ‌تر بودن قطر حفره‌ها، در صورتی که مقاومت‌های نفوذی تعیین کننده سرعت واکنش باشند، می‌تواند عامل موثری بر سرعت واکنش باشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که واکنش تجزیه از نوع مقاومت نفوذی نبوده و می‌تواند نشان دهنده وجود پدیده‌های سطحی کنترل کننده سرعت باشد. به طور کلی کاتالیست ۴۰۵ Shell- کاتالیستی است که میزان ایریدیوم موجود در آن بین ۴۰-۴۲ درصد وزنی است. هم‌چنان در منابع، کاتالیست ۴۰۵ Shell- مورد استفاده در تخریب کاتالیستی هیدرازین در میکروتراسترهای درصدی بالاتر از ۴۰-۴۲ درصد ندارد.

$$LHSV = \frac{m_v}{t \times m_{catalyst}} \quad (4)$$

t : زمان واکنش بر حسب ساعت (hr)

$m_{catalyst}$: میزان کاتالیست بارگذاری شده در راکتور (gr)

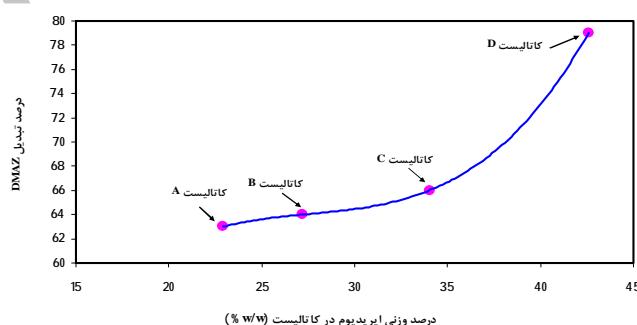
m_v : وزن DMAZ تبخیر شده از بالن (gr) می‌باشد.

۱-۳- نحوه بهینه سازی شرایط آزمایش

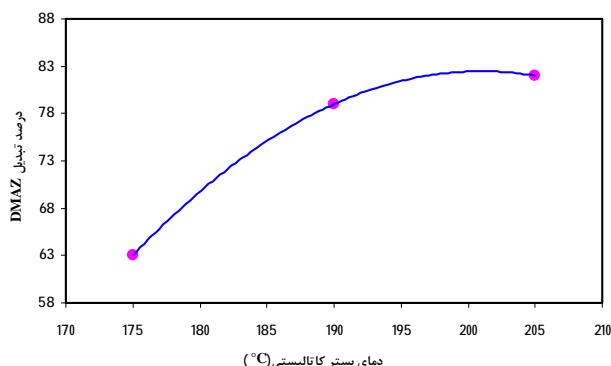
آزمایشات انجام شده به منظور بهینه سازی شرایط عملکردی به سه دسته تقسیم شدند. آزمایشات دسته اول به نحوی انجام شدند که همه شرایط عملیاتی بکسان در نظر گرفته شد و در هر بار آزمایش تنها نوع کاتالیست تغییر کرد (کاتالیست‌های A, B, C و D). این دسته از آزمایشات در شرایط میانی دما یعنی 190°C انجام شد (محدوده دمایی برای تخریب کاتالیستی DMAZ $175-205^\circ\text{C}$ می‌باشد [۵ و ۷]). و میزان سرعت فضایی برابر با $3/8 \text{ hr}^{-1}$ انتخاب گردید (شکل ۵). بعد از تعیین فعال‌ترین کاتالیست، آزمایشات دسته دوم جهت بررسی تغییرات فعالیت کاتالیست منتخب با دمای بستر کاتالیستی، در یک سرعت فضایی ثابت مانند آزمایشات دسته اول ($3/8 \text{ hr}^{-1}$) انجام شد (شکل ۶). بعد از تعیین دمایی که بیشترین فعالیت را برای کاتالیست منتخب به همراه دارد، آزمایشات دسته سوم به منظور تعیین تغییرات فعالیت با سرعت فضایی با استفاده از کاتالیست و دمای بهینه انجام شد (شکل ۷).

۲-۳- تأثیر غلظت ایریدیوم بر فعالیت کاتالیزور $\text{Ir}/\gamma\text{Alumina}$

اثر میزان درصد ایریدیوم موجود در کاتالیزور، در میزان سرعت فضایی برابر



شکل ۵- اثر میزان درصد وزنی ایریدیوم بر فعالیت کاتالیزورهای A, B, C و D در $LHSV = 3/8 \text{ hr}^{-1}$ و دمای بستر کاتالیزوری 190°C .

شکل ۶ - اثر دمای بستر کاتالیزوری بر میزان فعالیت کاتالیزور D در $LHSV = 3/8\text{hr}^{-1}$

دمای مجاز حاصل خواهد شد [۲۴] که این دما به واسطه جنس ساختمانی راکتور و واکنش‌های جانبی نامطلوب محدود و مشخص می‌شود. مشاهدات تجربی نیز این مطلب را تایید می‌کند که در دمای بالاتر درصد تبدیل نیز افزایش یافته است. لذا در دمای 205°C بالاترین میزان سرعت واکنش و درصد تبدیل بدست می‌آید که از لحاظ عملیاتی نیز برای کاتالیزور مشکلی را ایجاد نمی‌کند.

۴-۳-۱ اثر میزان سرعت فضایی خوراک بر میزان فعالیت کاتالیزور D

با افزایش میزان خوراک عبوری از روی بستر کاتالیزوری، فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد (شکل ۷) و این نشان دهنده این است که کاتالیزور در یک میزان مشخصی از خوراک ورودی قابلیت برخورداری از حداکثر فعالیت را دارد. همان طور که مشخص است در سرعت فضایی برابر با $2/82\text{ hr}^{-1}$ ، بالاترین درصد تبدیل (%) بدست آمده است. میزان سرعت فضایی $2/82$ حداقل سرعت فضایی است که با توجه به محدوده دبی دستگاه و میزان کاتالیست مورد استفاده در هر آزمایش، می‌توان با دقت قابل قبولی ایجاد نمود. برای تحلیل نتایجی که در شکل‌های ۵ تا ۷ مشاهده شده است، می‌توان از نحوه انجام واکنش‌های کاتالیزوری بهره جست. در انجام یک واکنش کاتالیزوری سیال - جامد پنج نوع مقاومت وجود دارد [۲۴]:

۱- مقاومت فیلم سیال؛

۲- مقاومت در برابر نفوذ ماده واکنش دهنده به داخل حفره‌ها؛

۳- مقاومت پدیده‌های سطحی در سطح کاتالیزور؛

۴- مقاومت در برابر نفوذ محصولات به خارج از خلل و فرج؛

۵- مقاومت فیلم در برابر محصولات.

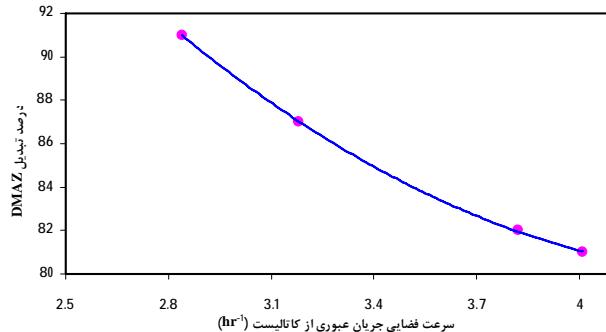
اگرچه علتی برای این مسئله گزارش نشده است. البته در توضیح این امر نتایج آزمایشگاهی نشان داد که در نمونه‌های بالای ۴۰٪ ایریدیوم، پدیده شکنندگی در حين فرآیند ساخت مشاهده می‌شود. به عبارتی استحکام مکانیکی کاتالیست به شدت پایین می‌آید. لذا در درصدهای بالاتر از ۴۰٪ درصد اگرچه فعالیت نمونه افزایش می‌یابد، اما ریز شدن ذرات کاتالیست به دلیل پدیده شکنندگی و کاهش مقاومت و استحکام کاتالیست می‌تواند بازدهی کاتالیست و طول عمر آن را کاهش داده و هم چنین با ایجاد افت فشار در سیستم میکرو تراسترنی (به دلیل ریز شدن ذرات) باعث انسداد شبکه‌های توری مانند بعد از بستر کاتالیستی موجود در میکرو تراسترهای شود. لذا پیش بینی می‌شود یکی از دلایلی که از درصد بالاتر ایریدیوم استفاده نمی‌شود، همین مطلب باشد.

با توجه به موارد ذکر شده، کاتالیزور D به عنوان کاتالیزوری با بیشترین فعالیت در تخریب کاتالیزوری DMAZ انتخاب شد و بهینه کردن دو پارامتر دیگر در آزمایش‌های بعدی با این کاتالیزور انجام گردید.

۴-۳-۲ اثر دمای بستر کاتالیزوری بر میزان فعالیت کاتالیزور D

با افزایش دمای بستر کاتالیزوری میزان درصد تبدیل افزایش می‌یابد (شکل ۶) به نحوی که در دمای 205°C و با استفاده از کاتالیست D، DMAZ به میزان ۸۲٪ تخریب می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود میزان افزایش فعالیت در دماهای بالا تقریباً ثابت است.

واکنش تجزیه DMAZ واکنشی برگشت ناپذیر است که طی آن گاز N_2 آزاد می‌شود [۶]. در واکنش‌های برگشت ناپذیر، اعم از گرمزا و گرمگیر، سرعت واکنش با افزایش دما در هر غلظتی افزایش می‌یابد. بنابراین حداکثر سرعت واکنش در بالاترین



شکل ۷ - تأثیر سرعت فضایی خوارک بر میزان فعالیت کاتالیزور D در دمای ۲۰.۵ °C.

(الف) مرحله جذب کنترل کننده باشد ب) مرحله واکنش کنترل کننده باشد
ج) مرحله دفع از سطح کاتالیزور کنترل کننده باشد.
بر اساس گزارشات، در حالتی که مرحله جذب کنترل کننده باشد، افزایش غلظت ورودی مواد ترکیب شونده سبب افزایش سرعت واکنش خواهد شد [۲۴]. این افزایش غلظت با افزایش دما و در نهایت با افزایش LHSV خود را نشان خواهد داد. داده‌های آزمایشگاهی چنین موردی را نشان نمی‌دهند و عکس این مطلب اتفاق افتاده است (شکل ۷) و با افزایش DMAZ در تخریب سیال در تخریب DMAZ مؤثر نمی‌باشد. مورد دوم حالتی است که مقاومت در مقابل نفوذ به داخل حفره‌ها باشد. در چنین حالتی، در صورتی که با کوچکتر شدن قطر حفره‌ها تبدیل ماده اولیه کاشهش پیدا کند، وجود مقاومت‌های نفوذی اهمیت می‌یابد [۲۴]. اما نتایج (شکل ۵) نشان می‌دهد مقاومت ناشی از حفره‌ها نتوانسته است مانع از افزایش درصد تبدیل DMAZ که ناشی از افزایش مکان‌های فعال است، شود. بنابراین وجود این نوع مقاومت نیز ضعیف دیده شد. از معمول ترین مقاومت‌هایی که در واکنش‌های کاتالیزوری مطرح است، مقاومت پدیده‌های سطحی است. در تئوری‌هایی که در رابطه با واکنش‌های کاتالیزوری که در آن‌ها مقاومت پدیده‌های سطحی کنترل کننده واکنش است، این گونه فرض می‌شود که واکنش تنها در نقاط فعالی واقع در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد. در نتیجه می‌توان اذعان داشت که این حالت نیز خود به سه مرحله مقاومتی تبدیل می‌شود [۲۴]:

- ۱- مولکول در سطح کاتالیزور جذب و به یک نقطه فعال متصل می‌شود.
- ۲- انجام واکنش

در حالتی که واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد، با افزایش غلظت ترکیب شونده در فضای محیط بر سطح کاتالیزور، سطح توسط واکنش دهنده اشباع خواهد شد و به مرور تمام نقاط فعل مورد استفاده قرار می‌گیرند. لذا افزایش واکنش نباشد.

عموماً در مواردی که دمای‌های عملکرد بسیار بالاست، مقاومت فیلم سیال کنترل کننده است [۲۴]. لذا سرعت واکنش‌های گاز-جامد کاتالیزوری وغیر کاتالیزوری در چنین حالتی یکسان خواهد بود زیرا در هر دو حالت مولکول باید از فیلم سیال عبور کرده تا بتواند در حالت غیر کاتالیزوری به مولکول دیگر برخورد و در حالت کاتالیزوری به سطح جامد برخورد کند. از آنجایی که دمای عملیاتی در تست‌های حاضر چندان بالا نیست، لذا می‌توان بیان نمود مقاومت فیلم سیال در تخریب DMAZ موثر نمی‌باشد. مورد دوم حالتی است که مقاومت در مقابل نفوذ به داخل حفره‌ها باشد. در چنین حالتی، در صورتی که با کوچکتر شدن قطر حفره‌ها تبدیل ماده اولیه کاشهش پیدا کند، وجود مقاومت‌های نفوذی اهمیت می‌یابد [۲۴]. اما نتایج (شکل ۵) نشان می‌دهد مقاومت ناشی از حفره‌ها نتوانسته است مانع از افزایش درصد تبدیل DMAZ که ناشی از افزایش مکان‌های فعال است، شود. بنابراین وجود این نوع مقاومت نیز ضعیف دیده شد. از معمول ترین مقاومت‌هایی که در واکنش‌های کاتالیزوری مطرح است، مقاومت پدیده‌های سطحی است. در تئوری‌هایی که در رابطه با واکنش‌های کاتالیزوری که در آن‌ها مقاومت پدیده‌های سطحی کنترل کننده واکنش است، این گونه فرض می‌شود که واکنش تنها در نقاط فعالی واقع در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد. در نتیجه می‌توان اذعان داشت که این حالت نیز خود به سه مرحله مقاومتی تبدیل می‌شود [۲۴]:

- ۱- مولکول در سطح کاتالیزور جذب و به یک نقطه فعال متصل می‌شود.
- ۲- انجام واکنش

۳- جدا شدن محصولات از سطح کاتالیزور و آزاد شدن نقطه فعال [۲۴]. لذا در حالتی که مقاومت پدیده‌های سطحی در تخریب کاتالیزوری DMAZ وجود داشته باشد، سه حالت می‌تواند اتفاق افتد:

بالاترین درصد تبدیل یعنی ۹۱٪ را از خود نشان دهد. همچنین در آنالیز GC محصولات تخریب قابل انحلال در اتانول، مشاهده نشده است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که تخریب DMAZ نهایتاً منجر به تولید گونه‌های گازی چون N_2 , H_2 , اتان و اتیلن و ... غیرقابل انحلال در اتانول خواهد شد. نتایج آزمایشگاهی تجزیه کاتالیستی DMAZ نشان داد که مقاومت فیلم سیال عامل کنترل کننده سرعت واکنش نیست. همچنین مقاومت در برابر نفوذ ماده واکنش دهنده و محصولات محدود کننده سرعت واکنش نیست و تنها مقاومت کنترل کننده سرعت واکنش مربوط به پدیده‌های سطحی در سطح کاتالیزور است. در بین پدیده‌های سطحی (مراحل جذب بر روی سطح کاتالیزور، واکنش بر روی سطح و دفع از سطح کاتالیزور) مرحله واکنش عامل کنترل کننده سرعت واکنش است.

مراجع

- [1]. Villanueva, J. C. "What is a Satellite?"; <http://www.universetoday.com/60074/what-is-a-satellite>.
- [2]. Stillman, D. "What Is A Satellite?"; <http://www.nasa.gov/audience/forstudents/k-4/stories/what-is-a-satellite-k4.html>.
- [3]. Schmidt, E. W. "Hydrazine and Its Derivatives.," 2th Ed., Wiley-Interscience: New York,2001.
- [4]. قنیری پاکدهی، شهرام؛ کسب دانش فنی تولید سوخت مایع DMAZ در مقیاس بین جهت چایگزینی سوخت UDMH، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، خرداد ۱۳۸۷.
- [5]. Mellor, B. A. "Preliminary Technical Review of DMAZ: A Low-Toxicity Hypergolic Fuel.," 2th Int. Conference on Green Propellants for Space Propulsion Sardinia, 2004.
- [6]. Bobcock, R.; Fortini, A. "Decomposition of Organic Azides.," US Patent 7,338,540, 2008.
- [7]. Thompson, M. "Amine Azide Used as Monopropellants.," US Patent 6,299,654, 2001.
- [8]. Mc Quid, J. "Amine Azide Propellant.," US Patent 6,062,633, 2005.
- [9]. Thompson, M. "Tertiary Amine Azides in Hypergolic Liquid or Gel Fuels Propellant System.," US Patent 6,013,143, 2000.
- [10]. Mach, I. "Pioneer in Nano-structure, Advanced Materials and Aerospace.," www.Sbboron.com/pdf/MachISBIR.pdf.
- [11]. Lin, L.; Xiaodong, W.; Xuquan, Z.; Mingyuan, Z. "Microcalorimetric Studies of the Iridium Catalyst for Hydrazine Decomposition Reaction.," Thermochim. Acta 2005, 434, 119-124.

غلظت ترکیب شونده باعث سریع تر شدن واکنش نخواهد شد و در صورتی که واکنش به اندازه کافی سریع نباشد (کنترل کننده بودن سرعت واکنش)، با اشباع شدن سطح کاتالیزور، انتظار ثابت ماندن و یا کاهش سرعت خواهد رفت [۲۴]، زیرا کاتالیزور ظرفیت سطح محدودی دارد. نتایج آزمایشات نیز نشان می‌دهند که واکنش شیمیابی می‌تواند کنترل کننده سرعت کلی واکنش باشد (شکل ۷). لذا می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد با افزایش غلظت واکنش دهنده، سطح کاتالیزور از واکنش دهنده اشباع شده و درصد بیشتری از خوارک ورودی به صورت تبدیل نشده خارج و لذا درصد تبدیل کاهش می‌یابد. بنابراین به منظور تبدیل کامل DMAZ بهتر است میزان سرعت فضایی خوارک تا حد امکان پایین نگه داشته شود.

به طور کلی در تخریب آمین آزیدها، شروع تخریب از جدا شدن مولکول‌های نیتروژن از ساختار مولکول اصلی و خروج آن به صورت گاز N_2 می‌باشد [۶] و [۲۵]. این گاز از محصولات اصلی این دسته واکنش‌ها است. لذا پیش‌بینی می‌شود DMAZ نیز از این قاعده مستثنی نبوده و نیتروژن از عمدۀ ترین محصولات گازی تجزیه آن باشد. علاوه بر این از آن جایی که در آنالیز GC مربوط به نمونه‌های گرفته شده از تله‌ها، گونه‌های آمین آزیدی دیگری (محصولات سنگین و نامطلوب) دیده نشده است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که تخریب DMAZ منجر به تولید گازهای سبک (محصولات مطلوب) و نهایتاً منجر به تولید گونه‌های گازی چون N_2 , H_2 , اتان و اتیلن [۶] و ... خواهد شد که قابل انحلال در اتانول موجود در تله‌ها نبوده و از سیستم به صورت گاز خارج می‌شوند. اگرچه اطمینان از صحت این نتیجه‌گیری، نیازمند آنالیز دقیق محصولات گازی با استفاده از تجهیزات آنالیزی ویژه می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

تجزیه کاتالیزوری DMAZ بر روی کاتالیست‌های تهیه شده Ir/ γ -Alumina با استفاده از سیستم میکروراکتوری طراحی شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که کاهش میزان بار ایریدیوم موجود در کاتالیست در محدوده ۴۰ - ۲۰ درصد وزنی باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شود. همچنین با افزایش دما بستر کاتالیستی در محدوده ۱۹۵ - ۲۰۵ °C سرعت کلی واکنش افزایش یافته که نشان دهنده افزایش فعالیت کاتالیست با افزایش دما می‌باشد. هم‌چنین از بین کاتالیست‌های تهیه شده با میزان Ir/ γ -Alumina با میزان درصد وزنی ایریدیوم متفاوت ایریدیوم، کاتالیست Ir/ γ -Alumina با میزان درصد وزنی ایریدیوم وزنی توانسته است در دمای ۲۰۵ °C و در سرعت فضایی $2/82 \text{ hr}^{-1}$

- [19]. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts."; Catal. Today 2003, 77, 299–314.
- [20]. Xue, L.; Johannes, G.; Khinast, B.; Glasser, J. "A Parametric Investigation of Impregnation and Drying of Supported Catalysts."; Chem. Eng. Sci. 2008, 63, 4517– 4530.
- [21]. Vandenberg, G. H.; Rijnten, H. T. "The Impregnation and Drying Step in Catalyst Manufacturing: Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysis."; Elsevier Scientific Publishing Company: London, 1978.
- [22]. Ohirishi, Ch.; Iwamoto, Sh.; Inoue, M. "Direct decomposition of Nitrous Oxide in the Presence of Oxygen Over Iridium Catalyst Supported Alumina." ; Chem. Eng. Sci. 2008, 63, 5076-5082.
- [۲۳]-نوغانی، محمد تقی؛ ابوی مهریزی، وحید "شنایی با روش‌های تونین شناخت و آنالیز مواد" انتشارات موسسه خدماتی فرهنگی فدک. ۱۳۸۵.
- [۲۴]-لون، اشپیل " طراحی راکتورهای شیمیایی" مترجم، مرتضی سهرابی، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ هشتم، ۱۳۸۲.
- [25]. Yoffe, A. D. "Thermal Decomposition and Explosion of Azides."; Mathematical and Physical Science 1951, 208(1093), 188-199.
- [12]. Soares, T. G.; Cobo, A. J.; Cruz, G. M. "Textural Properties Evolution of Ir and Ru Supported on Alumina Catalysts During Hydrazine Decomposition in Satellite Thruster."; Appl. Catal. A: General 2003, 250, 331-340.
- [13]. Soares, T. G.; Cobo, A. J. G.; Cruz, G. M. "Evolution of Morphology Properties on the Preparation of Ir/Al₂O₃ Catalyst with High Metallic Contents."; Appl. Surf. Sci. 2004, 240, 355-365.
- [14]. Mary, S.; kappensteiner, Ch.; Balcon, S. "Monopropellant Decomposition Catalysts. I. Aging of Highly Loaded Ir/Al₂O₃ Catalysts in Oxygen and Steam. Influence of Chloride Content."; Appl. Catal. A: general 1999, 182, 317-325.
- [15]. Neto, T. G.; Gobbó, J.; Cobo, A. J.; Cruz, G. M. "Ir-Ru/Al₂O₃ Catalyst Used in Satellite Propulsion."; Braz. J. Chem. Eng. 2003, 20, 420-440.
- [16]. Armstrong, E.; ElCerrito, B. R. "Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru for Hydrazine Decomposition."; US Patent 4,124,538, 1978.
- [17]. Lekhal, A.; Glasser, B. J.; Khinast, J. G. "Influence of pH and Ionic Strength on the Profile of Impregnation Catalysts." ; Chem. Eng. Sci. 2004, 59, 1063-1077.
- [18]. Spieker, W. A.; Regalbuto, J. R. A. "A Fundamental Model of Platinum Impregnation onto Alumina."; Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 3491-3504.