

بهبود پایداری، فعالیت و گزینش پذیری از طریق ایجاد گروه‌های عاملی در نانو کاتالیست کبالت بر پایه نانولوله کربنی در فرآیند فیشر-تروپش

پژوهش نفت

سال بیست و سوم
شماره ۷۶
صفحه، ۴-۱۵
۱۳۹۲
تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۴/۱۴
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۸/۲

علی کریمی^۱، علیمراد رشیدی^۱ و بهرام ناصرنژاد^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲- دانشگاه امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

Karimial@ripi.ir

چکیده

در این مقاله اثر ایجاد گروه‌های عاملی بر روی سطح پایه نانولوله کربنی به عنوان پارامتر موثر در توزیع بهتر فاز فعال در کاتالیست‌های کبالت، مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست‌های مورد نظر روی پایه نانولوله کربنی معمولی و عامل‌دار شده با بارگذاری ۱۰٪ وزنی کبالت ساخته شد. کاربرد این کاتالیست‌ها در سنتز فیشر-تروپش نشان داده که تزریق هم‌زمان هیدروژن و مونوکسیدکربن به نسبت ۲ به ۱ باعث بهبود فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست می‌شود. کاتالیست با روش‌های مختلف آنالیز شده که این روش‌ها شامل آنالیز TEM، XRD، جذب شیمیایی هیدروژن، TPR، آزمایشات سنجش فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست می‌باشد. منحنی TPR نشان می‌دهد که کاتالیست کبالت روی نانولوله کربنی عامل‌دار شده نسبت به کاتالیست کبالت روی نانولوله کربنی معمولی، دارای ذرات کنترل شده‌تر فاز فعال بوده و این ذرات دماهای پیک احیاء را به سمت دماهای پایین‌تر انتقال می‌دهند که نشانه توزیع بهتر کبالت و احیاء‌پذیری بهتر ذرات فاز فعال در این نوع کاتالیست‌ها می‌باشد. همچنین این توزیع بهتر و یکنواخت فاز فعال، باعث بهتر شدن عملکرد این کاتالیست در فرآیند فیشر-تروپش

می‌گردد. در یک مقایسه انجام شده، میزان تولید محصولات سنتز فیشر-تروپش از ۰/۳۵ به ۰/۴۳ (Hyd./g cat./min) به میزان درصد تبدیل مونوکسید کربن از ۵۲/۸ به ۶۲/۵٪، میزان گزینش‌پذیری C_5^+ از ۸۵ به ۹۰٪ افزایش یافت و همچنین میزان گزینش‌پذیری CH_4 از ۱۱ به ۵٪ کاهش یافته است: همچنین پایداری کاتالیست به میزان قابل ملاحظه‌ای در طول ۱۲۰ ساعت واکنش نسبت به کاتالیست کبالت بر پایه نانولوله کربنی معمولی افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: فیشر تروپش، عامل‌دارکردن، نانولوله کربنی، احیاء‌پذیری، فعالیت و گزینش‌پذیری

مقدمه

تبدیل گاز به مایع^۱ یک فرآیند کاتالیستی است که در آن گاز طبیعی به محدوده وسیعی از برش‌های هیدروکربن مایع مانند نفتا، نفت سفید، دیزل، بنزین، واکس و روغن تبدیل می‌شود. هدف این فرآیند تبدیل گاز طبیعی به محصولات مایع می‌باشد که انتقال و فروش آن ساده‌تر است. سنتز هیدروکربن‌ها در فرآیند فیشر-تروپش^۲ غالباً

1. Gas To Liquid (GTL)

2. Fischer-Tropsch Synthesis(FTS)

پایین تر می‌شود و در نتیجه احیاء پذیری و راندمان بهبود می‌یابد. اما همان‌گونه که در تاریخچه کاتالیست‌ها اشاره شده [۵] برای به دست آوردن یک راندمان بهینه و مداوم برای کاتالیست‌هایی با پایه ختشی، لازم است تا برهم کنش خوبی بین پایه و فاز فعال وجود داشته باشد تا از کلوخه شدن فاز فعال در فرآیند کلسیناسیون، احیاء و سپس واکنش جلوگیری شده تا میزان تولید هیدروکربن‌ها بر روی این کاتالیست‌ها مداوم بوده و از غیر فعال سازی کاتالیست در طول واکنش و در مدت زمان کم جلوگیری شود [۵].

عامل دار کردن سطح نانو لوله‌های کربنی یکی از راه‌های مؤثر برای حل مشکلات فوق در کاتالیست‌های کبالت بر روی کربن نانوتیوب می‌باشد. گروه‌های عاملی روی سطح پایه به عنوان یک مکان برای برهم کنش ذرات فاز فعال با پایه محسوب می‌شود. بنابراین باعث توزیع بهتر ذرات و در نتیجه کوچک تر شدن ذرات کبالت می‌شود. از طرف دیگر این گروه‌های عاملی باعث برهم کنش بهتر فاز فعال با پایه شده و از کلوخه شدن فاز فعال جلوگیری می‌کند که این موضوع طول عمر کاتالیست را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر گروه‌های عاملی موجب فعال شدن مولکول هیدروژن و تجزیه آن به اتم‌های هیدروژن و نفوذ هیدروژنی^۱ گردیده و باعث افزایش احیاء پذیری کاتالیست و شیفت نمودن پیک‌های احیاء به دماهای پایین تر می‌شود. تمامی عوامل فوق باعث می‌شود راندمان کاتالیست افزایش یابد و گزینش پذیری آن نسبت به ترکیبات C_3^+ بیشتر و نسبت به متان کمتر گردد [۶ و ۷]. در کار تحقیقی ارائه شده در این مقاله، ابتدا نانو لوله‌های کربنی تولید شده در مرکز تحقیقات نانو پژوهشگاه صنعت نفت به روش شیمیایی فیزیکی، عامل دار گردیده و سپس ۱۰٪ کبالت بر روی این پایه عامل دار و پایه نانو لوله کربنی معمولی، تلقیح آبی می‌شود. خواص فیزیکی- شیمیایی این کاتالیست‌ها به روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت عملکرد و طول عمر کاتالیست در یک راکتور بستر ثابت و در یک آزمایش ۱۲۰ ساعته مطالعه می‌شود.

با فلزات فعال کبالت، آهن و روتیم انجام می‌پذیرد [۱]. کاتالیست‌های کبالت بالاترین بازدهی و طولانی‌ترین عمر را دارند، نسبت به آلکان‌های خطی گزینش پذیر بوده و برای تولید محصولات میان تقطیر و محصولاتی با وزن مولکولی بالا از گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی به کار می‌روند [۲-۴].

از آنجایی که نوع پایه فاکتوری مهم در فعالیت کاتالیست به شمار می‌آید، هر اندازه سطح پایه و حجم خالی حفرات^۱ بالا باشد، درصد بالاتری از کبالت می‌تواند بر روی پایه قرار بگیرد. در میان انواع مختلف پایه‌ها که برای کاتالیست‌های هتروژن به کار می‌روند، مواد کربنی به خاطر خواصی که دارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. مهم‌ترین این خواص مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، امکان کنترل تخلخل و شیمی سطح و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن پایه می‌باشد. در سال‌های اخیر با سنتز ساختارهای جدید کربن مانند فیبرهای کربنی یا نانو رشته‌ها و نانو لوله‌های کربنی، و خواص ویژه‌ای که این مواد دارند، از آنها در کاربردهای کاتالیستی بهره می‌گیرند. استفاده از نانو لوله‌های کربنی به عنوان پایه موجب توزیع بهتر توده‌های کبالت می‌شود [۵]. با توجه به سطح فعال بالا و حجم زیاد حفرات، کبالت بیشتری بر روی پایه نشانده می‌شود و مقدار توده‌ای شدن^۲ کبالت در مقایسه با پایه‌های معمول کمتر می‌شود. در نتیجه گزینش پذیری C_3^+ افزایش و سرعت غیر فعال شدن کاتالیست کاهش می‌یابد. بازده هیدروکربنی حاصل از کاتالیست کبالت بر پایه نانو لوله‌های کربنی به مقدار قابل توجهی بیش از بازده مربوط به کاتالیست کبالت ساخته شده بر روی پایه‌های مختلف آلی و معدنی است. علاوه بر فعالیت بالا، کاتالیست حاصل دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به هیدرو کربن‌های سنگین است [۵].

در فرآیند فیشر- تروپش کاتالیست‌های کبالت بر پایه نانو لوله‌های کربنی، علاوه بر مزایایی که به آن اشاره شد، در مقایسه با کاتالیست‌های معمول میزان برهم کنش کبالت با پایه را تا حدود زیادی کاهش می‌دهد. این موضوع از تشکیل ترکیباتی با درجه احیاء بالا و احیاء پذیری سخت جلوگیری می‌کند و باعث شیفت پیک‌های احیاء به دماهای

1. Pore Volume, (cm³/g)
2. Agglomeration
3. C₃⁺ Selectivity
4. Hydrogen Spill-over Effect

آزمایشات

تهیه و ساخت نانو لوله‌های کربنی و خالص‌سازی

پایه نانو لوله‌های کربنی استفاده شده در اینجا بر اساس روش تجزیه بخار شیمیایی کبالت-مولیبدیم در فاز متخلخل کاتالیست اکسید منیزیم^۱ که به روش سل-ژل به دست می‌آید، تهیه می‌شود. نسبت مولی فلزات کبالت، مولیبدیم و منیزیم به ترتیب برابر ۵، ۲/۵ و ۹۲/۵ می‌باشد. کاتالیست با ترکیب درصد فوق شرایط مطلوب برای تولید نانو لوله‌های کربنی با کیفیت بالا را مهیا می‌سازد. سنتز مربوط به نانو لوله‌های کربنی در یک راکتور بستر سیال انجام می‌شود که در آن کاتالیست ساخته شده در راکتور قرار گرفته و گاز طبیعی به درون راکتور هدایت می‌شود. واکنش تجزیه گاز طبیعی در فشار محیط، دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ °C و زمان اقامت ۲۰ الی ۵۰ min انجام می‌شود. سپس جریان گاز طبیعی قطع شده و محصول توسط جریان گاز نیتروژن سرد می‌شود. محصول که شامل نانو لوله‌های کربنی و کاتالیست است، از راکتور خارج شده، توسط اسید کلریدریک خالص‌سازی شده و در نهایت فیلتر می‌شود. سپس توسط آب دی‌یونیزه شسته شده و در دمای ۱۲۰ °C خشک می‌شود. نانو لوله‌های کربنی در دمای ۴۰۰ °C اکسیده می‌شوند تا کربن آمورف آن سوخته و جدا شود [۵، ۸ و ۹].

آنالیز نانو لوله کربنی تولید شده توسط روش BET^۲ نشان می‌دهد که نانو لوله تولیدی دارای سطح ویژه ۲۵۵ m²/g، حجم حفرات ۰/۷۳ cm³/g و متوسط قطر لوله ۱۲ nm می‌باشد.

عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله کربنی ساخته شده به روش فوق درون یک بشر ریخته شده و به آن ۱۵۰ CC آب اکسیژنه اضافه گردید. مخلوط ساخته شده درون یک حمام آلتراسونیک به مدت ۱۵ min قرار داده شد. دوغاب مورد نظر، درون یک ظرف پیرکس مجهز به توزیع کننده قرار گرفته و به مدت ۴ ساعت با دستگاه تولید ازن (O₃)، گاز ازن تولید شده و با میزان ۳۱۲ cm³/min از توزیع کننده وارد دوغاب مورد نظر گردید. تولید رنگ قهوه‌ای برای گاز خروجی از دستگاه تولید ازن که وارد محلول یدید پتاسیم می‌شود، نشان دهنده عملکرد درست سیستم می‌باشد.

پس از ۴ ساعت محلول صاف و فیلتر شده و کیک روی فیلتر با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس کیک مورد نظر داخل کوره قرار گرفته و در ۱۰۵ °C و در طول شب خشک گردید. با این روش، گروه‌های عاملی در سطح داخل و خارج نانو لوله کربنی تشکیل شده است [۱۰].

ساخت کاتالیست با پایه نانو لوله‌های کربنی

۱۰٪ وزنی کبالت بر روی نانو لوله‌های کربنی به روش تلقیح آبی^۳ بارگذاری می‌گردد. نمک‌های فلزی در حلال آب به مقدار کافی حل می‌شوند تا حفره‌های پایه (لوله‌ها) را پر نمایند. فلزات فعال با استفاده از محلول‌های آبی یا آلی بر روی پایه نشاندگی می‌شوند. بهترین نمک برای کبالت و حل شونده در آب نیترات کبالت (III) است. پس از تلقیح آبی، کاتالیست در دمای ۱۲۰-۸۰ °C به مدت ۴-۲ ساعت خشک می‌شود [۵].

سپس کاتالیست در کوره قرار داده شده و دمای کوره تحت جریان گاز آرگون با شیب دمایی ۱ °C/min به دمای ۴۰۰ °C می‌رسد. در این دما کاتالیست به مدت ۳ ساعت کلسینه شده و در هنگام سرد شدن به آرامی در معرض اکسیژن قرار داده می‌شود. میزان کبالت بارگذاری شده در کاتالیست‌ها به روش آنالیز ICP-AES^۴ مشخص می‌گردد. کاتالیست‌ها و ترکیب درصد آنها در جدول ۱ آورده شده است.

آنالیز فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌ها

تعیین کمی عناصر

تعیین کمی عناصر موجود در کلیه کاتالیست‌ها به روش نشر اتمی انجام گرفت. برای اندازه‌گیری کبالت از استاندارد UOP303 استفاده شد. در هر مورد محلول استاندارد و محلول حاوی نمونه توسط دستگاه نشر اتمی آنالیز شده و از مقایسه پیک‌های حاصل، درصد عناصر مختلف در کاتالیست‌ها تعیین شد. در کلیه موارد ۱۰۰-۹۵٪ از فاز فعال پیش‌بینی شده (تقریباً ۱۰٪ وزنی کبالت) روی پایه قرار گرفته است. نام‌گذاری و ترکیب درصد فاز فعال در جدول ۱ گزارش شده است.

1. Co-Mo/MgO
2. Brunauer-Emmett-Teller
3. Incipient Wetness Impregnation
4. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

جدول ۱- نام‌گذاری، ترکیب درصد و عملکرد کاتالیست‌های مختلف

Catalyst	Composition (cobalt wt.%)	FTS Rate (g HC/g cat./h)	CO conv. (%)	Sel. (%)		
				CH ₄	C ₅ ⁺	CO ₂
Co-FCNT	۱۰	۰/۴۳	۶۲/۵	۵	۹۰	۱/۱
Co-CNT	۱۰	۰/۳۵	۵۲/۳	۱۱	۸۵	۰/۶

فعال می‌باشد، قابلیت احیاء اکسید کبالت مهم‌ترین عامل در فعالیت کاتالیست است. قابلیت احیاء نمونه‌های ساخته شده از دمای ۲۵ تا ۹۰۰ °C با آزمایش‌های TPR تعیین شد. برای این منظور ابتدا دمای بستر کاتالیست (۰/۱ gr) تحت جریان گاز He با دبی ۴۰ cc/min و با شیب دمایی ۱۰°C/min به ۲۰۰ °C می‌رسد و به مدت ۲ ساعت در این دما قرار می‌گیرد. در ادامه دمای بستر تحت همین جریان تا دمای محیط سرد می‌شود. سپس دمای بستر تحت جریان ۴۰ cc/min از گاز ۵٪ هیدروژن و ۹۵°C آرگون، با شیب دمایی ۱۰ °C /min تا ۹۰۰ °C بالا برده می‌شود.

جذب شیمیایی هیدروژن^۵

میزان جذب شیمیایی هیدروژن روی کاتالیست به وسیله دستگاه TPD-TPR 2900 اندازه‌گیری می‌شود. ۰/۲۵ gr از کاتالیست کلسینه شده را تحت جریان هیدروژن و در دمای ۴۰۰ °C برای ۲۰ ساعت احیاء نموده و سپس دمای نمونه به ۷۰ °C تحت جریان هیدروژن می‌رسد. در ادامه جریان گاز آرگون جایگزین جریان هیدروژن در همین دما شده و به مدت ۳۰ دقیقه ادامه می‌یابد تا هیدروژن‌هایی که جذب فیزیکی شده‌اند، کنده شده و خارج گردند. در ادامه دما با شیب ۲۰ °C /min بر دقیقه و جریان هیدروژن به ۴۰۰ °C می‌رسد. طیف هیدروژن خروجی در یک گاز کروماتوگراف مجهز به دکتور TCD تشخیص داده می‌شود. از روی انتگرال سطح زیر منحنی TCD می‌توان میزان توزیع ذرات کبالت و قطر متوسط رادیکال‌های فلزی فاز فعال را طبق فرمول‌های ارائه شده در زیر محاسبه نمود [۱۲]:

1. Transmission Electron Microscopy
2. X-ray Diffraction
3. Scherrer Formula
4. Temperature Program Reduction
5. Hydrogen Chemisorption

اندازه‌گیری سطح کاتالیست‌های ساخته شده به روش BET سطح کلی کاتالیست‌های ساخته شده به روش جذب و دفع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (۷۷K) توسط دستگاه تمام اتوماتیک Micromeritics, ASAP 2010 اندازه‌گیری شد و قبل از اندازه‌گیری سطح کاتالیست‌ها درون این سیستم، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ °C کاملاً گاززدایی می‌شوند تا سطح آنها کاملاً تمیز شده و هرگونه ترکیبی که بر روی سطح جذب فیزیکی شده، دفع گردد.

آنالیز TEM^۱

مورفولوژی کاتالیست‌های کبالت بر روی سطح نانو لوله‌های کربنی و نانو لوله‌های کربنی عامل دار به وسیله آنالیز TEM بررسی می‌گردد. ابتدا نمونه را در اتانول و در حمام آلترسونیک پراکنده کرده و محلول دوغابی در سل‌های کربنی پوشش داده شده با مس، ریخته می‌شود. سپس آنالیز TEM با استفاده از دستگاه Philips CM120 (kV 100) انجام می‌شود.

تعیین فاز بلوری در کاتالیست

تعیین فازهای موجود در کاتالیست به روش‌های XRD^۲ با استفاده از دیفرکتومتر فیلیپس مدل PW1840 با لامپ Cu و اشعه Cu/k_α انجام گرفت. طیف XRD کاتالیست کبالت با ۱۰٪ وزنی بر پایه نانو لوله‌های کربنی عامل دار و معمولی گرفته شده است.

برای نمونه‌های بر پایه نانو لوله‌های کربنی، آنالیز اندازه ذرات با استفاده از پیک مشاهده شده در زاویه ۳۳/۸ درجه و با استفاده از رابطه شرر^۳ صورت گرفت. فاکتور تبدیل برای قطر ذره فلزی کبالت (Co⁰) هنگامی که از احیاء ذره Co₃O₄ با قطر d_{Co^0} به دست می‌آید از فرمول زیر محاسبه می‌شود [۱۱].

$$d_{Co^0} \text{ (nm)} = 0.75 \times d_{Co_3O_4} \quad (1)$$

آنالیز TPR^۴

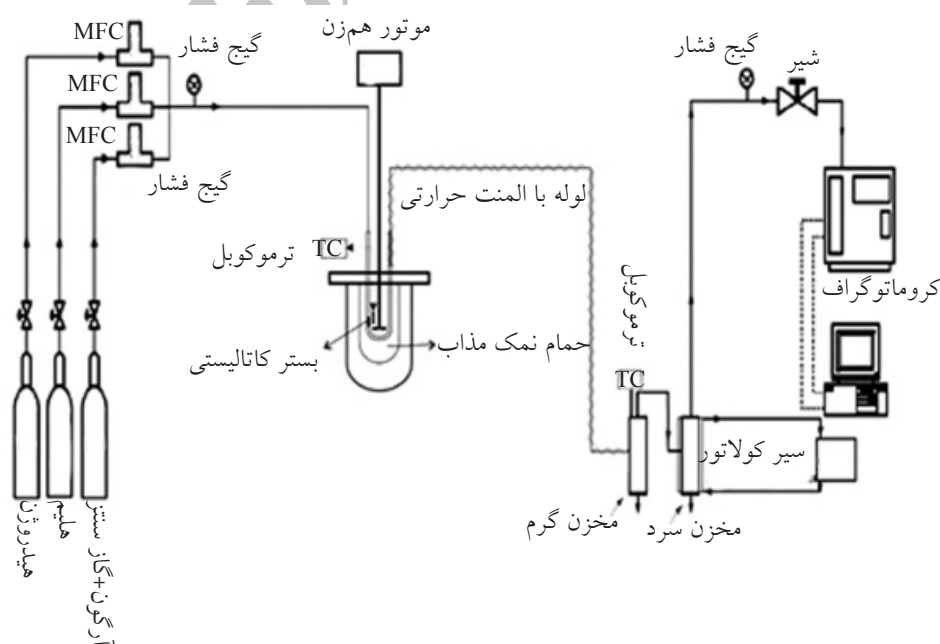
با توجه به اینکه فلز کبالت به صورت Co⁰ در سنتز فیشر تروپش

به صورت بستر ثابت^۱ می باشد. نسبت مولی گاز هیدروژن به منوکسید کربن، ۲ به ۱ می باشد. دمای راکتور ۲۲۰°C بوده و فشار آن ۲۵ bar تنظیم می گردد. دبی حجمی گاز سنتر به ازای هر گرم کاتالیست ۴۵ cm³/min است که در دما و فشار استاندارد اندازه گیری می شود. نمای کلی سیستم آزمایشگاهی در شکل ۱ آورده شده است. روش های محاسبه میزان تولید محصولات سنتر فیشر- تروپش، میزان درصد تبدیل منوکسید کربن، گزینش پذیری C_s⁺ و همچنین گزینش پذیری متان در کارهای قبلی ارائه گردیده است [۱۳].

نتایج و بحث

آنالیز نانو لوله های کربنی

نانو لوله کربنی خالص شده که به وسیله اسید شستشو و سپس خشک شده اند توسط روش های مختلفی مانند TEM و SEM مورد ارزیابی قرار گرفته است. شکل ۲ نتایج حاصل از TEM و SEM نانو لوله کربنی رشد داده شده به وسیله روش تجزیه بخار شیمیایی را نشان می دهد. نانو لوله کربنی عامل دار به روش FTIR^۲ و توسط دستگاه Bruker ISS-88، مورد ارزیابی قرار گرفت که طیف آن در شکل ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۱ - سیستم ارزیابی راکتوری

1. Fixed bed
2. Surface Electron Microscopy
3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

$$\text{Calibration Value (I gas / area unit)} = \frac{\text{Loop Volume} \times \% \text{ Analytical gas}}{\text{Mean Calibration Area} \times 100} \quad (2)$$

$$\text{H}_2 \text{ Uptake (moles / g cat.)} = \frac{\text{Analytical Area from TPD} \times \text{Mole of H}_2 \text{ from calibration}}{\text{Mean Calibration Area}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Dispersion} = \frac{\text{H}_2 \text{ uptake} \times \text{Atomic weight} \times \text{Stoichiometry}}{\% \text{ Metal}} \quad (4)$$

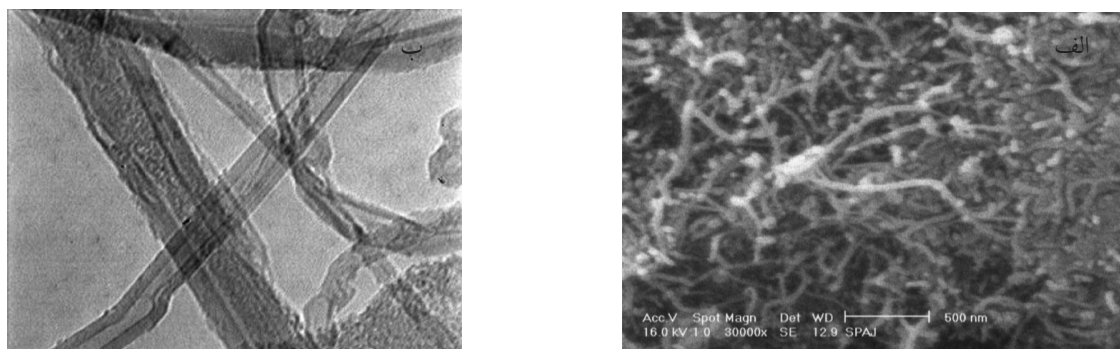
$$= \frac{\text{Number of Co atoms on surface}}{\text{Number of Co atoms in sample}} \times 100$$

$$\text{Diameter} = \frac{6000}{\text{Density} \times \text{Maximum area} \times \text{Dispersion}} \quad (5)$$

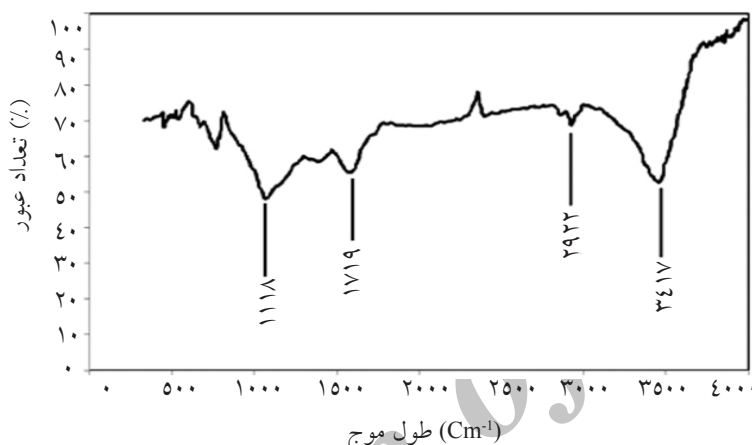
سنتر هیدروکربن با استفاده از کاتالیست ها در سیستم تست راکتوری

ابتدا کاتالیست های کلسینه شده توسط هیدروژن، به عنوان عامل احیا کننده، احیا می شود. احیا توسط جریانی از هیدروژن در فشار اتمسفریک انجام می شود. دبی جریان گاز احیا بین ۶۰ cm³/min به ازاء هر گرم کاتالیست است. دما با شیب ۱°C/min از دمای محیط تا دمای ۳۸۰°C افزایش یافته و سپس به مدت ۸ ساعت در این دما نگه داشته می شود و احیاء می گردد.

بعد از مرحله احیا، گاز خوراک وارد بستر کاتالیستی شده و فشار، سرعت فضایی، دما و نسبت هیدروژن به منوکسید کربن متناسب با واکنش تنظیم می شود. راکتور سنتر فیشر- تروپش



شکل ۲ - (الف) - SEM نانو لوله کربنی و (ب) - TEM نانو لوله کربنی



شکل ۳ - طیف FTIR نانو لوله کربنی عامل دار شده

است. میزان واکنش شیفت آب- گاز از رابطه زیر محاسبه می گردد [۱۴]:

$$R_{WGS} = R_{FCO_2} = g \text{ CO}_2 \text{ produced} / g \text{ cat.} / \text{min} \quad (6)$$

همان طور که در جدول ۱ ارائه شده، سرعت واکنش شیفت آب- گاز در کاتالیست با پایه نانو لوله کربنی عامل دار بیشتر از کاتالیست کبالت بر پایه نانو لوله کربنی معمولی است که دلیل آن به افزایش میزان واکنش فیش- تر و پیش در کاتالیست کبالت با پایه نانو لوله کربنی، عامل دار مربوط می شود [۱۵].

مطابق جدول ۱ با عامل دار نانو لوله کربنی، میزان تولید محصولات سنتز فیش- تر و پیش از ۰/۳۵ به ۰/۴۳، میزان درصد تبدیل منوکسید کربن از ۵۲/۸ به ۶۲/۵ درصد، میزان گزینش پذیری C_3^+ از ۸۵ به ۹۰ درصد افزایش و میزان گزینش پذیری متان از ۱۱ به ۵ درصد کاهش یافته است. لازم به توضیح است این نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست در طول ۱۲۰ ساعت واکنش، پس از اطمینان از پایداری واکنش و تکرار پذیری نتایج، محاسبه و ارائه گردیده است.

برای نانو لوله کربنی عامل دار، پیک اطراف 1570 cm^{-1} مربوط به ساختمان گرافیتی نانو لوله کربنی است. همان طور که در طیف مشاهده می شود، وجود ارتعاش در این شکل نشان دهنده وجود عامل کربوکسیل (1188 cm^{-1} C-O)، کربوکسیلیک (1719 cm^{-1} C=O) و عامل هیدروکسیل ($2400-3400 \text{ cm}^{-1}$ OH) می باشد که در نوک، دیواره داخلی و خارجی نانو لوله کربنی قرار گرفته اند [۱۰].

آنالیز اثرات عامل دار کردن نانو لوله کربنی

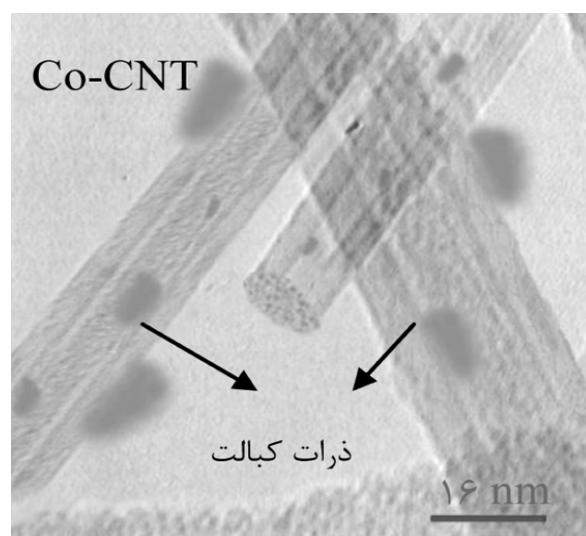
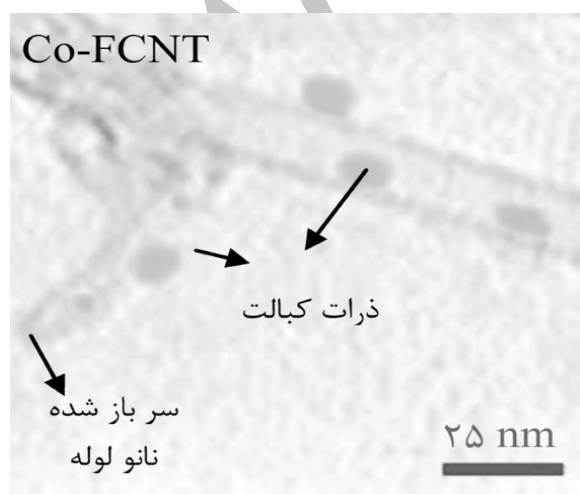
برای بررسی اثرات عامل دار کردن نانو لوله کربنی، دو کاتالیست کبالت با پایه نانو لوله کربنی عامل دار (Co-FCNT) و نانو لوله کربنی معمولی (Co-CNT) با روش بالا ساخته شده و در واکنش فیش- تر و پیش به مدت ۱۲۰ ساعت به کار گرفته شد. بعد از پایداری اولیه، نتایج سنتز فیش- تر و پیش مانند میزان تولید محصولات سنتز فیش- تر و پیش، درصد تبدیل منوکسید کربن، سرعت واکنش شیفت آب- گاز (در دمای 220°C و فشار ۲۵ بار با نسبت مولی هیدروژن به منوکسید کربن برابر با ۲ در جدول ۱ گزارش شده

تصویر TEM کاتالیست در شکل ۴ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده توزیع ذرات کبالت روی سطح داخلی و خارجی کاتالیست است. این شکل نشان می‌دهد که ذرات بیشتر داخل لوله‌های نانو لوله کربنی هستند و به دلیل عامل دار کردن نانو لوله کربن، توزیع ذرات کبالت روی سطح افزایش می‌یابد. نیروی محرکه موینگی باعث می‌شود برهم‌کنش ذرات با دیواره داخلی بیشتر می‌شود [۱۸]. درصد این‌گونه ذرات نسبت به کاتالیست‌های کبالت بر پایه معمولی بیشتر است. در حقیقت دامنه کوچک قطر لوله‌ها (۹-۱۰ nm) باعث می‌شود که سایز ذراتی که با دیواره داخلی برهم‌کنش می‌نمایند به قطر داخلی لوله‌ها نزدیک باشد. مشابه کارهای گزارش شده قبلی و همچنان که TEM ذرات کبالت روی نانو لوله کربنی معمولی نشان می‌دهد، نانو لوله‌های کربنی با ذرات کوچک‌تر در محدوده (۹-۱۰ nm)، درون لوله‌ها و ذرات بزرگتر از ۱۰ nm با دیواره خارجی نانو لوله کربنی برهم‌کنش می‌نمایند [۱۲].

شکل ۵ توزیع آماری ذرات کبالت که به صورت فراوانی نسبی از شکل‌های مختلف TEM کاتالیست بر پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل دار به دست آمده، را نشان می‌دهد. مطابق این شکل نشان می‌دهد که توزیع ذرات روی نانو لوله کربنی عامل‌دار یکنواخت‌تر از نانو لوله کربنی معمولی است.

کاتالیست‌های کبالت روی نانو لوله‌های کربنی معمولی دارای ذرات درشت‌تر فاز فعال بوده و باعث ایجاد یک سطح کوچک از ذرات کبالت با توزیع کمتر می‌شود که فعالیت کاتالیستی بالایی ندارند. سنتز یک کاتالیست کبالت با توزیع و فعالیت بالا و پایداری بیشتر، احتیاج به برهم‌کنش بالاتر فاز فعال با سطح نانو لوله کربنی دارد که این کار از طریق گروه‌های عاملی به وجود آمده بر روی سطح، به‌عنوان یک مکان برای برخورد فاز فعال با سطح نانو لوله‌های کربنی، قابل اجرا می‌باشد. TerÖrde و همکارانش این موضوع را در کاتالیست‌های آهن مورد بررسی قرار دادند [۱۶].

اندازه و نحوه توزیع ذرات کبالت در کاتالیست‌های مختلف توسط روش‌های مختلفی از جمله TEM، XRD و جذب شیمیایی هیدروژن تعیین می‌شود. فعالیت کاتالیست کبالت به شدت به تعداد سایت‌های فعال روی سطح نانو لوله کربنی که در فرآیند احیاء کاتالیست تشکیل می‌شود، وابسته است. تعداد این سایت‌های فعال به وسیله اندازه، میزان بارگذاری و درجه احیاء ذرات کبالت مشخص می‌شود. البته Chen و همکارانش متوجه شدند که تنها اندازه ذرات در میزان فعالیت کاتالیست سنتز فیشر-تروپش موثر نیست و پارامتر دیگری که محبوس‌سازی ذرات^۱ درون نانو لوله‌های کربنی است، چه بسا مهم‌تر از اندازه ذرات می‌باشد [۱۷].



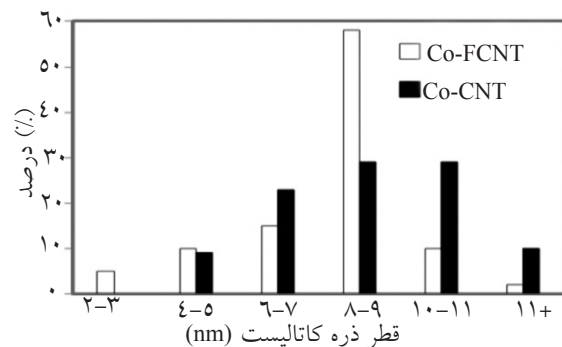
شکل ۴- تصویر TEM کاتالیست‌ها با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل دار

ذرات کریستالی کبالت در کاتالیست با پایه نانو لوله کربنی معمولی بزرگتر می‌باشد که این موضوع در شکل ۶ و جدول ۲ مشاهده می‌شود. کاتالیست با پایه نانو لوله کربنی عامل‌دار دارای ذرات کریستالی کوچکتر (پیک ۳۶/۸ درجه کوچکتر، پهن‌تر و دارای شانه‌های کشیده) است که این نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و بهتر ذرات کبالت و ذرات ریزتر کاتالیست می‌باشد. این نتایج در بخش‌های بعدی در جذب شیمیایی هیدروژن صحه‌گذاری می‌گردد [۱۹].

احیاء‌پذیری کاتالیست‌ها در اتمسفر هیدروژن توسط آنالیز TPR به دست می‌آید که نتایج این آنالیز در شکل ۷ و جدول ۲ آورده شده است. در منحنی TPR کاتالیست کبالت بر پایه نانو لول کربن، پیک اول (۳۰۰-۳۸۰°C) مربوط به احیا Co_3O_4 به Co^0 و به مقدار ناچیزی CoO به Co^0 می‌باشد. پیک دوم مربوط به احیاء CoO به Co^0 است.

مطابق شکل ۷ و جدول ۲، بارگذاری ذرات کبالت روی نانو لوله کربنی عامل‌دار در مقایسه با کاتالیست کبالت بر پایه معمولی، دماهای پیک‌های احیاء را به دماهای پایین‌تر شیفت می‌دهد که نشان‌دهنده احیاء‌پذیری بیشتر ذرات کبالت تولید شده در این روش می‌باشد. دومین پیک احیاء دارای یک شانه و پهنای وسیع‌تر است که بیان‌گر تشکیل ذرات کوچک‌تر در این روش است [۲۰ و ۲۱].

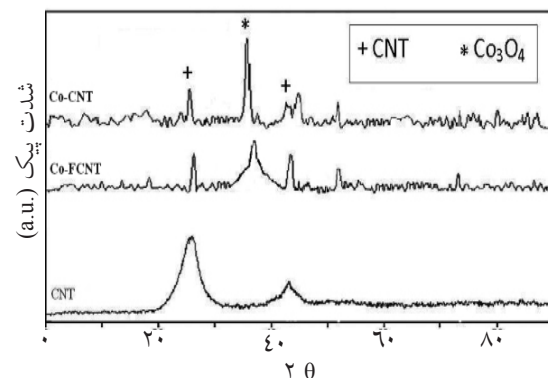
در جدول ۲ پارامتری تحت عنوان نسبت احیاء‌پذیری برای کاتالیست‌های مختلف ارائه شده است. نسبت احیاء‌پذیری بر اساس مقدار هیدروژن مصرفی (سطح زیر پیک‌ها) برای هر قسمت از مراحل احیاء (Co_3O_4 به CoO و CoO به Co^0) محاسبه می‌گردد. برای درک بهتر و مقایسه احیاء‌پذیری کاتالیست‌های مختلف، سطح زیر پیک‌ها به دو قسمت تقسیم شده و به وسیله انتگرال‌گیری، سطح زیر پیک‌ها مشخص می‌شود. سطح زیر پیک‌ها در هر قسمت برابر با هیدروژن مصرفی است. سطح اول از ۲۵ تا 450°C و سطح دوم از 450°C تا 800°C تعریف می‌گردد. نسبت احیاء‌پذیری به صورت مقدار هیدروژن مصرفی سطح دوم به سطح اول تعریف شده است [۱۲]. نسبت احیاء‌پذیری کاتالیست کبالت روی پایه نانو لوله کربنی معمولی بزرگتر از کاتالیست کبالت روی نانو لوله کربنی عامل‌دار می‌باشد.



شکل ۵- توزیع ذرات برای کاتالیست‌های با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل‌دار

همچنین گروه‌های عاملی بر روی سطح پایه، باعث توزیع یکنواخت (۶-۹ nm) می‌شود. به این دلیل که گروه‌های عاملی در سطح، مانند یک سایت جهت برهمکنش ذرات فلزی با سطح عمل می‌نمایند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، متوسط اندازه ذرات برای کاتالیست با ۱۰٪ وزنی کبالت بارگذاری شده روی پایه نانو لوله کربنی معمولی برابر ۶-۱۱ nm است که تطابق خوبی با نتایج و کارهای قبلی دارد [۱۲].

تصویر XRD کاتالیست‌های کبالت کلسینه شده با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل‌دار در شکل ۶ نمایش داده شده است.

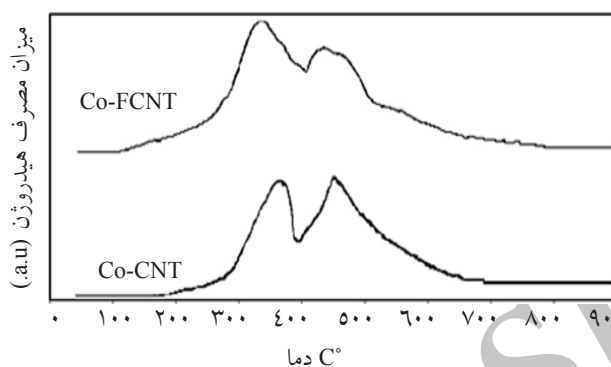


شکل ۶- تصویر XRD کاتالیست‌ها با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل‌دار

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود در دو طیف متعلق به دو کاتالیست پیک‌های مربوط به پایه CNT و فاز کریستالی Co_3O_4 (در زاویه $2\theta = 36/8$)، به ترتیب با علامت‌های "+" و "*" نمایش داده شده‌اند. علاوه بر این پیک‌ها، پیک‌های ریز دیگری نیز در زاویه‌های 44° ، 52° ، 74° مشاهده می‌گردد که مربوط به تشکیل فازهای دیگر کبالت می‌باشد که این فازها تأثیری در گزینش‌پذیری محصولات ندارند [۱۲].

جدول ۲- TPR و TPD و سایر خواص کاتالیست‌های کلسینه شده

Catalyst	1 st TPR peak (°C)	2 nd TPR Peak (°C)	Reducibility ratio	μ mole H ₂ desorbed /g cat.	Cobalt Dispersion (%)	XRD d _{Co₃O₄} (nm)	d _{Co^o} (nm)
Co-FCNT	۳۳۵	۴۳۸	۰/۶۰	۴۱۱/۳۵	۱۶/۵	۸/۵	۵/۹
Co-CNT	۳۷۰	۴۵۰	۱	۳۱۲/۴۵	۱۲/۹۸	۱۱/۱	۷/۵

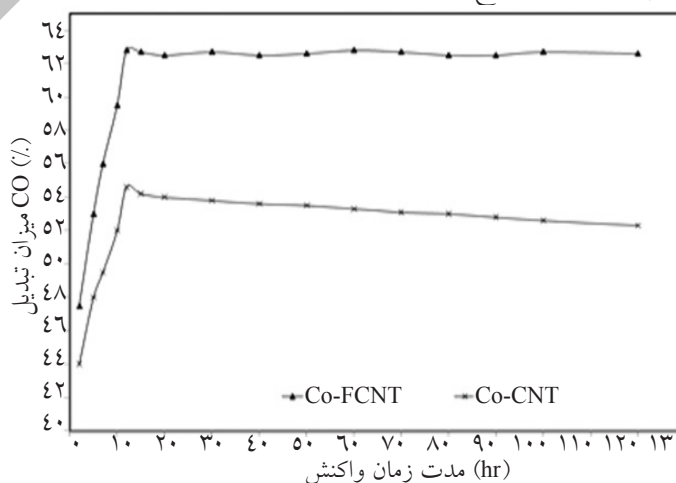


شکل ۷- تصویر TPR کاتالیست‌ها با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل دار

کاتالیست‌ها مشاهده می‌شود، هیچ مدرکی دال بر تشکیل یک ترکیب فلز فعال-پایه با درجه احیاء بالای ۵۰۰°C وجود ندارد. نانو لوله کربنی به‌عنوان یک پایه خنثی باعث احیاءپذیری بالاتر کاتالیست‌ها می‌گردد.

کاتالیست کبالت با پایه نانو لوله کربنی عامل‌دار (Co-FCNT) در مقایسه با کاتالیست با پایه نانو لوله کربن معمولی (Co-CNT) طول عمر بیشتری داشته و شدت غیر فعال شدن آن کمتر است. این مسئله طی ۱۲۰ ساعت تست راکتوری کاتالیست‌ها و بررسی میزان تبدیل متان در هر حالت مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ نمایش داده شده است.

بنابراین، درجه احیاءپذیری در کاتالیست‌های Co-FCNT بیشتر از کاتالیست‌های Co-CNT است. که دلیل آن می‌توان به صورت زیر شرح داد. گروه‌های عاملی و مخصوصاً گروه‌های اکسیل در دمای کمتر از ۴۰۰°C پایدارند [۲۲]. گروه‌های عاملی روی سطح نانو لوله کربنی نه تنها از کلوخه شدن ذرات کبالت جلوگیری می‌کنند، بلکه باعث فعال‌سازی هیدروژن و تسهیل نفوذ هیدروژن طی مراحل احیاء شده و منجر به توزیع و درجه احیاءپذیری بالاتر می‌شود. این تسهیل در نفوذ هیدروژنی باعث می‌گردد پیک‌های احیاء بهتر در مقایسه با کاتالیست کبالت بر پایه نانو لوله کربنی معمولی به سمت دماهای پایین‌تر شیفت یابد و فرآیند احیاء راحت‌تر روی دهد [۲۳ و ۲۴]. همچنان که در نتایج TPR



شکل ۸- نمودار فعالیت و میزان تبدیل کاتالیست‌ها با پایه نانو لوله کربنی معمولی و عامل‌دار

هیدروژنی که ناشی از تبادل بهتر یون هیدروژن توسط گروه‌های عاملی است، باعث احیاء پذیری بالاتر ذرات کبالت در کاتالیست‌های کبالت با پایه نانو لوله کربنی عامل‌دار می‌شود که منجر می‌گردد که دمای پیک‌های احیاء به سمت دماهای پایین‌تر شیف‌ت کرده و درجه احیاء این کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های کبالت بر پایه نانو لوله کربنی معمولی بالاتر باشد. گروه‌های عاملی در کاتالیست‌های کبالت بر پایه نانو لوله کربنی عامل‌دار، به عنوان یک مکان برخورد ذرات کبالت با پایه، باعث توزیع یکنواخت فاز فعال گردیده و باعث ریزتر شدن ذرات کبالت می‌گردند. سنتز کاتالیست‌هایی با درجه توزیع بالاتر و ذرات کبالت پایدارتر که ناشی از اثر گروه‌های عاملی است، منجر به فعالیت بالاتر و گزینش‌پذیری بهتر این نوع از کاتالیست‌ها طی واکنش فیشر-تروپش می‌شود. همچنین این گروه‌های عاملی، باعث برهم‌کنش قوی‌تر بین فاز فعال با پایه شده و از کلوخه‌شدن فاز فعال جلوگیری می‌کند که در نهایت باعث می‌شود کاتالیست پایدارتر شده و میزان افت فعالیت کاتالیست در طول واکنش کاهش یابد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از ستاد فناوری نانو معاونت ریاست جمهوری، شرکت ملی نفت ایران و پژوهشگاه صنعت نفت به‌خاطر تأمین مالی و فراهم آوری امکانات انجام این پروژه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1]. Cho G. N., Kramer S. J., Tam S. T. and Fox J. M., *Design/economics of a natural gas based Fischer-Tropsch plant*, in Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineers, Houston, 1996.
- [2]. Hammache S., Goodwin J. G. and, Oukaci R., "Passivation of a Co-Ru/ γ -Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst", *Catal. Today*, 71, pp. 361-367, 2002.
- [3]. Rohr F., Lindvag O. A., Holmen A. and Blekkan E.A., "Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on zirconia-modified alumina", *Catal. Today*, 58, pp. 247-254, 2000.
- [4]. Ernest B., Bensaddik A., Hilaire L., chaumette P. and Kiennemann A., "Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD", *Catal. Today* 39, pp. 329-341, 1998.

کاتالیست‌ها طی ۱۲ ساعت اولیه، به ماکزیمم فعالیت خود می‌رسد و از خود پایداری و فعالیت مختلف نشان می‌دهد. دلیل افت فعالیت کمتر کاتالیست‌های Co-FCNT نسبت به Co-CNT، گروه‌های عاملی می‌باشد که از کلوخه شدن ذرات کبالت در طول واکنش جلوگیری می‌کند [۷].

نتایج TPD یا جذب شیمیایی هیدروژن برای کاتالیست‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. میزان جذب شیمیایی هیدروژن در کاتالیست Co-FCNT نسبت به کاتالیست Co-CNT بالاتر است که این موضوع در تطابق با درصد توزیع ذرات کبالت در هر یک از این کاتالیست‌ها می‌باشد. همچنین این موضوع را می‌توان به اثر نفوذ هیدروژنی گروه‌های عاملی که ناشی از تبادل بهتر یون هیدروژن توسط گروه‌های عاملی است و در دماهای زیر ۴۰۰°C پایدارند، نسبت داد [۷ و ۲۰].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر ایجاد گروه‌های عاملی روی پایه نانو لوله کربنی به عنوان پارامتر موثر در توزیع بهتر کبالت در کاتالیست‌های کبالت سنتز فیشر-تروپش مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست‌های مورد نظر روی پایه نانو لوله‌های کربنی معمولی و نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار شده با بارگذاری ۱۰٪ کبالت ساخته شده است. خواص سطحی نانو لوله کربنی عامل‌دار باعث توزیع بهتر و درجه احیاء بالاتر ذرات کبالت می‌گردد. اثر نفوذ

- [5]. Tavasoli A., Rashidi A. M., Sadaghiani K., Karimi A., Khodadadi A. and Mortazavi Y., *Carbon nano-tube supported cobalt catalyst for converting synthesis gas to hydrocarbons*, European Patent, EP 1782885, 2007.
- [6]. Bezemer G. L., Van Laak A., Van Dillen A. J. and De Jong K. P., "Cobalt supported on carbon nanofibers - A promising novel Fischer-Tropsch catalyst", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 147, pp. 259-264, 2004.
- [7]. Y. Zhang, Y. Liu, G. Yang, Y. Endo and N. Tsubaki, "The solvent effects during preparation of Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Improvement of reducibility, dispersion of supported cobalt and stability of catalyst", *Catal. Today*, 142, pp. 85-89, 2009.
- [8]. Rashidi A. M., Nouralishahi A., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Karimi A. and Kashefi K., "Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, pp. 9489-9495, 2010.
- [9]. Rashidi A. M., Karimi A., Bozorgzadeh H. R., Kashefi K. and Zare M., "Synthesis of SWNTs over Co-Mo/MgO Nanoporous and using as a catalyst support for selective hydrogenation of syngas to hydrocarbon", *J. Nat. Gas Chem.*, 19, pp. 548-551, 2010.
- [10]. Naeimi H., Mohajeri A., Moradi L. and Rashidi A.M., "Efficient and facile one pot carboxylation of multiwalled carbon nanotubes by using oxidation with ozone under mild conditions", *Appl. Surf. Sci.* 256, pp. 631-635, 2009.
- [11]. Karimi A., Nakhaei Pour A., Torabi F., Hatami B., Alaei M. and Irani M., "Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted Co/Al₂O₃ catalyst with different reduction procedure", *J. Nat. Gas Chem.* 19, pp. 503-508, 2010.
- [12]. Tre'panier M., Dalai A. K., Abatzoglou N., "Synthesis of CNT-supported cobalt nanoparticle catalysts using a microemulsion technique: Role of nanoparticle size on reducibility", activity and selectivity in Fischer-Tropsch reactions", *Appl. Catal. A: General* 374, pp. 79-86, 2010.
- [13]. Karimi A, Nasernejad B, Rashidi A. M., "Particle size control effect on activity and selectivity of cobalt supported functionalized CNT in Fischer - Tropsch Synthesis", *Korean J Chem. Eng.* 29, pp. 1516-1524, 2012.
- [14]. Tavasoli A., Sadaghiani K., Nakhaeipour A. and Ghalbi Ahangari M., *Cobalt Loading Effects on the Structure and Activity for Fischer-Tropsch and Water-gas Shift Reactions of Co/Al₂O₃ Catalysts*, *I. J. Chem. Chem. Eng.*, 26, 1, 2007.
- [15]. Tavasoli A., Malek Abbaslou R. M., Tre'panier M. and Dalai A. K., "Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor", *Appl. Catal. A*, 345, pp. 134-142, 2008.
- [16]. R. J. A. M. TerÖrde, Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, the Netherlands, (1996).
- [17]. Chen W., Fan Z., Pan X. and Bao X., "Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, pp. 9414-9419, 2008.
- [18]. Malek Abbaslou R. M., Tavasoli A. and Dalai A. K., "Effect of pre-treatment on physico-chemical properties and stability of carbonnanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 355, pp. 33-41, 2009.
- [19]. Martínez A., López C., Márquez F. and Díaz I., "Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters" *J. Catal.*, 220, pp. 486-499, 2003.
- [20]. Bezemer G. L., Bitter J. H., Kuipers H. P. C. E., Oosterbeek H., Holewijn J. E., Xu X., Kapteijn F., Van Dillen

- A. J. and De Jong K. P., "Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, pp. 3956-3964, 2006.
- [21]. Bezemer G. L., Radstake P. B., Koot V., Van Dillen A. J., Geus J. W. and De Jong K. P., "Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation", *J. Catal.*, pp. 237, 291, 2006.
- [22]. Ho S. W. and Su Y. S., "Effects of Ethanol Impregnation on the catalytic Properties of Silica-Supported Cobalt Catalysts", *J. Catal.*, 168, pp. 51-59, 1997.
- [23]. Tavasoli A., Mortazavi Y., Khodadadi A., Sadagiani K. and Karimi A., "Effects of different loadings of Ru and Re on physico-chemical properties and performance of 15% Co/Al₂O₃ FTS catalysts", *I. J. Chem. Chem. Eng.*, 35, pp. 9-15, 2005.
- [24]. Das T. K., Jacobs G., Patterson P. M., Conner W. A., Li J. and Davis B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts", *Fuel*, 82, pp. 805-815, 2003.

Archive of SID