

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.327744.1176



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.125.5.5



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license(CC BY-NC-ND 4.0).

## Optimizing the Structure of Spherical $\gamma$ -Alumina Granules Prepared by Oil Drop Method

S. Samak<sup>1</sup>, H. Zohdi-Fasaei<sup>2\*</sup>, M. Zakeri<sup>2</sup>, F. Pordeli<sup>1</sup>, M. Ghofran Pakdel<sup>3</sup>

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan

3- Ph. D. Student of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan

Email: zohdi@eng.usb.ac.ir

### Abstract

Synthesis method and forming parameters influence the structural properties of granules. In this paper, oil drop was used to synthesize spherical  $\gamma$ -alumina granules. Orthogonal matrix was applied in the Taguchi experimental design to investigate the effect of calcination temperature, additive percentage (PVA %), and column length of oil drop on the granule structures; including specific surface area, pore diameter, and pore volume. XRD analysis confirmed the formation of  $\gamma$ -alumina phase in the synthesized granules. According to the ANOVA, column length had the most significant effect on the specific surface area (61.7%), and on the pore volume of granules (82.4%). Additive percentage had the most significant effect on the pore diameter of  $\gamma$ -alumina granules (92.8%). Maximum responses were achieved by tuning the additive percentage, column length, and calcination temperature at 0%, 45 cm, and 500 °C, respectively.

Received: 2 February 2022

Accepted: 18 March 2022

Page Number: 79-88

### Keywords:

Granule structures,  
PVA,  
Oil Drop,  
Spherical Alumina,  
Taguchi Method,  
Optimization

### Please Cite this Article Using:

Samak, S., Zohdi-Fasaei, H., Zakeri, M., Pordeli, F., Ghofran Pakdel, M., "Optimizing the Structure of Spherical  $\gamma$ -Alumina Granules Prepared by Oil Drop Method", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 125, pp. 79-88, In Persian, (2023).



DOI: 10.22034/ijche.2022.327744.1176



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.125.5.5

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## بهینه‌سازی ساختار گرانول‌های کروی گاما آلومینای تهیه‌شده از روش قطره‌ریزی در روغن

سروش سماک<sup>۱</sup>، حسین زهدی فسائی<sup>۲\*</sup>، مژگان ذاکری<sup>۲</sup>، فرشته پردلی<sup>۱</sup>، ملیحه غفران پاکدل<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پیام نگار: [zohdi@eng.usb.ac.ir](mailto:zohdi@eng.usb.ac.ir)

### چکیده

ساختار گرانول‌ها تحت تأثیر روش تهیه و متغیرهای شکل‌دهی قرار دارد. در این مقاله، گرانول‌های کروی گاما آلومینا از روش قطره‌ریزی در روغن ساخته شد. به منظور بررسی اثر دمای آهک‌کنی، درصد افزودن پلی‌ونیل‌الکل و ارتفاع ستون روغن بر مشخصات ساختاری گرانول‌ها (مساحت سطح ویژه، قطر و حجم حفره)، از ماتریس اورتوگونال در طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. آنالیز XRD نشان داد که فاز گاما آلومینا در گرانول‌ها تشکیل شد. نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن، ایزوترم نوع چهار را در طبقه‌بندی آیوپاک و تشکیل ساختارهای مزوحفره‌های استوانه‌ای نشان داد. بر اساس تحلیل واریانس، ارتفاع ستون روغن بیشترین اثر معنادار را بر مساحت سطح ویژه (معادل ۶۱/۷٪) و بر حجم حفره‌های گرانول‌ها (معادل ۸۲/۴٪)، و درصد ماده افزودنی بیشترین اثر معنادار را بر قطر حفره‌های گرانول‌ها (معادل ۹۲/۸٪) داشته است. در گرانول‌های فاقد پلی‌ونیل‌الکل تهیه‌شده در ستون روغن با ارتفاع ۴۵ cm و دمای آهک‌کنی ۵۰۰°C، پاسخ‌ها بیشینه شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۷

شماره صفحات: ۷۹ تا ۸۸

### کلیدواژه‌ها:

ساختار گرانول،

پلی‌ونیل‌الکل،

قطره‌ریزی در روغن،

آلومینای کروی،

روش تاگوچی،

بهینه‌سازی

\* زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، گروه مهندسی شیمی

### استناد به مقاله:

سماک، س.، زهدی فسائی، ح.، ذاکری، م.، پردلی، ف.، غفران پاکدل، م.، "بهینه‌سازی ساختار گرانول‌های کروی گاما آلومینای تهیه‌شده از روش قطره‌ریزی در روغن"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۵، صص. ۷۹-۸۸، (۱۴۰۱).

ویژگی‌های مناسب ساختاری آلومینا مانند مساحت سطح ویژه و تخلخل، موجب کاربرد گسترده‌اش به‌عنوان پایه کاتالیست و جاذب شده است [۱]. آلومینا پایداری مناسب گرمایی و مکانیکی دارد و به‌عنوان یکی از پایه‌های کاتالیزوری پرکاربرد محسوب می‌شود. با توجه به کیفیت عملیات حرارتی، آلومینا در هفت فاز بلورین متفاوت در دسترس است. در این میان سه فاز آلفا، بتا، گاما توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند و در برخی از واکنش‌های نامتجانس به‌عنوان پایه کاتالیست و یا کاتالیست فعال استفاده می‌شود. تفاوت در ساختار آلومینا ناشی از تفاوت در نوع چیدمان گروه‌های اکسید آلومینیوم ( $Al_2O_3$ ) در کنار یکدیگر است. به‌طور معمول از آلکوکسیدهای آلومینیوم، نمک‌های آلومینیوم و پودر بوهمیت به‌عنوان منبعی برای تهیه آلومینا استفاده می‌شود. روش‌های متعددی برای ساخت گاما آلومینای پودری وجود دارد که می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی<sup>۱</sup> [۲]، سل‌ژل<sup>۲</sup> [۳]، هیدروترمال<sup>۳</sup> [۴] و مکانیکی<sup>۴</sup> [۵] اشاره کرد. چون استفاده از پودر در فرایندهای صنعتی مشکلات مختلفی را مانند اتلاف کاتالیست، افت فشار و جداسازی ذرات به‌دنبال دارد، جاذب‌ها و کاتالیست‌های صنعتی به‌صورت شکل‌دهی شده به‌کار می‌روند [۶]. از طرفی دیگر کاربرد گرانول‌های کروی در رآکتورهای بستر سیال، بستر متحرک و بستر ثابت به‌دلیل کاهش افت فشار اهمیت فراوانی دارد. روش‌های متعددی برای تولید گرانول‌های کروی آلومینا وجود دارد که می‌توان به روش‌های پیرولیز اسپری<sup>۵</sup> [۷] و قطره‌ریزی در روغن<sup>۶</sup> [۸] اشاره کرد. روش قطره‌ریزی در روغن برای نخستین بار به‌منظور ساخت ذرات کروی آلومینا ابداع شد [۸]. آنچه که این روش را نسبت به دیگر روش‌های گرانول‌سازی متمایز کرده، این است که در آن امکان کنترل مناسب شاخص‌هایی مانند مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل وجود دارد. اساس این روش بر مبنای فرایند سل-ژل است، به‌طوری‌که انعقاد قطره‌ای از محلول‌های کلوئیدی ناپایدار شروع می‌شود و هم‌زمان تشکیل ژل و شکل‌دهی انجام می‌گیرد. محلول آبی کلوئیدی به‌وسیله یک نازل، که سوراخ‌های آن متناسب با قطر

گلوله‌های مورد نظر است، به‌شکل قطره‌های ریز پخش می‌شود. این قطره‌ها در دمایی حدود  $100^\circ C - 85$  از یک حلال غیرقابل امتزاج با آب مانند روغن پارافینی<sup>۷</sup> عبور می‌کند. پیوندهای سطحی که به‌هنگام عبور از حلال در سطح قطره‌ها ایجاد می‌شود باعث تشکیل دانه‌های ژل می‌شود که نیاز به عمردهی<sup>۸</sup> و خشک‌شدن دارد. در روش قطره‌ریزی در روغن امکان تهیه دانه‌های کروی با قطرهای متفاوت (۱-۳ میلی متر) وجود دارد. از این روش برای ساخت سیلیس یا زئولیت کروی نیز استفاده شده است [۳]. با این روش می‌توان گرانول آلومینای مزوحفره<sup>۹</sup> را تهیه کرد که از لحاظ خواص ساختاری و مکانیکی بسیار بهتر از آلومینای معمولی است. گرانول آلومینای سنتز شده با روش قطره‌ریزی در روغن ویژگی مکانیکی بسیار مناسبی نسبت به گرانول آلومینای سنتز شده با دیگر روش‌ها دارد [۹]. در شکل‌دهی گرانول‌های آلومینا از روش قطره‌ریزی در روغن، فاکتورهای مختلفی می‌تواند بر مشخصات ساختاری مانند مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌ها اثر بخش باشد. مطالعات و پژوهش‌هایی نیز در زمینه ساخت گرانول‌های کروی گاما آلومینا به‌روش قطره‌ریزی در روغن و اثرگذاری فاکتورهای عملیاتی بر ساختار گرانول‌ها انجام شده است. عبداللهی و همکاران [۶] اثر غلظت هیدروسل آلومینا، میزان خلوص محلول هگزا متیلن تترا آمین<sup>۱۰</sup>، زمان عمردهی در روغن، درصد خلوص آمونیاک، زمان و دمای عمردهی در آمونیاک، زمان و دمای خشک‌شدن گرانول‌های آلومینای کروی را بررسی کردند. بر طبق نتایج این مطالعه، دما و زمان عمردهی در آمونیاک و روغن، اثرهای معناداری بر مساحت سطح ویژه گرانول‌ها دارد. عبداللهی و همکاران [۱۰] در مطالعه دیگری به مقایسه پیش‌ماده‌های ساخت گرانول کروی گاما آلومینا (اسید کلریدریک و اسید نیتریک) پرداختند. استفاده از اسید نیتریک سبب کاهش اندازه بلور، گسترده‌تر شدن توزیع اندازه حفره‌ها و بزرگ‌تر شدن اندازه حفره‌ها شد. شهیدیان و همکاران [۱۱] تهیه گاما آلومینای کروی و بهینه‌سازی برخی فاکتورهای عملیاتی را نظیر نسبت Al/Cl، مقدار و غلظت محلول بازی هگزا متیلن تترا آمین، زمان عمردهی در روغن و دما و زمان خشک‌شدن بررسی کردند. اسلام و همکاران [۱۲] به مطالعه کیفی و کمی مراحل سنتز گرانول

7. Paraffin Oil  
8. Ageing  
9. Mesopore  
10. HMTA

1. Precipitation  
2. Sol-Gel  
3. Hydrothermal  
4. Mechanical  
5. Spray Pyrolysis  
6. Oil-Drop

فاکتورهای مورد مطالعه در این مقاله شامل درصد وزنی ماده افزودنی (پلی‌ونیل‌الکل)، ارتفاع ستون روغن و دمای آهکینگی است. محدوده عملیاتی هر فاکتور بر اساس نتیجه آزمایش‌های اولیه، تعیین و در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. محدوده فاکتورهای انتخاب‌شده برای تولید گاما آلومینای کروی از روش قطره‌ریزی در روغن.

Table 1. Levels of parameters for the production of  $\gamma$ -Alumina in the oil drop method.

Factor	Abbreviation	Unit	Level 1	Level 2
Additive (PVA)	A	%	0	5
Column Length	B	cm	140	45
Calcination Temperature	C	°C	500	650

سایر فاکتورهای عملیاتی در ساخت گرانول‌های کروی گاما آلومینا مطابق جدول (۲)، ثابت لحاظ شده است.

جدول ۲. شاخص‌های ثابت برای ساخت گرانول گاما آلومینای کروی در روش قطره‌ریزی در روغن.

Table 2. Fixed parameters for the production of  $\gamma$ -Alumina in the oil drop method.

Parameters	Value	Unit
Aging time in the oil	15	h
Column temperature	85	°C
H <sup>+</sup> /Al	1:1	-
Al/Cl	1:65	-
Ammonia solution purity	10	wt%
Ethanol solution purity	25	wt%
HMTA solution purity	35	wt%
Drying time	72	h
Nozzle diameter	1-2	mm
Aging temperature in Ammonia solution	80	°C
Drying temperature	30	°C
Calcination time	6	h

با توجه به این که تعداد سه فاکتور در دو سطح مورد نظر است، درجه آزادی کل آزمایش‌ها برابر سه می‌شود. ماتریس اورتوگونال L<sub>4</sub> کوچک‌ترین ماتریسی است که درجه آزادی آن بزرگ‌تر یا مساوی با درجه آزادی ماتریس است؛ از این‌رو طرح آزمایش L<sub>4</sub> مطابق جدول (۳) استفاده شد.

کروی مزوپور گاما آلومینا و اثر دمای آهکینگی بر مشخصات ساختاری آن‌ها پرداختند. بر طبق نتایج این مطالعه گرانول‌های آهکینه‌شده دارای خواص مکانیکی مناسب‌تری نسبت به گرانول‌های آهکینه‌نشده هستند.

در فرایند ساخت گرانول گاما آلومینای کروی به روش قطره‌ریزی در روغن، شاخص‌های زیادی می‌تواند تغییر کند. نکته مهم این است که هر عامل به شکل مجزا باعث تغییر در کدام شاخص ساختاری می‌شود؟ مطالعه این مهم به کمک طراحی آزمایش امکان‌پذیر است. یک هدف مهم در طراحی آزمایش این است که با تغییراتی هدفمند در متغیرهای ورودی فرایند، بتوان تغییرات خروجی را مشاهده و دلیل آن‌ها را شناسایی کرد [۱۳، ۱۴]. در پژوهش اخیر اثر افزودنی پلی‌ونیل‌الکل بر مشخصات ساختاری گرانول‌های کروی گاما آلومینا به‌تنهایی بررسی شد [۱۵]. نتایج آن تحقیق نشان داد که افزودن پلی‌ونیل‌الکل مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا را افزایش و قطر حفره‌ها را کاهش می‌دهد. در آن مطالعه تنها اثر یک فاکتور در نسبت وزنی ۲:۱ هیدروسل آلومینا به محلول هگزا متیلن تترا آمین بررسی شده و از طراحی آزمایش و تحلیل آماری برای آنالیز و بهینه‌سازی استفاده نشده است.

در این مقاله به‌طور همزمان اثر سه فاکتور درصد افزودنی پلی‌ونیل‌الکل، ارتفاع ستون تزریق در روغن و دمای آهکینگی بر ساختار گرانول‌های کروی گاما آلومینای تهیه‌شده از روش قطره‌ریزی در روغن بررسی شده است. برای تنظیم و بهینه‌سازی ساختار گاما آلومینای کروی از ماتریس اورتوگونال L<sub>4</sub>، روش طراحی آزمایش تاگوچی و تحلیل‌های آماری استفاده شده است. هم‌چنین نسبت وزنی هیدروسل آلومینا به محلول هگزا متیلن تترا آمین ۱:۱ است. بررسی‌ها نشان داده که تاکنون گزارشی درباره بررسی هم‌زمان اثر این فاکتورها در روش قطره‌ریزی در روغن ارائه نشده است.

## ۲. بخش تجربی

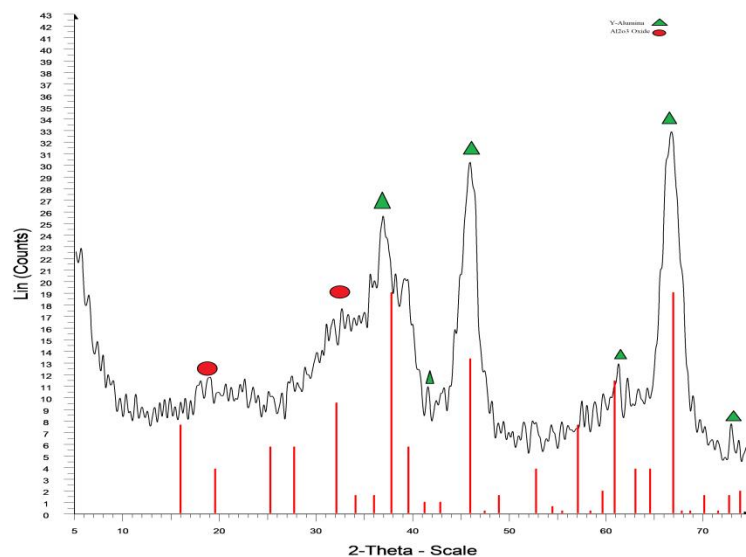
### ۲-۱ طراحی آزمایش برای ساخت گرانول

روش تاگوچی یکی از قوی‌ترین ابزارهای آماری برای مطالعه بهبود کیفیت است. اهمیت این روش آنجایی مشخص می‌شود که با تنظیم فاکتورهای عملیاتی، می‌توان خصوصیات و هندسه گرانول را ارزیابی و کنترل کرد [۱۶، ۱۷].

هیدروسل آلومینا با نسبت ۱:۱ با ۵۰ گرم محلول ۳۵ درصد هگزا متیلن تترا آمین، آب دیونیزه و مقدار لازم پلی‌ونیل الکل (مطابق جدول (۳)) تحت هم‌زدن مداوم در دمای بین ۸-۵°C به مدت ۵ دقیقه مخلوط شد. این مخلوط به ستون حاوی روغن سنتزی ۸۵°C با ارتفاع ستون ۴۵ و ۱۴۰ سانتی‌متر به صورت قطره‌قطره تزریق شد و به مدت ۱۵ ساعت درون محیط روغن باقی ماند. قطره‌ها در طی تماس با روغن و در اثر نیروی کشش سطحی به شکل قطره‌های ژل کروی در انتهای ستون روغن تجمع پیدا کرد. گرانول‌ها بعد از اتمام زمان عمردهی در روغن، ابتدا با ۴۰۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰ درصد وزنی به مدت چهار ساعت در دمای ۸۰°C و سپس با ۴۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۲۵ درصد وزنی به مدت سه ساعت در دمای ۶۰°C شست‌وشو داده شد. پس از پایان شست‌وشو، گرانول‌های ساخته شده به مدت سه روز در دمای اتاق، خشک و به ترتیب در دمای ۵۰۰°C و ۶۵۰°C و به مدت شش ساعت درون کوره الکتریکی آهکینه شد.

### ۳. نتایج و بحث

در شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> مربوط به نمونه گرانول ارائه شده است. این الگوی پراش تشکیل فاز گاما آلومینا را تأیید می‌کند.



شکل ۱. تشکیل فاز گاما آلومینا در گرانول تولید شده به روش قطره‌ریزی در روغن.

Figure 1. Formation of  $\gamma$ -alumina phase in granules produced by oil-drop method.

1. XRD

جدول ۳. آزمایش‌های طراحی شده برای ساخت گرانول‌های گاما آلومینا کروی بر اساس ماتریس  $L_4$ .

Table 3. Experimental design for the synthesis of spherical  $\gamma$ -Alumina granules according to  $L_4$  orthogonal array.

Run	Factor Levels		
	A	B	C
1	0	140	500
2	0	45	650
3	5	140	650
4	5	45	500

### ۲-۲ مواد شیمیایی

از اسید کلریدریک ۳۷ درصد وزنی (شرکت دکتر مجللی) و پودر آلومینیوم (۹۹ درصد، اندازه ذرات  $> 100$  میکرومتر، شرکت مرک) به عنوان پیش ماده در تهیه هیدروسل آلومینا، هگزا متیلن تترا آمین (۹۹ درصد وزنی، مرک) به عنوان عامل بازی و رسوب گیر و افزودنی پلی‌ونیل الکل (PVA 72000 ۹۹ درصد وزنی، مرک) در ساخت گرانول کروی گاما آلومینا استفاده شده است. در تمامی مراحل از اتانول و آمونیاک برای شست‌وشو استفاده گردید.

### ۲-۲-۱ روش ساخت گرانول گاما آلومینا کروی

ابتدا محلول یک نرمال افزودنی پلی‌ونیل الکل و هیدروسل آلومینا با نسبت  $Al/Cl = 1/65$  با درصد وزنی ۱۳٪ تهیه شد. سپس ۵۰ گرم

جدول ۴. مشخصات ساختاری گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 4. Structural characteristics of spherical  $\gamma$ -Alumina granules.

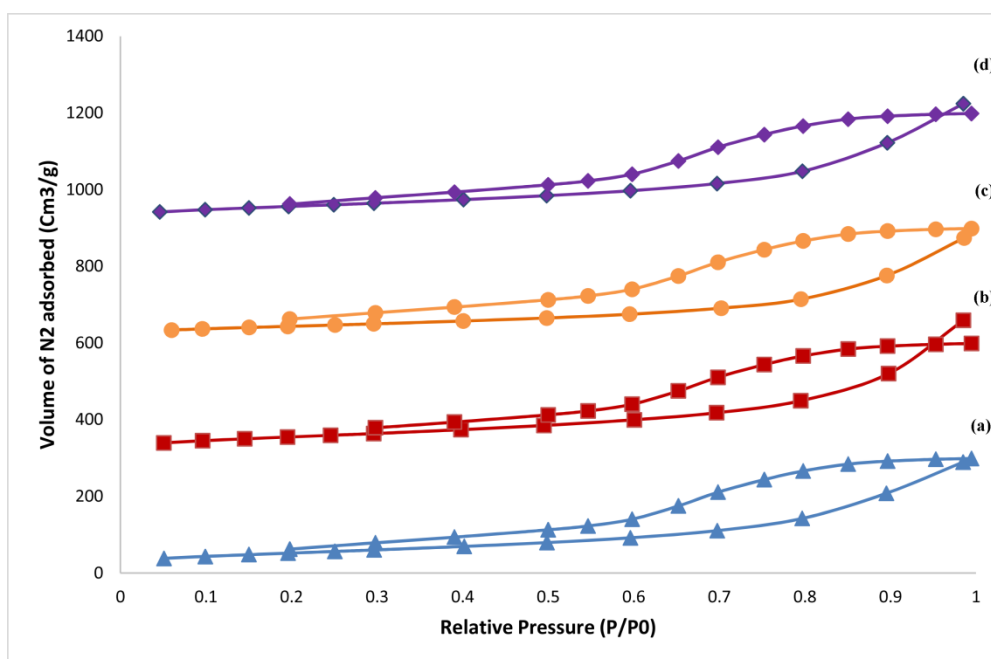
Sample	A	B	C	SSA (m <sup>2</sup> /g)	PV (cm <sup>3</sup> /g)	PD (Å)
1	0	140	500	189	0.44	18.90
2	0	45	650	202	0.55	16.18
3	5	140	650	157	0.42	8.95
4	5	45	500	203	0.50	8.93

در روغن و دمای آهکینگی بر ساختار گرانول‌ها بررسی شد. مساحت سطح ویژه، حجم حفره‌ها و قطر منافذ به‌عنوان پاسخ‌های طراحی آزمایش نمونه‌ها در نظر گرفته شد. با انجام آنالیزهای آماری می‌توان به‌میزان تأثیر هر فاکتور بر ساختار گرانول‌ها پی برد و با تنظیم شاخص‌های عملیاتی در شرایط بهینه به گرانولی با ساختار مطلوب دست یافت. بررسی‌های آماری در حالت بیشتر- بهتر انجام شد.

برای بررسی خصوصیت گرانول آلومینا و مقایسه و اثر افزودنی پلی‌ونیل‌الکل بر ویژگی‌های ساختاری گرانول‌ها نظیر مساحت سطح ویژه از آنالیز BET و برای اندازه‌گیری قطر و حجم حفره‌ها از آنالیز BJH استفاده شد. نمونه‌ها قبل از انجام آنالیز در دمای ۳۰۰°C به مدت یک ساعت با عبور گاز نیتروژن، گاززدایی شد. مساحت سطح ویژه (SSA<sup>۱</sup>)، حجم حفره (PV<sup>۲</sup>) و قطر حفره (PD<sup>۳</sup>) با استفاده از ایزوترم جذب-دفع N<sub>2</sub> در دمای جذب نیتروژن مایع (۷۷ K) اندازه‌گیری شد. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز BET و مشخصات هندسی گرانول‌ها در جدول (۴) نشان داده شده است.

شکل (۲) نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلون نشان می‌دهد. نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نمونه‌های سنتز شده، از نوع چهار در طبقه‌بندی آیوپاک<sup>۴</sup> و بیانگر وجود حلقه پسماند<sup>۵</sup> نوع H<sub>1</sub> است که بر ساختار مزوحفره‌های استوانه‌ای شکل دلالت دارد.

پس از انجام آنالیز BET، اثر فاکتورهای عملیاتی ساخت گرانول شامل درصد وزنی ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل، ارتفاع ستون تزریق



شکل ۲. نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (a) نمونه ۱، (b) نمونه ۲، (c) نمونه ۳، (d) نمونه ۴.

Figure 2. Nitrogen adsorption and desorption isotherm diagram (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4.

1. Specific Surface Area  
4. IUPAC

2. Pore Volume  
5. Hysteresis

3. Pore Diameter

جدول (۷) نتایج بهینه‌سازی پاسخ مساحت سطح ویژه گرانول‌های کروی گاما آلومینا را نشان می‌دهد. بر این اساس، استفاده‌نشدن از افزودنی پلی‌ونیل‌الکل، کاهش ارتفاع ستون روغن به ۴۵ سانتی‌متر و آهکینگی گرانول‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، سبب افزایش مساحت سطح ویژه گرانول‌ها تا مقدار  $218.5 \text{ m}^2/\text{g}$  شده است.

جدول ۷. شرایط بهینه برای پاسخ مساحت سطح ویژه گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 7. Optimal conditions for the specific surface area response of spherical  $\gamma$ -alumina granules.

Factor	Value	Level
A	0	1
B	45	2
C	500	1
Expected response	218.5	

افزایش دمای آهکینگی، رشد بلوری و در نتیجه کاهش مساحت سطح ویژه را به دنبال دارد [۶]. از طرف دیگر، افزایش درصد پلی‌ونیل‌الکل می‌تواند موجب تخریب برخی حفره‌های در مرحله تجزیه این ماده پلیمری به هنگام آهکینگی شود. اتصال حفره‌ها در اثر این پدیده، سبب کاهش مساحت سطح ویژه می‌شود. از آنجایی که مرحله عمردهی قطره‌های هیدروژل در انتهای ستون برای افزایش استحکام گرانول‌های نهایی انجام می‌شود، نتایج نشان می‌دهد که کاهش ارتفاع و حجم ستون روغن قرارگرفته بر قطره‌های هیدروژل در این مرحله برای افزایش تخلخل و مساحت سطح ویژه گرانول‌ها مناسب است.

### ۲-۳ آنالیزهای آماری برای پاسخ حجم حفره گرانول گاما آلومینای کروی

بر اساس نتایج آنالیز اثرات اصلی فاکتورها در جدول (۸)، فاکتورهای ارتفاع ستون روغن و دمای آهکینگی گرانول‌ها اثر مستقیم و فاکتور درصد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل اثر معکوس بر حجم حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا دارد. انتظار می‌رود که با کاهش ارتفاع ستون روغن و افزایش دمای مرحله آهکینگی، حجم حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا افزایش یابد.

### ۱-۳ آنالیزهای آماری برای پاسخ مساحت سطح ویژه گرانول گاما آلومینای کروی

جدول (۵) اثرات اصلی فاکتورها را بر مساحت سطح ویژه نشان می‌دهد. فاکتور ارتفاع ستون روغن بر مساحت سطح ویژه گرانول‌های کروی گاما آلومینا اثر مستقیم دارد. همچنین فاکتورهای درصد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل و دمای آهکینگی بر مساحت سطح ویژه اثر معکوس دارد.

جدول ۵. اثرات اصلی برای پاسخ مساحت سطح ویژه گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 5. Main effects analysis for the specific surface area response of spherical  $\gamma$ -alumina granules.

Factors	Main effect in level 1	Main effect in level 2	Level 2-Level 1
A	195.5	180	-15.5
B	173	202.5	29.5
C	196	179.5	-16.5

با کاهش ارتفاع ستون روغن، درصد ماده افزودنی و دمای آهکینگی مساحت سطح ویژه گرانول‌های گاما آلومینا افزایش یافته است. تحلیل واریانس در جدول (۶) نشان می‌دهد که فاکتور ارتفاع ستون روغن بیشترین اثر (۶۲/۹۴٪) و فاکتور درصد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل کمترین اثر (۱۷/۳۷٪) را بر مساحت سطح ویژه گرانول‌های گاما آلومینای کروی دارد.

جدول ۶. تحلیل واریانس برای پاسخ مساحت سطح ویژه گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 6. ANOVA for the specific surface area response of spherical  $\gamma$ -Alumina granules.

Factor	DOF <sup>3</sup>	SS <sup>2</sup>	Variance	Pure sum	P (%)
A	1	240.25	240.25	240.25	17.37
B	1	870.25	870.25	870.25	62.94
C	1	272.25	272.25	272.25	19.69
Total	3	1382.75			100

1. Main Effects
2. Sum of Squares
3. Degree of Freedom

جدول ۱۰. شرایط بهینه برای پاسخ حجم حفره‌های گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 10. Optimum conditions for the pore volume of spherical  $\gamma$ -alumina granules.

Factor	Value	Level
A	0	1
B	45	2
Expected response	0.546	

چنان‌که اشاره شد، کاهش ارتفاع ستون روغن و کاهش درصد ماده افزودنی، افزایش مساحت سطح ویژه و تخلخل گرانول را به دنبال دارد که این پدیده سبب افزایش حجم حفره‌ها شده است.

### ۳-۳ آنالیزهای آماری برای پاسخ قطر حفره‌های گرانول گاما آلومینای کروی

جدول (۱۱) اثرات اصلی فاکتورها را بر قطر حفره‌های گرانول نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، همه فاکتورها بر پاسخ قطر حفره گرانول‌های کروی گاما آلومینا اثر معکوس دارند. انتظار می‌رود که افزایش درصد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل و دمای آهکینگی و کاهش ارتفاع ستون روغن، سبب کاهش قطر حفره در گرانول‌ها شود.

جدول ۱۱. نتایج آنالیز اثرهای اصلی برای پاسخ قطر حفره‌های گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 11. Main effects analysis for the pore diameter of  $\gamma$ -Alumina spherical granules.

Factors	Main effect in level 1	Main effect in level 2	Level 2-Level 1
A	17.54	8.94	-8.6
B	13.924	12.555	-1.369
C	13.914	12.565	-1.35

به‌منظور بررسی بیشتر این نتایج و بررسی منشأ تغییرات مشاهده‌شده، نتایج تحلیل واریانس در جدول (۱۲) ارائه شده است. درصد افزودن پلی‌ونیل‌الکل به ساختار هیدروسل آلومینا بیشترین اثر معنادار (۹۲/۸۵٪) را بر قطر حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا گذاشته است. از آنجایی که مجموع مربعات فاکتورهای ارتفاع ستون روغن و دمای آهکینگی از ۱۰٪ بیشترین مجموع مربعات کمتر است، این فاکتورها معلق می‌شود و مقادیر آماری آن‌ها به خط اختصاص می‌یابد. از این‌رو فاکتورهای ارتفاع ستون روغن و دمای آهکینگی تغییرات معناداری بر قطر حفره‌های گرانول گاما آلومینا به وجود نیاورده است.

جدول ۸. نتایج آنالیز اثر اصلی برای پاسخ حجم حفره‌های گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 8. Main effects analysis for the pore volume of spherical  $\gamma$ -alumina granules.

Factors	Main effect in level 1	Main effect in level 2	Level 2-Level 1
A	0.5	0.461	-0.039
B	0.435	0.527	0.092
C	0.473	0.488	0.15

برای بررسی بیشتر معناداربودن این تغییرات، تحلیل واریانس برای پاسخ حجم حفره‌ها در جدول (۹) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که فاکتور ارتفاع ستون روغن، بیشترین اثر (۸۲/۴٪) را بر حجم حفره‌های گرانول‌ها گذاشته است. هم‌چنین دمای آهکینگی اثر معناداری بر حجم حفره‌های گرانول ندارد. از آنجایی که مجموع مربعات این فاکتور کمتر از ۱۰ درصد مجموع مربعات پیشینه است، نتایج آماری مربوط به دمای آهکینگی معلق شده و به خط اختصاص پیدا کرده است. میزان خطا برای این فاکتور برابر با ۴/۶۵٪ است.

جدول ۹. نتایج تحلیل واریانس برای پاسخ حجم حفره‌های گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 9. ANOVA for the pore volume of  $\gamma$ -alumina Spherical granules.

Factor	DOF <sup>v</sup>	SS <sup>v</sup>	Variance	F-test	P (%)
A	1	0.001	0.001	6.67	12.96
B	1	0.008	0.008	37.617	82.39
C	1	(0)	Pooled		
Error	(1)				4.65
Total	3	1396.463			100

بر اساس نتایج بهینه‌سازی ارائه‌شده در جدول (۱۰)، برای آن‌که حجم حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا در حالت پیشینه قرار گیرد، باید هیدروسل آلومینا بدون ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل به ستون روغن به طول ۴۵ cm تزریق شود تا گرانولی با حجم حفره حدود  $0.546 \text{ cm}^3/\text{g}$  به دست آید.

1. Pooled
2. Sum of Squares
3. Degree of Freedom



#### ۴. نتیجه‌گیری

ویژگی‌های ساختاری گرانول‌ها مانند مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌ها بر خصوصیات نهایی گرانول‌ها اثرگذار است. در این مقاله، برای بررسی اثر متغیرهای درصد افزودنی پلی‌ونیل‌الکل، ارتفاع ستون روغن و دمای آهکینگی از روش طراحی آزمایش‌ها، تاگوشی و تحلیل‌های آماری استفاده شد. نتایج نشان داد که فاکتور ارتفاع ستون روغن دارای بیشترین درصد اثرگذاری بر مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های گرانول گاما آلومینای کروی دارد. از طرف دیگر درصد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل دارای بیشترین درصد اثرگذاری بر قطر حفره‌های گرانول‌هاست. آنالیز واریانس نشان داد که گرانول‌های کروی گاما آلومینا بدون افزودنی، تهیه‌شده در ستون روغن به طول ۴۵ سانتی‌متر و دمای آهکینگی  $500^{\circ}\text{C}$ ، بیشینه‌شدن پاسخ‌های مورد مطالعه را به دنبال خواهد داشت. بر اساس مقایسه این پژوهش و مطالعه اخیر، تغییر در نسبت وزنی هیدروسل آلومینا به محلول هگزا متیلن تترا آمین می‌تواند بر عمل‌کرد این فاکتورها اثرگذار باشد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان برای به‌سرانجام‌رسیدن این پژوهش سپاس‌گزاری می‌کنند.

#### مراجع

- [1] Badoga, S., Kamath, G., Dalai, A., "Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst", Applied Catalysis A: General. Vol. 607, pp. 117861, (2020).
- [2] Buelna, G., Lin, Y., "Sol-gel-derived mesoporous  $\gamma$ -alumina granules", Microporous and mesoporous materials. Vol. 30(2-3), pp. 359-369, (1999).
- [3] Wang, Z. -M., Lin, Y., "Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles", Journal of catalysis. Vol (1), 174 pp. 43-51, (1998).
- [4] Amariei, D., Rossignol, S., Kappenstein, C., Joulin, J. -P., Shape forming of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si sol-gel catalysts for space applications, in Studies in surface science and catalysis. Elsevier, pp. 969-976, (2006).
- [5] Kozawa, T., Naito, M., "Mechanically induced formation of metastable  $\chi$ - and  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from boehmite", Advanced Powder Technology. Vol. 27(3), pp. 935-939, (2016).

#### جدول ۱۲. نتایج تحلیل واریانس برای پاسخ قطر حفره گرانول‌های کروی گاما آلومینا.

Table 12. ANOVA for the pore diameter of  $\gamma$ -Alumina spherical granules.

Factor	DOF <sup>2</sup>	SS <sup>1</sup>	Variance	F-test	P (%)
A	1	73.96	73.96	39.984	92.855
B	(1)	(1.876)	pooled		
C	(1)	(1.822)	Pooled		
Error	(2)	3.698	1.849		7.145
Total	3	77.659			100

نتایج بهینه‌سازی این پاسخ در جدول (۱۳) نشان می‌دهد که برای آن که قطر حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا بیشینه شود، نباید از افزودنی پلی‌ونیل‌الکل استفاده شود تا گرانولی با قطر حفره‌هایی در حدود  $17/54 \text{ \AA}$  به دست آید.

#### جدول ۱۳. شرایط بهینه برای پاسخ قطر حفره‌های گرانول کروی گاما آلومینا.

Table 13. Optimal conditions for the pore diameter response of spherical  $\gamma$ -alumina granules.

Factor	Value	Level
A	0	1
Expected response	17.54	

واکنش گروه‌های عاملی پلی‌ونیل‌الکل با آلومینا یا هیدروکسید آلومینیوم و همچنین اثرات فضایی گروه‌های عاملی ماده افزودنی در تغییر ساختار آلومینیوم می‌تواند منجر به ایجاد ترکیباتی با ساختار منافذ بزرگ و کوچک شود [۱۸].

بررسی نتایج بهینه‌سازی هر سه پاسخ مورد مطالعه در این مقاله، نشان می‌دهد که ساخت گرانول گاما آلومینا بدون ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل در ستون روغن با ارتفاع ۴۵ سانتی‌متر و انتخاب دمای آهکینگی  $500^{\circ}\text{C}$  می‌تواند گرانول گاما آلومینا با بیشترین مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفره حاصل کند.

مقایسه نتایج این مطالعه با پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که نسبت وزنی هیدروسل آلومینا به محلول هگزا متیلن تترا آمین به‌عنوان یک فاکتور مهم عمل می‌کند و می‌تواند عمل‌کرد ماده افزودنی پلی‌ونیل‌الکل را بر ساختار گرانول‌ها تحت تأثیر قرار دهد.

1. Sum of Squares  
2. Degree of Freedom

- [6] Abdollahi, M., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F., "Parametric investigation of  $\gamma$ -alumina granule preparation via the oil-drop route", *Advanced Powder Technology*, Vol. 28(5), pp. 1356-1371, (2017.)
- [7] Hu, Y., Ding, H., Li, C., "Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis", *Particuology*, Vol. 9(5), pp. 528-532, (2011).
- [8] Fedorov, A., Gulyaeva, Y., "Strength statistics for porous alumina", *Powder Technology*, Vol. 343, pp. 783-791, (2019).
- [9] Choi, J., Kim, J., Yoo, K. S., Lee, T. G., "Synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite granules with different sol composition and calcination temperature", *Powder Technology*, Vol. 181(1), pp. 83-88, (2008).
- [10] Abdollahi, M., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F., "Study of the effect of digestion media on the properties of  $\gamma$ -alumina granules prepared via an oil-drop technique", *Journal of applied research in chemistry*, Vol. 12(2), pp. 151-158, In Persian, (2018).
- [11] Shahidiyan, Z., Besharatloo, N., Hosseini Yazdi, S. A., Rajabi, M., "Preparation of gamma Alumina in Bench Scale", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 29(1), pp. 79-75, In Persian, (2010).
- [12] Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. -M., Chan, E. -S., Ravindra, P., "Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method", *Journal of Porous Materials*, Vol. 19(5), pp. 807-817, (2012).
- [13] Zohdi-Fasaei, H., Atashi, H., Tabrizi, F. F., Mirzaei, A. A., "Exploiting the effects of catalyst geometric properties to boost the formation of light olefins in Fischer-Tropsch synthesis: Statistical approach for simultaneous optimization", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 35, pp. 1025-1031, (2016).
- [14] Atashi, H., Zohdi-Fasaei, H., Farshchi Tabrizi, F., Mirzaei, A. A., "Two-level full factorial design for selectivity modeling and studying simultaneous effects of temperature and ethanol concentration in methanol dehydration reaction", *Physical Chemistry Research*, Vol. 5(1), pp. 41-56, (2017).
- [15] Samak, S., Zohdi-Fasaei, H., Pordeli, F., Ghofran Pakdel, M., "Effect of PVA additive on the structural properties of spherical Alumina catalyst support prepared by the oil drop method", in *2nd International Conference on: New Technologies in Oil, Gas and Petrochemical Industries: Tehran, Iran.* (2021).
- [16] Seyed Mousavi, S. A. H., Zohdi-Fasaei, H., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F., "Effects of Reynolds and Froude dimensionless numbers on geometry of silica powders: simultaneous optimization using overall evaluation criteria technique", *Particulate Science and Technology*, Vol. 38(8), pp. 1027-1034, (2020).
- [17] MohammadRezapour, M., Mirzaei, A. A., Zohdi-Fasaei, H., "Optimizing the preparation conditions of silica supported Fe-Co-Ce ternary catalyst for the fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis: Taguchi experimental design approach", *Physical Chemistry Research*, Vol. 6(2), pp. 387-397, (2018).
- [18] Trimm, D., Stanislaus, A., "The control of pore size in alumina catalyst supports: A review", *Applied Catalysis*, Vol. 21(2), pp. 215-238, (1986)