

تهیه و شناسایی گرافن اکسید تهیه شده به روش هامرز پیشرفته و بررسی عملکرد آن به عنوان پایه کاتالیست در واکنش گوگردزایی هیدروژنی

زینب حجار^۱، سعید سلطان علی^۲، شکوفه طیبی^{۳*} و مجید معصومی^۴

۱- استادیار مهندسی شیمی، مرکز فناوری‌های نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه توسعه فناوری‌های پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۴- مربی مهندسی شیمی، پژوهشگاه توسعه فناوری‌های پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۶، بازنگری: دی ۱۳۹۶، پذیرش: دی ۱۳۹۶

چکیده: در این مقاله، با به کارگیری روش‌های هامرز پیشرفته و هامرز گرافن اکسید تهیه و نمونه‌های به دست آمده با روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه، و جذب برنامهریزی شده دمایی و BET شناسایی شدند. نتایج نشان می‌دهد که در روش هامرز پیشرفته، سطوح کربنی بیشتر اکسید شده و دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بیشتری هستند. گرافن اکسید تهیه شده به روش پیشرفته دارای تعداد لایه‌های کمتری است. همچنین، با توجه به حذف سدیم نیترات به عنوان یکی از اکسندهای اصلی در روش هامرز، تولید گازهای سمی در روش پیشرفته حذف می‌شود. همچنین، ساختارهای تهیه شده به عنوان پایه کاتالیست در واکنش گوگردزایی هیدروژنی نفتا مورد بررسی قرار گرفت. فاز فعال فلزی شامل فلزهای کبالت و مولیبدن با نسبت وزنی Co/Mo برابر با ۱ (Co) به ۴ (Mo) و مقدار کل فلزها برابر با ۱۰٪ وزنی کاتالیست، با روش تلقیح روی هر دو پایه گرافن اکسید بارگذاری شد. در نهایت، عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در واکنش گوگردزایی هیدروژنی نفتا بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید، روش هامرز، گوگردزایی هیدروژنی، نفتا

مقدمه

کربنی در حدود ۱-۰٫۵ nm گزارش شده است [۱]. صفحه‌های گرافن^۱ با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند دارد که این سه پیوند در یک صفحه قرار داشته و زوایای بین آن‌ها با

گرافن، یک نانوساختار دوبعدی و تک لایه از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 در شبکه بلوری هگزاگونال است. طول پیوند کربن-کربن (sp^2) در حدود ۰٫۱۴۲ nm است. ضخامت لایه

1. Graphene

یکدیگر مساوی و برابر 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منتظم را ایجاد می‌کنند. البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد که این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و همچنین، اتم‌های هیدروژن است. از مهم‌ترین گروه ساختارهای گرافنی، می‌توان به گرافن اکسید^۱ اشاره کرد [۱] و [۲]. گرافن اکسید در واقع ساختار لایه‌ای گرافیتی است که به دلیل فرایند اکسایش شدید فاصله بین لایه‌های گرافیتی به مراتب بیشتر و صفحه‌های آمیخته از گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل و نیز، گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در لبه‌ها است که وجود این گروه‌ها منجر به آب‌دوستی ساختار اکسید گرافن می‌شود [۳]. یکی از روش‌های تهیه گرافن اکسید روش اکسایش است. در این روش با استفاده از اکسایش شدید ورقه‌های گرافیت، گرافیت اکسید تولید و سپس، این ورقه‌های گرافیت اکسید از هم مجزا شده و ورقه‌های گرافن اکسید را تشکیل می‌دهند. در این روش، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیادی (مانند کربوکسیل، اپوکسید و هیدروکسیل) در سطح ورقه‌ها ایجاد می‌شود. گرافیت اکسید با مخلوطی از پتاسیم کلرید و نیتریک اسید برای نخستین بار توسط شیمیدان دانشگاه آکسفورد، بنیامین به رودی^۲ در سال ۱۸۵۹ تهیه شد. سپس، اصلاحاتی بر روش به رودی اعمال شد که عبارت از افزودن سولفوریک اسید غلیظ به روش تهیه گرافن اکسید، که مزیت این روش استفاده کمتر از نیتریک اسید است. در سال ۱۹۵۸، هامرز^۳ روند توسعه سریع‌تر و کارآمدتری را برای تهیه گرافن اکسید، با استفاده از مخلوطی از سولفوریک اسید (H_2SO_4)، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$) و سدیم نترات ($NaNO_3$) که هنوز هم اغلب با برخی از تغییرات به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته می‌شود، پیشنهاد دادند. در این روش، که رایج‌ترین روش برای تولید گرافن و گرافن اکسید است، لایه‌برداری مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی از گرافیت با استفاده از اسیدهای قوی و اکسیدان‌ها انجام می‌شود که نخستین بار توسط هامرز و همکارانش به‌کاربرده

شده است. استفاده از این اکسندها منجر به تولید گازهای سمی NO_2 و N_2O_4 می‌شود. پس از فرایند اکسایش ورقه‌های گرافیت، با اعمال نیروی مکانیکی فراصوت و ورقه ورقه کردن صفحه‌ها، گرافن اکسید به‌دست می‌آید [۴ و ۵]. تاکنون تلاش‌های زیادی برای بهبود روش هامرز به‌عنوان روش رایج و مهم در تهیه گرافن اکسید انجام شده است [۶ تا ۱۰]. یک روش برای بهبود تهیه گرافن اکسید افزایش مقدار پتاسیم پرمنگنات نسبت به روش هامرز اولیه برای بهبود فرایند اکسایش است اما در این روش مقدار سدیم نترات ثابت است و وجود سدیم نترات سبب تولید گازهای سمی در حین فرایند تهیه می‌شود. بنابراین، انتخاب یک روش مناسب برای اکسایش گرافیت، ورقه ورقه کردن شیمیایی آن و در نتیجه ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح ورقه‌های کربنی به‌منظور آب‌دوست کردن ساختار کربنی و تهیه گرافن اکسید پایدار (جلوگیری از تجمع صفحه‌های کربنی و برگشت به ساختار گرافیتی) بسیار جذاب است.

از طرفی دیگر، گرافن به‌عنوان پایه کاتالیستی در فرایندهای متفاوتی استفاده شده است که می‌توان به پایه کاتالیستی در پیل‌های سوختی PEM به‌دلیل ویژگی الکترونیکی خاص گرافن، اکسایش متانول، پایه پالادیم در واکنش جفت شدن سوزوکی^۴، پایه فوتوکاتالیستهای ZnO / TiO_2 ، پایه کاتالیست نیکل-مس در تهیه مستقیم دی‌متیل کربنات، پایه الکتروکاتالیست‌های نانوساختار طلا و پلاتین و ... اشاره کرد. در تمام موارد گرافن به‌عنوان پایه کاتالیست به‌دلیل مساحت سطح بالا، رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا و همچنین، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا سبب بهبود و افزایش ویژگی کاتالیستی شده است. بنابراین، در بحث کاتالیست‌های بر پایه نانوساختارهای کربنی، نیاز ضروری به تهیه یک پایه کربنی با ویژگی‌های مطلوب با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار کافی روی سطح پایه کربنی، برای ایجاد مکان‌های مناسب برای هسته‌زایی و ساخت فاز فعال فلزی به روی سطح آن است. از طرف دیگر، همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، تهیه گرافن اکسید با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مناسب که به‌طور

1. Graphene oxide 2. Benjamin C. Brodie 3. Humer 4. Suzuki

کاتالیست‌ها، روش BET به کار گرفته شد. در این بررسی از دستگاه Micromeritics ASAP 2010 system استفاده شد. برای این کار، ابتدا نمونه‌ها در دمای 300°C به مدت ۱۲ ساعت تحت خلاء قرار گرفت. سپس، در دمای 77 K جذب و واجذب هم‌دما نیتروژن آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین قدرت اسیدی کل روش واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی با استفاده از مولکول‌های آمونیاک ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) به کار گرفته شد. در این بررسی از دستگاه Micromeritics TPD-TPR 2900 System استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار فلزهای بارگذاری شده کاتالیست از دستگاه Spectro Acros براساس طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) استفاده شد.

تهیه گرافن/اکسید

تهیه گرافن با روش ورقه کردن شیمیایی^۴، یکی از رایج‌ترین و مطلوب‌ترین روش‌ها است، زیرا امکان تولید این نانوساختار کربنی را در مقیاس بالا می‌دهد و همچنین، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح آن وجود دارد [۶ تا ۱۰]. در این روش ورقه‌های گرافن اکسید در اثر فرایند اکسایش لایه‌های کربنی و اعمال نیروی مکانیکی مافوق صوت برای جدایش ورقه‌ها به دست می‌آید. برای تهیه گرافن اکسید از دو روش هامرز پیشرفته^۵ (AGO) و هامرز^۶ (HGO) استفاده شد [۱۱ و ۱۲]. به‌طور کلی، برای تهیه گرافن اکسید به روش هامرز (HGO)، پودر گرافیت به‌عنوان واکنشگر تولید گرافن اکسید مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا ۲ گرم گرافیت (۵۰۰ mesh) و ۸۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و هم‌زده شد. سپس، ۲ گرم سدیم نیترات، پس از آن ۱۲ گرم پتاسیم پرمنگنات به تدریج به آن افزوده شد. در این حالت، یک مخلوط سبز لجنی به دست آمد. سپس، ۴۶ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده به ظرف واکنش افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از این مرحله، مقداری آب یون‌زدوده و ۱۶ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪، به ظرف واکنش افزوده شد. تعلیق^۷ به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در

معمول به روش هامرز انجام می‌شود، دارای مشکل‌های زیست محیطی بوده و باید اصلاح شود. بنابراین، بهبود روش تهیه گرافن اکسید به‌عنوان یک پایه منحصربه‌فرد در فرایندهای کاتالیستی در این پژوهش بررسی شد. بنابراین، در این مطالعه، تهیه گرافن اکسید با استفاده از روش هامرز بدون استفاده از سدیم نیترات بررسی شده و روش هامرز پیشرفته نام‌گرفته است. همچنین، گرافن اکسید برپایه روش هامرز نیز بررسی و مورد مقایسه و ارزیابی فیزیکی قرار گرفت. نمونه‌های تهیه‌شده با به‌کارگیری روش‌های پراش پرتوایکس XRD، واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی^۱ (TPD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی^۲ (ICP-OES) و BET^۳ شناسایی شدند. سپس، ساختارهای گرافنی تهیه‌شده به‌عنوان پایه کاتالیست گوگردزایی هیدروژنی نفتا به کار گرفته شد و عملکرد این کاتالیست‌ها با کاتالیست صنعتی مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، پولک‌های گرافیت، سولفوریک اسید ۹۸٪، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، فسفریک اسید ۸۵٪ و کلریدریک اسید ۳۷٪ خریداری شده از شرکت مرک به کار گرفته شد.

روش‌های تعیین مشخصه‌های مواد

تعیین فاز موجود در پایه‌های تهیه‌شده به روش پراش پرتوایکس (XRD) با استفاده از پراش‌سنج INEL EQUINOX 3000 با لامپ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1/54.06 \text{ \AA}$) انجام گرفت. پیک‌های مربوط به پایه‌های گرافنی در زوایای 2θ از ۵ تا 85° مشاهده شده‌اند.

برای تعیین گروه‌های عاملی مانند کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. طیف‌های FTIR کاتالیست‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه Bruker Vertex80 در گستره 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} به دست آمد. برای بررسی و اندازه‌گیری سطح و حجم حفره‌های

1. Temperature Programmed Desorption (TPD) 2. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)
3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 4. Chemical exfoliation 5. Advanced Graphene Oxide (AGO) 6. Hummers Graphene Oxide (HGO)
7. Suspension

هیتامولیدات و کبالت نیترات (II) بود. در این پژوهش، از سیتریک اسید به عنوان عامل کلیت کننده استفاده شد. در ابتدا، فاز فلزی مولیبدن بر گرافن‌های عامل‌دار تلقیح و سپس، در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت خشک شد. پس از آن فاز کبالت همراه با سیتریک اسید بر گرافن تلقیح و سپس، در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت خشک شد. کاتالیست برای کلسینه شدن در کوره تحت جریان گاز آرگون و با شیب دمایی $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 300°C رسانده و به مدت ۳ ساعت در این دما قرار داده شد.

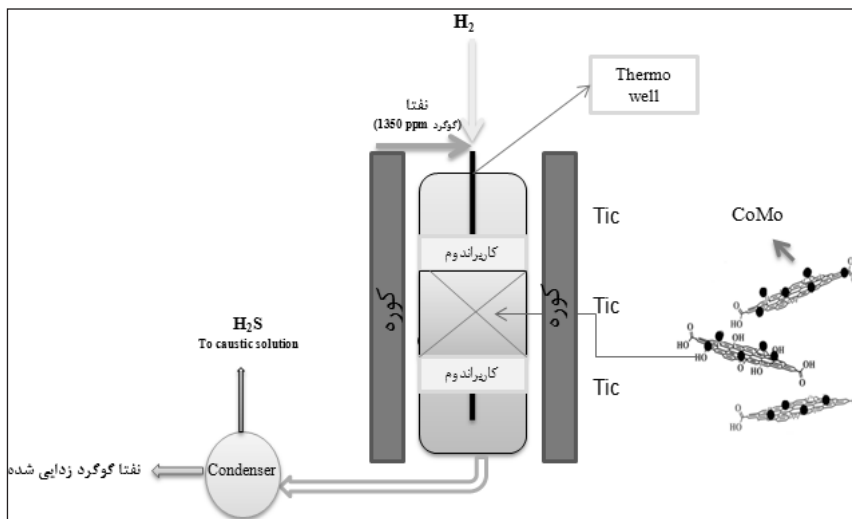
آزمون عملکرد کاتالیست های تهیه شده در واکنش HDS

برای هر آزمایش، ابتدا مخزن خوراک با خوراک مورد نظر (نفثا/دیزل) پر شده و سپس، خوراک وارد پمپ فشارقوی می‌شد تا فشار آن پیش از ورود به واکنشگاه تا مقدار مورد نظر افزایش یافته و سپس به ورودی واکنشگاه پمپ شود. گاز هیدروژن مورد نیاز نیز به وسیله یک سیلندر هیدروژن پرفشار فراهم می‌شد. شدت گاز هیدروژن به وسیله کنترل کننده شدت جریان تنظیم می‌شد. اطلاعات مربوط به شدت جریان هیدروژن با یک کنترل کننده دبی خوانده می‌شد. گاز هیدروژن پیش از ورود به واکنشگاه با خوراک مایع فشار بالا در مجرای ورودی به واکنشگاه مخلوط،

حمام فراصوت قرار گرفته و محلول تولید شده با محلول 10% حجمی HCl در آب، ۳ تا ۴ بار شسته و با کمک قیف بوخنر صاف شد. لازم به یادآوری است که تعلیق به دست آمده پس از هر بار شستشو، صاف و در نهایت، ماده جامد قهوه‌ای رنگ به دست آمده با دستگاه گریزانه^۱ جدا و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای 50°C خشک شد. در روش هامرز پیشرفته (AGO)، از سدیم نیترات که تولید کننده گازهای سمی است، استفاده نشد و به جای آن از فسفریک اسید با نسبت مشخص ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4: 9/1$) نسبت به سولفوریک اسید استفاده شد. تمامی مراحل تهیه نیز به روش بالا انجام شد.

تهیه کاتالیست های کبالت-مولیبدن بر پایه گرافن اکسید

برای تهیه کاتالیست از روش تلقیح استفاده شد که روشی رایج برای بارگذاری فاز فعال روی پایه کاتالیست است. در این روش، حفره های پایه کاتالیست با محلول حاوی جزء فعال کاتالیستی پر می‌شوند. فاز فعال فلزی شامل فلزهای کبالت و مولیبدن با نسبت وزنی Co/Mo برابر با ۱ (Co) به ۴ (Mo) و مقدار کل فلزها برابر با 10% وزنی کاتالیست با روش تلقیح بر پایه‌ها بارگذاری شد. نمک‌های فلزی در آب به مقدار کافی حل شدند تا حفره های پایه را پر کنند. نمک مناسب برای مولیبدن و کبالت به ترتیب آمونیم



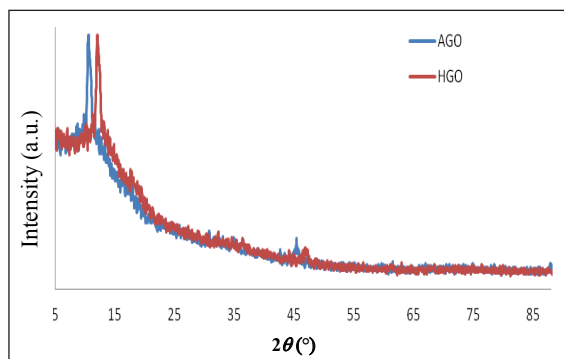
شکل ۱ طرح‌واره سامانه واکنشگاهی مورد استفاده در این پژوهش

1. Centrifuge

اصلی با خوراک نفتا آغاز شد. در طول مدت واکنش گوگردزایی نفتا، دما، فشار و سرعت فضایی خوراک مایع و نسبت هیدروژن به خوراک هیدروکربنی برپایه جدول طراحی آزمایشات تنظیم شد. واکنش در هر یک از آزمایش‌ها به مدت ۹۶ ساعت به صورت پیوسته انجام و در فواصل زمانی ۲۴ ساعته فراورده تخلیه و نمونه‌گیری انجام شد. در نهایت، برای بررسی مقدار گوگرد موجود در فراورده از نمونه به‌دست آمده پس از ۹۶ ساعت استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

برای بررسی روش تهیه و همچنین، بررسی ویژگی‌های نمونه‌های تهیه‌شده به دو روش هامرز پیشرفته (AGO) و هامرز (HGO) روش‌های شناسایی XRD، FT-IR، BET و TPD به کار گرفته شد. شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) هر دو نمونه پایه گرافنی تهیه‌شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه‌شده

پیک مشخصه مربوط به گرافن اکسید در گستره 2θ از 10° تا 12° گزارش شده است [۱۳ و ۱۴] که در شکل ۲ برای نمونه AGO در 2θ برابر با 10° و برای نمونه HGO در 2θ برابر با 12° مشاهده می‌شود. با استفاده از معادله‌های براگ و شر فاصله بین لایه‌ای^۲ (d)، ارتفاع گروه لایه‌ها^۳ (τ) و تعداد لایه‌ها محاسبه شده و در جدول ۱ آورده شده‌اند [۸]. فاصله بین لایه‌ای در گرافن اکسید بیشتر از گرافیت (۰/۳۳۵nm) است که به دلیل تشکیل گروه‌های اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی است.

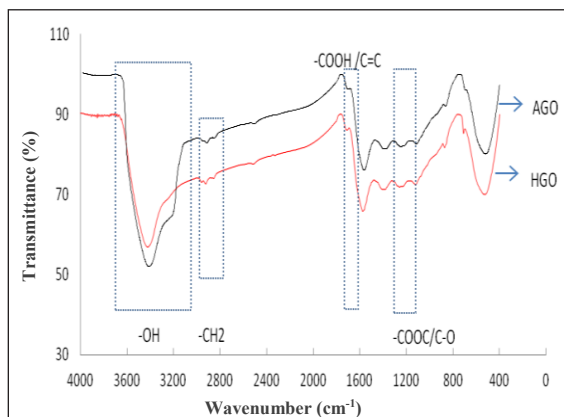
سپس مخلوط گاز و خوراک مایع وارد واکنشگاه بستر ثابت می‌شد. خوراک نیز با استفاده از یک پمپ فشار بالا به فشار موردنظر برای واکنش می‌رسید. مخلوط هیدروژن و نفتا پس از عبور از یک فشارسنج از قسمت بالایی وارد یک واکنشگاه بستر ثابت از جنس فولاد ضدزنگ ۳۲۱ که مجهز به گرماجفت^۱ و نمایشگر دمایی بود، به صورت عمودی درون یک کوره قرار داده می‌شد. قطر درونی واکنشگاه ۱۶، قطر بیرونی آن ۲/۵ و طول آن ۷۵۰ میلی‌متر بود. کوره موردنظر دارای توان گرمایی تقریبی ۲ کیلو وات بود و دمای آن با یک کنترل‌کننده دمایی، تنظیم می‌شد. واکنشگاه از بالا به پایین با کاربراندوم، کاتالیست و کاربراندوم پر می‌شد. جریان فراورده‌ها نیز از قسمت پایین واکنشگاه به مخزن جمع‌آوری فراورده وارد می‌شد. این مخزن تحت فشار بود و با یک کنترل‌کننده فشار، در فشار موردنظر کار می‌کرد. این مخزن از راه دیواره خارجی، کویل داخلی و با جریان آب سرد خنک می‌شد. به این ترتیب، همه فراورده‌های قابل میعان در مخزن جمع‌آوری می‌شدند. طرح‌واره سامانه واکنشگاه مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

فرایند گوگردارکردن

پیش از انجام آزمایش‌های گوگردزایی هیدروژنی، برای فعال کردن کاتالیست‌ها، فرایند گوگردارکردن کاتالیست‌ها انجام شد. برای گوگردارکردن کاتالیست‌ها، از محلولی شامل ایزوماکس و ۱ درصد دی‌متیل‌دی‌سولفید استفاده شده است. در ابتدا با استفاده از جریان هیدروژن، دمای واکنشگاه از دمای محیط با شیب دمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به 80°C رسیده و سپس خوراک گوگردارکردن تزریق شد. پس از تزریق خوراک، دما با شیب $20^\circ\text{C}/\text{min}$ به 260°C و در مرحله بعدی با شیب $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به 310°C رسانده شد و در این دما به مدت ۱۲ ساعت واکنش انجام شد. در طول مدت واکنش گوگردارکردن، نسبت هیدروژن به خوراک هیدروکربنی ۱۷۵ Nlit/lit و فشار ۳۰ بار تنظیم شد. پس از پایان این مرحله، فراورده گوگردار شده تخلیه و واکنش

1. Thermocouple 2. Interlayer distance 3. Stacking height

1250 cm^{-1} و همچنین، نوار مربوط به پیوندهای C-C مربوط به کربن‌های sp^2 اکسید نشده در گستره 1590 cm^{-1} تا 1620 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. بررسی و مقایسه این طیف‌ها نشان می‌دهد که شدت نوار OH در نمونه AGO بیشتر بوده، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه AGO از قطبیت بالاتر و در نتیجه آب‌دوستی بیشتری برخوردار است [۱۶].



شکل ۳ طیف‌های FTIR نمونه‌ها

آزمون عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها

در شرایط عملیاتی برای گوگرد کردن نمونه‌ها و بررسی عملکرد کاتالیست‌ها در واکنش HDS در جدول ۳ آورده شده‌اند. این شرایط واکنش، شرایط معمول برای آزمایش واکنش HDS با خوراک نفتا است. برای بررسی عملکرد این کاتالیست‌ها، کاتالیست صنعتی نیز در شرایط عملیاتی یکسان مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۳ شرایط عملیاتی و گوگرد کردن برای انجام واکنش HDS بر کاتالیست‌ها

عامل	گوگردار کردن	واکنش HDS
دما (°C)	۳۱۰	۳۰۰
فشار (Bar)	۳۰	۱۵
LHSV (h^{-1})	۵	۵
خوراک H_2 (NL/L)	۱۷۵	۱۷۵

$$\tau = K \lambda / (B \cos \theta) \quad (\text{معادله شرر})$$

که در اینجا K مقدار ثابت، λ طول موج پرتو X ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)، θ زاویه پراش براگ صفحه (۰۰۱) و β پهنا در نصف پیک بیشینه صفحه (۰۰۱) است. رابطه براگ به صورت زیر است.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{معادله براگ})$$

جدول ۱ مشخصه‌های نمونه‌های تهیه شده بر پایه الگوی XRD

نمونه تهیه شده	2θ (°)	τ (nm)	d (nm)	تعداد لایه‌ها
AGO	۱۰٫۵۴	۱۱٫۸	۰٫۸۴	۱۴
HGO	۱۲٫۰۴	۱۲٫۵	۰٫۷۰	۱۸

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که در نمونه AGO فاصله بین صفحه‌ای بیشتر است که شاید بتوان آن را به روش تهیه که منجر به ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بیشتر شده مربوط دانست. همچنین، به نظر می‌رسد که فرایند اکسایش صفحه‌های کربنی بهتر و فرایند ورقه ورقه شدن این صفحه‌ها نیز بیشتر صورت گرفته که منجر به کاهش تعداد لایه‌های نمونه تهیه شده AGO شده است [۱۲ و ۱۳]. در جدول ۲، قدرت اسیدی و مساحت سطح برای هر دو نمونه ارائه شده است. با توجه به نتایج آزمایش NH_3 -TPD، قدرت اسیدی نمونه AGO از نمونه HGO کمی بیشتر است. همچنین، مساحت سطح نمونه AGO به طور نسبی از نمونه HGO بیشتر است که شاید به دلیل اکسایش بیشتر و ورقه ورقه شدن بهتر طی فرایند تهیه نمونه AGO است.

جدول ۲ قدرت اسیدی و مساحت سطح برای هر دو نمونه

کاتالیست	قدرت اسیدی (mmolNH_3/g)	مساحت سطح (m^2/g)
HGO	۱٫۰۰	۳۵۷
AGO	۱٫۱۵	۳۸۱

در شکل ۳، طیف‌های FTIR برای هر دو نمونه پایه گرافنی آورده شده است. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی هر دو نمونه مشخص شده‌اند و هر دو نمودار به طور نسبی مشابه همدیگر هستند. نوارهای مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار OH در 3420 cm^{-1} ، COOH در 1729 cm^{-1} و ارتعاش پیوند C-O

روی پایه AGO در واکنش HDS عملکرد بهتری نشان می‌دهد که می‌توان این فعالیت بیشتر را به مساحت سطح بالاتر و قدرت اسیدی بیشتر این پایه مرتبط دانست. افزون بر مساحت سطح بیشتر پایه، که منجر به توزیع بهتر گونه‌های فلزی می‌شود، مقدار قدرت اسیدی بالای پایه سبب جذب بیشتر مولکول‌های گوگردار شده، و این مولکول‌ها می‌توانند به داخل حفره‌ها نفوذ و به مکان‌های فعال واکنش دسترسی پیدا کنند و در نتیجه منجر به جدایش بهتر گوگرد و افزایش بازده گوگردزایی می‌شود.

نتیجه‌گیری

روش هامرز پیشرفته برای تهیه گرافن اکسید مزایای خوبی در مقایسه با روش هامرز دارد. در این روش، گاز سمی NO_x به دلیل عدم استفاده از نیترات سدیم تولید نمی‌شود و فسفریک اسید جایگزین این اکسند شده است. الگوی XRD گرافن تهیه شده به روش پیشرفته نشان داد که فاصله بین صفحه‌های ورقه‌های کربنی در روش هامرز پیشرفته بیشتر بوده و ضخامت دسته لایه‌ها کمتر بوده و همچنین، تعداد لایه‌ها نیز در این روش کمتر است. همچنین، طیف‌های FTIR نشان داد که نمونه AGO قطبیت بیشتری دارد. امکان تولید گرافن اکسید با تعداد لایه‌های کمتر و گروه‌های عاملی بیشتر سبب امکان ساخت چندسازه‌های با کیفیت بالاتری را با استفاده از این نانوساختار کربنی می‌دهد. نتایج آزمون عملکرد کاتالیستی روی نمونه‌های تهیه شده نشان داد که پایه اثر مهمی در عملکرد کاتالیست دارد. همان‌طور که نتایج نشان داد کاتالیست تهیه شده بر پایه AGO بازده تبدیل بیشتری در واکنش گوگردزایی نفتا نشان می‌دهد.

عملکرد کاتالیست‌ها در واکنش HDS در جدول ۴ همراه با عملکرد کاتالیست صنعتی مشاهده می‌شود.

جدول ۴ عملکرد کاتالیست تهیه شده و کاتالیست صنعتی در واکنش HDS

کاتالیست	نفتا		
	C_s (ppm)	C_{so} (ppm)	تبدیل (%)
Co-Mo/AGO	۲۰	۱۳۵۰	۹۸٫۵
Co-Mo/HGO	۴۳	۱۳۵۰	۹۶٫۸
کاتالیست صنعتی	۱۰۰	۱۳۵۰	۹۲٫۶

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نگاه اول مشخص است که کاتالیست‌های تهیه شده بر پایه گرافن در مقایسه با کاتالیست آلومینا عملکرد بهتری دارند. افزایش فعالیت این کاتالیست‌ها با توجه به ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی آن‌ها قابل توجیه است. مساحت سطح بیشتر این کاتالیست‌ها سبب پخش بهتر ذره‌های فعال کاتالیستی می‌شود. همچنین، کاتالیست‌های بر پایه ساختارهای کربنی به دلیل ماهیت کربنی خود، امکان فعال کردن هیدروژن و انتقال آن را به مولکول‌های گوگردار واکنش دهنده را بهبود بخشیده و سبب بهتر انجام شدن واکنش گوگردزایی می‌شوند. همان‌طور که در بررسی‌های قبلی نشان داده شده است [۱۷ تا ۲۱] به دلیل برهم‌کنش کمتر فاز فلزی با پایه کربنی، کاتالیست‌های بر پایه گرافن دمای کاهش کمتری در آزمون TPR از خود نشان داده و فعالیت بالاتری دارند. از طرف دیگر، مقایسه دو کاتالیست تهیه شده روی پایه گرافن اکسید تفاوت معناداری را در بازده واکنش نشان می‌دهند. هردو کاتالیست با استفاده از یک روش و تحت شرایط یکسان و با مقدار فاز فعال یکسان تهیه شده‌اند. کاتالیست سنتز شده

مراجع

- [1] Geim, A.K.; Novoselov, K.S.; Nature Materials 6, 183-191, 2007.
- [2] Bolotin K.I.; Sikes, K.J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H.L.; Solid State Communication 146, 351-355, 2008.
- [3] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S.; Nature 442, 282-286, 2006.
- [4] Watcharotone, S.; Dikin, D.A.; Stankovich, S.;

- Piner, R.; Jung, I.; Dommett, G.H.B.; Evmnenko, G.; Wu, S. E.; Chen, S.F.; Liu, C.P.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S.; Nano Letters 7, 1888-1892, 2007.
- [5] Dikin, D.A.; Stankovich, S.; Zimney, E.J.; Piner, R.D.; Dommett, G.H.B.; Evmnenko, G.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S.; Nature 448, 457-460, 2007.
- [6] Allen, M.J.; Tung, V.C.; Kaner, R.B.; Chemical Review 110,1 32-145, 2009.
- [7] Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A.; Angewandte Chemie 48, 7752-7777, 2009.
- [8] Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E.; Carbon 48, 2127-2150, 2010.
- [9] Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Voggu, R.; Subrahmanyam, K.S.; Journal of Physical.Chemical Letter 1, 572-580, 2010.
- [10] Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S.; Chemical Society Review 39, 228-240, 2010.
- [11] Hummers, W.S.; Offeman, R.E.; Chemical Society Review 80, 1339-1339, 1958.
- [12] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V. ; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany L.B.; Lu, W.; Tour, J.M.; ACS Nano 4, 4806-4814, 2010.
- [13] Du, Q.; Zheng, M.; Zhang, L.; Wang, Y.; Chen, J.; Xue, L.; Dai, W.; Ji, G.; Cao, Journal of Electrochimica Acta 55, 3897-3903, 2010.
- [14] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, USA, 1978.
- [15] Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K.; Physical Review Letter 97, 1874-1901, 2006.
- [16] Kaniyoor, A; Baby, T.T; Ramaprabhu, S.; Journal of Material Chemistry 20, 8467-8469, 2010.
- [17] Hajjar, Z.; Kazemeini, M.; Rashidi, A.; Bazmi M.; Catalysis Letters 145, 1660-1672, 2015.
- [18] Hajjar, Z.; Kazemeini, M.; Rashidi, A.; Bazmi, M.; Fuel 165, 468-476, 2016.
- [19] Hajjar, Z.; Kazemeini, M.; Rashidi, A.; Tayyebi, Sh.; Phosphorus, Sulfur & Silicon 191, 1256-1261, 2016.
- [20] Hajjar, Z.; Kazemeini, M.; Rashidi, A.; Soltanali, S.; Bahadoran, F.; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 123, 144-151, 2017.
- [21] Hajjar, Z.; Kazemeini, M.; Rashidi A.; Soltanali, S.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 78, 566-575, 2017.

Investigation of synthesized grapheme oxide with hummers method and its application as Hydrodesulphurization reaction catalyst support

Zeinab Hajjar¹, Saeed Soltanali², Shokoufeh Tayyebi^{3,*}, Majid Masoumi⁴

1. Assistant Prof., Chemical Engineering, Nanotechnology Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
2. Assistant Prof., Chemical Engineering, Catalysis Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
3. Assistant Prof., Chemical Engineering, Petroleum Refining Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
4. Assistant Prof., Chemical Engineering, Petroleum Refining Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: December 2017, Revised: January 2018, Accepted: January 2018

Abstract: In this study, the advanced Hummers method (AGO) and Hummers method (HGO) were investigated, and synthesized grapheme oxides were analyzed by XRD, BET, NH₃-TPD, and FTIR techniques. Analysis results showed that in the advanced Hummers method surface of carbon layers was oxidized more than Hummers method, and had more oxygenated functional groups. Experimental results indicated that synthesized graphene oxides with AGO process had less carbon layers. Also, in the absence of sodium nitrite, which is one of the main oxidants of Hummers method, production of toxic gases were eliminated in advanced method. Moreover, synthesized structures were investigated as catalyst supports in Naphtha hydro desulphurization reaction. In this venue, the synthesized compounds were impregnated by cobalt and molybdenum active phases. Moreover, the total metal loading and Co/Mo weight ratio of prepared compounds were adjusted to their industrial nominal values of 10% and 1/4, respectively.

Keywords: Graphene Oxide; Catalyst; Methanol Conversion; Hydrogen; Naphtha