

افزایش فعالیت، گزینش پذیری و پایداری نانو کاتالیست کبالت بر پایه نانولوله-کربنی در سنتز فیشر-تروپش با استفاده از عامل دار کردن پایه با ازن و هیدروژن-پراکسید

مریم داوری^۱، صبا کریمی^۱ و علی کریمی^{۲*}

۱- پردیس علوم، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، ایران

۲- گروه فناوری‌های تصفیه گاز، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۶

چکیده

در این پژوهش اثر عامل‌دار کردن پایه نانو لوله کربنی بر روی اندازه ذرات فلز فعال، پراکندگی، فعالیت و گزینش‌پذیری محصولات کاتالیزور Co/CNTs در سنتز فیشر-تروپش مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از ازن در حضور معرف اکسید کننده (H_2O_2) نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شدند. کبالت ۱۵٪ وزنی به روش تلقیح بر روی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و نانولوله‌های معمولی نشانده شد. نمونه‌های کاتالیزور به روش‌های مختلف، ویژگی سنجی شده و در میکرو راکتور بستر ثابت تست گردید. فعالیت کاتالیزور معمولاً وابسته به سایز ذرات فلز فعال است. به طوری که کاتالیزور با ذرات ریزتر فعالیت بالاتری دارد که به دلیل آن افزایش تعداد اتم‌های ذرات فاز فعال و قابل دسترس برای واکنش‌گرها بر روی سطح است. در تحقیق حاضر عامل‌دار کردن پایه اندازه ذرات کاتالیزور را به ۸/۸ nm کاهش و درصد تبدیل منوکسید کربن را نسبت به پایه معمولی ۱۶٪ افزایش داد. به علاوه فعالیت کاتالیزور در طول سنتز پیوسته به مدت ۲۰ روز به میزان ۴۶٪ کاهش یافت. در نهایت درصد تولید محصولات سنتز به مقدار اندکی به سمت هیدروکربن‌های سبک سوق داده شد.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر تروپش، نانولوله‌های کربنی، گروه‌های عاملی، اندازه ذره، فعالیت، گزینش‌پذیری

مقدمه

سنتز پخش فاز فعال بر روی پایه با سطح ویژه بالا بسیار مهم است، چرا که پایه، نقش پایدار کننده و توزیع کننده فلز فعال را داشته و از کلوخه شدن فاز فعال در اثر شوک‌های حرارتی جلوگیری می‌نماید. نوع پایه، عامل مهمی در فعالیت کاتالیزور به شمار می‌آید [۱ و ۲]. هر اندازه سطح پایه و حجم حفرات بالاتر باشد، درصد بیشتری از فلز فعال می‌تواند بر روی پایه قرار بگیرد [۳]. همچنین تخلخل پایه، اندازه ذرات کاتالیزور را کنترل می‌کند.

تبدیل گاز طبیعی به مایعات هیدروکربنی از طریق سنتز فیشر تروپش در حضور کاتالیزور صورت می‌گیرد. انتخاب کاتالیزور مناسب برای سنتز فیشر-تروپش به عواملی همچون محصول مورد نظر، منبع تهیه خوراک گاز سنتز، مقدار تبدیل دلخواه، طول عمر و قیمت کاتالیزور بستگی دارد. در این

فعال جلوگیری می‌کنند که این موضوع باعث افزایش طول عمر کاتالیست می‌شود [۷ و ۸].

در این تحقیق نانولوله‌های کربنی توسط ازن و پراکسید هیدروژن عامل‌دار شدند. کاتالیزور کبالت بر پایه عامل‌دار شده و پایه معمولی ساخته شد و در راکتور بستر ثابت تست گردید. اثر عامل‌دار شدن پایه بر خواص کاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نانولوله کربنی عامل‌دار شده به علت دارا بودن گروه‌های عاملی، توانایی بالاتری در جذب نانو کاتالیست‌ها دارد و این اتصال پایدار از کلوخه شدن ذرات فلز به مرور زمان جلوگیری می‌کند. در حالی که در نانولوله عامل‌دار نشده به علت پایین بودن انرژی پیوند فلز-CNT^۱، کلوخه‌ای شدن محتمل‌تر می‌باشد و کاتالیست در زمان اندکی غیرفعال می‌شود.

فعالیت‌های آزمایشگاهی

خالص‌سازی نانو لوله‌های کربنی

در این تحقیق از کربن نانو لوله‌های چند دیواره با تخلخل $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ و سطح ویژه متوسط $210.69 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌عنوان پایه استفاده شده است. نانو لوله‌های کربنی پس از تولید، مقادیر قابل توجهی ناخالصی از نوع کربنی و غیرکربنی دارند. خالص‌سازی نانولوله‌ها در حقیقت جدا کردن مواد زائد از آنهاست. وجود این ناخالصی‌ها در نانو لوله‌های کربنی یکی از موانع دست‌یابی به قابلیت‌های پیش‌بینی شده آنها به‌شمار می‌رود [۹]. ابتدا، ۱۰ g از نمونه نانولوله خام و اولیه به ۱۵۰ mL محلول ۱۸٪ هیدروکلراید (Chem-Lab) اضافه شد و حدود ۱۶ ساعت در دمای محیط مخلوط گردید. مخلوط به‌دست آمده صاف شد و چندین بار با آب مقطر تا pH خنثی شسته شد. به منظور دست‌یابی به خلوص بیشتر، ماده صاف شده در اسید نیتریک ۶ مولار (Merck 65%) به مدت ۳ ساعت در 70°C غوطه‌ور شد. پس از آن، مرحله صاف کردن همانند

پایه‌ها در ساختار و خواص الکترونی ذرات فلزی کاتالیزور موثر هستند [۴].

در میان انواع مختلف پایه‌ها که برای کاتالیزورهای هتروژن به کار می‌روند، نانولوله‌های کربنی به علت خواص منحصر به فرد خود از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. مهم‌ترین این خواص مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، امکان کنترل تخلخل شیمی سطح و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن پایه می‌باشد. در فرآیند فیشر-تروپش، کاتالیزورهای کبالت بر پایه نانوساختارهای کربنی، علاوه بر مزایای فوق در مقایسه با کاتالیزورهای معمول (بر پایه اکسیدهای فلزی)، میزان برهم‌کنش بسیار کمتری با پایه دارند. این موضوع از تشکیل ترکیباتی با درجه احیای بالا و احیاءپذیری سخت جلوگیری می‌کند و باعث انتقال پیک‌های احیاء به دماهای پایین‌تر، بهبود احیاءپذیری و افزایش راندمان بهتر می‌گردد [۵]. با این حال نانو لوله‌های کربنی یک پایه خنثی هستند و برهم‌کنش ضعیفی بین سطح این پایه و فاز فعال برقرار است. برای به‌دست آوردن راندمان بهینه و مداوم از کاتالیزورهایی با پایه خنثی، لازم است برهم‌کنش مناسبی بین پایه و فاز فعال وجود داشته باشد، تا از کلوخه شدن فاز فعال در فرآیند کلسیناسیون، احیاء و سپس واکنش جلوگیری شود. همچنین لازم است میزان تولید هیدروکربن‌ها بر روی این کاتالیزورها مداوم باشد تا از غیر فعال شدن کاتالیزور در طول واکنش و در مدت زمان کم جلوگیری شود [۵ و ۶].

یکی از راه‌های موثر برای حل مشکلات فوق در کاتالیزورهای کبالت بر روی نانولوله‌های کربنی، عامل‌دار کردن سطح نانوساختارهای کربنی می‌باشد. گروه‌های عاملی روی سطح پایه به‌عنوان یک مکان مناسب برای برهم‌کنش ذرات فاز فعال با پایه محسوب شده و باعث توزیع بهتر ذرات و در نتیجه کوچک‌تر شدن ذرات کبالت می‌گردند. از طرف دیگر این گروه‌های عاملی باعث برهم‌کنش بهتر فاز فعال با پایه شده و از کلوخه شدن فاز

1. Carbon Nano Tube

استفاده شد. بدین منظور، ابتدا محلول حاوی فلز کبالت با غلظت معین جهت نشان دادن ۱۵٪ از کبالت روی پایه آماده شد و سپس عمل تلقیح محلول کبالت بر روی پایه نانولوله کربنی در دمای ۷۰°C به مدت ۱۵ دقیقه انجام گردید. کاتالیزور ساخته شده بر روی نانولوله کربنی خالص شده، Co/CNT و کاتالیزور ساخته شده بر روی پایه عامل دار شده، Co/O-CNT نامیده شد. سپس نمونه‌ها در دمای ۱۲۰°C خشک شده و در دمای ۴۰۰°C تحت اتمسفر آرگون کلسینه گردید. کبالت موجود در کاتالیزور پس از حرارت دهی به شکل CoO ، Co_3O_4 می‌باشد [۱۶].

تعیین ویژگی‌های شیمی فیزیکی کاتالیزورها

تعیین کمی عناصر

تعیین کمی عناصر موجود کاتالیزور به روش نشر اتمی (ICP) به وسیله دستگاه Varian VISTA-MPX انجام گرفت. برای این منظور ۰/۰۲ gr از نمونه به ۵ mL اسید نیتریک ۶۵٪ و ۵ ml اسید کلریدریک ۳۷٪ اضافه می‌شود. مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰-۴۰°C قرار داده می‌شود. در نهایت مخلوط صاف شده و با آب دیونیزه چندین بار شسته می‌شود. محلول زیر صافی به حجم ۲۵۰ mL رسانده می‌شود. محلول استاندارد و محلول حاوی نمونه توسط دستگاه نشر اتمی آنالیز شده و از مقایسه پیک‌های حاصل، درصد عناصر مختلف در کاتالیزورها تعیین می‌گردد.

پراش اشعه ایکس^۱

تکنیک پراش اشعه ایکس پودری امکان تعیین ساختار کریستالی و نوع فازهای موجود در کاتالیزور و همچنین ابعاد ذرات فعال را فراهم می‌کند. برای گرفتن الگوی XRD کاتالیزورهای حاوی کبالت، از دستگاه Philips مدل PW1840 استفاده شد. در این دستگاه مس در پتانسیل ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA به عنوان منبع اشعه ایکس به کار رفت و نمونه‌ها به صورت پودر در گستره روبش دستگاه برای شناسایی کیفی تحت تابش اشعه ایکس قرار گرفتند.

1. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
2. X Ray Powder-Diffraction

مراحل فوق تکرار شد. در نهایت کیک به دست آمده در ۱۲۰°C به مدت ۸ ساعت خشک شد و به منظور از بین بردن کربن بی‌شکل، دمای کوره به مدت ۳۰ دقیقه تا ۴۰۰°C افزایش یافت [۱۰].

عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی

عامل دار کردن شیمیایی نانولوله‌های کربنی به طور معمول با استفاده از اکسیدان مایع یا گاز انجام می‌شود. یک روش معمول، استفاده از محلول‌های آبی اکسیدکننده‌ها است. در صورت استفاده از اسیدهای قوی، بازده اکسیداسیون کم و نانولوله حاوی مواد شیمیایی نامطلوب است. در نتیجه، عامل دار کردن نانولوله نیاز به مراحل دیگری همچون خالص سازی و تصفیه دارد. برای بهبود عملکرد و کیفیت نانولوله‌ها، فرآیندهای جایگزین نظیر پلاسما [۱۱ و ۱۲] و اصلاح با اتمسفر ازن، مورد نیاز است. از این رو، برخی از تحقیقات در مورد اکسیداسیون نانولوله با ازن [۱۳ و ۱۴] مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که ازن یا ترکیبی از UV و ازن، در دیواره نانولوله‌ها گروه‌های عاملی اکسیژن دار مانند C-OH، COOH- و C=O تولید می‌کند. در این تحقیق، با استفاده از ازن در حضور معرفر اکسید کننده (H_2O_2) نانولوله کربنی عامل دار شد. نانو ساختار کربنی خالص شده، درون یک بشر قرار گرفت و به آن ۱۵۰ mL آب اکسیژنه اضافه گردید. مخلوط ساخته شده درون یک حمام فرا صوت به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس دوغاب مورد نظر درون یک ظرف پیرکس مجهز به توزیع کننده قرار گرفت و به مدت ۴ ساعت با دستگاه تولید ازن، ازن تولید شده و وارد دوغاب مورد نظر گردید. پس از ۴ ساعت محلول صاف شده و محتوی روی صافی با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس کیک مورد نظر داخل کوره قرار گرفت و در دمای ۱۲۰°C و در طول شب خشک گردید [۱۰].

ساخت کاتالیزور

برای ساخت کاتالیزور به روش تلقیح از نیترات کبالت با فرمول شیمیایی $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ (Merck, 99.0%)

انجام تست $1/5$ gr از کاتالیزور مورد نظر در هر نوبت در راکتور بارگذاری شد. سپس به منظور احیای کاتالیزور، دمای سیستم با سرعت دمایی $10 \text{ min}/^\circ\text{C}$ ، در حضور جریان گاز هیدروژن با شدت $40 \text{ mL}/\text{min}$ ، تا 400°C افزایش داده شد. در فشار اتمسفری و شدت جریان ثابت گاز هیدروژن، عمل احیاء به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. پس از انجام عمل احیای کاتالیزور، دمای راکتور تا دمای واکنش یعنی 220°C پایین آورده شد. سپس در دمای واکنش، خوراک که شامل گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن می‌باشد، با نسبت مولی $\text{H}_2/\text{CO}=2$ به راکتور تزریق شد. پس از اطمینان از برقراری شدت جریان مورد نظر، شیر کنترل‌کننده فشار برای رسیدن فشار به 18 bar بسته و پس از رسیدن به فشار مورد نظر سیستم روی این فشار تنظیم گردید. در این زمان با شروع واکنش، دبی گاز خروجی از سیستم هر یک ساعت با فلومتر صابونی اندازه‌گیری شد. این گاز توسط سرنگ مخصوص گاز نمونه‌گیری و به دستگاه کروماتوگراف تزریق گردید و محصولات حاصل آنالیز شد. همچنین پس از ۲۴ ساعت عملیات پیوسته، محصولات مایع در تله‌های سرد و گرم جمع‌آوری شد. این روند به مدت ۲۰ روز ادامه یافت.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از طیف سنج مادون قرمز

نانولوله‌های کربنی معمولی و عامل‌دار شده به روش FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱ نمایش طیف مادون قرمز نانولوله‌های خالص و عامل‌دار شده می‌باشد.

پیک 598 cm^{-1} مربوط به پیوندهای ارتعاشی C-H و به صورت نوسانات خارج از صفحه می‌باشد. پیک ضعیف در 1432 cm^{-1} ، نشان‌دهنده باند کششی C-H است.

اندازه‌گیری سطح کلی و توزیع حفرات کاتالیزورهای ساخته شده^۱

به منظور بررسی عملکرد کاتالیزور، لازم است سطح کلی و توزیع تخلخل کاتالیزور برای شناخت پدیده‌های نفوذی درون و برون دانه‌ای وابسته به آن، تعیین گردد. آنالیز جذب فیزیکی BET روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ASAP-2000 صورت گرفت. نمونه‌های کاتالیزور ابتدا در دمای 300°C برای مدت چهار ساعت و تحت خلاء 50 m.Torr گاززدایی شدند. سپس با استفاده از روش معمول و از روی میزان جذب نیتروژن، سطح ویژه نمونه‌ها مشخص گردید.

طیف سنج مادون قرمز^۲

به منظور اطمینان از عامل‌دار شدن نانولوله‌های کربنی با گروه‌های اکسیژن‌دار از اسپکتروفتومتری FTIR مدل EQUINOX55 استفاده شد. ابتدا قرص نازک و شفاف حاوی ۵ تا 0.5% نانولوله کربنی و 99.5% تا 99.95% پتاسیم برمید ساخته شد. در نهایت شعاع نور از آن عبور داده شد و داده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی

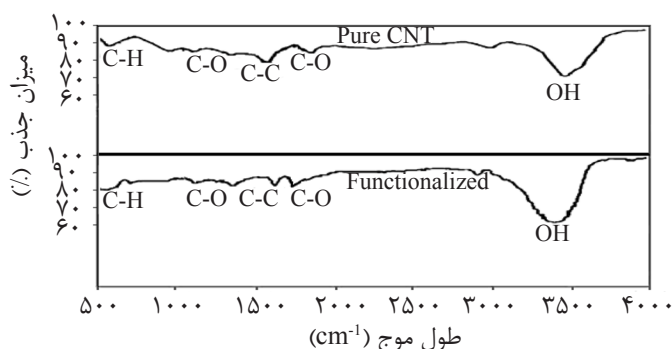
ساختار نانومتری کاتالیزورهای کلسینه شده توسط میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. ابتدا نمونه‌های کاتالیزور توسط حمام فراصوت در اتانول پراکنده گردید. نمونه روی گرید مس که با کربن پوشانده شده، قرار گرفت. سپس عکس‌برداری توسط دستگاه از نوع Philips CM20 (100 kV) با اسپکترومتر NARON و آشکارساز ژرمانیم انجام گرفت.

تست راکتوری نمونه‌ها

به منظور تعیین و مقایسه میزان فعالیت، گزینش‌پذیری و طول عمر کاتالیزورهای ساخته شده، از تست راکتوری استفاده می‌شود. راکتور مورد استفاده از نوع بستر ثابت می‌باشد. خوراک گاز سنتز از طریق کنترل‌کننده‌های جرمی جریان با نسبت معین به راکتور هدایت می‌شود. برای

1. Brunauer-Emmett-Teller

2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۱- طیف FTIR کربن نانولوله خالص و عامل دار شده

بررسی نتایج BET

اندازه‌گیری سطح کلی و توزیع حفرات کاتالیزورهای ساخته شده کمک فراوانی به شناخت تغییرات سطح پایه می‌کند. نتایج حاصل از آزمایشات BET در جدول ۲ ارائه شده است. داده‌های این جدول نشان می‌دهد که با عامل‌دار کردن پایه، مساحت و حجم حفرات افزایش یافته است. به عبارتی با عامل‌دار کردن سطح، CNT دچار نواقص بیشتری می‌شود. این نواقص به صورت افزایش حجم حفرات و یا اتصال گروه‌های عاملی می‌باشد. افزایش مساحت سطح، پدیده‌ای مطلوب است که منجر به پخش بیشتر فاز فعال و کاهش اندازه آن می‌شود. همان‌گونه که از داده‌ها مشخص است، پس از بارگذاری کبالت بر روی پایه، حجم و قطر حفرات به دلیل اشغال بخشی از مساحت پایه توسط ذرات کبالت و نیز بسته شدن تعدادی از حفره‌ها کاهش یافته است.

بررسی نانوکاتالیزورها توسط تکنیک پراش اشعه

ایکس

از نمونه‌های کاتالیزوری ساخته شده، به منظور تعیین فاز بلوری و اندازه ذرات فلز فعال، آزمایش XRD به عمل آمد. شکل ۲ الگوی XRD مربوط به پایه نانولوله کربنی را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. دو پیک مشاهده شده در زوایای ۲۶/۶ و ۴۳/۲ مربوط به کربن گرافیتی می‌باشد. شکل ۳ الگوی XRD کاتالیزورهای ساخته شده Co/CNT و Co/O-CNT را نشان می‌دهد.

پیک مشخص در حدود 1601 cm^{-1} مربوط به ساختارهای بانده دوگانه کربن ($C=C$) در حالت کششی می‌باشد. پیک موجود در 1262 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوند C-O است. پیک ضعیفی نیز در 1771 cm^{-1} وجود دارد. این پیک مربوط به بانده C-O موجود در گروه‌های کربونیل می‌باشد که با توجه به وجود پیک مربوط به گروه هیدروکسیل و C-O، عامل‌دار شدن جزیی سطح، تایید می‌شود [۹]. پیک مشخص در ناحیه $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده گروه عاملی هیدروکسیل است. البته وجود رطوبت در نمونه و قرص KBr که در آماده‌سازی نمونه FTIR استفاده می‌شود نیز باعث افزایش شدت این پیک می‌شود. پیک‌های نمونه عامل‌دار شده با ازن و هیدروژن پراکسید تقریباً همانند کربن نانولوله خالص می‌باشد. با این تفاوت که شدت پیک‌های مربوط به C-O و کربونیل افزایش یافته است که نشان‌دهنده عامل‌دار شدن بیشتر سطح می‌باشد [۱۷].

نتایج آنالیز تعیین کمی عناصر

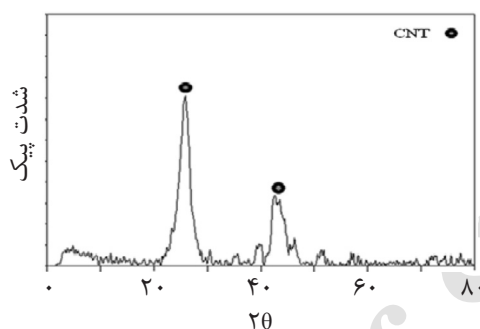
نتایج حاصل از آزمایش ICP نمونه‌های کاتالیزوری ساخته شده به روش تلقیح در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در هر دو مورد بیش از ۹۸٪ از ماده پیش بینی شده بر روی پایه قرار گرفته است.

جدول ۱- نتایج حاصل از ICP کاتالیست‌های ساخته شده

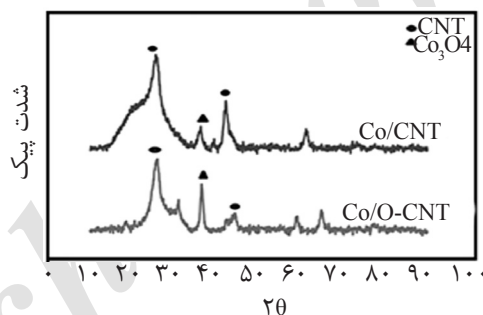
نام کاتالیست	درصد بارگذاری	درصد کبالت در نمونه
Co/CNT	۱۵	۱۴/۸۳
Co/O-CNT	۱۵	۱۴/۸۶

جدول ۲- نتایج حاصل از BET

نام کاتالیست	مساحت سطح (m ² /g)	حجم کل حفرات (cm ³ /g)	قطر حفرات (Å)
CNT	۲۱۰	۰/۵۶	۱۰۶/۲
O-CNT	۲۷۱	۰/۵۹	۱۰۶/۶
Co/CNT	۱۷۸	۰/۵۲	۹۴/۳
Co/O-CNT	۲۳۴	۰/۵۴۸	۹۴/۷



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس کربن نانولوله پس از خالص سازی



شکل ۳- پراش اشعه ایکس Co/CNT و Co/O-CNT

عامل دار شده، کوچکتر از اندازه بلورهای کبالت بر روی پایه معمولی می باشد. در واقع سطح بالای پایه نانولوله کربنی عامل دار شده، باعث توزیع بهتر ذرات فلز کبالت بر روی آن و در نتیجه کوچکتر شدن اندازه ذرات می شود. از طرف دیگر گروه های عاملی موجود بر روی پایه به عنوان مکان های اتصال برای کبالت، عمل کرده و از کلوخته ای شدن و بزرگتر شدن آنها جلوگیری می نماید.

نتایج حاصل از آزمایش TEM

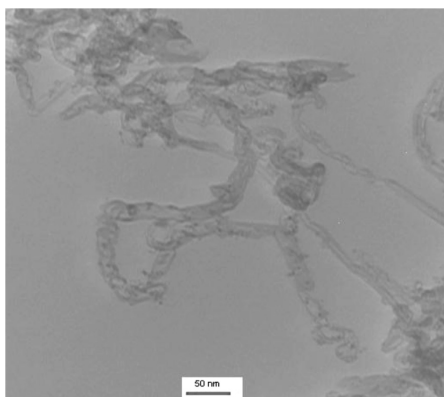
تصویر TEM مربوط به نمونه های Co/CNT و Co/O-CNT در شکل های ۴ و ۵ آورده شده است.

به جز دو پیک مربوط به نانو لوله های کربنی، سایر پیک های موجود مربوط به فرم های مختلف بلوری اکسید کبالت می باشد. پیک های کوچک در الگوی پراش ایکس مربوط به ساختارهای مکعبی کبالت است. این ساختارها تأثیری در گزینش پذیری محصولات سنتز ندارند [۱۸ و ۱۹].

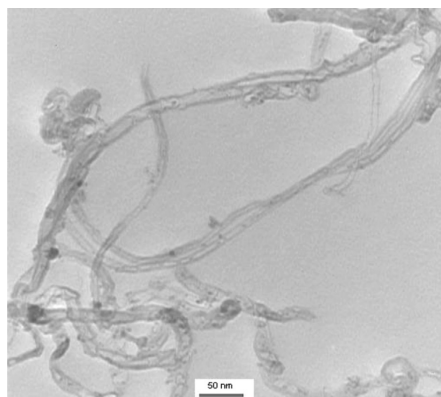
در هر دو الگوی XRD، پیک مشاهده شده در زاویه ۳۶/۸ بیشترین شدت را دارد که از آن برای تعیین اندازه بلورهای کبالت با استفاده از معادله شرر استفاده گردید. اندازه بلورهای اکسید کبالت در جدول ۳ آورده شده است. داده های این جدول نشان می دهد که اندازه بلورهای کبالت بر روی پایه

جدول ۳- اندازه ذره کبالت حاصل از الگوی XRD

نام کاتالیزور	اندازه ذره (nm)
Co/CNT	۱۲/۶
Co/O-CNT	۸/۸



شکل ۵- تصویر TEM کاتالیزور Co/O-CNT



شکل ۴- تصویر TEM کاتالیزور Co/CNT

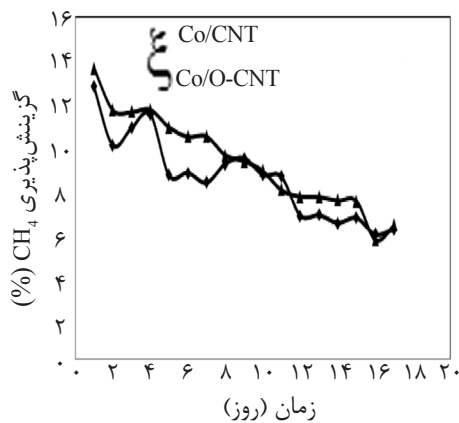
شده و پراکندگی ذرات بیشتر می‌شود. این مسأله سبب افزایش سطح فعال کاتالیزور، بهبود فعالیت کاتالیزور و افزایش درصد تبدیل مونوکسید کربن برای کاتالیزور با پایه نانولوله کربنی عامل‌دار شده می‌شود. داده‌های این شکل نشان می‌دهد که فعالیت اولیه کاتالیزور با پایه عامل‌دار شده ۱۶٪ از فعالیت کاتالیزور با پایه عامل‌دار نشده بالاتر است. داده‌های حاصل از آزمایشات تعیین مشخصات شیمی فیزیکی نشان داد که کاتالیست کبالت تهیه شده با نانولوله‌های کربنی معمولی (عامل‌دار نشده) دارای ذرات درشت‌تر فاز فعال با پراکندگی کمتر می‌باشد. لذا فعالیت کاتالیزوری کمتری از خود نشان می‌دهد. مطابق شکل ۶، در طول ۲۰ روز سنتر پیوسته، درصد تبدیل مونوکسید کربن در کاتالیزور با پایه عامل‌دار شده از ۵۰٪ به ۲۴٪ کاهش یافته است. این افت فعالیت معادل ۵۰٪ نسبت به فعالیت اولیه کاتالیزور می‌باشد. در همین مدت زمان، درصد تبدیل با کاتالیزور ساخته شده با پایه عامل‌دار نشده از ۴۲٪ به ۱۷٪ کاهش می‌یابد که افت حاصل نسبت به فعالیت اولیه کاتالیزور حدود ۶۰٪ می‌باشد.

همان‌گونه که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، ذرات کبالت در بیرون و داخل نانولوله‌ها پراکنده شده است که در هر دو مورد، تجمع ذرات در داخل نانولوله‌ها بیشتر از بیرون آن است. شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که عامل‌دار کردن پایه، توزیع را به سمت اندازه ذرات کوچک‌تر سوق می‌دهد.

نتایج تست عملکرد کاتالیزورها در راکتور بستر ثابت فعالیت کاتالیزورها

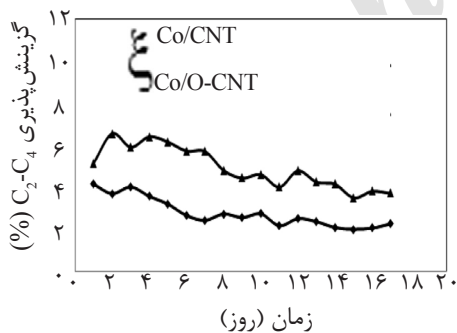
در شکل ۶ تغییرات تبدیل مونوکسید کربن برحسب زمان برای کاتالیزورهای کبالت ساخته شده، رسم شده است. فعالیت کاتالیزور و درصد تبدیل مونوکسید کربن به شدت به تعداد مکان‌های فعال کبالت احیاء شده به شکل فلزی بر روی سطح کاتالیزور، وابسته می‌باشد. در واکنش فیشر تروپیش، کبالت در حالت احیاء شده و فلزی، فعال است و فرم‌های مختلف اکسیدی کبالت پس از احیاء در دمای ۴۰۰°C به صورت Co در می‌آید.

بنابراین بر روی CNT عامل‌دار شده و نشده تفاوتی با هم ندارد. ولیکن، در صورت استفاده از پایه نانولوله کربنی عامل‌دار شده، به علت برهم‌کنش گروه‌های عاملی پایه با فلز فعال کبالت، اندازه ذرات کوچک‌تر

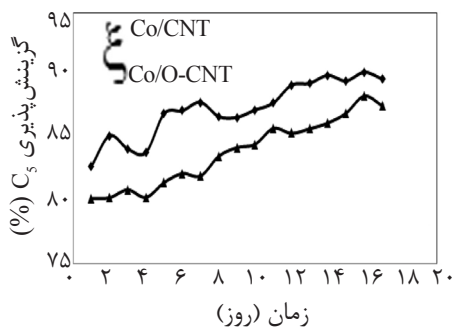


شکل ۷- تغییرات گزینش پذیری متان با زمان سنتز

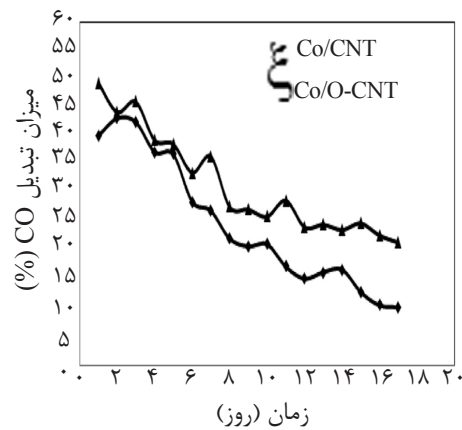
گزینش پذیری محصولات سنگین کاهش می یابد. در مقابل کاتالیزور ساخته شده با پایه عامل دار نشده، اندازه ذرات بزرگتری دارد. این عامل سبب می شود که این کاتالیزور تمایل بیشتری برای تولید محصولات هیدروکربنی سنگین از خود نشان دهد. ذکر این نکته ضروری است که کاهش محصولات سنگین اگرچه سبب کاهش اندازه واحد هیدروکراکر در بخش ارتقای کیفیت محصولات سنتز فیشر- تروپش می شود، از طرف دیگر سبب افزایش اندازه واحد تولید گاز سنتز می گردد. بنابراین، لازم است در این بخش بهینه سازی انجام گیرد.



شکل ۸- تغییرات گزینش پذیری هیدروکربن های گازی با زمان



شکل ۹- تغییرات گزینش پذیری محصولات مایع با زمان



شکل ۶- تغییرات در صد تبدیل منوکسید کربن با زمان

لذا می توان نتیجه گرفت که نه تنها کاتالیزور با پایه عامل دار شده فعالیت بیشتری دارد، بلکه پایداری یا به عبارت دیگر طول عمر این کاتالیزور نیز بسیار بالاتر از کاتالیزور با پایه عامل دار نشده می باشد. به نظر می رسد برهم کنش قوی تر کبالت با پایه کربنی در نتیجه ایجاد گروه های عاملی در کاتالیزور با پایه عامل دار شده، سبب کاهش سرعت پدیده سینترینگ و کلوخه شدن کاتالیزور شده و پایداری کاتالیزور را افزایش داده است.

گزینش پذیری کاتالیزور

معمولا گزینش پذیری کاتالیزورهای سنتز فیشر- تروپش به صورت درصد وزنی محصولات سنگین (هیدروکربن های دارای بیش از پنج کربن)، درصد وزنی متان و درصد وزنی هیدروکربن های گازی سبک (هیدروکربن های دارای دو تا چهار کربن) بیان می شود. گزینش پذیری کاتالیزورهای ساخته شده در شکل های ۷ تا ۹ رسم شده است. همان طور که مشخص است کاتالیزور Co/O-CNT گزینش پذیری بیشتری نسبت به محصولات هیدروکربنی گازی سبک (متان و هیدروکربن های گازی سبک) داشته و کمترین گزینش پذیری را نسبت به هیدروکربن های مایع (C_{5+}) دارد. دلیل این امر ریز بودن اندازه ذرات کبالت است. کوچک بودن اندازه ذره به دلیل ممانعت فضایی ابرهای الکترونی واکنش دهنده ها از رشد زنجیره هیدروکربنی جلوگیری می کند. بنابراین گزینش پذیری محصولات سبک افزایش و

نتیجه گیری

از نانولوله عامل دار شده به عنوان پایه، سبب افزایش قابل توجه فعالیت کاتالیزور می گردد. همچنین اتصال قوی تر کبالت به پایه در این کاتالیزورها سبب کاهش پدیده سینترینگ و در نتیجه افزایش طول عمر کاتالیزور می شود. همچنین استفاده از نانولوله کربنی عامل دار شده، گزینش پذیری محصولات را به سمت محصولات سبک تر سوق می دهد.

در این پژوهش با استفاده از ازن در حضور معرف اکسیدکننده (H_2O_2) نانولوله های کربنی عامل دار گردید. عامل دار کردن پایه نانولوله کربنی سبب افزایش پراکندگی فلز فعال کبالت در سطح پایه و در نتیجه کوچک شدن اندازه ذره فلز فعال می شود. افزایش سطح فلز فعال کاتالیزور در هنگام استفاده

مراجع

- [1]. Tavasoli A., Sadagiani K., Khorashe F., Seifkordi A. A., and Rohani A. A., "Cobalt supported on carbon nanotubes-a promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst," Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 491-498, 2008.
- [2]. Bessell S., "Support effects in cobalt-based fischer-tropsch catalysis," Appl. Catal. A., Vol. 96, No. 2, pp. 253-268, 1993.
- [3]. Zhang J., Chen J., Ren J., Li Y., and Sun Y., "Support effect of Co/Al_2O_3 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," Fuel, Vol. 82, pp. 581-586, 2003.
- [4]. Mabena L. F., Mhlanga S. D., Ray S. S., and Covill N. J. E., "Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support," Appl. Nanosci., Vol. 1, pp. 67-77, 2011.
- [5]. 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., Vol. 147, pp. 259-264, 2004.
- [6]. Xiong H., Motchelaho M. A. M., Moyo M., Jewell L. L., and Coville N. J., "Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis," J. Catal., Vol. 278, pp. 26-40, 2011.
- [7]. Zhang Y., Liu Y., Yang G., Endo Y., and Tsubaki N., "The solvent effects during preparation of fischer-tropsch synthesis catalysts: improvement of reducibility, dispersion of supported Cobalt and stability of catalyst," Catal. Today, Vol. 142, pp. 85-89, 2009.
- [8]. Bell A. T., "The Impact of nanoscience on heterogeneous catalysis," Science, Vol. 299, pp. 1688-1691, 2003.
- [9]. 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., Vol. 256, pp. 631-635, 2009.
- [10]. Rosca I. D., Watari F., Uo M., and Akasaka T., "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid," Carbon, Vol. 43, pp. 3124-3131, 2005.
- [11]. Chen C., Liang B., Ogino A., Wangke X., and Nagatsu M., "Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by microwave excited surface-wave plasma treatment," J. Phys. Chem. C, Vol. 113, pp. 7659-7665, 2009.
- [12]. Ago H., Kugler T., Cacialli F., Salaneck W. R., Shaffer M. S. P., Windle A. H., and Friend R. H., "Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes," J. Phys. Chem. B, Vol. 103, pp. 8116-8121, 1999.

- [13]. Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J. T., Liu J., and Smalley R. E., "Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K," J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, pp. 2383-2384, 2000.
- [14]. Simmons J. M., Nichols B. M., Baker S. E., Marcus M. S., Castellini O. M., and Lee C. S., "Effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes," J. Phys. Chem. B., Vol. 110, No. 14, pp. 7113-7118, 2006.
- [15]. Najafi E., Kim J. Y., Han S. H., and Shin K., "Physicochemical and engineering aspects," Colloids and Surfaces A, Vol. 284, pp. 373-378, 2006
- [16]. Saib A. M., Borgna A., Van de Loosdrecht A. J., van Berge P. J., Geus J. W., and Niemantsverdriet J. W., "Preparation and characterisation of spherical Co/SiO₂ model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water," J. Catalysis, Vol. 239, No. 2, pp. 326-339, 2006.
- [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., Vol. 130, pp. 9414-9419, 2008.
- [18]. Bezemer G. L., A. van Laak A. J. van Dillen and K. P. de Jong, "Cobalt supported on carbon nanofibers - a promising novel Fischer-Tropsch catalyst," Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 147, pp. 259-264, 2004.
- [19]. Trepanier M. and Dalai A.K., "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, Vol. 374, pp. 79-86, 2010.

Archive of SID