

بسم تعالی

اولین کنفرانس فناوری نانو

منطقه جنوب کشور

(۱۸ الی ۲۰ بهمن ماه)



جناب آقای اسرارکار خانم دکتر خطیب الاسلام صدر نژاد

ارائه مقاله ارزشمند شما و همکاران تحت عنوان

سنتز نانو پودرهای نانو کریستال ۷- آلومینا با استفاده از محلول سنتزی بایر و کاربرد آن
در صنایع نفت و گاز

در اولین کنفرانس فناوری نانو منطقه جنوب کشور موجب امتنان و اعلامی این
کنفرانس گردید.

بدینوسیله از طرف دبیرخانه کنفرانس و کلیه شرکت کنندگان گرامی حاضر در این گردهمایی
علمی از فعالیت و تلاش جنابعالی تقدیر و تشکر نموده موقیت روز افزون شما را در
عرصه های مختلف علمی پژوهشی از درگاه ایردستان خواستارم.



تولید نانو پودرهای نانو کریستالین γ- آلومینا با استفاده از محلول سنتزی بایر و کاربرد آن در صنایع نفت و گاز

سید خطیب الاسلام صدر نژاد^۱، مهیار مظلومی^۲، حامد آرامی^۲، راضیه خلیفه زاده^۲ و صاحبعلی منافی^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی
^۲ دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

^۱ نویسنده عهده دار مکاتبات sadrnezh@sharif.edu

چکیده

آلومینا در صنایع مختلف همچون نفت، گاز و پتروشیمی به عنوان کاتالیست، جاذب رطوبت، ماده مقاوم در برابر سایش و ماده دیر گداز کاربرد گسترده دارد. روشهای متداول برای تولید پودر آلومینا همچون سل-ژل نسبتاً گران هستند. استفاده از محلول سنتزی بایر - که یک ماده اولیه ارزان و صنعتی است - می تواند هزینه تولید را کاهش دهد. با استفاده از روش صنعتی بایر، جیسیست به کمک ماده جوانه زا از محلول آلومینات سدیم رسوب داده شده و سپس تکلیس می شود. در نتیجه این فرایند پودر آلومینا با خلوص بالا بدست می آید. بررسی آزمایشگاهی پودر حاصل به چند روش EDAX، TEM، XRD، DTA و Zeta Sizer طی این تحقیق انجام شد و امکان تولید نانو پودر با استفاده از محلول سنتزی بایر را به اثبات رساند.

کلید واژه ها: آلومینا؛ نانو ساختار؛ بایر؛ سل - ژل؛ نفت و گاز

۱- مقدمه:

پودر آلومینا به خاطر قیمت پایین، پایداری حرارتی مطلوب، پایداری شیمیایی مناسب، پایداری مکانیکی قابل قبول، سطح ویژه بزرگ، اسیدیته سطحی و

روش بایر مهمترین فرایند صنعتی است که طی آن پودر آلومینا با خلوص بالا ($> 99.5\%$) بدست می آید [۱].

واکنش پذیری با فلزات واسطه در مصارف مختلف غیر متالورژیکی و متالورژیکی کاربرد دارد. در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و آلومینیوم سازی از پودر آلومینا به عنوان کاتالیست، جاذب رطوبت و ماده اولیه تولید فلز استفاده می شود [۲-۴]. پودر ریز به عنوان کاتالیست و جاذب رطوبت و پودر درشت برای تولید فلز مناسبتر است.

فازهای میانی آلومینا به خاطر طبیعت نانو کریستالی ذاتیشان و اینکه قابلیت فرآوری از راههای مختلف دارند، اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. مهمترین این فازها، γ -آلومینا است که تقریباً از تمام مواد اولیه تولید آلومینا به جز دیاسپور، بدست می آید [۹]. کاهش اندازه ذرات باعث افزایش سطح ویژه (نسبت مساحت به حجم) و در نتیجه غلبه خواص سطحی در نانو پودر تولیدی می شود [۱۰]. ذرات نانو آلومینا مخصوصاً γ -آلومینا که پایداری حرارتی خوبی دارند، بسیار فعال هستند. مهمترین کاربردهای این آلومینای فعال در پتروشیمی عبارتند از [۲]:

- حذف کلردها از مایعات پتروشیمیایی
 - فرایند کلاوس Claus برای حذف گوگرد از گاز طبیعی و تصفیه نفت
 - افزایش نسبت H/C در نفت و حذف آلودگیهایی مانند ترکیبات وانادیوم و نیکل
- برای کاهش اندازه ذره آلومینا دو روش عمده وجود دارد: روش آسیاب کاری مکانیکی [۵] و روش شیمیایی [۶]. اگر چه هر دو روش برای ریز کردن ذرات قابل استفاده اند، اما امکان کاهش اندازه ذرات در روش شیمیایی نسبت به شیوه مکانیکی بیشتر است. از طرف دیگر مصرف انرژی در روش مکانیکی نسبت به شیوه شیمیایی زیادتر است [۷]. بنابراین روش شیمیایی برای سنتز نانو ذره آلومینا ترجیح داده می شود.

ماده اولیه ای که در روش شیمیایی به طور معمول استفاده می شود، نمک یا الکوکسید فلز است. این ماده معمولاً پرهزینه و خورنده است [۸]. لذا بهتر است ماده اولیه ای ارزان برای این کار یافته و معرفی شود. از محلول سنتزی بایر که ماده اولیه ای نسبتاً ارزان و در مقیاس صنعتی فراوان است، در این تحقیق برای تولید نانو پودر آلومینا استفاده شده و نتایج موفقیت آمیزی بدست آمده است.

۲- روش آزمایش

محلول آلومینات سدیم با حل سازی پودر جیسیست (۹۹/۹۹٪، مرک، آلمان) در محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم و نسبت فوق اشباع ۲ تهیه گردید. سپس این محلول تا دمای اتاق سرد شد و مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد. محلول تیرون Tiron به میزان ۴ قطره در لیتر به عنوان سرفکتانت به محلول افزوده شد و این سوسپانسیون به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد پیر گردید. ژل ویسکوزی که از این طریق به دست آمد در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. توده جامد بدست آمده، چندین بار شستشو و فیلتر شد تا pH آن به حدود ۷ رسید. پودر حاصل سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. تغییرات گرمایی ژل بدست آمده توسط دستگاه تجزیه حرارتی تفاوتی DTA (Shimadzu DTA-50) و فازهای کریستالی توسط دستگاه تفرق سنج دیفرکتومتر (XRD, Philips X'Pert) تعیین شدند. با استفاده از روش شرر، اندازه کریستالتهای γ -آلومینای حاصل محاسبه شد. توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه Zeta Sizer (Malvern3000 HAS)، آنالیز شیمیایی پودر نهایی به کمک دستگاه EDAX (PhilipsXL30) و ساختار پودر تولید شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل (Philips CM200) تعیین گردید.

آلومینا در دمای 451°C اتفاق می افتد [۱۳]. فاز اخیر تا دمای بالا پایدار است. چنانچه در شکل ۲ نیز مشخص است، تنها فاز پایدار در دمای 800°C فاز میانی γ - آلومینا است. این فاز در دمای 1163°C به α - آلومینای پایدار تبدیل می شود.

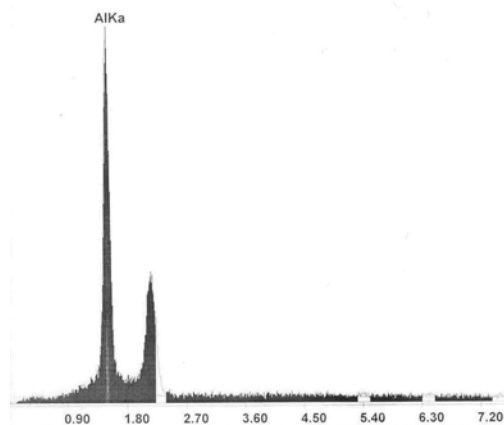
با استفاده از روش شرر اندازه کریستالیت های γ - آلومینا را می توان [۱۴] بدست آورد:

$$d = k \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

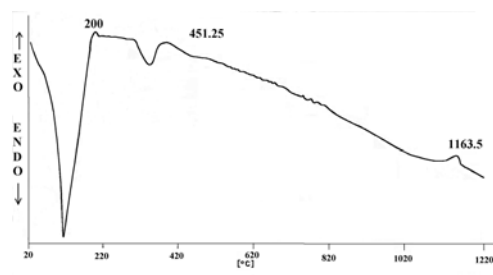
در رابطه فوق، d اندازه متوسط کریستالیتها، λ طول موج k_{α} Cu (0.154 nm)، B پهنای پیک در ارتفاع میانی (بر حسب رادیان) و θ زاویه برگ است.

بدین ترتیب اندازه متوسط کریستالیت های γ - آلومینا برابر با $4/5 \text{ nm}$ بدست می آید. آنالیز شیمیایی فاز بدست آمده به کمک EDAX نیز انجام شده است. نتیجه حاصل نشان می دهد که پودر بدست آمده فقط حاوی آلومینا است (شکل ۳). بنابراین فازهای ناخالص سدیم دار طی مرحله سرمایش و شستشو از سیستم حذف می شوند.

بررسی شیمی فرایند نشان می دهد که با کاهش دما،



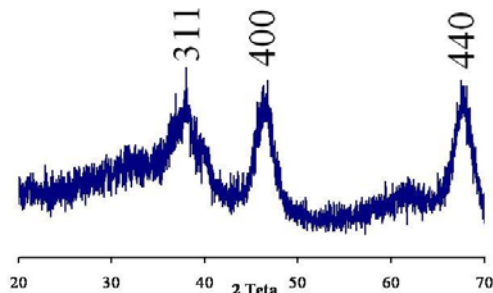
شکل ۳ - آنالیز EDAX پودر نهایی.



شکل ۱ - نمودار DTA حاصل از افزودن تیرون به محلول.

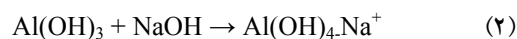
۳- نتایج و بحث

نمودار آنالیز حرارتی ژل حاصل از افزودن تیرون به محلول سرد شده آلومینات سدیم مطابق شکل ۱ است. این نمودار چندین تبدیل ساختاری را در هنگام گرم شدن ژل نشان می دهد. مشاهده می شود که یک واکنش گرما ده شدید در حدود 117°C اتفاق می افتد. این واکنش مربوط به تبخیر آب جذب شده چه از طریق فرایند فیزیکی و چه از طریق فرایند شیمیایی است [۱۱]. اکسیداسیون تیرون در حدود 200°C انجام می شود و گرما ده است. تبدیل جیسیست به بوهمیت گرما گیر است و در دمای حدود 350°C رخ می دهد [۱۲]. تبدیل بوهمیت به فاز میانی γ -



شکل ۲ - طیف XRD پودر نهایی.

واکنش زیر در جهت عکس پیش می رود:



بدین ترتیب ذرات کلوییدی Al(OH)_3 با سرد شدن، در محلول تشکیل می شوند. پس از افزودن تیرون به سوسپانسیون ذرات کلوییدی جیسیست و ذرات آلومینات سدیم باقیمانده، ژلی ویسکوز تولید می آید. با تکلیس این ژل در دمای بالا، اکسید آلومینا به همراه اکسید آلومینات سدیم بوجود می آید. این اکسید در آب محلول بوده و در مرحله شستشو حذف می شود. در نتیجه فقط آلومینا باقی می ماند.

توزیع اندازه ذرات پودر آلومینای بدست آمده (شکل ۴) نشان می دهد که اندازه ذرات بین ۵ تا ۳۰ نانومتر است. تصویر TEM نمونه ای از پودر های بدست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. اندازه متوسط ذرات قابل مشاهده در شکل، ۱۵ نانومتر است. این عدد با عدد بدست آمده از طریق دستگاه زتامتر هماهنگی دارد.

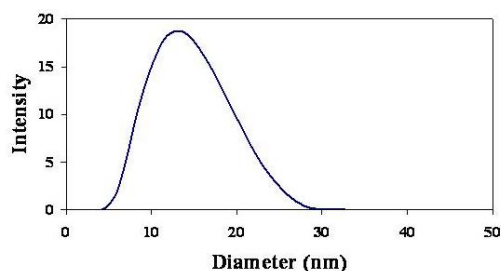
با توجه به اندازه کریستالیت های ذرات آلومینا، به نظر می رسد که پودر حاصل آگلومره شده است. آگلومراسیون ذرات ممکن است به علت اثر یون سدیم در کاهش نیروهای دافعه بین ذرات جیسیستی و در نتیجه چسبیدن این ذرات به هم در محلول و پودر نهایی باشد [۱۵].

۴- نتیجه گیری:

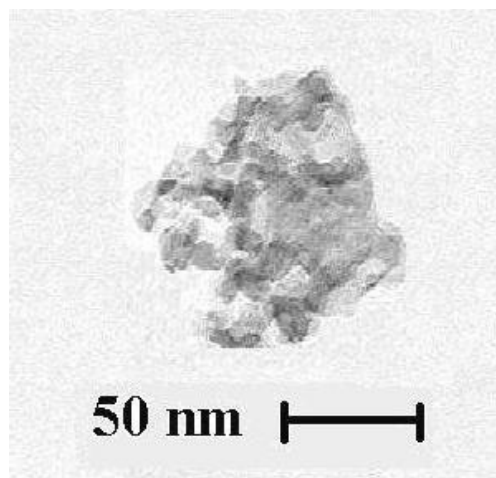
فاز ۷- آلومینا به صورت یک فاز پایدار در دمای محیط و با اندازه کریستالیتی ۴/۵ نانومتر با استفاده از محلول صنعتی ارزان قیمت بایر در حضور تیرون به عنوان سورفکتانت با موفقیت تولید گردیده است. این تحقیق می تواند زمینه ساز بهبود و توسعه فرایندهای فراوری پودرهای نانو ساختار آلومینا به عنوان یکی از مواد مهم مصرفی در صنایع پتروشیمی، الکترونیک و سرامیک باشد.

مراجع:

1. F. Habashi, "Handbook of extractive metallurgy", Vol.2. Primary metals; Secondary metals; Light metals, Wiley-VCH, 1997.
2. W.C. Sleppy, A. Pearson, C. Mishra, G. MacZura, "Light Metals. The Minerals, Metals and Materials Society", TMS, Warrendale, PA, 1991, 117-124.



شکل ۴ - توزیع اندازه ذرات پودر ۷- آلومینا.



شکل ۵ - تصویر ذرات گاما آلومینا گرفته شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری.

- European Ceramic Society*, Vol. 22, 2002, 415-422.
10. M.J. Mayo, J.R. Seidensticker, D.C. Hague, A.H. Carim, "Surface chemistry effects on the processing and superplastic properties of nanocrystalline oxide ceramics", *Nanostructured Materials*, Vol. 11, No. 2, 1999, 271-282.
 11. J. Yang, S. Mei, J.M.F. Ferreira, "Hydrothermal synthesis of submicrometer α -alumina from seeded tetraethyl ammonium hydroxide-peptized aluminum hydroxide", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 86, No. 12, 2003, 2055-2058.
 12. Y. Yoshizawa, K. Hirao, S. Kanzaki, "Fabrication of low cost fine grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, 2004, 325-330.
 13. Y.K. Park, E.H. Tadd, M. Zurbis, R. Tannenbaum, "Size controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides", *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, 2005, 1506-1512.
 14. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addison-Wesley, London, 1978.
 15. L. Jiang, L. Gao, "Effect of Tiron adsorption on the colloidal stability of nano-sized alumina suspension", *Materials chemistry and physics*, Vol. 80, 2003, 157-161.
 3. J.S. Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, "Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol gel method", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 264, 2004, 175-181.
 4. H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, "Synthesis of nanostructured γ -Al₂O₃ with a cationic surfactant and controlled amounts of water", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 79, 2005, 61-68.
 5. G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov, "Preparation and sintering of nanosized α -Al₂O₃ powder", *NanoStructured Materials*, Vol. 11, No. 5, 1999, 559-572.
۶. ع. شکوه فر، ک. مومنی، "مقدمه ای بر نانوتکنولوژی"، نشر گستر، ۱۳۸۴.
7. I.N. Bhattacharya, J.K. Pradhan, P.K. Gochhayat, S.C. Das, "Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 65, 2002, 109-124.
 8. M. Thiruchitrabalam, V.R. Palkar, V. Gopinathan, "Hydrolysis of aluminum metal and sol gel processing of nano alumina", *Materials Letters*, Vol. 58, 2004, 3063-3066.
 9. C.S. Nordahl, G.L. Messing, "Sintering of α -Al₂O₃ seeded nanocrystalline γ -Al₂O₃ powders", *Journal of the*