

بررسی تأثیر پارامتر pH بر فرایند تهیه کاتالیست CoMo/Alumina بر پایه گاما آلومینای اکستروود از بوهمیت تهیه شده به روش رسوب گذاری

زهرا شهیدیان*، آزاده پاپن

کرج، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران (وابسته به جهاد دانشگاهی)

چکیده: در این پژوهش پودر آلومینا به روش رسوب گذاری تهیه شد. ژل بوهمیت از هیدرولیز آلومینیوم نترات در pH گستره ۹-۸ و دمای ۹۰ درجه سلسیوس تهیه شد و ژل به دست آمده پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس اکستروود شد. اکسترودهای تهیه شده در آون خشک شده و سپس در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تکلیس شد. نمونه های گاما آلومینای اکستروود به دست آمده دارای سطح BET بالای $200 \text{ m}^2/\text{g}$ و متوسط اندازه حفره های 63 nm ، 111 nm ، 66 nm بودند. از گاما آلومینای اکستروود تهیه شده به عنوان پایه کاتالیست استفاده شد و به روش تلقیح تر ابتدا ترکیب مولیبدن و سپس ترکیب کبالت روی آن نشانده شد. میزان فلزات مؤثر نشانده شده به وسیله XRF اندازه گیری شد. برای آزمودن میزان قدرت کاهش (احیای) کاتالیست، آزمون TPR روی بهترین نمونه انجام شد.

واژه های کلیدی: گاما آلومینا، اکستروود، بوهمیت، کاتالیست، کاتالیست CoMo.

KEY WORDS: Gama alumina, Extruded gama alumina, Boehmite, catalyst, CoMo catalyst.

مقدمه

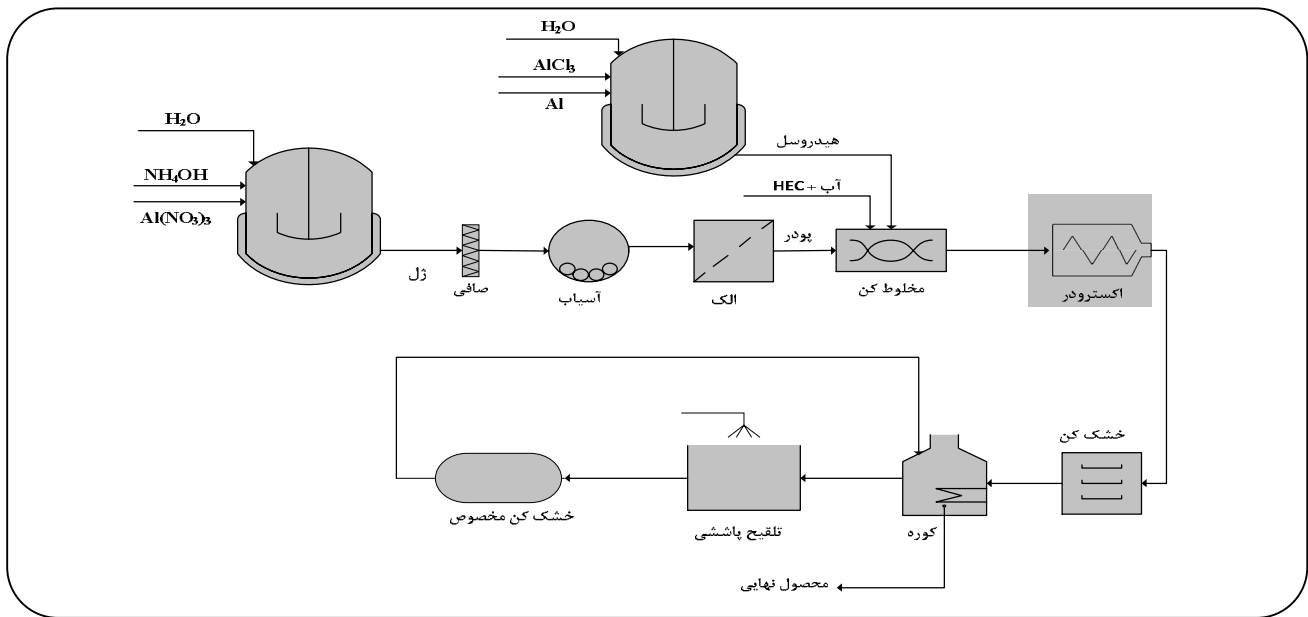
γ -آلومینا که در دمای پایین به صورت $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ با $n < 0.6$ و بدون آب در دمای کمتر از 600°C شناخته می شود، به طور عموم به عنوان پایه در کاتالیست های ناهمگن شناخته می شود و این به خاطر قیمت پایین، پایداری دمایی، سطح فعال زیاد و برهمکنش مناسب با فلزهای واسطه ای است که بر روی آن ترسیب می شوند [۳]. آلومینای رسوبی از واکنش و اختلاط دو محلول مناسب در شرایط کنترل شده دمایی و pH به دست می آید. ترکیب کره لیگاند اطراف بدون Al^{3+} به شدت تحت تأثیر pH محلول است و از این رو در بین عامل های مؤثر در ساختار نهایی آلومینا (pH، دما، زمان ماند^(۱))، پارامتر pH محیط به دلیل اینکه روی ساختار رسوب و مورفولوژی محصول نهایی تأثیر

آلومینای تهیه شده از فرایند بایر در مقیاس صنعتی در بسیاری از زمینه های گوناگون علمی و صنعتی از جمله سرامیک ها، کاتالیست ها، و ساینده ها مواد دارویی کاربرد دارد [۱]. از زمانی که کارایی کاتالیست های ناهمگن وابسته به پارامترهای فعالیت، گزین پذیری و طول عمر در نظر گرفته شده است، نه تنها انتخاب موادی که تأمین کننده انتظارهای مورد نظر باشند مهم است، بلکه فرایند تهیه کاتالیست با بافت مورد نظر و پایداری دلخواه هم دارای اهمیت می شود. اگرچه پایداری اجزای تشکیل دهنده کاتالیست، تعیین کننده هستند ولی بافت و پایداری نمونه کاتالیست می تواند به شدت تحت تأثیر انتخاب یک روش مناسب برای تهیه کاتالیست باشد. [۲]

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: z_shahidian@yahoo.com

(۱) Aging time



شکل ۱- شمای کلی فرآیند تهیه کاتالیست پایه γ -آلومینای اکسترودر.

شد.

بخش تجربی

مواد و وسایل

ترکیبات به کار برده شده در این پژوهش مانند آمونیاک، آلومینیوم نیترات، هپتامولیدات آمونیم ۷ آبه، هیدروکسی اتیل سلولز، کبالت نیترات ۶ آبه همگی با درجه آزمایشگاهی و خلوص بالا به کار برده شدند، هیدروسل آلومینا در آزمایشگاه تهیه شد. به منظور انجام آنالیزهای مربوطه از دستگاه PHILIPS مدل PW1480 برای انجام آزمون XRF، از دستگاه PHILIPS مدل PW1800 برای انجام آزمون XRD با لامپ Cu، ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA و از دستگاه Hitachi مدل 3900N برای انجام آزمون SEM استفاده شد. برای انجام آزمون TPR (احیای برنامه ریزی شده دمایی) از دستگاه مدل Belcat A با آشکارساز هدایت گرمایی استفاده شد.

در این پژوهش ابتدا نمونه پودر آلومینای رسوبی در مقیاس آزمایشگاهی و به منظور تهیه γ -آلومینای اکسترودر به عنوان پایه کاتالیست تهیه شد. در شکل ۱، شمای کلی فرآیند تهیه کاتالیست گاما آلومینای اکسترودر آورده شده است. به منظور جلوگیری از ورود هرگونه آلودگی کلیه اجزای سامانه از شیشه و فولاد ضد زنگ تهیه شد و برای وارد کردن واکنشگرها (آلومینیوم نیترات و محلول NH_4OH) به درون ظرف واکنش از دو پمپ پریستالتیک بهره

زیادی دارد بسیار حائز اهمیت است. به این صورت که چنانچه که pH محلول از ۹ بالاتر رود، ساختار بوهمیت از بین رفته و ساختار بایریت ظاهر می شود که دارای سطح فعال بسیار کمتری نسبت به ساختار بوهمیت است [۹-۴].

کاتالیست های CoMo/Alumina که به منظور انجام فرآیند گوگردزدایی در صنایع نفت و پتروشیمی به کار برده می شوند از دسته کاتالیست های پایه آلومینا هستند که پارامترهای سطح فعال، حجم حفره و اندازه حفره های پایه روی ویژگی ها و کارایی آنها تاثیر زیادی دارد. گوگردزدایی یک فرآیند شیمیایی کاتالیستی با کاربرد گسترده است که می تواند گوگرد را از گاز طبیعی و محصولات نفتی تصفیه شده همچون بنزین، سوخت دیزل، نفت سفید و نفت کوره حذف کند. هدف از حذف گوگرد، کاهش خروج گوگرد دی اکسید (SO_2) ناشی از مصرف این سوخت ها در وسایل نقلیه، هواپیما، قطار، کشتی، کوره های صنعتی و دیگر شکل های احتراق سوختی است. به طور معمول کاتالیست های گوگردزدا به روش تلقیح تر در محلول ۱۰٪ وزنی مولیدن تهیه می شوند. پیش ماده این مرحله آمونیوم هپتامولیدات است. غلظت پیش ماده، تعیین کننده نوع ساختار مولکولی مولیدن در کاتالیست می باشد [۱۳-۱۰].

در این پژوهش تاثیر پارامتر pH در گستره ۸-۹ بر روی ویژگی های محصول نهایی (کاتالیست CoMo/Alumina اکسترودر) بررسی شد و این ویژگی ها با ویژگی های کاتالیست شاهد صنعتی مقایسه

استفاده شد. به کمک pH-meter آزمایشگاهی، pH هر سه ظرف واکنش واکنش به ترتیب در ۸، ۸/۵ و ۹ مدام در طول انجام واکنش رسوب‌گذاری و انجام مرحله ماند در کنترل بوده و ثابت نگه داشته شد.

اولین گام برای تهیه پودر آلومینای رسوبی، حل کردن آلومینیوم نیترات در آب مقطر و تهیه محلولی با غلظت $0.52M$ از آن و تهیه محلول آمونیاک ۵٪ است (از آنجا که کنترل pH محیط در طول عمل رسوب‌گذاری و زماند ماند بسیار اهمیت دارد بنابراین با رقیق کردن آمونیاک مصرفی می‌توان کنترل بیشتری روی pH واکنش داشت. دو محلول در ظرف‌های مناسب ریخته و به نسبت ۱:۲ به کمک ۲ پمپ پرستالیتک وارد یک راکتور استیل دو جداره ۵ لیتری شدند که دارای ۱ لیتر آب $90^{\circ}C$ بوده و به شدت با دور همزن $500 RPM$ در حال هم خوردن بود. رسوب تشکیل شده در اثر هیدرولیز آلومینیوم نیترات به مدت ۳ ساعت در مرحله ماند و در دمای $90^{\circ}C$ درحالی که به شدت هم زده می‌شد باقی ماند و سپس رسوب با استفاده از کاغذ صافی و خلاء از محلول جدا شد. هر سه ژل به دست آمده ابتدا با محلول آمونیاک ۵٪ و سپس با آب مقطر جوشان شسته شدند تا در صورت باقی ماندن یون نیترات واکنش نکرده، ژل بدون هرگونه ناخالصی شوند. در مرحله بعد هر سه ژل به دست آمده در خشک کن و در دمای $110-120^{\circ}C$ خشک شده و برای آماده‌سازی پودر و تهیه اکسترود آماده شدند. از آنجا که در تهیه خمیر اکسترود اندازه ذره‌ها مهم است بنابراین پس از خشک شدن سه نمونه ژل آلومینا در خشک‌کن و به منظور تهیه پودر با اندازه ذرات مناسب، ابتدا سه نمونه ژل خشک شده که به صورت کلوخه درآمده بودند در دستگاه آسیاب، خردایش شده و سپس ذره‌های خرد شده و پودر شده از الک مش ۸۰ عبور داده می‌شدند. ذره‌های رد شده از الک ابتدا با پودر سلولزی (به نسبت ۷-۵٪ وزنی پودر) به صورت خشک مخلوط شده و سپس از هیدروسل آلومینا (به نسبت ۱۴-۱۰٪ وزنی پودر) به عنوان بایندر که در آب مقطر (به نسبت ۳۰-۲۰٪ وزنی پودر) حل شده بود بر روی مخلوط مواد خشک پاشیده می‌شد، پس از اختلاط این مواد و ورز دادن آنها به مدت ۲ ساعت یا بیشتر خمیر به دست آمده اکسترود شد و سپس ابتدا اکسترودهای به دست آمده در آون با دمای $110-120^{\circ}C$ خشک شده و سپس با برنامه ریزی دمایی تا دمای $600^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت تکلیس شدند. در شکل ۲ تصویر ۲-آلومینای

اکسترود نهایی آورده شده است.

پس از تهیه پایه گاما آلومینای اکسترود و به منظور نشانیدن فلزهای مؤثر مولیبدن و کبالت، ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی از نمک هپتامولیدات آمونیوم ۷ آبه (معادل $14\% MoO_3$) تهیه شده و روی پایه اکسترود اسپری شد. سپس به کمک دستگاه تبخیر کننده چرخشی با دور $40 rpm$ و با نرخ $10^{\circ}C$ در هر ۲۰ دقیقه، آب اضافی خشک شد تا لایه نازکی از نمک روی پایه گاما آلومینای اکسترود تشکیل شود. پایه تلقیح شده با نمک مولیبدن در آون با دمای $110-120^{\circ}C$ خشک شده و سپس با برنامه ریزی دمایی تا دمای $600^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت تکلیس شد. سپس محلول ۱۴٪ وزنی از کبالت نیترات ۶ آبه (معادل $3.5\% CoO$) تهیه شده و روی نمونه اسپری شد. سپس به کمک دستگاه تبخیر کننده چرخشی

با دور $40 rpm$ و با سرعت $10^{\circ}C$ در هر ۲۰ دقیقه، آب اضافی تبخیر شد تا لایه نازکی از نمک روی پایه گاما آلومینای اکسترود تشکیل شود. پایه تلقیح شده با نمک کبالت در آون با دمای $110-120^{\circ}C$ خشک شده و سپس با برنامه ریزی دمایی تا دمای $600^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت تکلیس شد.

نتیجه‌ها و بحث

مهم‌ترین مسئله در تهیه ۲-آلومینا و سپس کاتالیست با خواص مناسب، دستیابی به ساختار و سطح فعال مورد نظر و دستیابی به توزیع مناسبی از فلزات مؤثر نشانده شده روی پایه است از این رو نمونه پودر به دست آمده از فرایند رسوب‌گذاری و اکسترودهای تهیه شده پس از انجام عملیات گرمایی (تکلیس) و تلقیح از نظر ساختار بلوری و اندازه‌گیری سطح فعال و اندازه‌گیری میزان فلزات مؤثر نشانده شده مورد بررسی قرار گرفتند.

در جدول ۱ اطلاعات به دست آمده از طیف XRD با اطلاعات به دست آمده برای طیف بوهیمیت با مرجع مقایسه شده است. دیده می‌شود که طبق اطلاعات به دست آمده از طیف XRD نمونه و مطابقت آن با اطلاعات مرجع اعلام شده برای بوهیمیت ساختار نمونه‌ها تا حد زیادی به ساختار مرجع نزدیک است.

پس از تهیه اکسترود از سه نمونه پودر بوهیمیت به دست آمده و انجام عملیات گرمایی (تکلیس) روی اکسترودهای یاد شده، انتظار ظاهر شدن ساختار گاما آلومینا می‌رود که اثبات این مهم هم

با انجام آزمون XRD امکان پذیر است. در جدول ۲ نتایج به دست آمده آورده شده است.
از طیف XRD هریک از نمونه ها پس از تکلیس و تهیه اکستروود
جدول ۱- اطلاعات طیفی پودر بوهمیت تهیه شده.

شدت	JCPDS Card no. 005-0190	فاصله d (دیده شده)	hkl
۱۰۰	۶,۱۱۰	۶,۱۶۱	۰۲۰
۶۵	۳,۱۶۴	۳,۱۹۶	۰۲۱
۵۳	۲,۳۴۶	۲,۳۶۰	۱۳۰
۳۲	۱,۸۶۰	۱,۸۶۷	۱۵۰
۱۳	۱,۶۶۲	۱,۶۶۵	۱۵۱
۱۶	۱,۴۵۳	۱,۴۴۸	۱۳۲

جدول ۲- اطلاعات طیف XRD سه نمونه پایه کاتالیست اکستروود.

نمونه شماره ۱ (pH=۸)		
شدت	JCPDS Card no.004-0858	فاصله d (دیده شده)
۱۰	۲,۷۵۰	۲,۷۶۷
۶۰	۲,۴۳۰	۲,۴۲۴
۶۰	۲,۳۰۰	۲,۲۸۹
۱۰۰	۲,۰۰۰	۱,۹۹۵
۱۰۰	۱,۴۰۰	۱,۴۰۴
نمونه شماره ۲ (pH=۸.۵)		
۱۰	۲,۷۵۰	۲,۷۳۴
۶۰	۲,۴۳۰	۲,۴۵۳
۶۰	۲,۳۰۰	۲,۲۸۹
۱۰۰	۲,۰۰۰	۲,۰۱۴
۱۰۰	۱,۴۰۰	۱,۴۱۰
نمونه شماره ۳ (pH=۹)		
۱۰	۲,۷۵۰	۲,۷۴۱
۶۰	۲,۴۳۰	۲,۴۳۰
۶۰	۲,۳۰۰	۲,۳۰۲
۱۰۰	۲,۰۰۰	۲,۰۰۱

۱/۴۰۱

۱/۴۰۰

۱۰۰

جدول ۳- پارامترهای اندازه‌گیری شده با انجام آزمون BET روی نمونه‌های گاما آلومینای اکستروود شده و تکلیس شده.

نمونه شاهد	
پارامتر	مقدار گزارش شده
سطح فعال	$230 \text{ m}^2/\text{g}$
متوسط اندازه حفره‌ها	810 nm
حجم حفره‌ها	$0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$
نمونه شماره ۱ (pH=۸)	
پارامتر	مقدار گزارش شده
سطح فعال	$202 \text{ m}^2/\text{g}$
متوسط اندازه حفره‌ها	66 nm
حجم حفره‌ها	$0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$
نمونه شماره ۲ (pH=۸.۵)	
پارامتر	مقدار گزارش شده
سطح فعال	$224 \text{ m}^2/\text{g}$
متوسط اندازه حفره‌ها	804 nm
حجم حفره‌ها	$0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$
نمونه شماره ۳ (pH=۹)	
پارامتر	مقدار گزارش شده
سطح فعال	$217 \text{ m}^2/\text{g}$
متوسط اندازه حفره‌ها	1163 nm
حجم حفره‌ها	$0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$

استفاده به عنوان پایه کاتالیست هستند، ولی همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود هرچه pH به ۹ نزدیک‌تر باشد، ویژگی‌های نمونه‌های اکستروودی به منظور کاربردهای کاتالیستی دلخواه‌تر می‌شود.

از آنجاکه وجود هرگونه حباب یا ترک و شکستگی روی سطح پایه کاتالیست موجب کاهش استحکام^(۱) آن و در نهایت پایین آمدن عمر کاتالیست نهایی می‌شود از این رو به منظور بررسی و مقایسه سطح اکسترودهای تهیه شده در مقیاس میکروسکوپی، به

طبق اطلاعات به دست آمده از طیف سه نمونه پایه کاتالیست اکستروود، نمونه ۳ بیشترین همخوانی را از نظر ساختار با اطلاعات مرجع دارد.

سطح فعال نمونه با آزمون BET اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۳ آورده شده است.

از آنجاکه برای پایه کاتالیست صنعتی CoMo/Alumina مورد مصرف در صنایع نفت و پتروشیمی [۱۴ و ۱۵]، سطح فعال $170-250 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفره $0.3-0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ گزارش شده است، بنابراین اکسترودهای تهیه شده دارای خواص قابل قبول برای

کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح آنها مورد بررسی قرار

صاف و بدون ترک و شکستگی یا حباب هستند.

گرفت. در شکل ۵ تصویر SEM از اکسترودهای گاما آلومینای تهیه شده

آورده شده است. دانه های اکستروود دارای سطح به طور عمده

جدول ۴- نتیجه های آزمون XRF روی نمونه های کاتالیست اکستروود پایه آلومینا.

شماره نمونه	MoO ₃ %	Co ₃ O ₄ %	Al ₂ O ₃ %
شاهد	۱۴٫۰	۳٫۷۴	۸۲٫۲۶
۱	۷٫۶۳	۶٫۰۹	۸۶٫۲۸
۲	۲۰	۵٫۲	۷۴٫۸۰
۳	۱۳٫۴۲	۵٫۹۱	۸۰٫۶۷

جدول ۵ - اطلاعات به دست آمده از آنالیز TPR نمونه ۳.

اطلاعات قله اول (°C)			اطلاعات قله دوم (°C)		
T _i (S)	T _f (S)	T _m (°C)	T _i (S)	T _f (S)	T _m (°C)
۵۴۹۶	۸۵۹۴	۳۹۸	۸۵۹۵	۱۳۵۸۹	۷۵۳
مصرف واقعی H ₂ (mmol/g _{catalyst})			مصرف واقعی H ₂ (mmol/g _{catalyst})		
۰٫۶۲۸			۲٫۰۲۸		
مصرف نظری H ₂ (mmol/g _{catalyst})			مصرف نظری H ₂ (mmol/g _{catalyst})		
۰٫۹۸			۲٫۷۳۷۵		
سطح زیر پیک			سطح زیر پیک		
۵٫۹۴۵٫۰۲۲			۱۹٫۲۰۳٫۹۴۰		

در جدول ۵ اطلاعات به دست آمده برای نمونه ۳ آورده شده است (T_i: زمان شروع، T_f: زمان پایان احیا، T_m: دمای بیشینه) همان گونه که در شکل نیز دیده می شود. پیک دوم که مربوط

به احیای مولیبدن اکسید است متقارن تر از پیک اول می باشد که مربوط به احیای کبالت است، بنابراین می توان نتیجه گرفت که توزیع مولیبدن روی سطح تا حدودی بهتر انجام شده است. سطح زیر پیک که متناظر با میزان هیدروژن جذب شده می باشد برای پیک مولیبدن بیشتر است و از آنجا که فلز مؤثر اصلی مولیبدن است

به منظور اندازه گیری میزان فلز مؤثر نشانده شده روی پایه کاتالیست، پس از تلقیح و تثبیت، میزان نمک های فلزهای مؤثر نمونه ها با آزمون XRF تعیین شد. در جدول ۴ نتیجه های به دست آمده آورده شده است.

از آنجا که نمونه ۳ از لحاظ پارامترهای ساختار بلوری، سطح فعال، حجم حفره، اندازه حفره، میزان فلزهای مؤثر نشانده شده بیشترین شباهت را با نمونه شاهد داشت بنابراین مورد آزمون TPR قرار گرفت. در شکل ۶ پروفیل تهیه شده برای این نمونه آورده شده است.

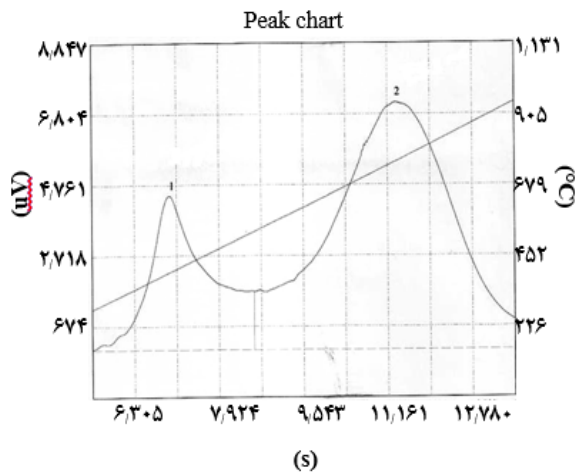
این نتیجه قابل انتظار بود. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود مصرف هیدروژن برای فلز مولیبدن و کبالت به مقدار نظری نزدیک است. کلی اولیه ۱۲۰۰ ppm و شرایط عملیاتی فشار ۱۵ bar، خوراک ۳۰ mL/h آورده شده است.

(۱) Total sulfur

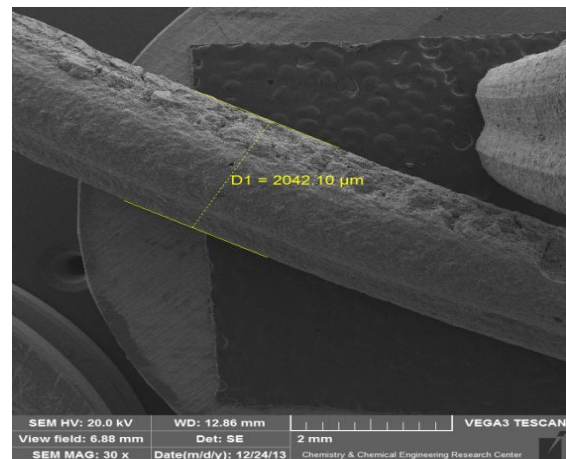
به منظور تعیین کارایی عملکرد کاتالیست تست راکتوری انجام شد در جدول ۶ میزان گوگرد کلی^(۱) نهایی برای نمونه شاهد و نمونه شماره ۳ برای خوراک نفتا با میزان گوگرد

جدول ۶ - مقایسه عملکرد نمونه شاهد و نمونه شماره ۳ در گوگردزایی از خوراک نفتا.

۳۳۰	۳۱۰	۲۹۰	۲۷۰	دما، °C
نمونه شاهد				
۰٫۷	۱٫۸	۷	۳۰	میزان گوگرد، ppm
نمونه ۳				
۱٫۴	۵	۱۲	۴۷	میزان گوگرد، ppm



(s)



شکل ۵- تصویر SEM از گاما آلومینای اکستروود.

شکل ۶ - پروفیل TPR تهیه شده برای نمونه شماره ۳.

به کار برده شده در آن به ترتیب ۱۴٪ و ۳/۵٪ باشد بنابراین نمونه شماره ۳ بیشترین شباهت را از نظر ویژگی‌های مورد نظر نمونه صنعتی دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۲۹.

نتیجه گیری

با توجه نتایج به دست آمده و با توجه به اینکه کاتالیست مورد استفاده برای گوگردزایی از سیالات نفتی (گاز و نفت سبک) در صنعت می بایست دارای سطح فعال $250-170 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفره $0.3-0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ بوده و اکسید فلزات مولیبدن و کبالت

مراجع

- [1] Warthen J.L., Preparation of Macroporus Alumina Extrudates, *US.Patent, 853,789*, (1974).
- [2] Potdar H.S., Ki-Won Jun, Synthesis of Nano-Sized Porous γ -Alumina Powder via a Precipitation/Digestion Route, *Applied catalyst A:General*, **321**: 109-116 (2007).
- [3] Vogel R.F., Mercelin G., The Preparation of Controlled Pore Alumina, *Applied catalyst*, **12**:

- 237-284 (1984).
- [4] Kiyoshi Okada, Toru Nagashima, [Relationship between Formation Conditions, Properties and Crystallite Size of Bohemite](#), *J. of Colloid and Interface Science*, **253**: 308-314 (2002).
- [5] Johnson M.F.L., Mooi J., [The Origin and Types of Pores in Some Alumina Catalysts](#), *J. of Catalysis*, **10**: 342-354 (1068).
- [۶] لیلا شریفی، تورج عبادزاده، مقایسه خواص نانو پودر اکسید آلومینیوم سنتز شده در کوره و مایکروویو، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد، (۱) ۴: ۴۱ تا ۴۶ (۱۳۸۹)
- [7] Wakabayashi M., Togari O., [Process for the Production of Alumina Suitable for Use as a Catalyst Carrier](#), *US. Patent 4,248,852*, (1981).
- [8] São Carlos, [Hydrothermal Synthesis of Well-Crystallised Boehmite Crystals of Various Shapes](#), *Materials Research*, **12**(4): 1516-1439 (2009).
- [9] US Research Nanomaterials, Inc, www.us-nano.com
- [10] www.sasol.com
- [11] O'Hara M.J., [Method of Manufacturing a Hydroreforming Catalyst](#), *US Patent 4046714*, Sep. 6, (1977).
- [۱۲] گلمحمدی، م؛ "تکنولوژی اکسترودرها و صنایع اکستروژن"، تهران: شرکت ملی صنایع پتروشیمی، (۱۳۸۰)
- [۱۳] م.عابدی، غ. وحدانی، خ. مقدم، بررسی اثر روش ساخت بر عملکرد کاتالیست گوگردزدایی از نفتا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۶: ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۸۶)
- [14] www.topsoe.com
- [15] www.axens.net