JARC

تولید پایه کاتالیستی آلومینا با استفاده از آلومینیم هیدروکسید و محلول سدیم آلومینات

مصطفی محمودیان[۱]، احد قائمی[۲و*]، پرویز کلیدی[۳]، رضا سلیمی[۴] و حامد رشیدی[۵]

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگر کارخانه آلومینیوم جاجرم، خراسان شمالی، جاجرم، ایران
۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۳- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مدیر تحقیق و توسعه شرکت آلومینوم ایران، خراسان شمالی، جاجرم، ایران
۴- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کوئیزلند، استرالیا
۵- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد واحد شاهرود، شاهرود، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۴، بازنگری نخست: آذر ۱۳۹۴، پذیرش: دی ۱۳۹۴

چکیده: امروزه پایه کاتالیست‌ها به منظور کاهش هزینه در واحد حجم و توزیع مناسب و نیز افزایش سطح تماس آن‌ها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. سطح ویژه، استحکام و تخلخل مناسب از ویژگی‌های یک پایه کاتالیستی است. آلومینا به دلیل داشتن فازهای متنوع و گسترده‌ای از این مشخصات، در بین مواد متفاوت کاربرد بسیار فراوانی را در تعداد زیادی از واکنش‌های شیمیایی صنعتی دارد. در این پژوهش بدون حضور مواد افزودنی و روش‌های متداول برای افزایش سطح و استحکام، از روش‌سل-ژل در تولید پایه آلومینا استفاده شد و تأثیر نوع روش، نمک، رسوب دهنده بر سطح ویژه آن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهند، پایه تولید شده با استفاده از نمک اسیدی آلومینیم نیترات و رسوب دهنده قلیایی آمونیاک دارای سطح ویژه ۳۰۰ m^2/g است که بیشترین سطح ویژه را دارد. هم چنین پایه‌ی تولیدی از آمونیاک و نمک آلومینیم سولفات دارای سطح ویژه ۵۱ m^2/g، است.

واژه‌های کلیدی: آلومینا، پایه کاتالیست، سل-ژل، سطح ویژه

مقدمه

تأثیر زیاد پایه کاتالیست در افزایش سطح تماس، کاهش آلودگی فراورده‌ها به ترکیبات کاتالیستی و نیز مزیت‌های اقتصادی موجب شده است تا این فراورده کاربردهای فراوانی را در صنایع متفاوت داشته باشد. در این میان آلومینا به دلیل تنوع فازی گسترده و دامنه وسیع در سطح ویژه، تخلخل و قطر منافذ جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۱]. پایه‌ی آلومینا کاربرد بسیاری در فرایندهایی مانند تبدیل بخارو سولفور زدایی دارد [۲ تا ۵]. در اکسایش تولوئن و آب زدایی پروپان و متان نیز به مقدار زیادی از پایه آلومینا استفاده می‌شود [۶ تا ۸]. تولید هیدروژن، حذف باکتری‌های هوا و هم چنین هیدروژن دار کردن گلیسرول از دیگر موارد کاربرد آلومینا به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست است [۹ تا ۱۲]. این موضوع موجب شده پژوهش‌های زیادی در تولید و بهبود آن انجام گیرد. تاکنون از رسوب‌های بلوری آلومینا [۱۳ و ۱۴]. و هم چنین از روش سل-ژل با ترکیباتی مانند سدیم آلومینات، آلومینیم سولفات و آلومینیم کلرید [۱۵ تا ۱۸] در تولید پایه کاتالیست آلومینا به

*عهده‌دار مکاتبات: aghaemi@iust.ac.ir

کار گرفته شده است. افزون بر آن بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده‌اند که عامل‌های زیادی مانند شرایط تشکیل بلور (دما، زمان ماند، pH و غیره) و شرایط کلسینه کردن می‌توانند بر ویژگی پایه کاتالیست اثر گذار باشند [۱۹ و ۲۰]. از میان فازهای متنوع شناخته شده آلومینا، گاما آلومینا دارای اهمیت زیادی در بسیاری از صنایع و به ویژه در کاتالیست مورد استفاده در خودرو و نیز کاتالیست فرایندهای پتروشیمیایی است [۲۱ و ۲۲]. در این پژوهش، از نمک‌ها و رسوب دهنده‌های متفاوت و نیز روش سل- ژل در تولید پایه کاتالیست استفاده شده است. هم چنین تأثیر روش تولید و نیز اثر نوع نمک آلومینیم و رسوب دهنده را بر سطح ویژه مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

انجام آزمایش‌ها در فشار اتمسفری و در بشر و با استفاده از هیترهای مجهز به کنترل دما و همزن مغناطیسی انجام گرفت. از خشک کن (Ecocell, England) و کوره الکتریکی (Carbolite-RW1400, England) نیز برای خشک کردن و کلسینه کردن پایه‌ی تولیدی استفاده شد. هم چنین اندازه گیری سطح ویژه فراورده تولیدی با استفاده از دستگاه (Strohlein-Aramat۱۱) انجام گرفت. آلومینیم هیدروکسید مورد نیاز از فراورده تولیدی مجتمع تولید آلومینای جاجرم تأمین شد. این ترکیب یا به صورت مستقیم و یا برای تهیه نمک‌های آلومینیم مورد نیاز استفاده شد. در تهیه این نمک‌ها افزون بر آلومینیم هیدروکسید از اسیدهای معدنی نیتریک، سولفوریک، کلریدریک و نیز محلول قلیایی سدیم هیدروکسید تولیدی شرکت مرک آلمان استفاده شد.

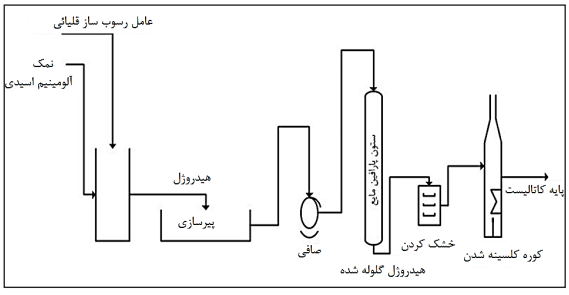
روش‌ها

تولید پایه کاتالیست با روش سل- ژل با هدف بررسی اثر نوع نمک آلومینیم دار و رسوب دهنده بر سطح ویژه پایه کاتالیست انجام گرفت. در این روش از نمک‌های آلومینیم دار اسیدی و رسوب دهنده‌های قلیایی متفاوت استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱ نمک‌ها و رسوب دهنده‌های مورد استفاده در روش سل- ژل

شماره آزمایش	رسوب دهنده قلیایی	نمک اسیدی آلومینیوم‌دار
۱	آمونیاک	آلومینیم نیترات
۲	سود کاستیک	
۳	سدیم کربنات	
۴	سدیم آلومینات	
۵	آمونیاک	آلومینیم سولفات
۶	سود کاستیک	
۷	سدیم کربنات	
۸	سدیم آلومینات	
۹	آمونیاک	آلومینیم کلرید
۱۰	سود کاستیک	
۱۱	سدیم کربنات	
۱۲	سدیم آلومینات	

این ترکیبات به صورت جداگانه در pH برابر با ۹ با یکدیگر مخلوط و در دمای محیط به مدت ۰/۵ ساعت هم زده شدند. هیدروژل سفید رنگ به دست آمده صاف و شست‌وشو داده شد. ژل تولیدی با استفاده از روش افت روغن به شکل گلوله‌های با قطر ۴ تا ۷ میلی متر تبدیل شده و پس از شست‌وشو، ابتدا در هوای اتاق به مدت ۲ روز و سپس با گرما دهی ۲ ساعته در دمای ۱۱۰ °C و در خشک کن، خشک شدند. فراورده خشک شده با شیب دمایی ۵ °C/min به دمای ۵۵۰ °C رسیده و در همین دما به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند (شکل ۱).



شکل ۱ نمودار مراحل تولید پایه کاتالیست به روش سل- ژل

نتیجه‌ها و بحث

بررسی تأثیر روش سل- ژل، نمک‌های آلومینیم و رسوب دهنده‌های متفاوت بر سطح ویژه پایه کاتالیست

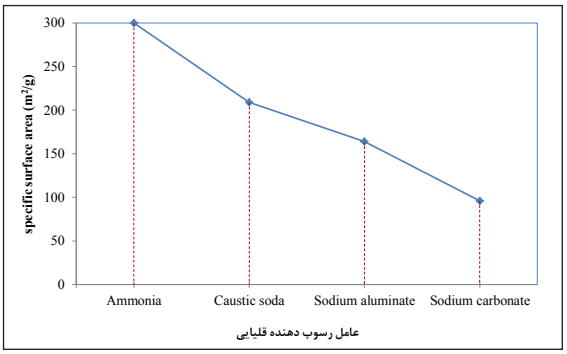
این آزمایش با نمک‌های اسیدی و رسوب دهنده‌های قلیایی متفاوت انجام گرفت. نتیجه‌های سطح ویژه پایه کاتالیست و نیز قطر متوسط گلوله‌های تولیدی در جدول ۲ داده شده است.

جدول ۲ ویژگی‌های پایه کاتالیست تولیدی به روش سل-ژل

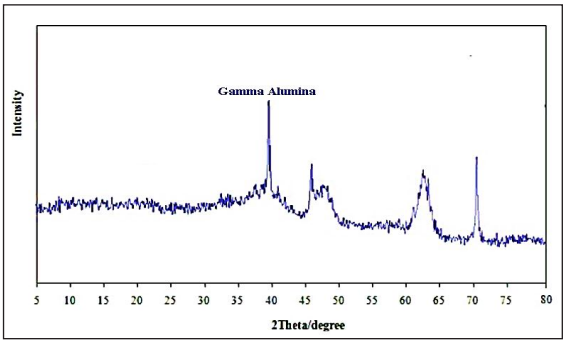
شماره آزمایش	قطر متوسط پایه (mm)	سطح ویژه (m^2/g)
۱	۴/۰	۳۰۰
۲	۷/۶	۲۰۹
۳	۶/۵	۹۶
۴	۶/۵	۱۶۴
۵	۴/۰	۵۱
۶	۴/۶	۲۴۵
۷	۵/۰	۶۱
۸	۸/۰	۱۷۶
۹	۴/۸	۲۰۸
۱۰	۳/۵	۱۵۴
۱۱	۶/۰	۷۳
۱۲	۸/۳	۲۳۶

بررسی اثر نوع رسوب دهنده بر سطح ویژه پایه در حضور نمک‌های اسیدی متفاوت نشان می‌دهد پایه‌های تولیدی با استفاده از نمک آلومینیم نیترات و رسوب دهنده‌های آمونیاک و سدیم کربنات با ۳۰۰ و ۹۶ m^2/g به ترتیب دارای بیشترین و کمترین سطح ویژه هستند. این نتیجه‌ها هم‌چنین نشان می‌دهند استفاده از رسوب دهنده‌های محلول سدیم هیدروکسید و سدیم آلومینات در این شرایط به ترتیب تولید پایه با سطح ویژه ۲۰۹ و ۱۶۴ m^2/g می‌کند (شکل ۲). پراش پرتو X پایه کاتالیست تهیه شده با استفاده از آمونیاک و آلومینیم نیترات نیز در شکل ۳ آورده شده است.

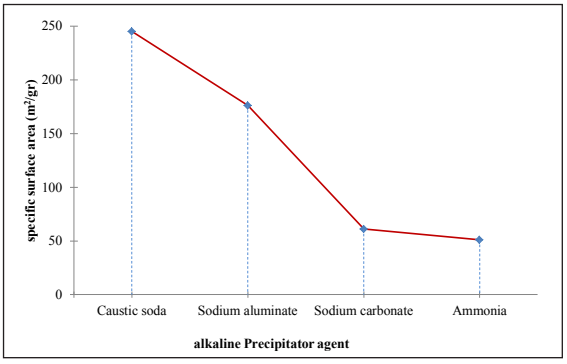
شکل ۴ نشان دهنده مشخصات پایه کاتالیست تولیدی با استفاده از نمک آلومینیم سولفات و رسوب دهنده‌های متفاوت است. در این حالت، پایه‌ی تولیدی از محلول سدیم هیدروکسید با ۲۴۵ m^2/g دارای بیشترین مقدار سطح ویژه است؛ و پایه‌های به دست آمده از سدیم کربنات و آمونیاک دارای سطح ویژه کمی هستند (به ترتیب ۶۱ و ۵۱ m^2/g).



شکل ۲ نمودار تأثیر نوع رسوب دهنده بر سطح ویژه پایه کاتالیست تولیدی از آلومینیم نیترات



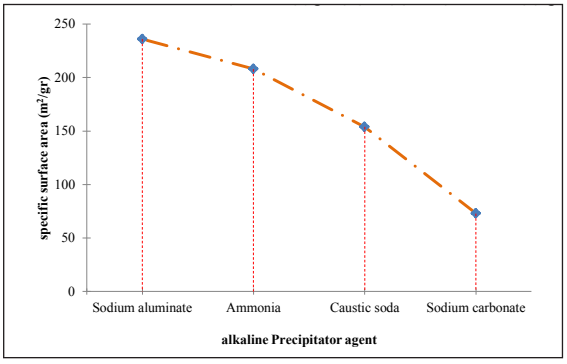
شکل ۳ الگوی پراش پرتو X پایه کاتالیست تهیه شده با استفاده از آمونیاک و آلومینیم نیترات



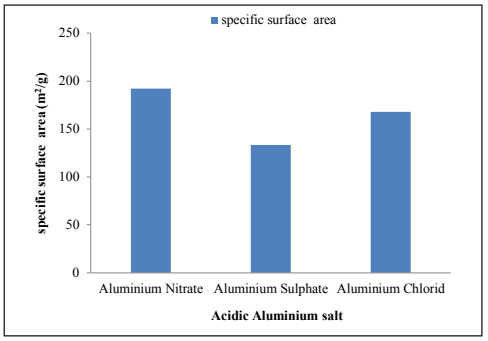
شکل ۴ تأثیر نوع رسوب دهنده بر سطح ویژه پایه کاتالیست تولیدی از آلومینیم سولفات

پایه تولیدی از نمک اسیدی آلومینیم کلرید و رسوب دهنده سدیم آلومینات با سطح ویژه ۲۳۶ m^2/g بیشترین سطح ویژه را در مقایسه

بارسوب دهنده‌های دیگر دارد. این نتیجه‌ها هم چنین نشان می‌دهند فراورده تولید شده با استفاده ازسدیم کربنات با سطح برابر با m^2/g ۷۳ دارای کمترین مقدار در سطح ویژه است (شکل ۵).



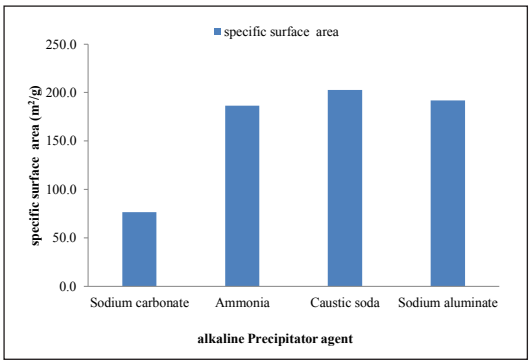
شکل ۵ تأثیر نوع رسوب دهنده بر سطح ویژه پایه کاتالیست تولیدی از آلومینیم کلرید



شکل ۶ تأثیر نوع نمک اسیدی بر سطح ویژه پایه کاتالیست

مقایسه تأثیر نمک‌های اسیدی متفاوت بر سطح ویژه پایه کاتالیست آلومینا، با استفاده از میانگین این مقدارها در حضور رسوب دهنده‌های متفاوت در شکل ۶ داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد فراوده تولیدی با استفاده از آلومینیم نیترات و آلومینیم سولفات به ترتیب با ۱۹۲٫۲۵ و ۱۳۳٫۲۵ m^2/g دارای بیشترین و کمترین سطح ویژه هستند.

میانگین نتیجه‌های سطح ویژه رسوب دهنده‌های متفاوت نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد محلول‌های سدیم هیدروکسید و سدیم آلومینات به ترتیب پایه‌هایی با ۲۰۲٫۷ و ۱۹۲ m^2/g و با بیشترین سطح ویژه را به دست می‌دهند. در حالی که سدیم کربنات پایه ای با کمترین سطح ویژه (۷۶٫۷ m^2/g) را تأمین می‌کند.



شکل ۷ تأثیر نوع رسوب دهنده قلیایی بر سطح ویژه پایه کاتالیست

نتیجه‌گیری

از میان ترکیبات مورد استفاده در روش سل- ژل، استفاده از نمک آلومینیم نیترات و رسوب دهنده آمونیاک، تولید پایه با بیشترین سطح ویژه (۳۰۰ m^2/g) را کرده است. در حضور نمک آلومینیم نیترات استفاده از رسوب دهنده‌های آمونیاک و سدیم کربنات به ترتیب باعث تولید پایه با بیشترین و کمترین سطح ویژه شد. بررسی پایه تولیدی از نمک آلومینیم سولفات نشان داد استفاده از سود کاستیک موجب تولید پایه با سطح ویژه بیشتری نسبت به دیگر رسوب دهنده‌ها می‌شود. استفاده از آمونیاک نیز در این شرایط کمترین سطح ویژه را به همراه خواهد داشت. در حضور نمک آلومینیم کلرید، استفاده از رسوب دهنده‌های سدیم آلومینات و سدیم کربنات به ترتیب منجر به تولید پایه با بیشترین و کمترین سطح ویژه می‌شود. میانگین سطح ویژه پایه متفاوت با استفاده از نمک‌های آلومینیم و در حضور رسوب دهنده‌های متفاوت نشان دادند، استفاده از رسوب دهنده آلومینیم نیترات می‌تواند بیشترین سطح ویژه را در پایه ایجاد کند. بررسی میانگین سطح ویژه پایه‌های متفاوت تولید شده با استفاده از رسوب دهنده‌های قلیایی و در حضور نمک‌های متفاوت آلومینیم نیز نشان داد، محلول سدیم هیدروکسید و سدیم آلومینات به ترتیب با تولید پایه با سطح ویژه ۲۰۲٫۷ و ۱۹۲ m^2/g دارای تأثیر در افزایش سطح ویژه است.

مراجع

[1] Trueba, M.; Trasatti, S.P.; Europ. J. Inorganic Chem.,17, 3393–3403, 2005.

[2] Faure, R.; Rossignol, F.C.; Thierry; B.; Claire; M.A.; Etchegoyen, G.; Del-Gallo, P.; Gary, D.; J. Europ. Ceramic Soc., 32, 303-312, 2010.

[3] McFarlane, A.R.; Silverwood, I.P.; Norris, E.L.; Ormerod, R.M.; Frost, C.D.; Parker, S.F.; Lennon, D.; J. Chem. Physics, 427, 16577-16589, 2013.

[4] Nakano, K.; Ali, A.; Kim, H.J.; Kim, T.; Alhooshani, K.; Park, J.I.; Mochida, I.; J. Fuel. Proc. Technol., 116, 44-51, 2013.

[5] Antoniak, K.; Kowalik, P.; Próchniak, W.; Konkol, M.; Wach, A.; Kuśtrowski, P.; Ryczkowski, J.; J. Appl. Catalysis, 423-424, 114-120, 2013.

[6] Rui, Z.; Chen, C.; Lu, Y.; Ji, H.; Chinese J. Chem. Eng., 22, 882–887, 2014.

[7] Valdez, R.; Pawelec, B.; Quintana, J.M.; Olivas, A.; J. Fuel., 105, 688–694, 2012.

[8] Persson, K.; Thevenin, P.O.; Jansson, K.; Agrell, J.; Järås, S.G.; Pettersson, L.J.; J.Appl. Catalysis, 249, 165–174, 2003.

[9] Banga,Y.; Hana, S.J.; Seob, J.G.; Youna, M.H.; Songa, J.H.; Songa, I.K.; Int. J. Hydrogen Energy, 37, 17967-17977, 2012.

[10] Ganley, J.C.; Riechmann, K.L.; Seebauer, E.G.; Masel, R.I.; J. Catalysis, 227, 26-32, 2004.

[11] Yun, S.J.; Seo, Y.; J. Aerosol Sci., 58, 33-40, 2013.

[12] Rodrigues, R.; Isoda, N.; Gonçalves, M.; Figueiredo, F.C.A.; Mandelli, D.; Carvalho, W.A.; Chem. Eng. J., 198–199, 457-467, 2012.

[13] Garg, A.k.; Firing sol-gel alumina particles, International publication number, WO1996032226A2, 1996.

[14] Wakabayashi, M.; Ono, T.; Togari, O.; Nakamura, M., United States Patent, Patent No: US4248852 A, 1981.

[15] Crişan, M.; Zaharescu, M; Durga Kumari, V.; Subrahmanyam, M.; Crişan, D.; Drăgan, N.; Răileanu, M.; Jitianu, M.; Rusu, A.; Sadanandam, G.; Krishna-Reddy, J.; J. Appl. Surf. Sci., 258, 448-455, 2011.

[16] Ginestra, J.M.; Ackerman, R.C.; Michel, C.G.; United States Patent, Patent No: US6984310 B2, 2006.

[17] Becker, L.W.; Lukas, J.B.; United States Patent, Patent No: US4826606 A, 1989.

[18] Bloc, J.; Ville, R.; United States Patent, Patent No: US4584108 A, 1987.

[19] Papayannakos, N.G.;Thanos, A.M.; Kaloidas, Y.E.; J. Microporous Mater., 1, 423-430, 1993.

[20] Da-Ros, S.; Barbosa-Coutinho, E.; Schwaab, M.; Calsavara, V.; Fernandes-Machado, N.R.C.; J. Mater. Characterization, 80, 50-61, 2013.

[21] Oberlander, K.; Applied Industrial Catalysis (Ed.: B. E. Leach), Academic Press, New York, 1984.

[22] Wefers, K.; Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook (Ed.: L. D. Hart), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1990.

JARC

Production of alumina catalyst support using aluminum hydroxide and sodium aluminate solution

M. Mahmoudian[1], A. Ghaemi[2,*], P. Kilidi[3], R. Salimi[4] and H. Rashidi[5]

1. MSc in Chemical Engineering, Jajarm Company, North Khorasan, Jajarm, Iran
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Process Design Group, Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. MSc in Chemical Engineering, Research and Development Manager of Aluminum Company, North Khorasan, Jajarm, Iran
4. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Quizland University, Australia
5. Assistant Prof. of Chemical Engineering Department, Azad University, Shahrood Branch, Shahrood, Iran

Recieved: November 2015, Revised: December 2015, Accepted: January 2016

Abstract: Nowadays, catalyst supports are used extremely for decreasing cost and increasing contact surface in chemical reactions. Specific surface area, compressive strength and proper porosity are some of the most important characteristics of a catalyst support. Alumina has been used extremely in recent decades, due to its wide range of these properties and having various phases. In this study, sol-gel method is used for producing alumina catalyst support.Various additives and common methods for increasing surface area aren't used in this study.The results show that using aluminium nitrate salt and ammonia as precipitating agent yields catalyst supports with the best specific surface area (300 m^2/g). Also alumina catalyst support which is produced by using ammonia and aluminium sulphate with 51 m^2/g has lowest amount of BET.

Keywords: Alumina, Catalyst support, Sol-gel, Specific surface area

*Corresponding author Email:aghaemi@iust.ac.ir