

ساخت پایه آلفا آلومینا و کاتالیست اتیلن اکسید ($Ag/\alpha-Al_2O_3$) با پراکندگی بالای نانو ذرات نقره

صدیقه صادق حسنی
 محمد رضا قاسمی
 مهدی رشیدزاده
 سید کمال مسعودیان

کارشناس ارشد، پژوهشگاه صنعت نفت - مرکز تحقیقات کاتالیست
 استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت - مرکز تحقیقات کاتالیست
 استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت - مرکز تحقیقات کاتالیست
 کارشناس، پژوهشگاه صنعت نفت - مرکز تحقیقات کاتالیست

چکیده

کاتالیست مصرفی در فرآیند اکسیداسیون جزئی اتیلن به اتیلن اکسید، $Ag/\alpha-Al_2O_3$ است که خواص فیزیکی-شیمیایی، یعنی مساحت سطح، حجم منافذ، میزان و پراکندگی نقره تأثیر زیادی بر عملکرد کاتالیستی آن دارد. در این تحقیق، آلفا آلومینا به عنوان پایه کاتالیست با استفاده از اختلاط فیزیکی، سایش، اکستروود و تکلیس با مساحت سطح و حجم منافذ $0.5-1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0.11-0.2 \text{ ml g}^{-1}$ تهیه شد. روش نشان دادن فلز نقره بر روی پایه کاتالیست و استفاده از فلز قلیایی طی ساخت آن، بر پراکندگی ذرات نقره بر روی کاتالیست مؤثر است. در این تحقیق از روش تلقیح مرطوب برای تهیه کاتالیست استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، روش پراش اشعه ایکس (XRD) و جذب اتمی (AA)، اندازه ذرات نقره، درصد پراکندگی و میزان آنها تعیین شدند. نتایج نشان داد که کاتالیست تهیه شده در این تحقیق، در مقایسه با کاتالیست تجارتي با میزان نقره یکسان، دارای درصد پراکندگی بیشتری از ذرات نقره است. میزان نقره، درصد پراکندگی نقره و اندازه ذرات نقره در کاتالیست تهیه شده در این تحقیق و کاتالیست تجارتي در محدوده $5.25-14.30$ ، 14.3 درصد وزنی؛ $34.40-19.61$ ، 4.31 % و $67.3-112.1$ ، 90.3 nm نانومتر هستند.

کلمات کلیدی: کاتالیست اتیلن اکسید، کاتالیست نقره، ارتقادهنده سزیم، پراکندگی ذرات نقره، کریستال‌های نانو نقره.

Alpha Alumina Support and Ethylene Oxide Catalyst Preparation ($Ag/\alpha-Al_2O_3$) with High Dispersion of Nano-Silver Particles

S. Sadegh Hassani M.Sc., Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)
 M. R. Ghasemi Assistant Professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)
 M. Rashidzadeh Assistant Professor, Head of Catalysis Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)
 S. K. Massoodian B.Sc., Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

Abstract:

The catalyst used for partial oxidation of ethylene to ethylene oxide is $Ag/\alpha-Al_2O_3$ which its physicochemical properties, i.e., surface area, pore volume, silver contents and their dispersion profoundly affect its catalytic performance. In this research, alpha alumina as catalyst support with surface area and pore volume of $0.5-1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.11-0.2 \text{ ml g}^{-1}$, were prepared by physical mixing, grinding, extrusion and calcination. The deposition method of silver metal on catalyst support and the use of alkali metal during the catalyst preparation affect the silver particle dispersion on catalyst. In this work wet-impregnation method was used for catalyst preparation. Silver particles size, their percent dispersion and contents were determined using transmission electron microscope (TEM), x-ray diffraction (XRD) and atomic absorption (AA). Results showed that the catalyst prepared in this work with the same silver content had higher silver percent dispersion compare to the commercial type catalyst. Silver content, silver percent dispersion and silver particles size for catalyst prepared in this work and the commercial catalyst were in the range of, $5.25-14.30$, $14.3 \text{ wt}\%$; $34.40-19.61$, 4.31% and $67.3-112.1$, 90.3 nm .

Keywords: ethylene oxide catalyst, silver catalyst, silver dispersion, nano-silver crystals, cesium promoter

۱- مقدمه

نتیجه بر روی پایه مؤثر می‌باشند [۹]. سزیم از طریق خنثی نمودن مکان‌های اسیدی موجود بر روی پایه، از واکنش ایزومریزاسیون اتیلن اکسید و تشکیل استالدئید جلوگیری می‌کند. همچنین سزیم قدرت اتصال اتیلن اکسید به سطح را کاهش داده و از انجام اکسیداسیون بیشتر و تشکیل کربن‌دی‌اکسید ممانعت می‌کند. این عنصر در اتصال ذرات نقره به پایه، پراکندگی آن بر روی سطح پایه و افزایش امکان جذب اکسیژن بر روی نقره نیز نقش مهمی ایفا می‌کند [۱۰-۱۴]. مناسب ترین مقدار سزیم برای بهبود کارایی کاتالیست نقره در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ ppm می‌باشد [۱۴]. در این تحقیق، ابتدا پایه مناسب برای کاتالیست اتیلن اکسید ساخته شد و سپس کاتالیست نقره با استفاده از آن و پایه تجاری ساخته شد. خواص فیزیکی و شیمیایی این کاتالیست‌ها مورد مقایسه قرار گرفتند. پراکندگی و اندازه ذرات نقره در کاتالیست به کمک روش‌های XRD و TEM مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

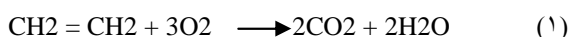
مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ درج شده است.

۲-۲- ساخت پایه کاتالیست

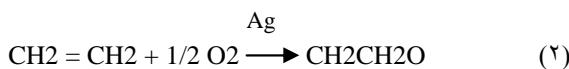
برای ساخت پایه کاتالیست اتیلن اکسید، مواد اولیه با نسبت‌های وزنی متفاوت (جدول ۲) با یکدیگر مخلوط فیزیکی شدند. در فرمولاسیون پایه، آلومینا و سودبوهمیت به عنوان ماده اصلی و جمع‌کننده، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، کک نفتی و گرافیت به عنوان بهبود دهنده رئولوژی، روان‌کننده و پرکننده منافذ^۱ برای ایجاد ساختار متخلخل استفاده شده است. مخلوط تهیه شده سپس به داخل خمیرساز^۲ منتقل شد و آب مقطر (به مقدار ۳۰-۲۰ درصد وزنی ماده خشک) به صورت پاششی به آن اضافه شد. بعد از نیم ساعت با تنظیم رطوبت و دست یابی به خواص مطلوب، خمیر با استفاده از اکسترودر شکل داده شد. خمیر به شکل استوانه‌ای میان تهی از اکسترودر خارج شد و بعد از اینکه به اندازه‌های مشخص بریده شدند به مدت شش ساعت داخل اجاق در دمای ۱۲۰-۱۰۰°C و به مدت ۳۰ ساعت داخل کوره طبق برنامه دمایی تا دمای ۱۵۰۰°C خشک و کلسینه شدند تا پایه کاتالیست تهیه شود.

اتیلن اکسید یکی از مهمترین ترکیبات واسطه است که در بسیاری از فرایندهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایند صنعتی تهیه اتیلن اکسید از طریق اکسیداسیون مستقیم اتیلن با هوا یا اکسیژن در مجاورت کاتالیست نقره انجام می‌شود. این ترکیب شیمیایی دارای مشتقات متعددی است که از مهم ترین آنها، اتیلن گلیکول‌ها، اتانول آمین‌ها و آکریلونیتریل‌ها می‌باشند و در ساخت ضدیخ، پلی استرها، الیاف مصنوعی، حلال‌های با نقطه جوش بالا، مواد ضد عفونی کننده، مواد گندزدا، مواد استریلیزه کننده وسایل پزشکی، چرم مصنوعی و غیره کاربرد فراوان دارند [۱۰، ۱۱].

واکنش‌های اصلی فرایند تولید اتیلن اکسید به صورت زیر است [۳]:



$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -1315 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -404 \text{ kJ/mol}$$

واکنش تولید اتیلن اکسید در حضور اکسیژن و در مجاورت کاتالیست $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با درصد بالای نقره (۹-۱۴/۵ درصد وزنی) انجام می‌شود. میزان و پراکندگی فلز نقره بر روی پایه کاتالیست، نقش مهمی در عملکرد کاتالیستی آن دارد. با توجه به تولید محصولات جانبی کربن‌دی‌اکسید و آب همراه با اتیلن اکسید، ساخت کاتالیستی با گزینش پذیری بالا، برای تولید اتیلن اکسید مطلوب است. پارامترهایی نظیر پایه، ارتقادهنده، اندازه ذرات و پراکندگی نقره در کاتالیست نقش مهمی را در گزینش پذیری کاتالیست برای تولید اتیلن اکسید ایفا می‌کند [۴].

آلومینا به دلیل غیر فعال بودن در واکنش ایزومریزاسیون اتیلن اکسید، مناسب ترین پایه برای ساخت کاتالیست فوق است. پایه مورد استفاده برای این منظور باید دارای مساحت سطح و تخلخل پایین باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی پایه می‌تواند ساختار و فعالیت کاتالیست را تحت تأثیر قرار دهد [۵-۷]. پایه آلومینا با سطح و حجم منافذ به ترتیب $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - 0.3 ml g^{-1} - 0.2 ، مناسب ترین پایه برای ساخت این کاتالیست می‌باشد [۸].

برخی از ترکیبات قلیایی نظیر سزیم برای ارتقاء گزینش پذیری این کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند که در نحوه پراکندگی

¹ - Pore filling agent

² - Kneader

جدول ۱- لیست مواد مصرفی

Merck, laboratory grade	آلفا آلومینا
Aldrich, laboratory grade	هیدروکسی پروپیل متیل سلولز
Sasol, Pural SB	سودوپوهمیت
مش ۲۴-۳۰	کک نفتی
Merck	گرافیت
Merck, laboratory grade	نقره نیترات
Aldrich, laboratory grade	اگزالیک اسید دوآبه
Aldrich, laboratory grade	اتیلن دی آمین
Aldrich, laboratory grade	سزیم هیدروکسید

تهیه کاتالیست:

۱۲ گرم از پایه کاتالیست در تبخیرکننده دوار^۱ ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ (فشار ۵۰ میلیمتر جیوه) قرار گرفت و سپس ۱۸ میلی‌لیتر از محلول تلقیح به پایه کاتالیست اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط محیط در حالت چرخشی قرار گرفتند. پایه‌های تلقیح شده با عمل صاف کردن از محلول جدا شده و به مدت ۳-۴ ساعت در دمای 120°C در داخل اجاق خشک و در داخل کوره طبق برنامه دمایی تا دمای 400°C به مدت ۳-۴ ساعت کلسینه شدند.

برای افزایش میزان نقره در کاتالیست‌ها، عمل تلقیح چندین مرحله تکرار شد. برای افزودن سزیم به عنوان ارتقادهنده به کاتالیست در جهت افزایش پراکندگی فلز نقره، در آخرین مرحله تلقیح، از محلول سزیم هیدروکسید (در صد وزنی) استفاده شد.

جدول ۲- ترکیب در صد مواد اولیه

نمونه	درصد وزنی ترکیبات				
	آلفا آلومینا	سودوپوهمیت	کک نفتی	هیدروکسی پروپیل متیل سلولز	گرافیت
A1	۷۲٫۱	۱۹٫۲۵	۴٫۸	۳٫۸۵	-
A2	۶۸	۱۷	۱۰	۵	-
A3	۶۴	۱۶	۱۰	۵	۵

۳- تعیین مشخصات کاتالیست

خواص فیزیکی و شیمیایی پایه کاتالیست و کاتالیست‌های نهایی با روش‌های متفاوت، بررسی شدند. میزان نقره به روش جذب اتمی تعیین شد. مساحت سطح و حجم منافذ نمونه‌های ساخته شده به روش BET و استفاده از دستگاه‌های Quantasorb و ASAP2000 تعیین شدند. از روش XRD برای تعیین فاز کریستالی، پراکندگی و اندازه ذرات نقره استفاده شد [۱۶-۱۵]. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری پراکندگی ذرات نقره و نیز اندازه آنها مورد بررسی قرار گرفتند.

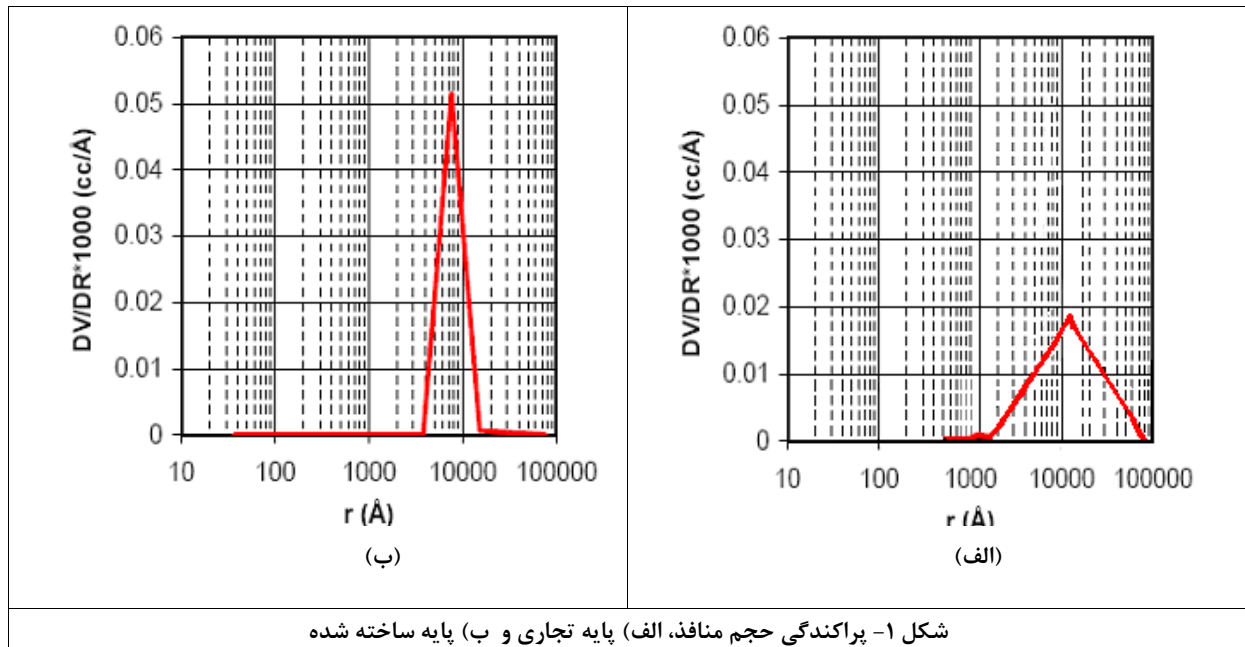
۲-۳- ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست از دو نوع پایه کاتالیست، ساخته شده در این تحقیق و تجاری (جدول ۳) و روش تلقیح مرطوب استفاده شد.

تهیه محلول تلقیح:

ابتدا ۷٫۵۵ گرم اگزالیک اسید در آب حل شد و سپس ۷٫۵۵ گرم نمک نقره نیترات در حال هم زدن به محلول اگزالیک اسید اضافه شد. با افزودن نمک نقره نیترات، رسوب نقره اگزالات تشکیل گردید و هم زدن مخلوط به مدت نیم ساعت ادامه یافت تا عمل رسوب‌دهی کامل شود. فاز جامد از فاز محلول به روش فیلتراسیون جدا شد و با حجم زیادی از آب، جهت حذف کامل یون‌های اضافی شستشو داده شد. در خاتمه برای حذف رطوبت، عملیات شستشو با اتانول انجام گردید. رسوب نقره اگزالات در محلول آبی ۶۳ در صد اتیلن دی آمین حل شد تا محلول ۳۰ درصد وزنی نقره به دست آید. از آنجائی که انحلال نقره اگزالات گرم‌ما می‌باشد، لذا برای تهیه این محلول از یک حمام یخ همراه با هم زدن مداوم استفاده شد. پس از انحلال کامل، یک محلول شفاف به دست آمد که حاوی کمپلکس $\text{Ag}_2(\text{EN})_2\text{C}_2\text{O}_4$ بود.

^۱ - Rotary evaporator



جدول ۳- خواص فیزیکی پایه‌های ساخته شده

نمونه	خواص فیزیکی	
	مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	حجم منافذ ($ml g^{-1}$)
A1	۰٫۵	۰٫۱۱
A2	۰٫۸	۰٫۱۵
A3	۱٫۲	۰٫۲

جدول ۴- خواص فیزیکی - شیمیایی پایه‌های تجاری و ساخته شده کاتالیست اتیلن اکسید

نوع پایه	طول (mm)	قطر خارجی (mm)	قطر داخلی (mm)	مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	حجم منافذ ($ml g^{-1}$)	شکل ظاهری	فاز کریستالی (XRD)
تجاری	۷٫۷۴	۷٫۶۵	۳٫۰۵	۰٫۳۰	۰٫۲۱	استوانه توخالی	آلفا-آلومینا
ساخته شده	۹٫۸۸	۶٫۷۰	۲٫۱۲	۱٫۲۰	۰٫۲۰	استوانه توخالی	آلفا-آلومینا

۴- بحث و نتایج

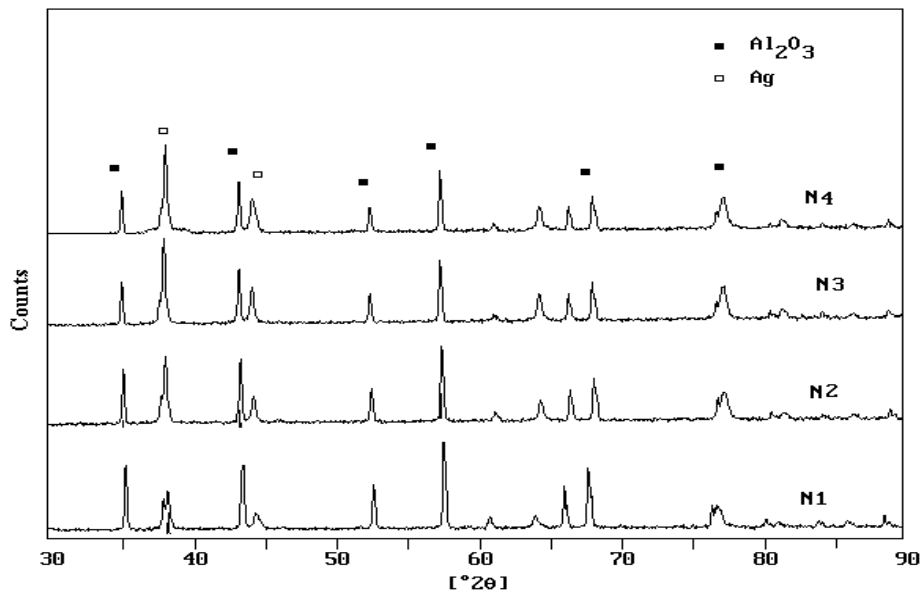
شکل ۱ مشاهده می‌شود، اندازه قطر منافذ در محدوده حفره‌های بزرگ می‌باشد که در این شرایط، مقاومت به نفوذ و یا به عبارت دیگر زمان اقامت مولکول‌ها در منافذ، شدیداً کاهش می‌یابد. در جدول ۳ مشخصات فیزیکی پایه‌های کاتالیستی متفاوت که در این تحقیق ساخته شد نشان داده شده‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه A3 هم‌خوانی خوبی با پایه کاتالیست تجاری دارد (جدول ۴).

یکی از پارامترهایی که منجر به قرار گرفتن مساحت سطح و حجم منافذ در محدوده فوق می‌شود، اندازه منافذ و پراکندگی

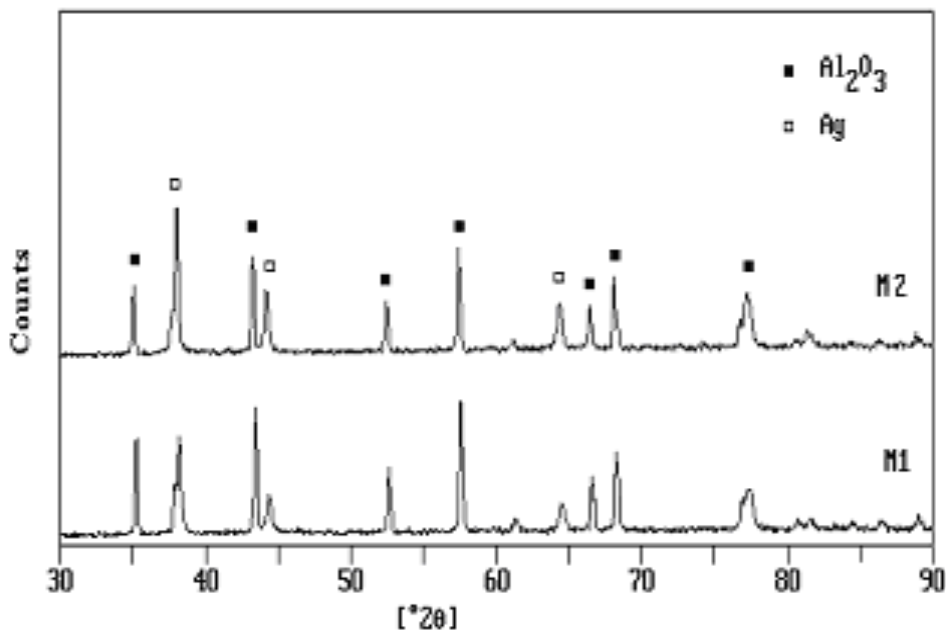
خواص فیزیکی پایه کاتالیست اتیلن اکسید، نقش بسیار مؤثری در واکنش اتیلن اکسید دارد. واکنش اتیلن اکسید، اکسیداسیون جزئی اتیلن می‌باشد و در این نوع واکنش‌ها زمان اقامت گونه‌های واکنش بر روی سطح کاتالیست و مقاومت‌های نفوذ، تعیین‌کننده محصولات واکنش می‌باشد [۱۷]. کاهش مقاومت‌های نفوذ از پارامترهای مؤثر در جهت افزایش راندمان فرآیند برای تولید اتیلن اکسید می‌باشد. افزایش در اندازه قطر منافذ، منجر به کاهش مقاومت به نفوذ می‌شود. همان‌طور که در

است. در این الگوها، فازهای کریستالی آلومینا و نقره شناسایی شدند و از این الگوها برای محاسبه اندازه ذرات نقره و پراکندگی آنها استفاده شده است [۱۶-۱۵].

آنها است [۱۷]. از آنجائی که پراکندگی آماری اندازه منافذ (شکل ۱)، حاکی از بزرگ بودن اندازه حفره‌ها است، این داده‌ها، نتایج بدست آمده برای حجم منافذ و سطح را تأیید می‌کند. الگوی پراش اشعه X برای کاتالیست با پایه تجارتي و ساخته شده در این تحقیق در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X کاتالیست‌های تهیه شده با پایه تجارتي، میزان نقره در نمونه‌های N1، N2، N3 و N4 به ترتیب ۵٫۲۵، ۹٫۷۰، ۱۴٫۱۰ و ۱۴٫۰۸ درصد وزنی می باشد. کاتالیست N4 حاوی ۰٫۰۲ درصد وزنی سزیم نیز می باشد.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X کاتالیست‌های تهیه شده با پایه ساخته شده، میزان نقره در نمونه M1 و M2 به ترتیب ۸٫۴۴ و ۱۴٫۳۰ درصد وزنی می باشد. کاتالیست M2 حاوی ۰٫۰۲ درصد وزنی سزیم نیز می باشد.

داده شده است. همان‌گونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود، کاتالیست‌های ساخته شده با پایه تجارتي دارای پراکندگی بالای نقره می‌باشد (N1 - N4). نتایج حاصل از مقایسه پراکندگی ذرات نقره برای تمام نمونه‌ها با میزان نقره یکسان (۱۴ در صد) نشان داد که کاتالیست تهیه شده در این تحقیق با استفاده از پایه ساخته شده بالاترین پراکندگی ذرات نقره را دارد، و همان‌گونه که مشاهده می‌شود در مقادیر یکسان نقره با افزودن سزیم به عنوان ارتقا دهنده ساختاری [۲۴-۱۸]، پراکندگی ذرات نقره افزایش یافته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای کاتالیست‌های M2 و N4 در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. این تصاویر، نتایج حاصله از اندازه ذرات نقره و نیز پراکندگی آنها را که با روش پراش اشعه X بدست آمده را تأیید می‌کنند.

خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از پایه‌های ساخته شده و تجارتي و نیز کاتالیست تجارتي به ترتیب در جدول‌های ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این جداول مشاهده می‌شود، افزایش درصد نقره منجر به افزایش اندازه ذرات نقره و کاهش پراکندگی آنها شده است. استفاده از مقادیر کم سزیم به عنوان ارتقا دهنده، باعث شد که حتی برای درصدهای زیاد نقره بر روی سطح پایه، اندازه ذرات نقره کاهش و پراکندگی آنها افزایش یابد. نتایج بدست آمده برای پایه ساخته شده در مقایسه با پایه تجارتي بهتر است که این تفاوت بدلیل پراکندگی اندازه منافذ و سطح پایه ساخته شده می‌باشد. پراکندگی و اندازه ذرات نقره برای کاتالیست‌های ساخته شده و تجارتي با میزان متفاوت نقره در نمودار ستونی ۴ نشان

جدول ۵- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های اکسید اتیلن ساخته شده با استفاده از پایه تجاری

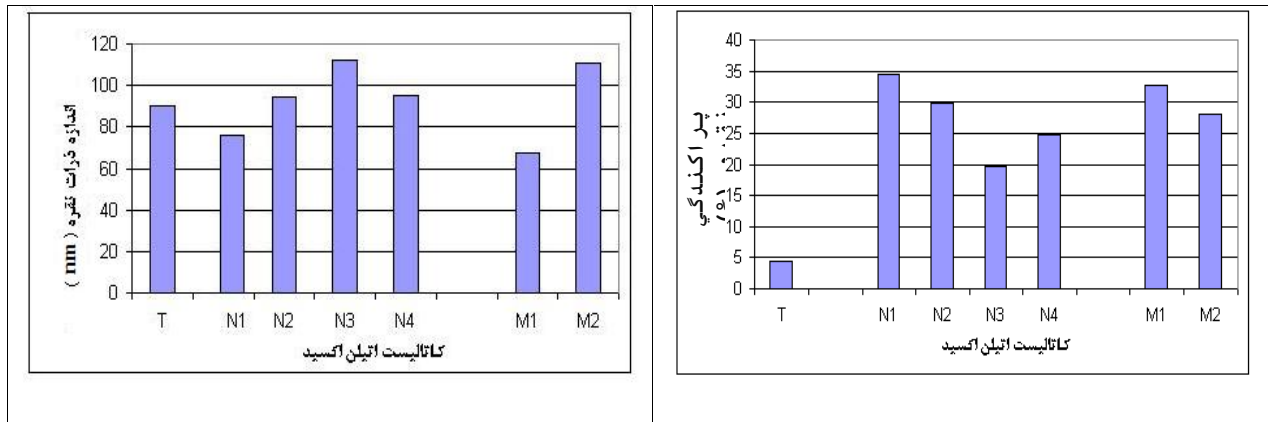
نام کاتالیست	درصد وزنی نقره	درصد وزنی سزیم	مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	پراکندگی نقره (%D)	اندازه ذرات نقره (nm)
N1	۵,۲۵	۰,۰۰	۰,۴۰	۳۴,۴۰	۷۶,۴
N2	۹,۷۰	۰,۰۰	۰,۴۰	۲۹,۹۱	۹۴,۵
N3	۱۴,۱۰	۰,۰۰	۰,۴۰	۱۹,۶۱	۱۱۲,۱
N4	۱۴,۰۸	۰,۰۲	۰,۴۰	۲۴,۸۰	۹۵,۵

جدول ۶- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های اکسید اتیلن تهیه شده با استفاده از پایه ساخته شده

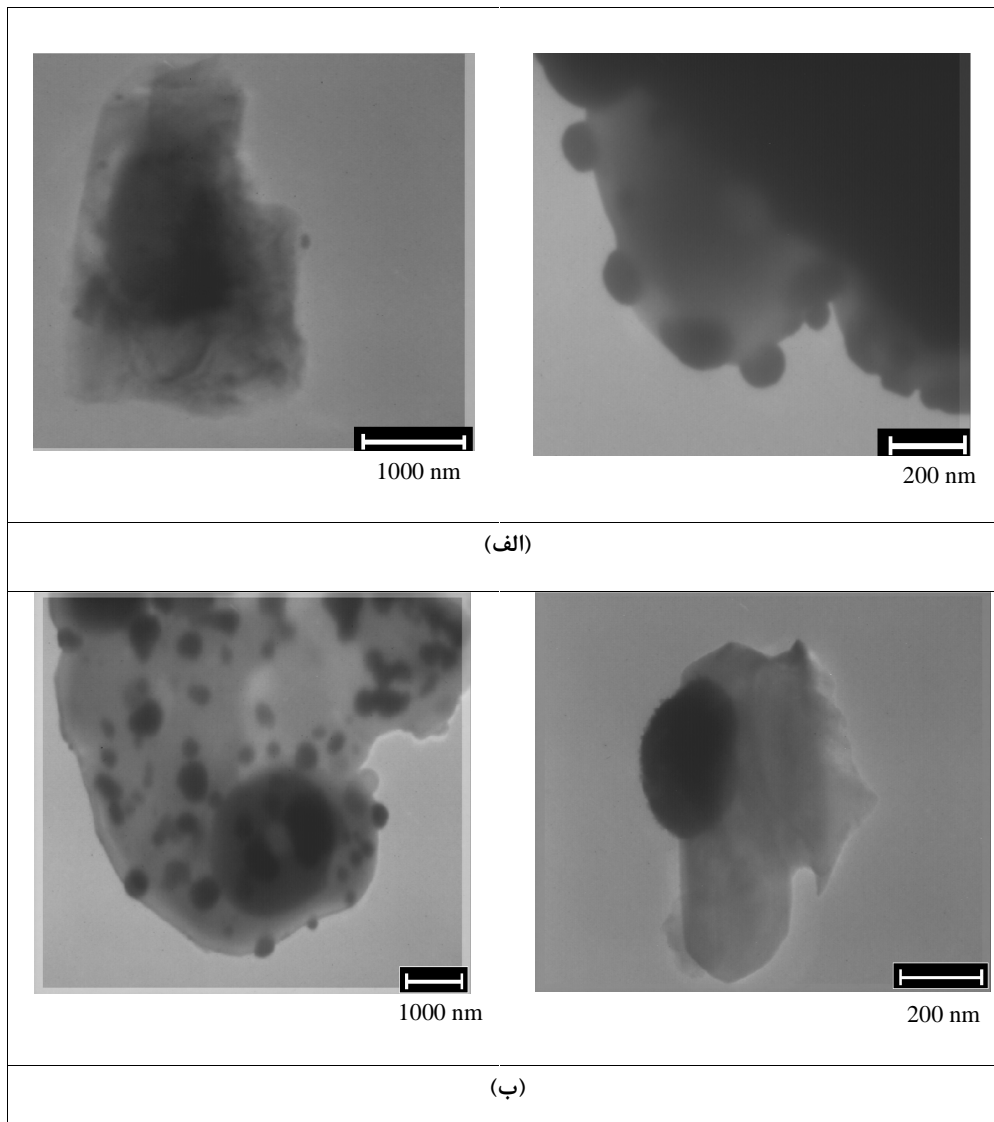
نام کاتالیست	درصد وزنی نقره	درصد وزنی سزیم	مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	پراکندگی نقره (%D)	اندازه ذرات نقره (nm)
M1	۸,۴۴	۰,۰۰	۱,۳۰	۳۲,۶۶	۶۷,۳
M2	۱۴,۳۰	۰,۰۲	۱,۰۸	۲۸,۰۴	۱۱۰,۶

جدول ۷- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست تجاری (T)

مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	درصد وزنی نقره	پراکندگی نقره (%D)	اندازه ذرات نقره (nm)
۰,۷۲	۱۴,۳	۴,۳۱	۹۰,۳



شکل ۴ - نمودار ستونی پراکندگی و اندازه ذرات نقره در کاتالیست‌های ساخته شده و کاتالیست تجاری (نمونه T)



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری کاتالیست‌های (الف) N4 و (ب) M2

۵- نتیجه گیری

نتایج حاصل در این تحقیق نشان داد که، خواص فیزیکی پایه کاتالیست و روش تلقیح فلز نقره بر روی آن، نقش مؤثری در تهیه کاتالیست اتیلن اکسید دارد. با استفاده از روش مناسب تلقیح، کاتالیست تهیه شده در این تحقیق خواص فیزیکی - شیمیایی بهتری نسبت به کاتالیست تجاری دارد، که گویای عملکردی خوب در فرآیند نیز خواهد بود. در این تحقیق پایه کاتالیست با مساحت سطح و حجم منافذ به ترتیب $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و 0.2 ml g^{-1} ساخته شد و سپس با استفاده از روش تلقیح کاتالیست نهایی ساخته شد. کاتالیست تهیه شده در این تحقیق، در مقایسه با کاتالیست تجاری با میزان نقره یکسان، دارای درصد پراکندگی بیشتری از ذرات نقره است. میزان نقره، درصد پراکندگی نقره و اندازه ذرات نقره در کاتالیست تهیه شده در این تحقیق و کاتالیست تجاری در محدوده $14.30-5.25$ ، 14.3 درصد وزنی؛ $19.61-34.40$ ، 4.31 درصد و $112.1-67.3$ ، 90.3 نانومتر هستند. با افزودن سزیم، پراکندگی ذرات نقره افزایش یافته است. نتایج تحقیقات نشان داده است $[18-24]$ که سزیم بعنوان عامل اتصال کریستالهای نقره با سطح آلومینا عمل می کند و منجر به تولید سطحی با پوششی بیشتر و یکنواخت تر از کریستالهای نقره می شود، بنابراین سزیم بعنوان یک ارتقاء دهنده در ساز و کار رسوب دهی کریستالهای نقره بر روی سطح آلومینا موثر می باشد.

مراجع

- [13] Kitson, M. and Lambert, R.M. "surface science", 109, pp.60, 1981.
- [14] Monnier, J.R., Stavinoha, J.L. and Minga, R.L. "Journal of catalysis", 226, pp.401, 2004.
- [15] Cullity, B.D., "Elements of x-ray powder diffraction", Addison-wasley, 1978.
- [۱۶] احمدی، کامران، عطارنژاد، محمدعلی، قنبری، ابراهیم و خان آقا، شکراله، "فصلنامه تحقیق"، ۱، شماره ۴۲، پائیز ۱۳۸۰.
- [17] Ayame, A., Uchida, Y., Ono, H., Miyamoto, M., Sato, T. and Hayasaka, H. "Applied Catalysis A: General" 244, pp.59, 2003.
- [18] Epling, W.S., Hoflund, G. B. and Minahan, D. M. "J. Catal." 171, pp.490, 1997.
- [19] Grant, R. B. and Lambert, R. M. "Langmuir" 1, 29, 1985.
- [20] Tan, S. A., Grant, R. B. and Lambert, R. M. "J. Catal." 106, pp. 54, 1987.
- [21] M. Kitson and R. M. Lambert, "Surf. Sci." 109, pp. 60, 1981.
- [22] J. R. Monnier, J. L. Stavinoha Jr., and R. L. Minga, "J. Catal." 226, pp.401, 2004.
- [23] Minahan, D. M., Hoflund, G. B., Epling, W. S. and Schoenfeld, D. W. "J. Catal." 168, pp.393, 1997.
- [24] Sajkowski, D. J. and Boudart, M. "Catal. Rev. Sci. Eng." 29, pp.325, 1987.
- [1] Jankowiak, J. T. and Barteau, M. A. "Journal of catalysis", 236(2) pp.366, 2005.
- [2] Kim, Y. Ch., Park, J. S., Lee, S. R., Lee, Y. J. and Moon, D. J. "catalysis today", 87, pp. 153, 2003.
- [3] Leach, B. E. "Applied industrial catalysis", vol.1, academic press, 1983.
- [4] Sajkowski, D. J. and Budart, M. "catalysis review science engineering", 29, pp. 325, 1987.
- [5] Mao, Ch. F. and Vannic, M. A. "Applied catalysis A: General", 122, pp. 61, 1995.
- [6] Lee, J. L., Verykios, X. E. and Pitchai "Applied catalysis", 44, pp. 223, 1988.
- [7] Fotopoulos, A. P. and Triantafyllidis, K. S. "catalysis today", 127(1-4), pp. 148, 2007.
- [8] Pak, S. US patent 0062556A1 (2009).
- [9] Xiaohong, Y. and Shi,Z., "Applied catalysis A", 92, pp. 73, 1992.
- [10] Epling, W. S., Hoflund, G.B. and Minahan, D.M. "Journal of catalysis", 171, pp. 490, 1997.
- [11] Grant, R. B. and Lambert, R. M., "Langmuir", 1, pp. 29, 1985.
- [12] Tan, S. A., Grant, R. B. and Lambert, R. M. "Journal of catalysis", 106, pp. 54, 1987.