

ساخت نانوکامپوزیت مزوپروس اکسید روی/گاما آلومینا با استفاده از روش فاز

مابع و بررسی اثرات ساختاری جذب سولفید هیدروژن

فاطمه محبوبی^۱، محسن مهدی پور قاضی^{۱*}، سید مهدی لطیفی^۲، محمد عابدی^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲ سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۱۶

چکیده

در این پژوهش، نانو جاذب کامپوزیتی $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ برای حذف سولفید هیدروژن، سنتز و مشخصه‌یابی شد. در ابتدا پایه گاما آلومینا با استفاده از روش رسوبی با آمونیوم کربنات سنتز شده و سپس اکسید روی با روش تلقیح بر روی پایه نشانده شد. حذف گاز سولفید هیدروژن با استفاده از جاذب‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ساختاری جاذب سنتز شده و چگونگی فرایند جذب در قبل و بعد از فرایند جذب، آنالیزهای BET ، XRD ، $FTIR$ ، $FE-SEM$ و EDS انجام گردید. در تعیین سطح ویژه با استفاده از آنالیز BET ، نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده دارای مساحت سطح ویژه 320 متر مربع بر هر گرم از جاذب است. تصاویر $FE-SEM$ نشان داد که میانگین اندازه ذرات نانوکامپوزیت در حدود 7 نانومتر است. جریان گازی حاوی 20 ppm از سولفید هیدروژن در تعادل با نیتروژن وارد ستون جذب شده و عمل جذب انجام گرفت. آزمایش‌های تعیین ظرفیت جذب در حذف سولفید هیدروژن انجام شد و طبق نتایج به دست آمده میزان جذب سولفید هیدروژن بر روی جاذب سنتز شده در شرایط بهینه برابر با $150/43$ میلی گرم به ازای یک گرم از جاذب بود. تغییر مورفولوژی جاذب کامپوزیتی در قبل و بعد از جذب و همچنین فازهای موجود در آنالیز XRD نشان داد که جذب توسط کامپوزیت با تغییر شیمیایی همراه بوده و جذب بصورت شیمیایی است. همچنین فازهای موجود در آنالیز XRD نشان داد که حذف سولفید هیدروژن توسط گاما آلومینا بصورت جذب فیزیکی است.

کلمات کلیدی: سولفید هیدروژن، نانو جاذب، گاما آلومینا، اکسید روی.

۱- مقدمه

امروزه حذف گازهای سمی از محیط زیست به دلایل افزایش فعالیت‌های صنعتی و انتشار آلودگی در محیط زیست، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. همچنین، حذف اجزای اسیدی گاز جهت کنترل خوردگی، جلوگیری از سمی شدن کاتالیزور در فرایندهای پایین‌دستی و رعایت استانداردهای محیط زیست در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی دارای اهمیت بسیاری می‌باشد.

جداسازی ناخالصی‌های درون گازها از نقطه نظر ایمنی، کنترل خوردگی، تنظیم ترکیب استاندارد محصولات گاز و مایع، پرهیز از تشکیل هیدرات در دماهای پایین، کاهش هزینه‌های تقویت فشار گاز، جلوگیری از مسمومیت کاتالیزورهای کارخانه‌های دریافت‌کننده محصولات گاز یا مایع و همچنین رعایت حد مجاز انتشار مواد آلاینده محیط زیست، الزامی می‌باشد. سولفید هیدروژن (H_2S) یک ترکیب غیرمطلوب در مخازن گازی به شمار می‌رود که نه تنها سهم اقتصادی هیدروکربن‌های بارزش مخازن گازی را کم کرده بلکه دارای اثرات سمی بوده و باعث خوردگی تجهیزات بهره‌برداری مخازن می‌گردد [۱-۳].

روش‌های مختلفی برای جداسازی و حذف این ترکیب استفاده می‌شود که در این میان می‌توان به روش جذب سطحی اشاره نمود. روش‌های جذب سطحی به دلیل سادگی در طراحی و بهره‌برداری، ارزان بودن، استفاده از تجهیزات ساده و بازده بالا [۴]، گستردگی دمای عملیاتی و توانایی انجام فرایند حذف هم در دماهای بالا و هم دماهای پایین [۵]، قابلیت احیا و بازیابی مکرر [۶] مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. سنتز این گونه جاذب‌ها در مقیاس نانو، باعث بهبود بیشتر خواص و افزایش کارایی آنها شده و از همین رو در سال‌های اخیر کارهای متعددی در زمینه ساخت این نوع جاذب‌ها انجام گرفته است [۷-۹]. پایه‌های مورد استفاده در جاذب‌های نانوکامپوزیتی دارای ویژگی‌هایی همچون مساحت سطح ویژه بالا، ساختار تخلخلی مناسب، مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا، عدم تغییر فاز در طول فرایندهای جذب و احیاء و نیز خواص سطحی مطلوب بوده که از پرکاربردترین آنها می‌توان به آلومینا (Al_2O_3)، TiO_2 ، ZrO_2 و نیز سیلیکا و زئولیت‌ها اشاره نمود [۱۰، ۱۱]. اکسید روی (ZnO) به دلیل ترمودینامیک مطلوب آن جهت سولفورزدایی در دماهای ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد بسیار کارآمد است. جذب سولفید هیدروژن توسط اکسید روی توسط واکنش زیر صورت می‌گیرد (واکنش ۱) [۱۲].



واکنش فوق‌گرمایا بوده و غلظت تعادلی سولفید هیدروژن با استفاده از دما، فشار جزئی سولفید هیدروژن و مقدار اکسید روی به دست می‌آید. دی‌ویدسون و همکارانش سرعت واکنش سولفید هیدروژن را بوسیله جاذب اکسید روی و نمونه‌های ترکیبی آن با فلزات در محدوده دمای صفر تا ۴۵ درجه سانتیگراد بررسی نموده و متوجه شدند که سرعت‌های بالا به اندازه بلور و نیز مورفولوژی ذرات و رطوبت موجود در آنها بستگی دارد [۱۲]. اکسید روی به دلیل ویژگی مناسبی که در حذف سولفید هیدروژن حتی در مقادیر بسیار پایین (تا حد ۱ ppmv) از خود نشان داده است، در ساخت نانوجاذب‌های کامپوزیتی با هدف حذف سولفید هیدروژن مورد توجه قرار گرفته است [۸، ۱۳، ۱۴]. از آنجا که مواد در مقیاس نانو تمایل زیادی به متراکم شدن و کلوخگی و کاهش سطح دارند، عمل سنتز اکسید روی در ابعاد نانومتری و با مساحت سطح ویژه بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. به این منظور ترکیب اکسید روی با مواد دیگر به عنوان پایه می‌تواند روشی کارآمد در جلوگیری از کلوخگی نانوذرات اکسید روی باشد [۱۵].

روش‌های مختلفی برای سنتز اکسیدهای فلزی و کامپوزیت‌ها وجود دارد که می‌توان به روش هم‌رسوبی [۱۶]، سل‌ژل [۱۷] و تلقیح [۱۸] اشاره نمود. نشانیدن ذرات اکسید روی بر پایه‌های گوناگون به دو روش هم‌رسوبی و سل‌ژل انجام می‌شود. بسته به اینکه چه روشی و یا کدام ماده جهت پایه برای نشانیدن اکسید روی بر روی آن استفاده شود، مورفولوژی ساختار نانوذرات اکسید روی متبلور شده بر روی پایه استفاده شده می‌تواند متفاوت باشد. به عنوان نمونه وانگ و همکارانش [۱۹] نانوذرات اکسید روی بر پایه SBA-15 را به روش هم‌رسوبی در شرایط آلتراسونیک تهیه کرده و به منظور حذف گاز سولفید هیدروژن مورد استفاده قرار دادند. بر اساس این گزارش خاصیت جذبی اکسید روی بر پایه SBA-15 به مراتب نسبت به اکسید روی خالص بیشتر است. متبلور کردن نانوذرات اکسید روی بر پایه SBA-15 توسط روش هم‌رسوبی و آلتراسونیک ساختار متخلخل و کانال مانند ایجاد می‌کند. لی و همکارانش [۲۰] جذب اکسید روی بر پایه کربن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی‌ها نشان داد جذب اکسید روی بر پایه کربن می‌تواند در بهبود بخشیدن خواص جذبی سولفید هیدروژن به وسیله اکسید روی موثر باشد. همچنین آلومینا از کاربردهای صنعتی متعددی برخوردار است. از این ماده می‌توان به عنوان کاتالیست (کاتالیست فرایند تولید دی‌متیل اتر و پایه کاتالیست‌های پلاتین، نیکل و کبالت در پالایش مواد نفتی) جاذب رطوبت (جهت خشک کردن هوا و گازهایی مانند آرگون) و عایق الکتریکی استفاده نمود. از طرفی آلومینا کاتالیزوری برای تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری می‌باشد. روش‌های زیادی برای تهیه پودر آلومینا وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل‌ژل [۲۱، ۲۲] روش‌های هیدروترمال [۲۳]، فرایند هم‌رسوبی، آسیاب مکانیکی، واکنش در فاز بخار و روش‌های احتراق [۲۴، ۲۵] از آن جمله می‌باشند. آلومینای تجاری توسط تجزیه حرارتی پیش‌ساز که آن هم از طریق رسوب دادن نمک‌های آلومینیم به دست می‌آید، سنتز می‌شود. بسته به شرایط سنتز، پیش‌ساز آلومینا در شکل‌های مختلفی که از لحاظ ساختار شیمیایی و کریستالی متفاوت هستند، تشکیل می‌شوند. لذا در ساختارهای شبه پایدار متفاوتی از جمله آلفا، گاما، تتا، زتا و ... آلومینا می‌باشد. در میان ساختارهای مختلف آلومینا، گاما آلومینا یکی از مواد نانو ساختار بسیار مهم است. تشکیل اشکال مختلف آلومینا بستگی به مسیر شیمیایی سنتز، شرایط جوی، درجه بلورینگی، میزان حرارت، ناخالصی، رطوبت، خصلت قلیایی و ... بستگی دارد. بالاتر رفتن دمای کلسینه باعث رشد بهتر دانه‌ها شده و در نتیجه بلورینگی و نیز جنبش اتمی آنها بیشتر می‌شود. از میان ساختارهای مختلف آن تنها آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) یا کوراندوم^۱ از لحاظ ترمودینامیکی پایدار بوده و درجه حرارت شروع انتقال فاز به آلفا آلومینا نزدیک به ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد است. قطر متوسط ذرات حرارت داده شده در دمای ۱۲۶۰ درجه سانتیگراد در حدود ۸۰ نانومتر است. انتقال فاز به ویژه از گاما به آلفا با کاهش شدید سطح ویژه همراه است که در طول فرایند پخت ذرات اتفاق می‌افتد [۲۶-۲۹].

^۱ Corundum

دیانا مونتس و همکارانش [۳۰] جاذب کامپوزیتی اکسید مس و اکسید روی را بر روی پایه سیلیکا مزوپور (MSU-1) با روش تلقیح مرطوب سنتز کردند. در این روش مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد وزنی از اکسیدهای فلزی حاصل از $\text{Cu}(\text{NO})_3$ و نیز ZnCl_2 بر روی پایه مزوپور نشانده شدند. MSU-1 به دلیل سطح و تخلخل بالا و دارا بودن استحکام مکانیکی به عنوان بستری مناسب انتخاب شد. اکسیدهای فلزی با افزایش تعداد پایه‌های فعال موجب افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شوند. بررسی آنالیز جذب و دفع نیتروژن، ویژگی‌های ساختاری مواد بر پایه سیلیکا و همچنین کامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد. با افزایش میزان بارگذاری مواد، کاهش چشمگیری در ایزوترم جذب و دفع نیتروژن دیده می‌شود که دلیل این امر را می‌توان به پر شدن حفرات و یا فروپاشی جزئی ساختار مزوپور نسبت داد. سطح ویژه MSU-1 بعد از افزوده شدن مقادیر روی و مس به دلایل ذکر شده کاهش یافت. با این حال، طبق بررسی‌های صورت گرفته بهترین ظرفیت جذب برای ۱۰ درصد از اکسید روی و ۲۰ درصد از اکسید مس مشاهده شده است. بر اساس تصاویر حاصل از FE-SEM^۲ (میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی)، با افزایش میزان اکسیدهای فلزی میزان نانو ذرات روی سطح پایه نیز افزایش یافته و از طرفی در درصد‌های پایین توزیع مناسبی از نانو ذرات روی بستر ایجاد می‌شود. در نتیجه شیمی سطح و ساختار منافذ از جمله عوامل مؤثر در جذب هیدروکسید گوگرد است. حمید تاجی‌زادگان و همکارانش [۹] جاذب کامپوزیتی $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ را با روش رسوب ناهمگن سنتز کرده و از آن برای حذف هیدروژن سولفید استفاده کردند. کامپوزیت، ترکیبی از نانو صفحات اکسید روی بر روی ذرات اکسید آلومینیم است که به روش رسوب ناهمگن تهیه شده است. این جاذب کامپوزیتی از لحاظ مورفولوژی، ساختار کریستالی، سطح ویژه و حجم حفرات بررسی شده است. اکسید روی خالص از نانو ذرات انباشته شده کروی اکسید روی تشکیل شده است. اما پس از کامپوزیت شدن اکسید روی به نانو صفحه تبدیل شده و مورفولوژی جاذب کامپوزیتی از کروی به مسطح تغییر شکل داده است. در ساخت جاذب کامپوزیتی از نانو صفحات اکسید روی به همراه ذرات آلومینا استفاده شده که مورفولوژی آن نسبت به اکسید روی خالص که در آن از ذرات کروی استفاده شده، تغییر کرده است. اکسید روی خالص کمترین سطح ویژه و حجم حفره را دارا بوده در حالیکه آلومینا سطح ویژه و حجم حفره بالاتری دارد. لذا با ترکیب آلومینا به عنوان پایه و جاذب اکسید روی سطح ویژه با آنالیز BET^۳ و حجم حفرات جاذب در مقایسه با جاذب خالص به شدت افزایش پیدا کرده است.

اکسید روی بر پایه گاما آلومینا با مشخصات نانو ساختاری جهت حذف سولفید هیدروژن استفاده خواهد شد. شکرانی [۳۱] و همکارانش تولید هیدروژن را از روش رفرمینگ متانول با استفاده از کاتالیست‌های سنتزی $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ توسط روش احتراق و با استفاده از اوره به عنوان سوخت مورد بررسی قرار دادند. همچنین اثر بارگذاری آلومینا روی ویژگی‌های کاتالیزور

² Filed emission scanning electron microscopy

³ Brunauer, Emmett and Teller

مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD^۴ (پراش پرتو ایکس) نشان داد که بلورینگی^۵ اکسیدهای مس و روی با افزایش بارگذاری آلومینا کاهش می‌یابد. تست BET نشان دهنده افزایش مساحت سطح و تست FE-SEM نشان دهنده کاهش توزیع ذرات با افزایش مقدار آلومینا را نشان داد. تست کاتالیستی نشان دهنده عملکرد بهتر کاتالیست ساخته شده توسط روش احتراق بود. افزودن آلومینا به کاتالیست CuO/ZnO باعث افزایش تبدیل متانول شده و تولید مونوکسید کربن کاهش می‌یابد. بهترین عملکرد در نمونه‌ها با نسبت $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3 = 4/4/2.5$ نشان داد که هیچگونه مونوکسید کربنی تولید نشده که در دمای ۲۴۰ درجه سانتیگراد بوده و تبدیل متانول از ۹۰ به ۶۰ درصد پس از ۹۰ ساعت کاهش می‌یابد. تبدیل کاتالیستی متانول به دی متیل اتر با استفاده از نانو کاتالیست‌های $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ و $\text{ZnO-CuO/Al}_2\text{O}_3$ در حضور و یا عدم حضور تابش التراسونیک توسط سامح و همکارش [۳۲] بررسی شد. کاتالیست با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج تست کاتالیستی نشان داد که در طول دی هیدراسیون کاتالیستی متانول به دی متیل اتر، فعالیت کاتالیست‌ها با استفاده از التراسونیک بیشتر بود. همچنین استفاده از التراسونیک باعث کاهش اندازه ذرات شد.

در ادامه پژوهش برای بهبود خواص مختلف جاذب‌های کامپوزیتی اکسید روی-آلومینا، از تلقیح اکسید روی بر پایه گاما آلومینا با روش رسوبی با عامل آمونیوم کربنات استفاده شده و کامپوزیت

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

در جدول ۱، مواد شیمیایی مورد استفاده در بخش سنتز نانو کامپوزیت ارائه شده است.

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در بخش سنتز

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت تولید کننده	هدف استفاده
نیترات آلومینیوم ۹ آبه	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	پیش‌ماده برای تهیه گاما آلومینا
آمونیوم کربنات	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Merck	عامل رسوب‌دهنده
سدیم کربنات	Na_2CO_3	Merck	عامل رسوب‌دهنده
نیترات روی شش آبه	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Loba-Chem	تهیه نانو کامپوزیت
آب دی‌یونیزه	H_2O	زالال	حلال برای سنتز و شستشو
محلول آمونیاک ۳۷٪	NH_3	Merck	تنظیم pH
سدیم هیدروکسید	NaOH	Merck	تنظیم pH

۲-۲- روش تهیه جاذب‌ها

در این بخش روش اجرایی سنتز پایه گاما آلومینا به روش رسوبی و جاذب کامپوزیتی به روش تلقیح ارائه می‌شود.

⁴ X-ray diffraction

⁵ Crystallinity

۲-۲-۱- تهیه نانوجاذب گاما آلومینا

در تهیه گاما آلومینا از روش رسوبی هیدروکسیدی استفاده شده است. ابتدا نمک آمونیوم کربنات و آلومینیوم نیترات بطور جداگانه در ۴۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شده و در دو بورت جداگانه ریخته می شود. در یک بشر، مقدار ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر ریخته و بر روی هیتر استیرر قرار داده تا ضمن هم خوردن دمای آن به ۷۰ درجه سانتیگراد برسد. سپس محلول این دو نمک به طور قطره قطره به محیط واکنش طوری اضافه می شود که در هر لحظه حجم یکسانی از محلول دو نمک مورد استفاده قرار گیرد. با افزودن محلول آمونیاک در آب مقدار pH در حدود ۸/۵ تا ۹ ثابت نگهداشته می شود. این مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد حفظ شده تا عملیات پیر سازی کامل گردد.

پس از اتمام زمان پیرسازی مخلوط مورد نظر صاف شده تا رسوب جامد جدا گردد. پس از صاف شدن، رسوب جامد سفید رنگ باقی مانده بر روی کاغذ صافی چندین بار با آب دی یونیزه و اتانول شست و شو داده شده تا ترکیبات مزاحم باقیمانده در رسوب از جمله یون های نیترات و آمونیوم از رسوب خارج شوند. عملیات شستشو تا جایی ادامه می یابد که آب خروجی از فیلتر به pH حدود ۷ برسد. پس از انجام عملیات شست و شو، رسوب جامد از کاغذ صافی جدا شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در آن قرار داده تا آب موجود در نمونه تبخیر شود. آخرین مرحله آماده سازی نانو جاذب گاما آلومینا عملیات حرارتی می باشد. ابتدا دمای کوره با شیب دمایی ۱۰ درجه بر دقیقه به ۶۰۰ درجه سانتیگراد رسیده و نمونه به مدت سه ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد باقی می ماند تا عملیات آنیلینگ و تغییر فازهای آلومینا انجام شود.

۲-۲-۲- تهیه نانوجاذب کامپوزیتی ZnO/ γ -Al₂O₃

برای تهیه کامپوزیت از روش تلقیح استفاده گردید. روش اجرایی برای سنتز نانوکامپوزیت ZnO/ γ -Al₂O₃ (با نام اختصاری ZA) بدین قرار است که مقادیر مختلفی از اکسید روی با درصد وزنی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) بر پایه گاما آلومینای سنتز شده نشانده می شوند. به عنوان نمونه، برای سنتز کامپوزیت ۲۰ درصد، ابتدا مقدار ۸ میلی مول از آلومینا با ۲ میلی مول از Zn(NO₃)₂.6H₂O ترکیب شده و ۱۰۰ میلی لیتر آب دی یونیزه به مخلوط حاصل افزوده می شود. این مخلوط ابتدا در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد با سدیم کربنات تیترا شده و سپس با تنظیم pH در محدوده ۹ (با افزودن سود) به مدت ۳ ساعت در همان دما توسط همزن مغناطیسی هم می خورد. رسوب بدست آمده برای حذف یون های اضافی توسط آب دی یونیزه شسته می شود. پس از صاف کردن رسوب، در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در آن به مدت ۲ ساعت خشک می شود. سپس نمونه با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما تحت تاثیر جریان ملایمی از قرار می گیرد.

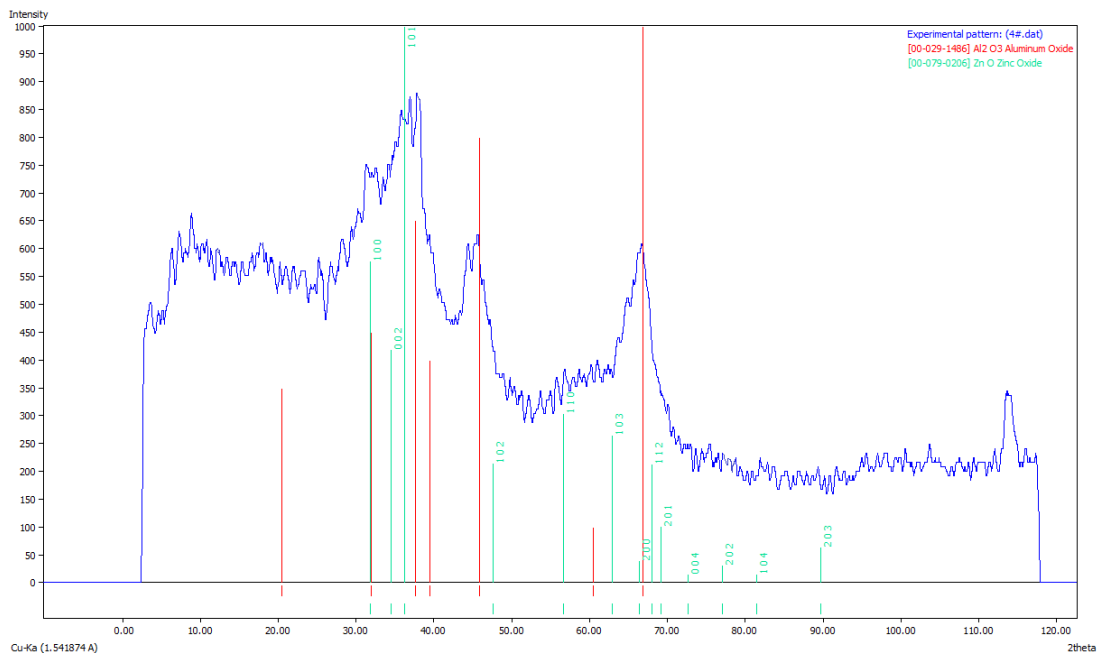
۳- نتایج و بحث

در این کار نتایج نانوکامپوزیتی که در ساخت آن از ۱۵ درصد اکسید روی بر پایه گاما آلومینا استفاده شده است در قبل و بعد از جذب ارائه می‌شود. در این درصد نتایج آزمایش‌های جذب، مقادیر بهتری را از خود نشان داد.

۳-۱- نتایج مربوط به آنالیزهای شناسایی جاذب قبل از جذب

۳-۱-۱- نتایج حاصل از XRD

از دستگاه طیف سنج اشعه ایکس مدل Philips مجهز به لامپ مس (Cu-K α) در محدوده 2θ بین ۴ تا ۹۰ درجه استفاده شد. الگوی XRD حاصل از گاما آلومینا و جاذب کامپوزیتی در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- الگوی XRD نانوکامپوزیت ZA

در این شکل پیک‌های اکسید روی با شکل سبز رنگ و پیک‌های آلومینا با رنگ قرمز نشان داده شده است. بقیه پیک‌ها به علت وجود ناخالصی یا نویزهای خود دستگاه است. اندازه بلورها در این نمونه با استفاده از رابطه شرر $D = k\lambda / B \cos\theta$ محاسبه شده است. در این فرمول D اندازه دانه‌های بلور، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله بیشینه (دارای بیشترین ارتفاع) در نصف ارتفاع، θ زاویه موقعیت قله و مقدار ثابت بی بعد k بین ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ تغییر می‌کند که بستگی به پراکندگی ژئومتریکی کریستال هدف دارد. برای کریستال مکعبی سه بعدی^۷ مقدار k برابر ۰/۹۴ می‌باشد. بر این اساس، اندازه بلورینگی برای نانوکامپوزیت برابر با ۱۵ نانومتر بدست آمد. استفاده از رابطه شرر در اندازه گیری اندازه بلور نانو ذرات در بسیاری از مقالات عنوان شده است. این

^۶ Crystal

^۷ Cubic three dimensional

رابطه زمانی می‌تواند دارای جواب‌های منطقی و قابل قبول باشد که اندازه ذرات واقعی کمتر از یک میکرون باشند. به عنوان مثال در مقالات زیر به اندازه‌گیری اندازه بلور نانو ذرات اکسید روی و کادمیوم سلناید با روش شرر اشاره شده است [۳۲-۳۵].

۳-۱-۲- آنالیز BET

آنالیز BET توسط دستگاه با مدل Quantichrome Nova2000 انجام گردید. نتایج تست BET در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزوده شدن اکسیدهای فلزی، ظرفیت جذب جاذب‌های کامپوزیتی نسبت به گاما آلومینای خالص افزوده شده است. همچنین با افزوده شدن این ذرات، مساحت سطح ویژه جاذب‌ها کاهش یافته که این امر به دلیل مسدود شدن جزیی حفرات است. با توجه به اندازه حفرات تشکیل شده می‌توان این جاذب‌ها را در دسته مزوپور دسته‌بندی کرد.

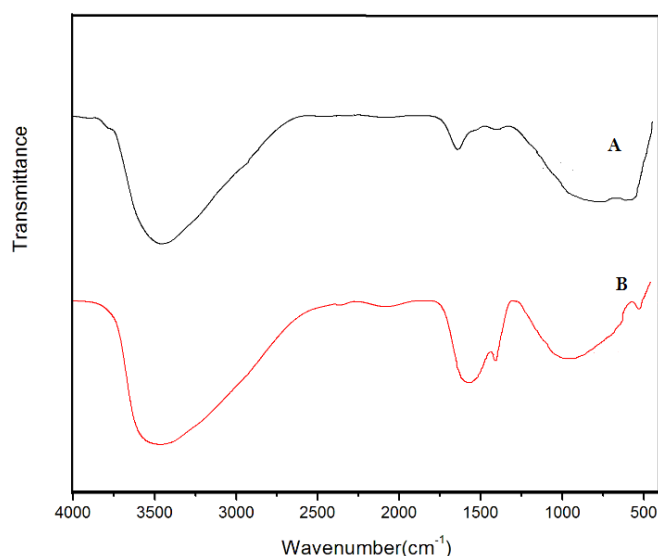
جدول ۲. نتایج حاصل از تست BET برای ۱-پایه گاما آلومینا ۲-کامپوزیت ZA

نوع جاذب	مساحت سطح ویژه (متر مربع بر گرم جاذب)	متوسط قطر دهانه حفرات (نانومتر)
گاما آلومینا	۳۲۰/۸۱	۳/۲۳
کامپوزیت اکسید روی- گاما آلومینا	۲۴۰/۵۳	۵/۴۷

۳-۱-۳- آنالیز FT-IR

برای آنالیز FT-IR^۸ از دستگاه طیف‌سنج مدل Bruker Tensor27 در محدوده طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. در شکل ۲، ساختار شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی FT-IR ارائه شده است. با توجه به شکل، طول موج‌های 3466 cm^{-1} و 1635 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی و خمشی مربوط به گروه هیدروکسیل جذب سطحی شده می‌باشد. درطیف FTIR نمونه کامپوزیتی، نوارهای جذبی در کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی M-O (پیوند اکسیژن-فلز) می‌باشد که نشان دهنده تشکیل اکسیدهای فلزی بعد از عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین، پیک‌های کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های کششی Zn-O و نیز Al-O در جاذب‌های نانوکامپوزیتی است. به عبارتی جاذب‌ها پس از عملیات حرارتی به خوبی به فازهای اکسیدی مورد نظر تجزیه شده‌اند. در جاذب نانوکامپوزیتی اکسید روی نوار جذبی در 1419 cm^{-1} ارتعاشات کششی C-O را نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل وجود ناخالصی کربنات موجود در نمونه می‌باشد. این نتایج به خوبی با یافته‌های سرافین [۳۶] مطابقت دارد.

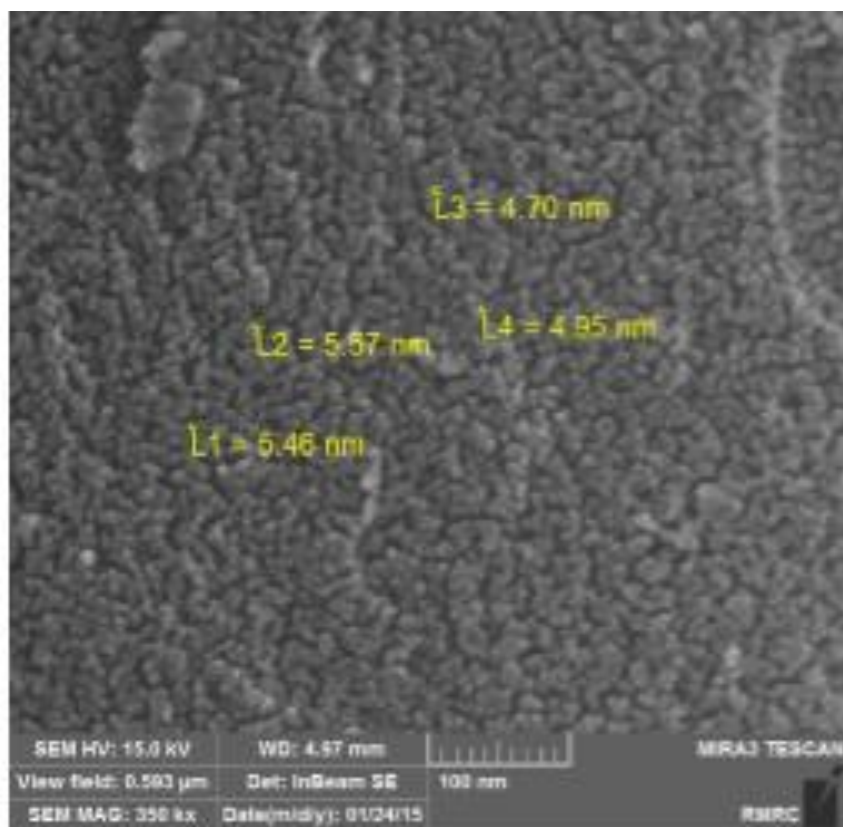
⁸ Fourier transform infrared spectroscopy



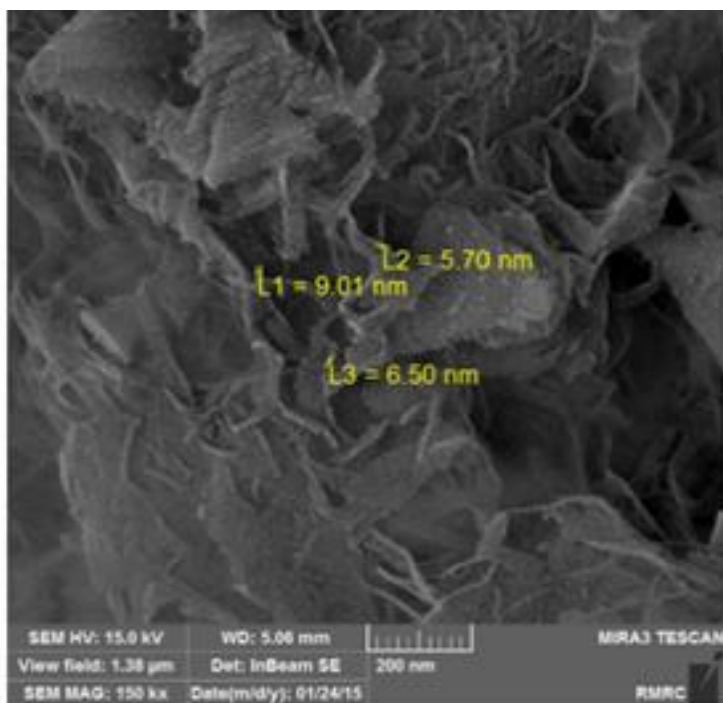
شکل ۲- طیف FT-IR، جاذب گاما آلومینا (A) و کامپوزیت ZA (B)

۳-۱-۴- آنالیز FE-SEM

برای مشاهده مورفولوژی نمونه‌ها و اندازه ذرات و تعیین میزان عناصر موجود، از دستگاه مدل MIRA3 TESCAN بهره گرفته شده است. تصاویر FE-SEM جاذب‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. تصاویر نشان می‌دهد ذرات در ابعاد کاملاً نانومتری و به صورت یکنواخت تشکیل شده است. به طوریکه میانگین اندازه ذرات گاما آلومینا در حدود ۵ نانومتر است. همچنین ذرات گاما آلومینا در شکل ۳ بصورت کروی شکل و با درجه توده‌ای شدن کم هستند. بعد از تشکیل کامپوزیت مورفولوژی بصورت صفحه‌ای با اندازه ذرات زیر ۱۰ نانومتر درآمده است که نشان مساحت سطح ویژه و تخلخل بالای جاذب کامپوزیتی است. ضخامت ورقه‌های اکسید روی در حدود ۶ نانومتر تخمین زده شده است. از طرفی ذرات اکسید روی تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن دارند که با نشاندن آنها بر روی پایه گاما آلومینا یک روش موثر در پیشگیری از کلوخه‌ای شدن ذرات است. نووا چینسکی و همکارانش [۳۷] نشان دادند که جاذب‌های اکسید روی با مورفولوژی مسطح عملکرد بهتری دارند. رشیدی و همکاران [۳۸] نیز گزارش دادند که مقاومت خارجی انتقال جرم گاز سولفید هیدروژن از طریق ترکیب جاذب با ذرات اکسید روی کروی بیشتر است.



شکل ۳- تصاویر FE-SEM جاذب گاما آلومینا



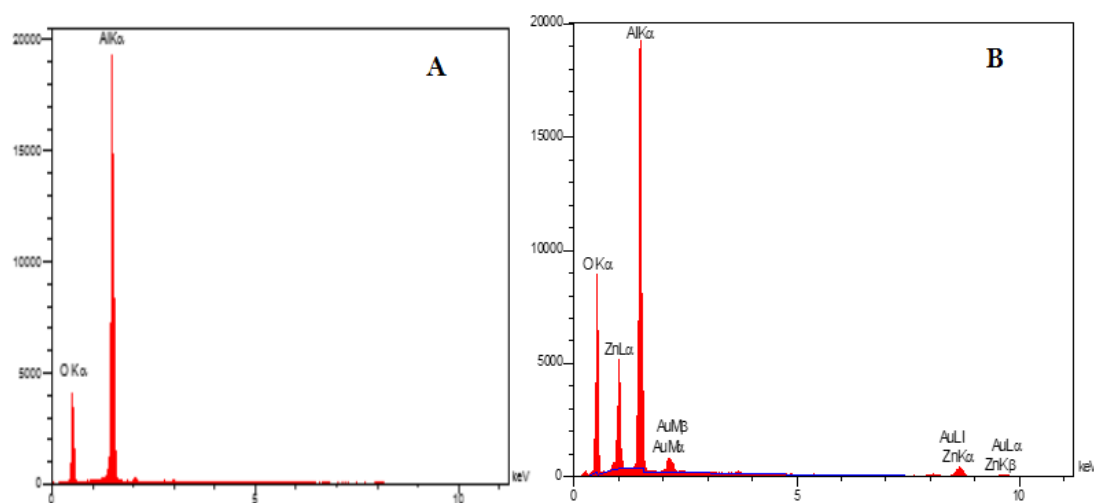
شکل ۴- تصاویر FE-SEM جاذب ZA قبل از جذب سطحی

۳-۱-۵- آنالیز EDS

در جدول ۳ و شکل ۵ طیف حاصل از آنالیز عنصری جاذب گاما آلومینا و جاذب کامپوزیتی ارائه شده است. طیف‌های به دست آمده از آنالیز^۹ EDS وجود عناصر Al، Zn و O را در نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. همچنین درصدهای وزنی حاصله از آنالیز عنصری با مقادیر اولیه در نظر گرفته شده (۰/۱۵) برای کامپوزیت در توافق نزدیکی می‌باشد. این نشان دهنده روش سنتز مناسب به کار برده شده در این پژوهش می‌باشد.

جدول ۳. داده‌های حاصل از آنالیز عنصری EDS جاذب گاما آلومینا و کامپوزیت قبل از جذب سطحی

عنصر	گاما آلومینا		کامپوزیت	
	درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۴۶/۸۹	۵۹/۸۳	۴۶/۳۸	۶۶/۸۳
Al	۵۳/۱۱	۴۰/۱۷	۳۲/۲۶	۲۷/۵۶
Zn	.	.	۱۳/۸۱	۴/۶۶
Au	.	.	۷/۵۵	۰/۹۵
کل	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰



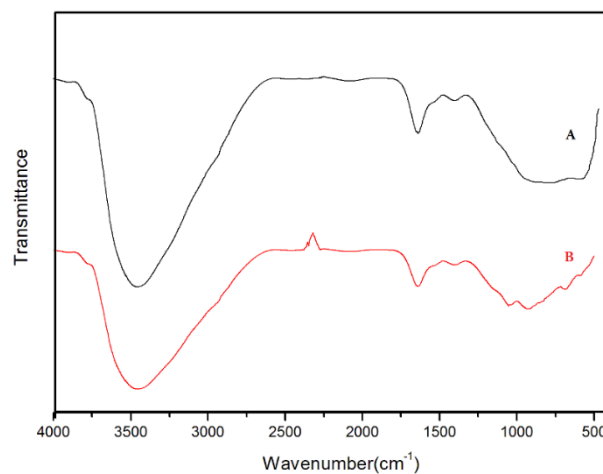
شکل ۵. آنالیز EDS گاما آلومینا (A) و کامپوزیت (B)

۳-۲- نتایج مربوط به آنالیزهای شناسایی جاذب بعد از جذب

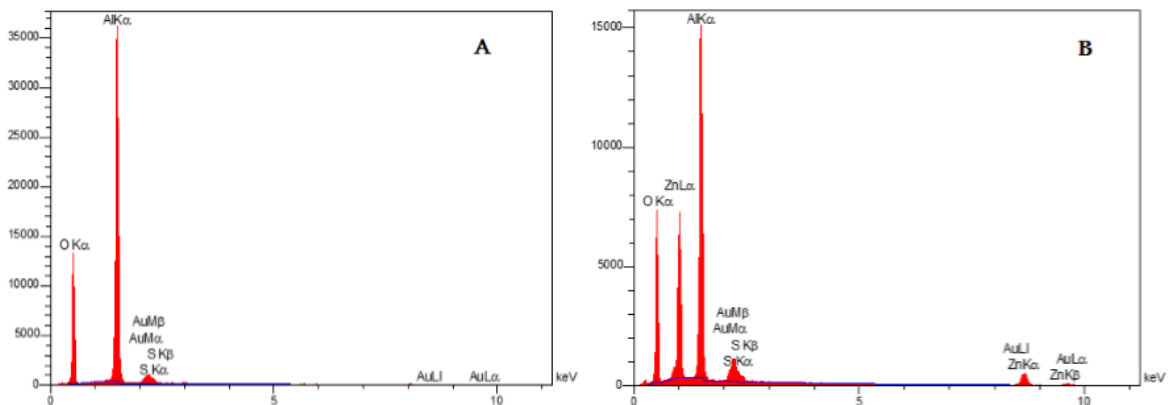
با انجام تست جذب سولفید هیدروژن، نمونه‌های سنتز شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. جریان گازی حاوی ۲۰۰ ppm از سولفید هیدروژن در تعادل با نیتروژن وارد ستون جذب شده و عمل جذب انجام گرفت. آزمایش‌های تعیین ظرفیت جذب جاذب در حذف سولفید هیدروژن انجام شد و طبق نتایج به دست آمده میزان جذب سولفید هیدروژن بر روی جاذب سنتز شده در شرایط

⁹ Energy dispersive X-ray spectroscopy

بهینه برابر با ۱۵۰/۴۳ میلی گرم به ازای یک گرم از جاذب بود. طیف FT-IR جاذب گاما آلومینا قبل و بعد از جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. باند جذبی در 2570 cm^{-1} در نمونه گاما آلومینا بعد از جذب سطحی مربوط به ارتعاشات کششی S-H جذب سطحی شده است که منطبق بر نتایج آپستگویا و همکارانش [۳۹] می باشد. طیف های به دست آمده از آنالیز EDS در شکل ۷ و همچنین جدول ۴ وجود اتم های Al، O و S و در جاذب کامپوزیتی وجود Al، O، Zn و S را در جاذب نشان می دهد. تصاویر FE-SEM بعد از جذب سولفید هیدروژن برای جاذب گاما آلومینا و جاذب کامپوزیتی در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است. مورفولوژی جاذب گاما آلومینا به دلیل جذب فیزیکی تغییری نکرده که این امر نشان دهنده جذب فیزیکی جاذب گاما آلومینا می باشد. در اثر واکنش شیمیایی صورت گرفته بعد از جذب توسط جاذب کامپوزیتی چین خوردگی های سطحی آن که نشان از مساحت سطح ویژه بالای جاذب بود، از بین رفته و کامپوزیت در اثر تشکیل سولفید روی حالت کاملاً ورقه ای به خود گرفته است.



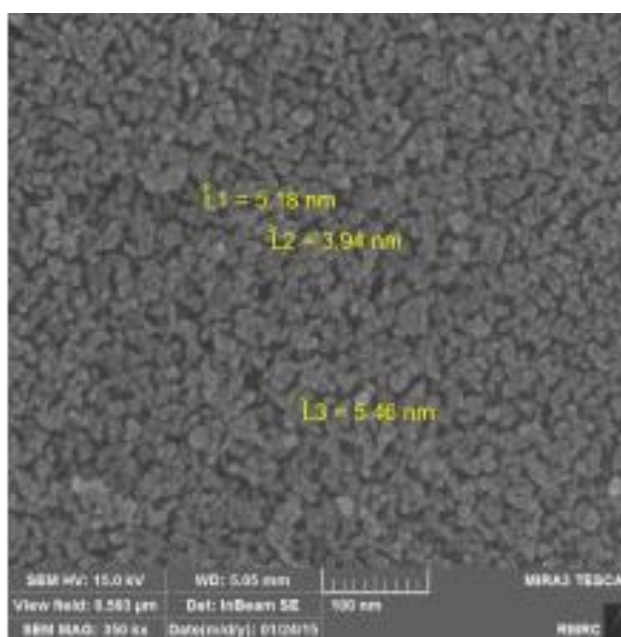
شکل ۶- طیف FT-IR جاذب گاما آلومینا قبل (A) و بعد از جذب سطحی (B)



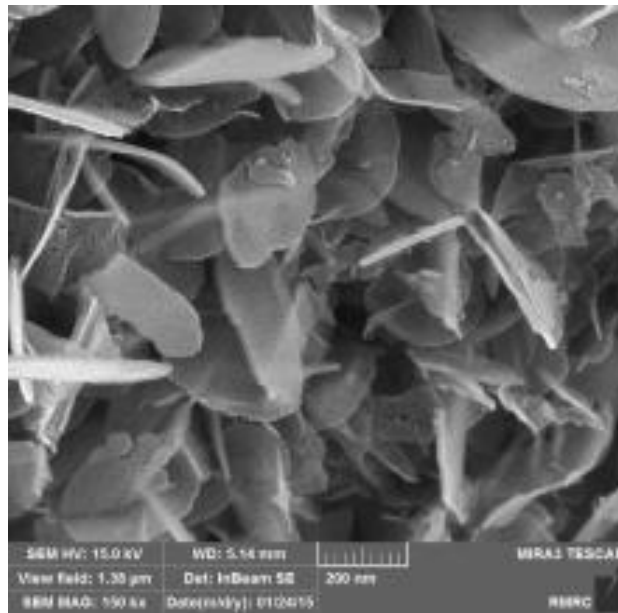
شکل ۷- آنالیز EDS جاذب گاما آلومینا (A) و (B) جاذب ZA بعد از جذب

جدول ۴. داده‌های حاصل از آنالیز عنصری EDS جاذب گاما آلومینا و ZA بعد از جذب سطحی

عنصر	گاما آلومینا		کامپوزیت	
	درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۵۳/۲۸	۶۷/۴۳	۴۴/۸۷	۶۵/۳۷
Al	۴۲/۴۸	۳۱/۸۸	۳۱/۲۳	۲۶/۹۸
S	۰/۴۹	۰/۳۱	۳/۴۱	۰/۳۰
Zn	۰	۰	۱۶/۲۴	۶/۸۶
Au	۳/۷۴	۰/۳۸	۴/۲۵	۰/۵۰
کل	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی بعد از جذب جاذب گاما آلومینا



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی بعد از جذب جاذب ZA

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو جاذب کامپوزیتی ZnO/ γ -Al₂O₃ برای حذف سولفید هیدروژن، سنتز و مشخصه یابی شد. با استفاده از آنالیز BET، مساحت سطح ویژه جاذب سنتز شده برابر با ۳۲۰ متر مربع بر هر گرم از جاذب بدست آمد. تصاویر FE-SEM نشان داد که میانگین اندازه ذرات نانوکامپوزیت در حدود ۷ نانومتر است. میزان جذب سولفید هیدروژن بر روی جاذب سنتز شده برای جریان گازی حاوی ۲۰۰ ppm از سولفید هیدروژن در تعادل با نیتروژن در شرایط بهینه برابر با ۱۵۰/۴۳ میلی گرم به ازای یک گرم از جاذب بدست آمد. فازهای موجود در آنالیز XRD نشان داد که حذف سولفید هیدروژن توسط کامپوزیت بصورت جذب شیمیایی و توسط گاما آلومینا بصورت جذب فیزیکی است.

۵- مراجع

- [1] M. A. Al-Daous, S. A. Ali, *Fuel*, **97** (2012) 662.
- [2] Y. Elsayed, M. Seredych, A. Dallas, T. J. Bandosz, *Chemical Engineering Journal*, **155**, (2009) 594.
- [3] X. Zhang, G. Dou, Z. Wang, L. Li, Y. Wang, H. Wang and et al., *Journal of hazardous materials*, **260** (2013) 104.
- [4] Z. H. Huang, G. Liu, F. Kang, *ACS applied materials & interfaces*, **4** (2012) 4942.
- [5] J. Shanguan, Y. Zhao, H. Fan, L. Liang, F. Shen, M. Miao, *Fuel*, **108** (2013) 80.
- [6] J. P. Wakker, A. W. Gerritsen, J. A. Moulijn, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32** (1993) 139.
- [7] F. Yaripour, Z. Shariatnia, S. Sahebdelfar, *Fuel Processing Technology*, **139** 2015 40.

- [8] M. Mureddu, I. Ferino, A. Musinu, A. Ardu, and et al., *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014), 19396.
- [9] H. Tajizadegan, M. Rashidzadeh, M. Jafari, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, *Chinese Chemical Letters*, **24** (2013) 167.
- [10] O. Karvan, H. Atakül, *Fuel Processing Technology*, **89** (2008) 908.
- [11] A. Srivastav, V. C. Srivastava, **170** (2009) 1133.
- [12] P. P. Dhage, *Promoted ZnO Sorbents for Wide Temperature Range H₂S/COS Removal for Applications in Fuel Cells*, Auburn University, **2011**, phd thesis.
- [13] G. Liu, Z.H. Huang, *Journal of hazardous materials*, **215** (2012) 166.
- [14] H. Yang, D. R. Cahela, B. J. Tatarchuk, *Chemical Engineering Science*, **63** (2008) 2707.
- [15] R. Hong, J. Li, L. Chen, D. Liu, and et al., *Powder Technology*, **189** (2009) 426.
- [16] O. Mabayoje, M. Seredych, T. J. Bandoz, *ACS applied materials & interfaces*, **4** (2012), 3316.
- [17] S. Fessi, A. Mamede, A. Ghorbel, A. Rives, *Catalysis Communications*, **27** (2012) 109.
- [18] F. Li, J. Wei, Y. Yang, G. H. Yang, T. Lei, *Applied Mechanics and Materials*, **475** (2014) 1329.
- [19] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, *Chemical Engineering Journal*, **142** (2008) 48.
- [20] Y. J. Lee, N.-K. Park, G. B. Han, and et al., *Current Applied Physics*, **8** (2008) 746.
- [21] J. Lee, H. Yoon, U. Chae, H. Park, and et al., *Journal- Korean Institute of Chemical Engineering*, **43** (2005) 503.
- [22] H. J. Youn, J. W. Jang, I. T. Kim, K. S. Hong, *Journal of colloid and interface science*, **211** (1999) 110.
- [23] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, *Ceramics International*, **32** (2006) 587.
- [24] Y. K. Park, E. H. Tadd, M. Zubris, R. Tannenbaum, *Materials Research Bulletin*, **40** (2005) 1506.
- [25] Y. Rozita, R. Brydson, A. J. Scott, *Journal of Physics: Conference Series*, **241** (2010) 012096.
- [26] S. Lan, N. Guo, L. Liu, X. Wu, L. Li, S. Gan, *Applied Surface Science*, **283** (2013) pp. 1032.
- [27] A. L. Delgado, L. Fillali, J. A. Jiménez, S. L. Andrés, *Journal of sol-gel science and technology*, **64** (2012) 162.
- [28] A. Srivastav, V. C. Srivastava, *Journal of hazardous materials*, **170** (2009) 1133.
- [29] S. Wang, X. Li, S. Wang, Y. Li, Y. Zhai, *Materials Letters*, **62** (2008) 3552.
- [30] D. Montes, E. Tocuyo, E. González, and et.al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **168** (2013) 111.
- [31] R. Shokrani, M. Haghghi, N. Jodeiri, H. Ajamein, M. Abdollahifar, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 25 (2014) 13141.
- [32] M. K. Sameh. A. Fotouh, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **42**, 3 (2014), 350.
- [33] F. Z. Karizi, V. Safarifard, S. K. Khani, A. Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry*, **23** (2015) 238.
- [34] M.A. Mousa, W.A.A. Bayoumy, M. Khairy, *Materials Research Bulletin*, **48** (2013) 4576.
- [35] F. Laatar, M. Hassen, C. Amri, *Journal of Luminescence*, **178** (2016) 13.

-
- [36] C. Liewhiran, S. Seraphin, and S. Phanichphant, *Current Applied Physics*, **6** (2006) 499.
- [37] I. I. Novochinskii, C. Song, X. Ma, and et. al., *Energy & Fuels*, **18** (2004) 576.
- [38] R. Habibi, A. M. Rashidi, J. T. Daryan, *Applied surface science*, **257** (2010) 434.
- [39] C.R. Apesteguía, S.M. Trevizán, T.F. Garetto, and et al., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **20** (1982) 1.