

بررسی خواص و کاربرد گرانول‌های گرومیتکس گاما آلومینا به

عنوان پایه کاتالیست ایریدیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شقایق شعبانی^۱، سید محمد میرکاظمی^{۱*}، حمیدرضا رضایی^۱، یاسر وحیدشاد^۲^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
^۲ پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران

* alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

گرانول‌های گاما آلومینای مزومتخلخل که یکی از پرکاربردترین مواد به عنوان پایه کاتالیست به شمار می‌روند به روش سل ژل-قطره در روغن به صورت گروی با قطر $1-2\text{ mm}$ سنتز شدند و جهت بررسی تاثیر دمای کلسینه کردن، در دماهای 450°C و 750°C کلسینه شدند. همچنین عملکرد کاتالیست ۲۰ درصد وزنی ایریدیم روی گرانول‌های آلومینا به منظور تجزیه هیدرازین بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) وجود فاز گاما آلومینا به عنوان تنها فاز موجود در گرانول‌ها تا دمای 750°C را نشان داد. با استفاده از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن سطح ویژه گرانول‌ها پس از کلسینه کردن در دمای 450°C و 750°C به ترتیب برابر $303/05\text{ m}^2/\text{g}$ و 227 تعیین شد. ریزساختار و مورفولوژی گرانول‌های حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM) بررسی گردید و عملکرد گرانول‌های گاما آلومینا برای تجزیه هیدرازین به عنوان پایه کاتالیست ایریدیم بررسی گردید و مشاهده شد که پایه کاتالیست گاما آلومینای کلسینه شده در دمای 750°C در حین آزمون تجزیه، با کمترین میزان خرد شدگی (۷٪)، گزینش پذیری به هیدروژن ۲۲٪ و سرعت واکنش 235 h^{-1} داشت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ اسفند ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۶ شهریور ۱۴۰۱

صفحه ۵۵ تا صفحه ۶۶

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

گاما آلومینا، پایه کاتالیست،

گرانول مزومتخلخل، سل ژل-

قطره در روغن.

20.1001.1.23222352.1401.11.0.13.3

:DOR

آن جایی که ملاحظات محیط‌زیستی و اقتصادی افزایش یافته است، تحقیقات برای استفاده از کاتالیست‌ها در فرآیندهایی که اجزای سمی و مضر تولید می‌کنند، افزایش یافته است [۳، ۴]. کاتالیست‌ها به سه دسته‌ی همگن، غیرهمگن و

۱- مقدمه

کاتالیست‌ها از جمله مواد پر کاربرد و با اهمیت ویژه در صنایع از جمله صنایع شیمیایی و پتروشیمی، تولید انرژی و حفاظت از محیط‌زیست به شمار می‌روند [۱، ۲]. در سال‌های اخیر از



کاتالیست‌های زیستی تقسیم‌بندی می‌شوند [۵]. کاتالیست‌های غیرهمگن از دو جزء پایه و سطح فعال تشکیل می‌شوند. واکنش شیمیایی در سطح کاتالیست غیرهمگن صورت می‌گیرد به این ترتیب که جزء فعال با شکستن پیوندها و ایجاد اتصالات بین واکنش‌دهنده‌ها و اتم‌های موجود در سطح کاتالیست موجب پیشروی واکنش می‌شود. از جمله مهمترین ویژگی‌هایی که پایه کاتالیست باید داشته باشد این است که نباید در دمای واکنش دچار تغییر فاز شده و خصوصیات سطحی خود را از دست بدهد و همچنین باید از سطح ویژه و ساختار متخلخل مناسبی برخوردار باشد [۶].

گاما آلومینای متخلخل یکی از پرکاربردترین مواد به عنوان پایه کاتالیست در ساخت کاتالیست‌های کاربردی در صنعت است. سطح ویژه بالا، خاصیت اسیدی-بازی مناسب، پایداری مکانیکی مطلوب و ساختار متخلخل از جمله مزایای این ماده هستند [۷]. شکل کاتالیست‌ها با توجه به نوع راکتور واکنش که می‌تواند با بستر ثابت، بستر متحرک و یا بستر سیال باشد انتخاب می‌شود. کاتالیست‌هایی که در بستر ثابت استفاده می‌شوند می‌توانند به شکل گرانول و یا به صورت یکپارچه مانند فوم‌ها یا به شکل لانه زنبوری باشد ولی در بسترهای متحرک و سیال برای جلوگیری از افت فشار در راکتور، تنها کاتالیست‌های با شکل کروی قابل استفاده هستند. به همین دلیل و همچنین به دلیل مقاومت به سایش بالاتر در کاتالیست‌های کروی [۸]، گاما آلومینای سنتز شده در این پژوهش به شکل گرانول‌های کروی بوده است. از جمله روش‌های موجود برای شکل‌دهی پایه کاتالیست‌ها به صورت کروی می‌توان به گندله‌سازی، گرانول‌سازی، اکستروژن و قطره در روغن اشاره

کرد [۹]. گرانول‌سازی به روش سل ژل - قطره در روغن^۱ به دلیل تکرارپذیری مناسب، تولید گرانول با اندازه‌هایی در محدوده ۱-۲ mm، فاکتور کروی بودن نزدیک به ۱، داشتن یکنواختی شیمیایی و استحکام مکانیکی مناسب (بیش از N ۱۰۰) یکی از روش‌های مطلوب برای تولید گرانول‌های گاما آلومینایی است [۱۰-۱۳]. با توجه به اینکه شرایط آماده‌سازی و پارامترهای موجود در مسیر سنتز می‌تواند موجب تغییر در ساختار، اندازه و شکل ذرات و همچنین خصوصیات سطحی گرانول‌های آلومینایی شود، مطالعه نحوه تاثیر پارامترهای اصلی در فرآیند سنتز و کنترل آن‌ها امری ضروری است [۱۴].

در این پژوهش ابتدا گرانول‌های گاما آلومینا با کنترل خواص سطحی از طریق روش سل ژل - قطره در روغن سنتز شدند و پس از بهینه‌سازی روش سنتز، بررسی فازی، ریزساختاری، سطح ویژه، حجم و قطر حفرات گرانول‌ها، عملکرد گرانول‌های حاصل به عنوان پایه کاتالیست ایریدیم در فرآیند تجزیه هیدرازین مورد بررسی قرار گرفت.

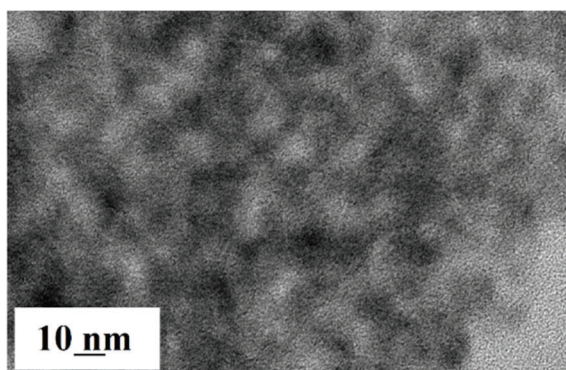
۲- فعالیت‌های تجربی

برای تهیه سل حاوی بوهمیت، غلظت یون آلومینیوم در سل به اندازه ۲ M تنظیم شد و پودر آلومینیوم ایزوپروپوکسید به آب گرم (۸۰°C) اضافه گردید و پس از اختلاط به مدت ۱ ساعت، ۷ cc اسید نیتریک ۱ مولار برای تنظیم pH به میزان ۳/۷ و کامل شدن واکنش هیدرولیز اضافه گردید، سپس سل به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۹۰-۱۰۰°C تحت رفلاکس قرار گرفت و در ادامه با اضافه کردن ۷ cc اسید نیتریک ۱ M و

^۱ Sol gel-oil drop



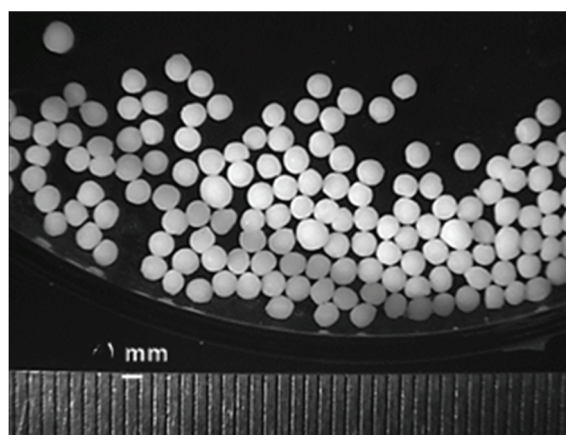
دمای 450°C و گرانول‌های کلسینه شده در دمای 750°C به صورت جداگانه به محلول فلزی اضافه شدند، در دمای 60°C قرار داده شدند تا محلول جذب پایه شده و سپس تبخیر و خشک شود. گرانول‌های تلقیح شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای 80°C خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای 400°C کلسینه شدند. در نهایت کاتالیست‌های حاصل برای فعال‌سازی ایریدیم به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C تحت اتمسفر هیدروژن قرار گرفتند [۱۶]. شکل ۲ تصویر TEM گرانول‌ها پس از تلقیح با ایریدیم را نشان می‌دهد که ذرات با اندازه ۵ تا ۱۰ نانومتری پس از بارگذاری توسط ایریدیم در آن قابل مشاهده هستند.



شکل ۲- تصویر TEM از گرانول آلومینا پس از تلقیح با ایریدیم و کلسیناسیون در دمای 400°C

تحولات فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تحولات فازی MiniFlex 600, Rigaku Corporation مجهز به اشعه تکفام $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) با جریان 40 mA ، ولتاژ شتاب‌دهنده 40 kV و گام اسکن 0.02 بررسی شد. به منظور ارزیابی سطح مخصوص، حجم حفرات و اندازه حفرات گرانول‌های کلسینه شده با استفاده از منحنی جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K که توسط دستگاه BELSORP Mini II ساخت ژاپن

تنظیم مجدد pH به میزان $1/6$ ، سل به حالت نیمه‌ژل تبدیل شد و توسط سرنگ درون ستونی از روغن پارافین و محلول آمونیا با غلظت $5 \text{ wt}\%$ با نسبت حجمی ۴ به ۱ تزریق شد. گرانول‌ها ابتدا به مدت $1/5$ ساعت درون محلول آمونیا پیرسازی شدند و سپس برای اطمینان از خارج شدن روغن از سطح گرانول‌ها، در چند مرحله توسط آب و استون شسته شدند. گرانول‌های ژلی حاصل پس از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C ، در کوره با اتمسفر هوا و نرخ گرمایش $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، به مدت ۳ ساعت در دماهای 450°C و 750°C کلسینه شدند [۱۵]. سرمایش نمونه‌ها نیز به صورت طبیعی و داخل کوره انجام شد. شکل ۱ تصویری از گرانول‌ها پس از کلسینه کردن در دمای 450°C را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری از گرانول‌های کلسینه شده در 450°C به مدت ۳ ساعت

جهت تهیه کاتالیست حاوی ۲۰ درصد وزنی ایریدیم نیز مقدار مناسبی از پیش ماده‌ی هگزاکلروایریدیک اسید ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) در آب دیونیزه حل شد و محلول تلقیح از افزودن چند قطره اسید کلریدریک به محلول حاوی فلز ایریدیم تهیه شد. پس از اینکه گرانول‌های کلسینه شده در



اندازه‌گیری شد، استفاده شد. توزیع اندازه حفرات نیز به روش BJH از منحنی واجذب استخراج شد. به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (TEM/STEM) دستگاه ZEISS LIBRA 200 EFTEM با ولتاژ 200 kV و مجهز به آشکارساز HAADF¹ استفاده شد. تجزیه کاتالیستی هیدرازین مونوهیدرات نیز در یک مجموعه‌ی طراحی شده آزمایشگاهی انجام شد. در هر واکنش 0/04 گرم کاتالیست در رآکتور استیل ضدزنگ چند دهانه (انژکتور، شیر اطمینان، و سنسور دما) قرار داده شد. حجم گاز هیدروژن همراه با نیتروژن با یک روش جابجایی آب با استفاده از ترازوی الکتریکی در هر 500 میلی‌ثانیه اندازه‌گیری شد. از آنجایی که حین تجزیه هیدرازین کاتالیست‌های خرد شده از نازل خارج می‌شوند، درصد خردشدگی کاتالیست ایریدیم با پایه آلومینا، به وسیله‌ی اختلاف وزن گرانول‌ها قبل و پس از تجزیه هیدرازین تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

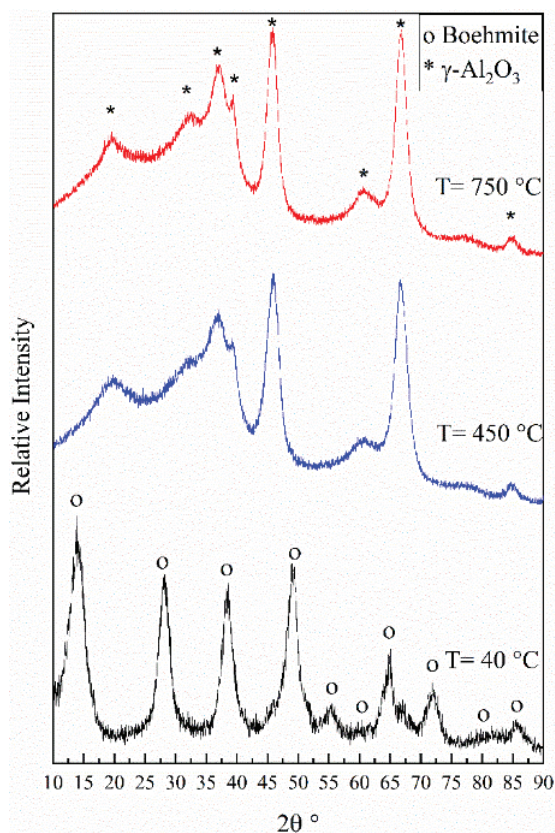
از آنجایی که یکی از روش‌های سنتز مستقیم گاما آلومینا استفاده از بوهمیت به عنوان ماده‌ی اولیه است [17]، بنابراین باید فرآیند هیدرولیز آلکوکساید به گونه‌ای تنظیم شود که منجر به تشکیل بوهمیت در سل شود. از این رو برای اطمینان از تشکیل فاز بوهمیت در مرحله‌ی هیدرولیز در این پژوهش، نمونه‌ی خام مورد مطالعه فازی قرار گرفت. شکل 3 طیف XRD گرانول‌های خشک شده در 40°C و گرانول‌های کلسینه شده در 450°C و 750°C را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل 3 مشاهده می‌شود، تنها فاز موجود در گرانول‌ها پس از

خشک شدن، بوهمیت (JCPDS: 21-1307) است و پس از کلسینه کردن در دمای 450°C، بوهمیت دهیدراته شده و به گاما آلومینا تبدیل می‌شود. بوهمیت ساختاری اورتورومبیک با شبکه اکسیژنی از نوع FCC دارد. ساختار بوهمیت به صورت لایه‌ای است که این لایه‌ها از طریق پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند و گروه‌های هیدروکسیل در فضای داخلی لایه‌ها قرار گرفته‌اند [18]. با افزایش دمای کلسینه کردن، آب ساختاری خارج شده و ساختار بوهمیت فرو می‌پاشد و در اثر نفوذ یون آلومینیوم، گاما آلومینا با ساختار اسپینل معیوب به تدریج شکل می‌گیرد. طبق طیف XRD، تنها فاز متبلور شده در نمونه‌های کلسینه شده در دو دمای 450°C و 750°C، γ -Al₂O₃ (JCPDS: 10-0425) می‌باشد و پیک‌های مربوط به گاما آلومینا در دمای 750°C تیزتر شده اند.

برای بررسی فاکتور کروی بودن گرانول‌های سنتز شده و همچنین بررسی میزان انقباض از تصاویر میکروسکوپ نوری، تعداد 50 گرانول پس از خشک شدن و همچنین پس از کلسینه کردن مورد مطالعه قرار گرفتند. شکل 4 نمونه‌ای از نحوه اندازه‌گیری قطر گرانول‌ها را نشان می‌دهد. متوسط قطر گرانول‌ها پس از خشک شدن و پس از کلسینه کردن به ترتیب 1/63 و 1/54 mm است.

خشک شدن در دو مرحله اتفاق می‌افتد، در اولین مرحله اندازه گرانول‌های ژلی در اثر انقباض به 35 تا 65٪ اندازه اولیه خود کاهش می‌یابد و ماهیت شفاف و غیرمتخلخلی دارد، در مرحله دوم به دلیل خروج آب داخلی از گرانول‌های ژلی تخلخل ایجاد می‌شود و حدود 23٪ از وزن خود را از دست می‌دهد و

¹ High-Angle Anular Dark Field

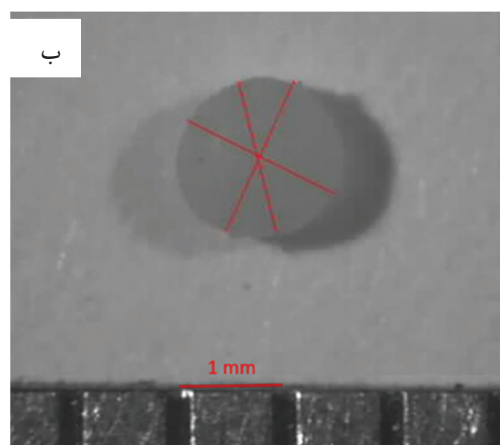
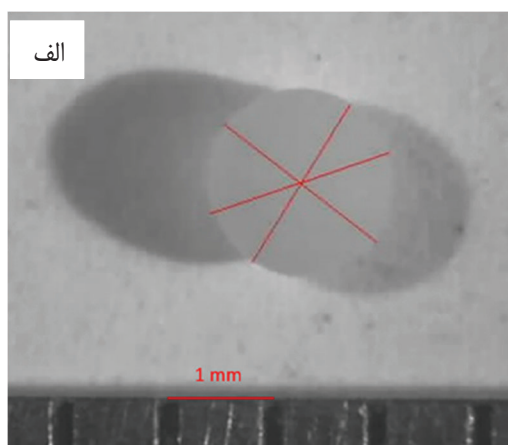


شکل ۳- الگوی XRD گرانول‌های آلومینایی خام و کلسینه شده در دماهای ۴۵۰ و ۷۵۰ °C به مدت ۳ ساعت

به صورت مات و متخلخل در می‌آید و در انتهای فرآیند خشک شدن گرانول‌های شفاف از جنس بوهمیت به دست می‌آیند [۱۹]. تغییرات فیزیکی گرانول‌ها پس از خشک شدن و پس از کلسینه کردن در جدول ۱ خلاصه شده است. فاکتور کروی بودن (SF) برای گرانول‌ها از طریق رابطه ۱ محاسبه شد [۲۰].

$$SF = \frac{D_{max} - D_{per}}{D_{max} + D_{per}} \quad (1)$$

در این رابطه D_{max} بزرگترین قطر گذرنده از مرکز گرانول به mm و D_{per} قطر عمود بر D_{max} و گذرنده از مرکز گرانول به mm است. محدوده فاکتور کروی بودن (SF) بین ۰ تا ۱ بوده و هر چه به صفر نزدیکتر باشد، نزدیک‌تر بودن شکل گرانول به کره را نشان می‌دهد. فاکتور کروی بودن برای گرانول‌های سنتز شده در این پژوهش حدود ۰/۰۲ است که به معنی کروی بودن شکل گرانول‌ها است. همچنین مشاهده شد که عمده‌ی کاهش وزن گرانول‌ها در مرحله خشک شدن صورت می‌گیرد و فاکتور کروی بودن پس از کلسینه کردن تقریباً ثابت است و شکل کروی گرانول‌ها حفظ شده است.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری از یک گرانول سنتز شده (الف) پس از خشک شدن در دمای ۴۰ °C و (ب) پس از کلسیناسیون در دمای ۴۵۰ °C

^۱ Sphericity factor



جدول ۱- تغییرات خواص فیزیکی گرانول‌ها پس از خشک کردن و پس از کلسینه کردن

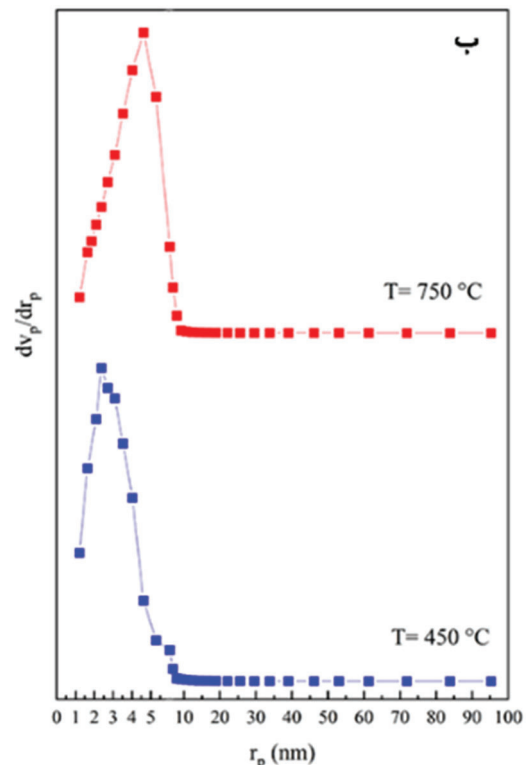
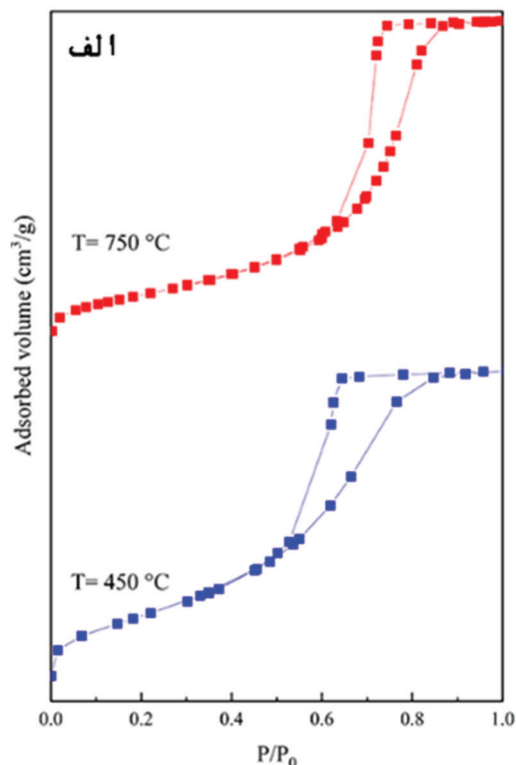
ویژگی	میزان
کاهش وزن پس از خشک کردن (%)	۸۸/۴۳
کاهش وزن پس از کلسینه کردن (%)	۲۲
میانگین انقباض پخت (%)	۱۵/۳۷
SF گرانول‌های خشک شده در دمای ۴۰°C	۰/۰۲۲
SF گرانول‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C	۰/۰۲۱

وجود حفرات استوانه‌ای شکل در تحقیق مردخه [21] و همکاران نیز در مورد نمونه گاما آلومینای خالص کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C مشاهده شده است.

نتایج مربوط به سطح ویژه، حجم و قطر حفرات در گرانول‌های گاما آلومینایی کلسینه شده در دماهای ۴۵۰ و ۷۵۰°C در جدول ۲ خلاصه شده است.

ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن گرانول‌های گاما آلومینا کلسینه شده در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود.

این ایزوترم‌ها با توجه به دسته بندی IUPAC از نوع IV با هیستریزس مدل H1 هستند که نشان‌دهنده ساختار مزومتخلخل با حفرات استوانه‌ای شکل در نمونه می‌باشد.



شکل ۵- منحنی‌های الف) ایزوترم جذب و واجذب N_2 و ب) منحنی BJH توزیع اندازه حفرات برای گرانول‌های گاما آلومینا کلسینه شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C



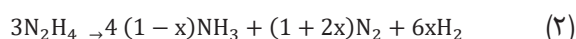
جدول ۲- ویژگی‌های ساختار متخلخل گرانول‌های آلومینای کلسینه شده در دماهای ۴۵۰ و ۷۵۰°C به مدت ۳ ساعت

متوسط قطر حفرات (nm)	حجم حفرات (cm ³ /g)	سطح ویژه BET (m ² /g)	دمای کلسینه کردن (°C)
۶/۵	۰/۴۹۵	۳۰۵/۸۶	۴۵۰
۹/۵	۰/۴۵۱	۲۲۷	۷۵۰

تشکیل آگلومره‌های شدید مشاهده می‌شوند و متوسط اندازه ذرات ۶/۵ nm برآورد شد. مطابق نتایج جذب و واجذب نیتروژن اندازه تخلخل‌ها در محدوده ۱ تا ۱۰ nm بوده است و تصاویر TEM نیز وجود حفراتی با متوسط اندازه ۳-۵ nm را نشان می‌دهد که با فلش در تصویر نشان داده شده‌اند. همچنین بر اساس الگوی پراش الکترونی (SAED)، وجود حلقه و نقاط روشن نشان‌دهنده‌ی حضور فاز γ -Al₂O₃ به عنوان تنها فاز موجود در این نمونه است.

نقشه‌ی رنگی پراکندگی عنصرها در گرانول آلومینای کلسینه شده در دمای ۷۵۰ °C و پس از تلقیح با ایریدیم در شکل ۷ مشاهده می‌شود. همانگونه که در این نقشه مشاهده می‌شود توزیع یکنواختی از فلز ایریدیم، بدون وجود آگلومره شدید به چشم می‌خورد که نشان‌دهنده‌ی توزیع همگن ذرات ایریدیم حین تلقیح روی گرانول‌های آلومینا است

به طور کلی با عبور هیدرازین از روی بستر کاتالیستی گرما آزاد می‌شود (واکنش ۲). باید توجه داشت که واکنش طی دو مرحله اتفاق می‌افتد که مرحله اول (واکنش ۳) گرمازا و مرحله دوم (واکنش ۴) گرماگیر است [۲۲].



X گرینش‌پذیری نسبت به تولید هیدروژن است و طبق رابطه ۵ به تعداد مول‌های گاز مربوط می‌شود.

گرانول‌های گاما آلومینایی سنتز شده در این پژوهش پس از کلسینه کردن در دمای ۴۵۰°C سطح مخصوص ۳۰۵/۸۶ m²/g، حجم حفرات ۰/۴۹۵ cm³/g و میانگین قطر حفرات ۶/۵ nm داشتند. با افزایش دمای کلسینه کردن به ۷۵۰°C، سطح ویژه و حجم حفرات به ترتیب به میزان ۲۲۷ m²/g و ۰/۴۵۱ cm³/g رسید. کاهش میزان سطح ویژه با افزایش دمای کلسینه کردن به خروج گروه‌های OH و افزایش اندازه ذرات و قطر حفرات نسبت داده می‌شود. همچنین هیستریزس تشکیل شده به دلیل افزایش میانگین قطر حفرات به ۹/۵ nm در اثر افزایش دمای کلسینه کردن، در فشارهای بالاتری تشکیل شد. منحنی توزیع اندازه حفرات (BJH) گرانول‌های گاما آلومینایی کلسینه شده در ۴۵۰ و ۷۵۰°C نیز در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود. با توجه به این نمودار یک توزیع monomodal برای حفرات با مرکزی در محدوده مزومتخلخل مشاهده می‌شود. بیشترین اندازه حفرات در محدوده بین ۱ تا ۱۰ nm قرار دارد. میانگین قطر حفرات در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C به ترتیب برابر ۶/۵ و ۹/۵ nm بوده است که نشان دهنده‌ی وجود حفرات در محدوده مزومتخلخل تا دمای ۷۵۰°C است که از منظر کاربردی حائز اهمیت می‌باشد.

تصویر TEM از ریزساختار گرانول‌های کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C در شکل ۶ نیز توزیع یکنواختی از حفرات مزو سایز در نمونه را نشان می‌دهد. ذرات به صورت equiaxed و بدون



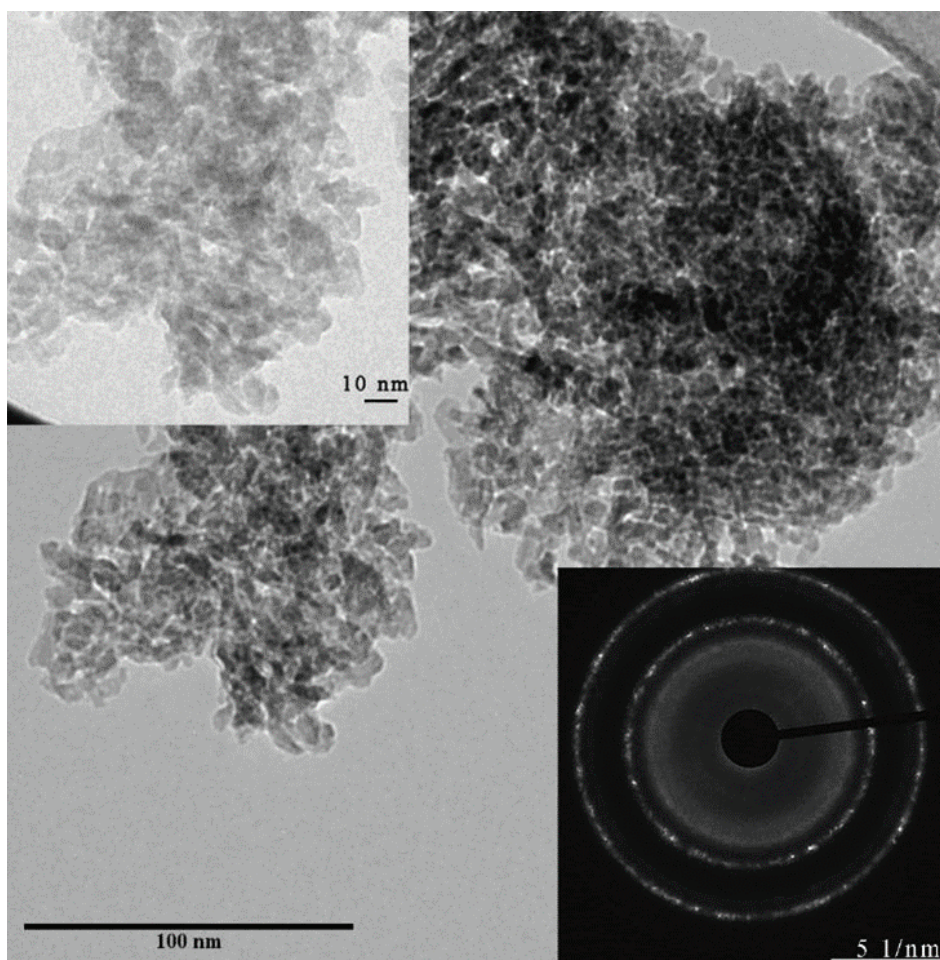
(TOF) نسبت مول محصول تولید شده به مول کاتالیست در واحد زمان است. فرکانس تبدیل مولی (TOF) یا سرعت واکنش برای همه کاتالیست‌ها در تبدیل ۸۰٪ هیدرازین مونوهیدرات تزریق شده، مطابق رابطه ۶ محاسبه شد.

$$\text{TOF} = (PV/RT)/(3n_{\text{metal}} t) \quad (6)$$

در این رابطه P فشار اتمسفر، V حجم گازهای تولید شده $(\text{H}_2 + \text{N}_2)$ ، R ثابت جهانی گازها، T دمای واکنش، n_{metal} تعداد مول فلز در کاتالیست، و t زمان است.

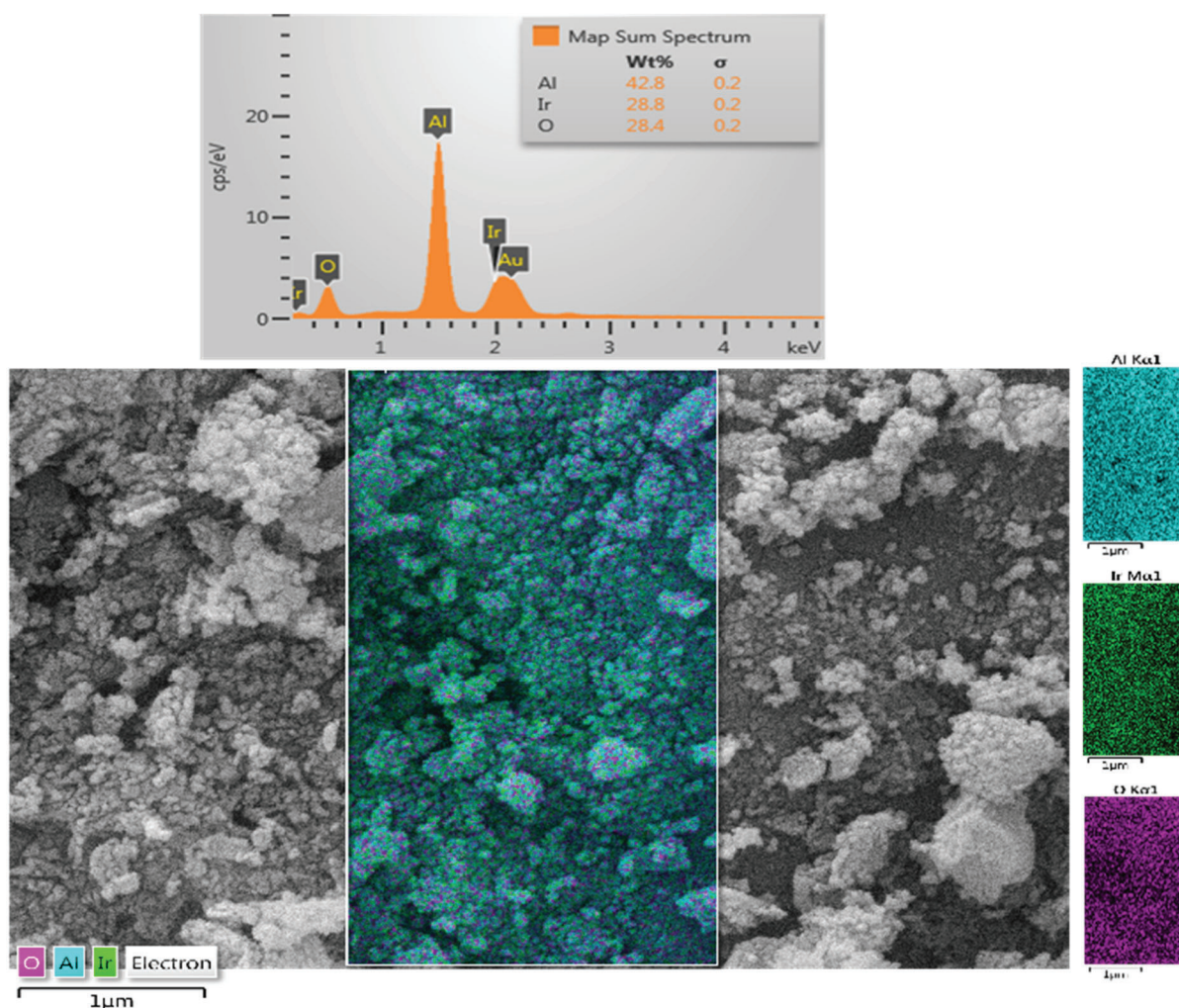
$$x = \frac{3\lambda - 1}{8} \quad \frac{1}{3} < \lambda < 3 \quad (5)$$

در این رابطه λ از نسبت مولی $n(\text{H}_2 + \text{N}_2)/n(\text{N}_2\text{H}_4)$ به دست می‌آید. اگر $x = 1$ باشد، $\lambda = 3$ و گزینش‌پذیری ۱۰۰٪ خواهد بود و این یعنی واکنش بدون تشکیل آمونیاک پیش می‌رود و بیش‌ترین مقدار هیدروژن در تجزیه هیدرازین تشکیل می‌شود. در تراسترهای فضایی هرچه تجزیه آمونیاک کم‌تر باشد یا به عبارتی واکنش دوم که گرماگیر است کم‌تر شود شرایط دمایی تراستر بهینه‌تر خواهد بود. فرکانس تبدیل مولی



شکل ۶- تصویر TEM و الگوی SAED مربوط به گرانول‌های آلومینا کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C

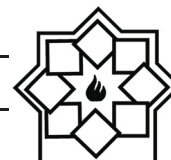
¹ Turnover frequency



شکل ۷- نقشه پراکندگی عناصر در گرانول آلومینا کلسینه شده در دمای 750°C و تلقیح شده با ایریدیم

گرفتن واکنش ۴ از واکنش ۳ یعنی تولید هیدروژن اهمیت بیشتری دارد بنابراین پارامتر سرعت واکنش از گزینش پذیری هیدروژن تعیین کننده تر است. سرعت واکنش نیز در نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C بیش تر بوده است. اما عامل دیگری که در واکنش تجزیه هیدرازین اهمیت دارد درصد خردشدگی کاتالیست حین آزمایش است که نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 750°C تنها ۷٪ خردشدگی داشته، در حالی که نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C تقریباً کاملاً به پودر تبدیل شده است و یکی از دلایل بالاتر بودن سرعت

برای مقایسه‌ی عملکرد کاتالیست ایریدیم روی پایه آلومینای خالص که در دو دمای 450°C و 750°C کلسینه شده اند، گزینش پذیری هیدروژن و سرعت واکنش کاتالیست‌ها در شکل ۸ با هم مقایسه شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود، پایه کاتالیست کلسینه شده در دمای 450°C به دلیل داشتن سطح ویژه‌ی بالاتر و در نتیجه فضای بیش تر جهت پراکندگی فلز فعال ایریدیم در سطح پایه کاتالیست، گزینش پذیری هیدروژن بیشتری از خود نشان داد. از آنجایی که در بحث کاربردی در تجزیه هیدرازین، انجام



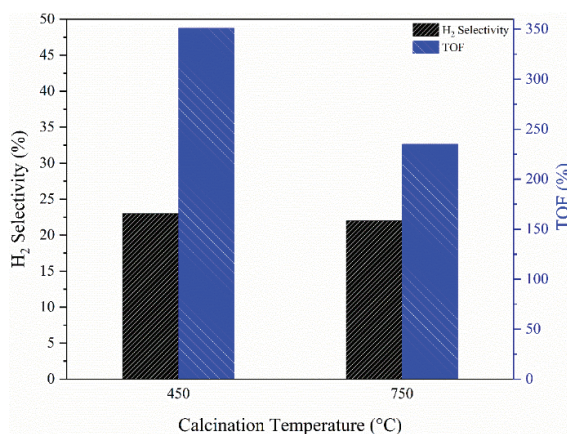
کاتالیست گاما آلومینا برای تجزیه هیدرازین ارزیابی شد. گاما آلومینا تنها فاز تشکیل‌دهنده‌ی گرانول‌ها پس از کلسینه کردن در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C بود. نتایج حاصل از بررسی ساختار متخلخل گرانول‌ها نشان داد که سطح ویژه‌ی آن‌ها پس از کلسینه کردن در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C به ترتیب به میزان ۳۰۳/۰۵ و ۲۲۷ m²/g رسیده است. ریزساختار گرانول‌ها پس از کلسینه کردن در دمای ۷۵۰°C از بافتی همگن حاوی تخلخل‌های در محدوده ۱۰-۱ nm و میانگین اندازه ذرات

۶/۵ nm تشکیل شده بود و در آزمون تجزیه هیدرازین به عنوان پایه کاتالیست ایریدیم گزینش‌پذیری به هیدروژن ۲۲٪، سرعت واکنش ۲۳۵ h⁻¹ و کم‌ترین میزان خردشدگی (۷٪) را داشت که نشان‌دهنده‌ی وجود سطح ویژه مناسب در کنار قطر مطلوب حفرات و به هم پیوستگی آن‌ها به منظور خروج گازهای ناشی از تجزیه هیدرازین است.

مراجع

- [1]. M. Schmal, Heterogeneous catalysis and its industrial applications, Springer, 2016.
- [2]. L. Chen, J. Yan, Z. Tong, S. Yu, J. Tang, B. Ou, L. Yue, L. Tian, Nanofiber-like mesoporous alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for base-free oxidation of benzyl alcohol, Microporous Mesoporous Mater. 266 (2018) 126–131.
- [3]. A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, 2005.
- [4]. S. Said, S. Mikhail, M. Riad, Recent progress in preparations and applications of mesoporous alumina, Mater. Sci. Energy Technol. 2 (2019) 288–297.
- [5]. H. B. Gadi Rothenberg. Catalysis, 2008.
- [6]. J.R.H. Ross, Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications, Elsevier, 2011.
- [7]. M. Lu, N. Fatah, A.Y. Khodakov, Optimization of solvent-free mechanochemical

واکنش در نمونه‌ی کلسینه شده در دمای پایین‌تر می‌تواند به دلیل در دسترس بودن سطح ویژه‌ی بیشتر و در نتیجه افزایش سرعت واکنش تجزیه‌ی هیدرازین باشد. در تحقیق انجام شده توسط امیرسرداری [۱۶] و همکارانش میزان گزینش‌پذیری و سرعت واکنش تجزیه هیدرازین توسط کاتالیست ایریدیم با پایه‌ی گاما آلومینای از پیش خریداری شده، به ترتیب به میزان ۲۵٪ و ۲۱۲ h⁻¹ گزارش شده است، در حالی که در پژوهش حاضر سرعت واکنش با استفاده از گرانول‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C به ترتیب به ۳۵۱ و ۲۳۵ h⁻¹ افزایش یافت.



شکل ۸- مقایسه سرعت واکنش و گزینش‌پذیری به هیدروژن

در تست تجزیه هیدرازین مونوهیدرات کاتالیست‌های

ایریدیم با پایه کاتالیست آلومینا کلسینه شده در دمای ۴۵۰ و ۷۵۰°C

۴- نتیجه‌گیری

گرانول‌های کروی مزومتخلخل گاما آلومینایی با ابعاد ۱-۲ mm با استفاده از روش سل ژل-قطره در روغن سنتز شده و تاثیر دمای کلسینه کردن بر خواص گرانول‌ها بررسی گردید و عملکرد کاتالیست ۲۰ درصد وزنی ایریدیم روی پایه



- Environ. 127 (2012) 307–315.
- [19]. B. E. Yoldas, Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 , *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1856–1860.
- [20]. A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, C. M. Chu, E. S. Chan, P. Ravindra, Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, *J. Porous Mater.* 19 (2012) 807–817.
- [21]. M. K. Mardkhe, B. Huang, C. H. Bartholomew, T. M. Alam, B. F. Woodfield, Synthesis and characterization of silica doped alumina catalyst support with superior thermal stability and unique pore properties, *J. Porous Mater.* 23 (2016) 475–487.
- [22]. J. Song, R. Ran, Z. Shao, Hydrazine as efficient fuel for low-temperature SOFC through ex-situ catalytic decomposition with high selectivity toward hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7919–7924.
- synthesis of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts using low- and high-energy processes, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 12031–12043.
- [8]. C. L. L. de Faria Jr, T. K. R. de Oliveira, V. L. dos Santos, C. A. Rosa, J. D. Ardisson, W. A. de Almeida Macêdo, A. Santos, Usage of the sol-gel process on the fabrication of macroporous adsorbent activated-gamma alumina spheres, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 228–238.
- [9]. K. P. de Jong, *Synthesis of solid catalysts*, John Wiley & Sons, 2009.
- [10]. A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, C. M. Chu, E. S. Chan, P. Ravindra, Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, *J. Porous Mater.* 19 (2012) 807–817.
- [11]. D. Amariei, S. Rossignol, C. Kappenstein, J. P. Joulin, Shape forming of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}$ sol-gel catalysts for space applications, Elsevier Masson SAS, 2006.
- [12]. M. Abdollahi, H. Atashi, F. Farshchi Tabrizi, Parametric investigation of γ -alumina granule preparation via the oil-drop route, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1356–1371.
- [13]. G. Buelna, Y.S. Lin, Preparation of spherical alumina and copper oxide coated alumina sorbents by improved sol-gel granulation process, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2001) 67–76.
- [14]. C. Márquez-Alvarez, N. Žilková, J. Pérez-Pariente, J. Čejka, Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 50 (2008) 222–286.
- [15]. G. Buelna, Y. S. Lin, Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules, 30 (1999) 359–369.
- [16]. Z. Amirsardari, A. Dourani, M. A. Amirifar, N. Ghadiri Massoom, R. Ehsani, Development of novel supported iridium nanocatalysts for special catalytic beds, *J. Nanostructure Chem.* 10 (2020) 47–53.
- [17]. I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1995–2012.
- [18]. A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, S. A. Halawy, M. A. Mohamed, A. Abdelkader, Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether, *Appl. Catal. B*

Synthesis and Application of Mesoporous Gamma Alumina Granules as Iridium Catalyst Support

Shaghayegh Shabani¹, Seyed Mohammad Mirkazemi^{1,*}, Hamidreza Rezaie¹, Yaser Vahidshad²

¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology (IUST)

² Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center

* mirkazemi@iust.ac.ir

Abstract: Mesoporous gamma-alumina granules, which are known as a common catalyst support in industrial applications were synthesized via the sol gel-oil drop method having a diameter of 1-2 mm. The effect of calcination temperature (450 and 750°C) on the properties of gamma alumina granules were studied and the functionality of 20 wt% iridium catalyst on the alumina granules for hydrazine decomposition was evaluated. The presence of gamma-alumina as the only constituent phase up to 750°C was revealed by XRD analysis. According to N₂ adsorption-desorption analysis, the specific surface area of gamma alumina granules calcined at 450 and 750°C was 303.05 and 227 m²/g, respectively. HR-TEM analysis was used to investigate the granules' morphology, and the capability of the granules as a support for iridium catalyst was evaluated during the hydrazine decomposition test. Using alumina granules calcined at 750°C as the catalyst support, the hydrogen selectivity reached 22% and the decomposition rate was 235 h⁻¹, and the granules' crushing level was as low as 7% during the test, indicating that the granules have an acceptable surface area, pores diameter, and interconnectivity.

Keywords: γ -Al₂O₃, catalyst support, Mesoporous granules, Sol gel-oil drop.