

## بررسی اثر ارتقاء دهنده‌های رنیم، روتنیم و اکسید پتاسیم بر میزان احیاء، فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست $Co/Al_2O_3$ در سنتز فیشر - تروپش\*

مریم عزیزی<sup>(۱)</sup> معصومه قلبی آهانگری<sup>(۲)</sup> علی کریمی<sup>(۳)</sup> احمد توسلی<sup>(۴)</sup>

**چکیده** در این تحقیق مطالعه گسترده‌ای بر روی سنتز فیشر- تروپش با کاتالیست‌های  $Co/Al_2O_3$  و ارتقاء دهنده‌های رنیم، روتنیم و اکسید قلبیایی پتاسیم انجام شده است. در این روش ارتقاء دهنده‌های رنیم و روتنیم تا ۲٪ وزنی و ارتقاء دهنده اکسید قلبیایی پتاسیم تا ۰/۱ نسبت اتمی توسط روش تلقیح به کاتالیست افزوده گردید. مشخصات کاتالیست‌ها به وسیله روش‌های مختلفی از جمله  $XRD$ ،  $BET$ ،  $TPR$ ،  $TPD$  و جذب شیمیایی هیدروژن تعیین شد. اثر ارتقاء دهنده‌های مختلف بر احیاء اکسید کبالت، توزیع کبالت، فعالیت و گزینش پذیری  $FTS$  بررسی گردید. رنیم قدرت احیاء جزء  $CoO$  به  $Co^0$  و ذرات اکسید کبالت را که تحت تأثیر جاذبه شدید پایه هستند، افزایش می‌دهد اما روتنیم قابلیت احیاء جزء  $Co_3O_4$  به  $CoO$  و جزء  $CoO$  به  $Co^0$  و ذرات اکسید کبالت را که تحت تأثیر جاذبه شدید پایه هستند، افزایش می‌دهد. پتاسیم قابلیت احیاء کاتالیست را کم کرده و اندازه ذرات کبالت را افزایش می‌دهد. ۱٪ وزنی روتنیم و ۱/۴٪ وزنی رنیم فعالیت کاتالیست را به ترتیب ۲/۸ و ۲/۵ برابر می‌کند. این دو ارتقاء دهنده گزینش پذیری فرآیند فیشر- تروپش را در جهت تولید هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی بالا افزایش می‌دهد اما اثر رنیم کمتر از اثر روتنیم می‌باشد. اکسید قلبیایی پتاسیم گزینش پذیری  $C_5^+$  را تا ۷۰٪ افزایش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی** فیشر، تروپش، کبالت، روتنیم، رنیم، پتاسیم، احیاء، فعالیت، گزینش پذیری  $C_5^+$ .

### Comparing the effects of Ruthenium, Rhenium and potassium oxide on characterization and catalytic properties of cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis

M.Azizi

M.G. Ahangary

A.Karimi

A.Tavassoli

**Abstract** The best catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) are cobalt-based catalyst due to their higher activity, selectivity, and lifetime. An extensive study of FTS on alumina-supported cobalt catalysts promoted with different amounts of ruthenium, rhenium and potassium is reported. Up to 2 wt% of ruthenium and rhenium and 0.1 atomic ratio of potassium, are added to the catalyst by coimpregnation. The catalysts are characterized by different methods including: BET physisorption, X-ray diffraction, hydrogen chemisorption, and temperature-programmed reduction and adsorption. The effect of promoters on cobalt oxide reduction, particle size distribution, dispersion of the cobalt, activity and selectivity of FTS is investigated. 1wt% Ru and 1.4wt% Re increased the activity of the catalyst by a factor of 2.8 and 2.5 respectively. Both promoters enhance the selectivity of Fischer-Tropsch synthesis towards the higher molecular weight hydrocarbons. However, the effect of Re is less pronounced. K increased the  $C_5^+$  selectivity  $Co/Al_2O_3$  catalyst by a factor of 1.7.

**Key Words** Fischer-Tropsch, Cobalt, Ruthenium, Rhenium, Potassium, Reducibility, Activity,  $C_5^+$  Selectivity

\* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۳/۹/۸ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۵/۲/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) پژوهنده، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

(۲) پژوهنده، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

(۳) پژوهنده، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

(۴) استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

## مقدمه

فرآیند فیشر - تروپیش برای تولید هیدروکربن های مایع از گاز طبیعی از نقطه نظر تولید سوخت های تمیز مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل فعالیت کم واکنش شیفت گاز-آب و تولید هیدروکربن هایی با رشد زنجیره بالا، کاتالیست های کبالت برای واکنش تولید سوخت های مایع از گاز از طریق واکنش فیشر - تروپیش از اهمیت ویژه ای برخوردار است. کبالت همچنین دارای فعالیت بیشتری برای هیدروژناسیون CO، سرعت غیر فعال شدن کم و قیمت پایین است. همزمان با گرایش تجاری قابل توجه به کاتالیست کبالت در این سنتز، غالب فعالیت های تحقیقاتی انجام شده به طور خصوصی انجام گرفته و به صورت شخصی نگهداری شده است. در دو دهه اخیر تعداد زیادی پتنت در زمینه ساخت و بهینه سازی این کاتالیست منتشر شده است [1]. مقایسه عملکرد این کاتالیست های ابداعی منحصراً بر پایه ادعاهای آورده شده در این پتنت ها کار مشکلی است، چرا که اکثر این کاتالیست ها در شرایط متفاوتی آزمایش شده اند. داده های موجود در این پتنت ها محدود است و اجازه هیچگونه مقایسه ای با داده های منابع دیگر را نمی دهد [2,4].

کاتالیست روتنیم برای واکنش فیشر - تروپیش (FTS) دارای فعالیت و رشد زنجیره بالایی است. همچنین گزینش پذیری هیدروکربن های C<sub>5</sub>+ در آن بیش از ۹۰٪ است. کاربرد کاتالیست یاد شده در این واکنش به علت گران بودن روتنیم محدود است. از این رو، معمولاً میزان کمی از روتنیم به عنوان ارتقاء دهنده در کاتالیست کبالت استفاده می شود. Igelisia [5] گزارش کرده است که اضافه کردن روتنیم به کاتالیست کبالت فعالیت کاتالیست را سه برابر می کند و گزینش پذیری هیدروکربن های C<sub>5</sub>+ را ۸۴-۹۱٪ افزایش می دهد. Tsubaki و همکاران [6] اثر ارتقاء دهنده های Ru, Pt, Pd را بر روی کاتالیست

Co/SiO<sub>2</sub> بررسی کرده اند. آنها دریافتند که Ru بیشترین میزان هیدروژناسیون CO را دارا می باشد همچنین، روتنیم قابلیت احیاء کاتالیست کبالت را افزایش داده و بر روی سطح ذرات کبالت قرار می گیرد.

از رنیم نیز به عنوان ارتقاء دهنده برای کاتالیست کبالت استفاده می شود. Vabris و همکاران [7,8] نشان دادند افزودن ۱٪ ارتقاء دهنده رنیم به کاتالیست کبالت میزان تولید محصول را افزایش می دهد، در حالی که گزینش پذیری محصولات بدون تغییر باقی می ماند. Righ و همکاران اثر افزایش ۱٪ ارتقاء دهنده رنیم به کاتالیست Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با ۱۲٪ وزنی کبالت را بررسی کردند. آنها دریافتند که رنیم میزان احیاء کاتالیست کبالت را بهتر نموده، میزان جذب پل گونه منو اکسید کربن را افزایش داده، و دمای احیاء کاتالیست را کاهش می دهد [9]. Li و همکارانش گزارش نمودند که روتنیم و رنیم فعالیت کاتالیست را افزایش داده و گزینش پذیری هیدروکربن های C<sub>5</sub>+ را در واکنش فیشر- تروپیش افزایش می دهند [10]. یک تحقیق دیگر [11] نشان داد که افزودن ۱٪ ارتقاء دهنده رنیم به کاتالیست Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با ۱۵٪ وزنی کبالت دمای احیاء را کاهش می دهد، اما بر روی توزیع ذرات اثری نمی گذارد. آنها همچنین نشان دادند که افزایش رنیم میزان تبدیل را نسبت به وزن کاتالیست افزایش می دهد، اما Turnover Frequency بدون تغییر می ماند. در یک تحقیق دیگر Bertol و همکارانش همچنین نشان دادند که رنیم بر روی فعالیت و گزینش پذیری جزء های Co اثری ندارد [12].

ارتقاء دهنده های قلیایی مانند اکسید پتاسیم گزینش پذیری C<sub>5</sub>+ را افزایش، تولید متان را کاهش، و توزیع محصولات را به سمت محصولات با جرم مولکولی بالا جهت می دهند [13,14,15]. این ارتقاء دهنده ها سرعت کلی واکنش را کاهش داده و نسبت اولفین به پارافین، تولید CO<sub>2</sub> و سرعت تجزیه CO را افزایش می دهند. D.O.Uner و همکاران [16] نشان

اکسید قلیایی پتاسیم به صورت تلقیح آبی پررئیک اسید و روتنیم تری نیتروزیل نیترات و نیترات پتاسیم اضافه شدند. یک کاتالیست کبالت بدون ارتقاء دهنده برای مقایسه نتایج ساخته شد. سپس همه کاتالیست‌ها در  $120^{\circ}\text{C}$  خشک شده و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  برای مدت ۳ ساعت با شیب افزایش دمای  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  کلسینه شدند. میزان کبالت و ارتقاء دهنده‌های مختلف در کاتالیست‌های کلسینه شده به وسیله روش ICP اندازه گیری شد. ترکیب درصد کاتالیست‌ها در جدول (۱) آورده شده است.

**آنالیز XRD** تعیین فازهای موجود در کاتالیست به روش XRD و توسط یک دستگاه دیفرکتومتر فیلیپس XRD-Pw1840 با لامپ  $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  انجام شد. با استفاده از رابطه Scherrer، متوسط اندازه ذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در کاتالیست‌های کلسینه شده از شکست خطی در زاویه  $2\theta = 36.8^{\circ}$  برآورد گردید.

**آنالیز TPR** پروفایل TPR کاتالیست‌های کلسینه شده با استفاده از دستگاه TPD-TPR290 ثبت شد. نمونه کاتالیست ابتدا تحت یک جریان گاز آرگون در  $573^{\circ}\text{K}$  قرار گرفت تا آب جزئی موجود در آن دفع شود و سپس تا  $313^{\circ}\text{K}$  سرد شد.  $0.5\text{gr}$  از هر نمونه تحت جریان  $5/1\%$  گاز هیدروژن در آرگن و به میزان  $40\text{cm}^3/\text{min}$  قرار گرفته و سپس دمای نمونه‌ها از  $313^{\circ}\text{K}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{K}/\text{min}$  تا  $1173^{\circ}\text{K}$  افزایش یافت.

دادند که افزودن ارتقاء دهنده پتاسیم باعث کاهش تحرک هیدروژن می‌شود و در نتیجه نسبت اولفین به پارافین، تولید متان، آب و سرعت کلی واکنش کاهش می‌یابد.

در این تحقیق یک دسته از کاتالیست‌های کبالت با درصدهای متفاوتی از ارتقاء دهنده‌های رنیم، روتنیم و اکسید قلیایی پتاسیم ساخته شدند. به دلیل قیمت بالای روتنیم و رنیم و همچنین اثر منفی پتاسیم بر فعالیت کاتالیست، مشخص کردن مقدار بهینه هریک از این ارتقاء دهنده‌ها در جهت بهینه سازی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست کبالت در واکنش FTS مهم است. ویژگی سنجی همه کاتالیست‌های ساخته شده به وسیله روش‌های مختلف تعیین شده و اثر بارگذاری مقادیری مختلف ارتقاء دهنده‌ها بر اندازه ذرات، پراکندگی و میزان احیاء معین گردید. کاتالیست‌های ساخته شده در سیستم راکتوری میکرو از نظر فعالیت و گزینش‌پذیری آزمایش شدند. یک رابطه مستقیم بین فعالیت و گزینش‌پذیری با مقدار ارتقاء دهنده‌ها و میزان احیاء کاتالیست مشاهده گردید.

### آزمایشات

**تهیه کاتالیست.** کاتالیست‌ها با  $15\%$  وزنی کبالت بر پایه آلومینا تهیه شده اند. آلومینا قبل از تلقیح آبی در محلول نیترات کبالت به مدت  $10\text{hr}$  در  $500^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد.

همچنین درصدهای مختلفی از رنیم و روتنیم و

جدول ۱ نام و ترکیب کاتالیست‌های ساخته شده در این تحقیق

ارتقاء دهنده	-	Re%				Ru%				K <sub>2</sub> O (نسبت اتمی)			
		C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
کاتالیست	-												
درصد وزنی ارتقاء دهنده	-	0.35	0.7	1.4	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0	0.04	0.07	0.1	

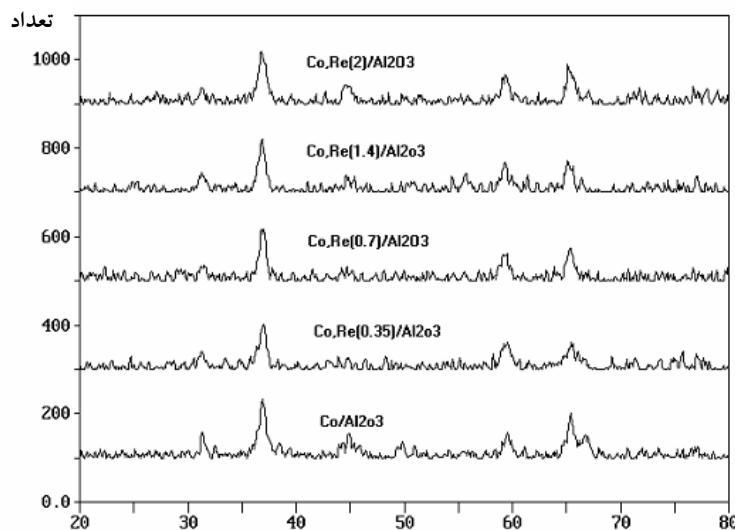
**تست راکتوری کاتالیست‌ها.** فعالیت و گزینش پذیری هرکاتالیست در فرآیند FTS در یک میکرو راکتور بستر ثابت بررسی گردید. ابتدا ۰/۵gr کاتالیست در داخل راکتور بار گذاری گردیده و دما با سرعت ۱°C/min تا ۴۰۰°C بالا برده شد. در این مرحله کاتالیست به مدت ۱۲hr و تحت جریان هیدروژن احیاء می‌گردد. سپس دما تحت جریان هیدروژن تا ۲۱۰°C کاهش داده شد و سنتز FTS در دمای ۲۱۰°C و فشار ۱ اتمسفر و نسبت  $H_2/CO = 2$  انجام گرفت. خروجی راکتور برای میزان  $CO_2$ ،  $CO$  و هیدروکربن‌های  $C_1-C_{20}$  در یک کروماتوگراف گازی (GC) آنالیز گردید. میزان تبدیل  $CO$  و گزینش پذیری محصولات مختلف بر اساس این آنالیزها مشخص شد. نمودار توزیع ASF برای محصولات  $C_4^+$  رسم شده و از روی آن پارامتر رشد زنجیر ( $\alpha$ ) نیز مشخص گردید.

### نتایج و بحث

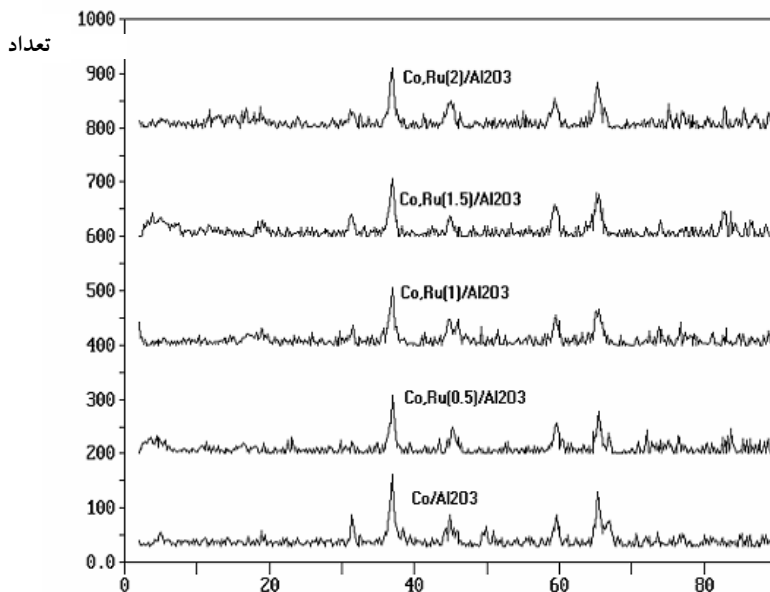
طیف XRD برای کاتالیست‌های  $Co/Al_2O_3$  و کاتالیست‌های با ارتقاء دهنده  $Re$ ،  $Ru$ ،  $K_2O$  در شکل‌های (۱، ۲، ۳) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در زوایای  $66/5^\circ$  و  $67/1^\circ$  مربوط به گاما آلومینا هستند در

**جذب شیمیایی هیدروژن.** میزان جذب شیمیایی هیدروژن کاتالیست‌ها به وسیله سیستم TPD-TPR 290 اندازه گیری گردید. ۰/۲۵ gr از کاتالیست کلسینه شده تحت جریان هیدروژن به دمای  $673^\circ K$  برای مدت ۱۲hr احیاء شده و سپس تا  $373^\circ K$  سرد شد. جریان هیدروژن در همان دما با جریان گاز آرگون جایگزین شده و برای مدت ۳۰ دقیقه این جریان ادامه یافت تا هیدروژن‌های جذب شده با پیوند ضعیف دفع گردند. سپس TPD نمونه‌ها با افزایش دمای آن‌ها تا  $673^\circ K$  با سرعت  $10^\circ K/min$  و تحت جریان گاز آرگون به دست آمد. طیف TPD چگونگی توزیع ذرات کبالت و اندازه متوسط کریستالها را تعیین می‌کند. بعد از TPD نمونه دوباره در دمای  $673^\circ K$  به وسیله پالس‌هایی از ۱۰٪ اکسیژن در هلیوم اکسید شد تا میزان احیاء مشخص گردد. در این مرحله  $Co$  به  $Co_3O_4$  اکسید می‌شود.

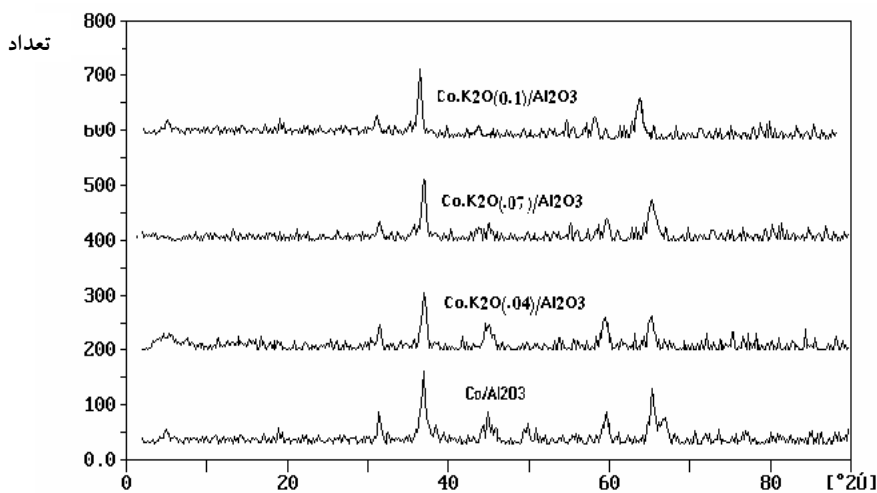
**آنالیز BET.** سطح ویژه BET کاتالیست‌ها به وسیله دستگاه ASAP-2000 اندازه گیری گردید. نمونه هر کاتالیست ابتدا در دمای  $473^\circ K$  برای مدت ۴hr و تحت خلاء  $50\text{ mTorr}$  قرار گرفت. سپس از روی میزان جذب نیتروژن سطح BET مشخص گردید.



شکل ۱ طیف XRD کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده رنیم



شکل ۲ طیف XRD کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده روتنیم



شکل ۳ طیف XRD کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده اکسید پتاسیم

کریستال‌ها را نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود افزودن ارتقاء دهنده‌های رنیم و روتنیم به کاتالیست کبالت سبب کاهش اندازه متوسط ذرات می‌گردد. در صورتی که افزودن اکسید قلیایی سبب افزایش اندازه ذرات شده است.

حالی که پیک‌های دیگر مربوط به اشکال مختلف کریستال‌های اکسید کبالت‌اند [17,18]. با استفاده از رابطه Scherrer متوسط اندازه ذرات  $Co_3O_4$  در کاتالیست‌های کلسینه شده از پیک حاصل در زاویه  $2\theta = 36.8^\circ$  برآورد گردید. جدول (۲) متوسط اندازه

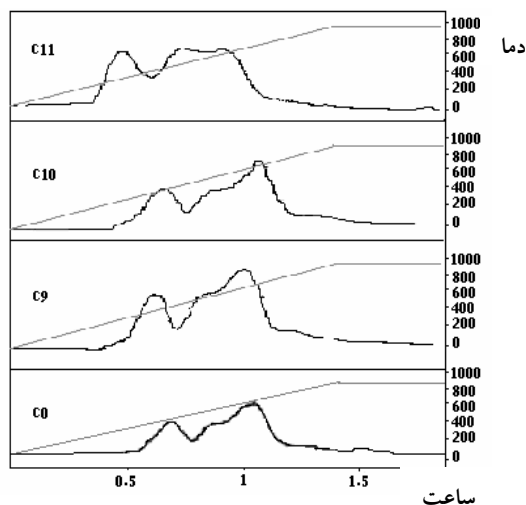
جدول ۲ نتایج ویژگی سنجی کاتالیست‌ها

نام کاتالیست	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
BET سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g)	165	164	155	153	152	155	154	153	151	164	162	162
XRD d <sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub> (nm)	16.4	15.2	15	15	15.4	14.4	14.4	13.8	13.8	16.8	17	17.1
دمای اولین پیک TPR (°C)	440	437	437	435	435	382	378	372	371	444	444	445
دمای دومین پیک TPR (°C)	640	595	525	510	511	629	624	620	620	651	652	652
نسبت احیاء اولین پیک	1.00	1.07	1.06	0.98	0.99	1.17	1.32	1.30	1.29	0.94	.81	.70
نسبت احیاء دومین پیک	1.00	1.21	1.26	1.31	1.26	1.16	1.22	1.21	1.20	0.96	.81	.70
نسبت احیاء کل	1.00	1.17	1.19	1.27	1.22	1.16	1.25	1.22	1.22	0.95	.81	.70

با دو ارتقاء دهنده دیگر دارد. این ارتقاء دهنده سبب شده است که هر دو پیک به دماهای بالاتر انتقال یابند و در نتیجه احیاء فلز فعال مشکل تر گردد. میزان شیفت به دماهای بالاتر با میزان افزایش ارتقاء دهنده نسبت مستقیم دارد.

شکل‌های (۴ و ۵) و جدول (۲) نشان می‌دهند که اضافه کردن میزان کمی از روتیم به کاتالیست کبالت باعث انتقال یافتن هر دو پیک TPR به دماهای پایین می‌گردد. اضافه کردن ۰/۵٪ وزنی از Ru به Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث کاهش اولین پیک TPR (FRT) از ۴۴۰ به ۳۸۲ °C و دومین پیک (SRT) از ۶۴۰ به ۶۲۹ °C می‌شود. نسبت احیاء به صورت سطح زیر منحنی هر یک از پیک‌ها در کاتالیست‌های با ارتقاء دهنده به سطح زیر منحنی همان پیک در کاتالیست کبالت بدون ارتقاء دهنده تعریف شده است. سطح زیر منحنی‌ها متناسب با هیدروژن مصرفی در آزمایش TPR می‌باشد. همان‌گونه که نشان داده شده است، افزودن ۰/۵٪ وزنی از Ru به کاتالیست کبالت باعث افزایش نسبت احیاء کلی و نسبت احیاء اولین و دومین پیک پروفایل TPR گشته است. افزایش روتیم تا ۱ درصد وزنی تاثیر

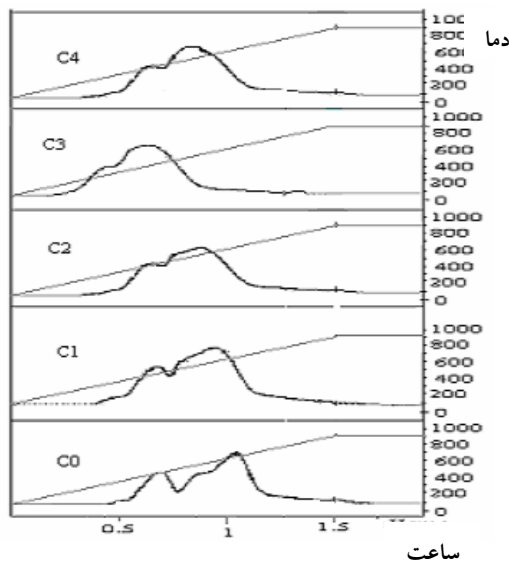
شکل‌های (۶ و ۷) پروفایل TPR را برای کاتالیست‌ها نشان می‌دهند. پیک اول مربوط به احیاء Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به CoO می‌باشد. اگر چه جزئی از این پیک مربوط به احیاء جزء Co<sup>0</sup> به CoO است. دومین پیک که در بعضی از طیف‌های TPR با یک کشیدگی (شانه) همراه است مربوط به احیاء مرحله دوم است که عمدتاً مربوط به احیاء Co<sup>0</sup> به CO<sup>0</sup> و همچنین احیاء جزئی از کبالت که تحت تاثیر شدید اثر متقابل پایه قرار گرفته نیز می‌شود [19,21]. همین موضوع باعث می‌گردد که پروفایل TPR تا دماهای بالاتر حدود ۶۴۰°C گسترش یابد. افزایش ارتقاء دهنده‌های Ru و Re شکل‌های (۴ و ۵) سبب می‌شود که پیک دما بالا به دماهای پایین‌تر انتقال یابد و کشیدگی پیک‌های دما بالا کمتر شود. کاهش کشیدگی پیک دما بالا در کاتالیست‌هایی که دارای ارتقاء دهنده رنیم و روتیم هستند، نشان می‌دهد که افزودن این ارتقاء دهنده‌ها باعث احیاء اجزاء کبالت که تحت تاثیر شدید اثر متقابل پایه آلومینا قرار گرفته اند، می‌شود و این کاهش به نوع و میزان ارتقاء دهنده بستگی دارد. همان‌گونه که در شکل (۶) دیده می‌شود افزودن ارتقاء دهنده قلیایی اثری متفاوت



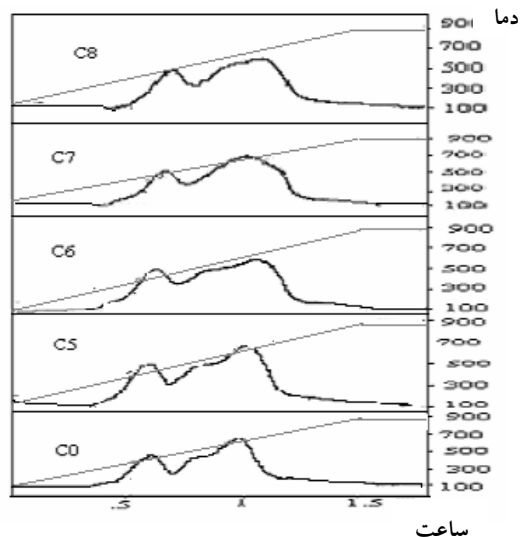
شکل ۶ منحنی TPR کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده اکسید پتاسیم

Das و همکاران او [11] نشان دادند که احیاء اکسید روتنیم در دمایی پایین تر از اکسید کبالت اتفاق می افتد. با توجه به این امر می توان نتیجه گرفت که روتنیم احیاء شده باعث افزایش احیاء اکسید کبالت می شود. به نظر می رسد نفوذ هیدروژن از این مکان ها به مکان های اکسید کبالت ( $H_2$ -Spillover) سبب افزایش احیاء شده است. این پدیده همچنین باعث افزایش قابلیت احیاء اجزاء کبالت که تحت جاذبه شدید پایه آلومینا هستند، نیز می شود. برای ارتقاء دهنده رنیم نیز رفتار مشابهی دیده می شود، هرچند رنیم اثر محسوسی بر احیاء پیک اول ندارد. در جدول (۲) دیده می شود که نسبت احیاء پیک اول در کاتالیست های با ارتقاء دهنده رنیم برابر با یک است. افزون بر این دمای احیاء این پیک نیز تغییری نکرده است. البته رنیم باعث کاهش قابل ملاحظه ای در احیاء پیک دوم می گردد و این پیک را که غالباً مربوط به جزئی از کبالت که تحت تاثیر جاذبه شدید پایه هستند از دمای  $640^\circ C$  به  $510^\circ C$  انتقال می دهد. اکسید رنیم در دمای  $350^\circ C$  احیاء می شود که این می تواند به دلیل اثر نداشتن آن بر روی FRT و

بسزایی در FRT، SRT و میزان احیاء کاتالیست دارد. افزودن Ru همچنین باعث افزایش احیاء جزء  $Co_3O_4$  به  $CoO$ ، جزء  $CoO$  به  $Co^0$  و احیاء اجزایی که دارای اثر متقابل با پایه هستند، شده است، که این موضوع توسط نسبت احیاء پیک های اول و دوم اثبات می گردد.



شکل ۴ منحنی TPR کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده رنیم



شکل ۵ منحنی TPR کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده روتنیم

نتایج جذب شیمیایی هیدروژن و تیتراسیون نمونه‌های کاتالیست توسط اکسیژن در جدول (۳) نشان داده شده است. برای هر نمونه توزیع واقعی ذرات و اندازه ذرات بر اساس میزان کل کبالت در نمونه کاتالیست محاسبه گردیده است. درصد احیاء از آزمایشات تیتراسیون اکسیژن مشخص می‌شود و فرض می‌شود که تمام فلز احیاء شده کبالت به  $Co^0$  تبدیل به  $Co_3O_4$  می‌شود. پراکندگی کبالت محاسبه شده به وسیله درصد احیاء با رابطه زیر تصحیح می‌گردد.

$$\%D \text{ Total Co} =$$

$$\frac{\text{Number of } Co^0 \text{ atoms on surface}}{\text{Total number of Co atoms}} * 100$$

$$\%D \text{ Reduced Co} =$$

$$\frac{\text{Number of } Co^0 \text{ atoms on surface}}{(\text{Total number of Co atoms}) * (\text{Fraction reduced})} * 100$$

نسبت احیاء پیک اول باشد. باتوجه به اینکه به خاطر پرش هیدروژن از مکان‌های رنیم به کبالت، باید ابتدا رنیم احیاء شود و با توجه به اینکه دمای احیاء آن بالاتر از پیک اول کبالت است، پس از اتمام احیاء پیک اول، رنیم احیاء خواهد شد. از این رو، رنیم بر روی پیک اول اثر نخواهد داشت [20,21]. قابلیت احیاء کاتالیست کبالت تا  $1/4\%$  وزنی رنیم افزایش و سپس با افزایش رنیم، کاهش می‌یابد، (جدول ۲). افزودن ارتقاء دهنده‌های رنیم و روتنیم سبب احیاء اجزائی از کبالت که تحت تأثیر جاذبه شدید پایه هستند، شده و بنابراین تعداد ذرات کبالت در دسترس برای سنتز بیشتر می‌شود. ارتقاء دهنده پتاسیم عکس اثر فوق را داشته و سبب افزایش دمای احیاء و کاهش میزان احیاء می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش میزان پتاسیم میزان احیاء کاهش می‌یابد. کاهش میزان احیاء در این کاتالیست‌ها را می‌توان با کاهش تحرک هیدروژن در سطح کاتالیست، در نتیجه افزودن اکسید قلیایی، مرتبط دانست.

جدول ۳ نتایج جذب شیمیایی هیدروژن و تیتراسیون نمونه‌های کاتالیست توسط اکسیژن برای کاتالیست  $Co/Al_2O_3$

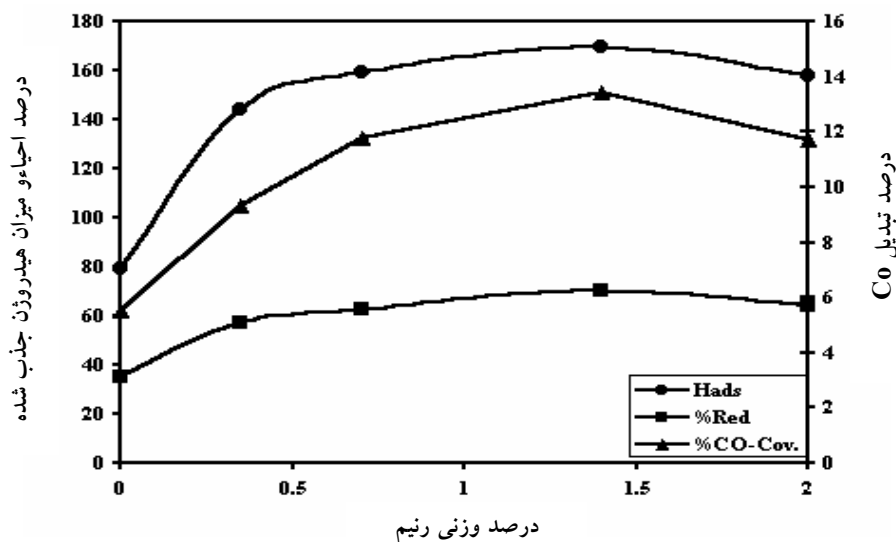
با درصدهای مختلف ارتقاء دهنده‌های رنیم، روتنیم و پتاسیم

کاتالیست	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
میکرومول H <sub>2</sub> جذب شده	79	147	155	170	158	134	163	143	142	67	57	51
میکرومول O <sub>2</sub> جذب شده	595	972	1076	1201	1082	985	1154	1035	998	501	455	417
درصد احیاء	35	57	63	70.6	64	58	68.8	61.5	59.2	29.4	26.7	24.5
درصد پراکندگی (کل کبالت)	6.2	11.5	12.2	13.3	12.4	10.6	12.8	11.3	11.1	5.2	4.5	4
درصد پراکندگی (کبالت احیاء شده)	17.7	20.2	19.3	18.9	19.4	18.2	18.6	18.3	18.8	17.7	16.8	16.3
قطر ذره (کل کبالت)	16.8	9.03	8.52	7.81	8.37	9.8	8.11	9.2	9.35	19.9	23.1	25.9
قطر ذره (کبالت احیاء شده)	5.9	5.2	5.4	5.5	5.4	5.7	5.6	5.7	5.5	5.9	6.22	6.4

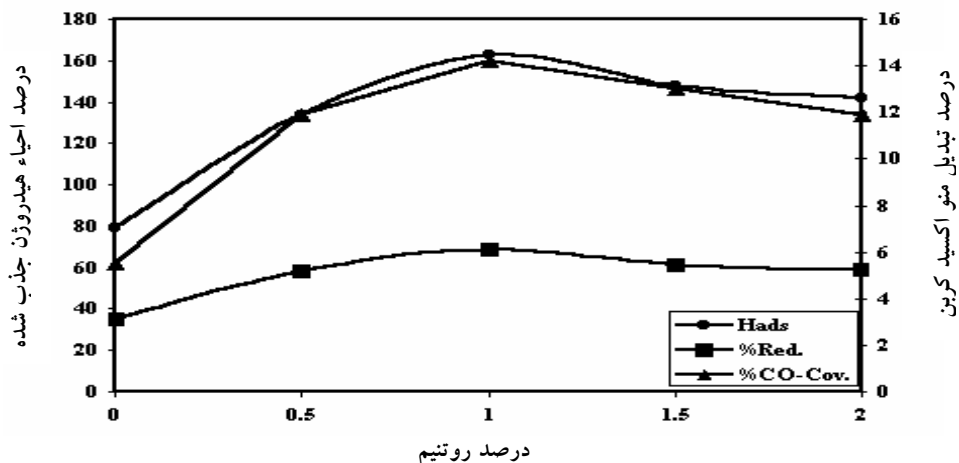


جاذبه شدید پایه هستند، می‌شود و این ذرات کبالت دارای اندازه کوچکتری هستند، تعداد ذرات کبالت قابل دسترس برای سنتز بیشتر شده و قطر متوسط ذرات کبالت، کوچکتر از اندازه آنها در حالت بدون ارتقاءدهنده می‌شود. همان گونه که در جدول (۳) نشان داده شده است، ارتقاءدهنده پتاسیم سبب کاهش جذب شیمیایی هیدروژن و همچنین کاهش قابل توجه میزان احیاء شده است. افزون بر این، قطر ذرات کبالت با افزودن ارتقاءدهنده قلیایی افزایش یافته است. گرچه این افزایش قابل توجه نمی‌باشد ولی دلیل آن احیاء نشدن ذرات ریز تر در نتیجه افزودن ارتقاءدهنده است که این مسئله متوسط اندازه ذرات را بالا برده است. در شکل‌های (۹ و ۸) درصد تبدیل CO، هیدروژن جذب شیمیایی شده و درصد احیاء کبالت در کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  با ارتقاء دهنده Re، Ru و  $\text{K}_2\text{O}$  به ترتیب آمده است. شکل (۷) نشان می‌دهد که افزایش ۰/۳۵ درصد وزنی Re به

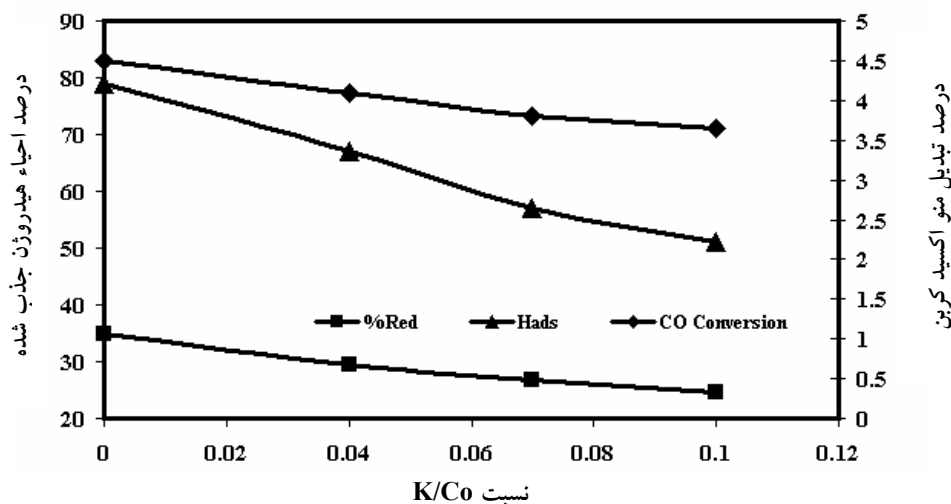
جدول (۳) نشان می‌دهد که هیدروژن جذب شده با افزودن ارتقاء دهنده روتنیم و رنیم به کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  تقریباً ۲ برابر می‌شود. درصد احیاء با افزودن Re و Ru به کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  افزایش قابل ملاحظه ای را نشان می‌دهد. درصد احیاء تا میزان افزایش Re تا حد ۱/۴ درصد وزنی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. رفتار مشابهی برای کاتالیست با ارتقاء دهنده روتنیم نیز مشاهده می‌گردد با این تفاوت که این ماکزیمم در ۱٪ وزنی روتنیم اتفاق می‌افتد. جدول (۳) همچنین نشان می‌دهد که با افزودن ارتقاء دهنده‌های Re و Ru میزان پراکندگی کریستال‌های کبالت محاسبه شده بر اساس کل کبالت افزایش محسوسی می‌یابد ولی پراکندگی محاسبه شده بر اساس کبالت‌های احیاء شده تغییر چندانی نمی‌کند. با افزودن ارتقاء دهنده اندازه ذرات کبالت کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه رنیم و روتنیم سبب احیاء اجزائی از کبالت که تحت تأثیر



شکل ۷ درصد تبدیل CO، قابلیت احیاء و هیدروژن جذب شده بر حسب درصد وزنی رنیم در کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$



شکل ۸ درصد تبدیل CO، قابلیت احیاء و هیدروژن جذب شده بر حسب درصد وزنی روتیم در کاتالیست  $Co/Al_2O_3$



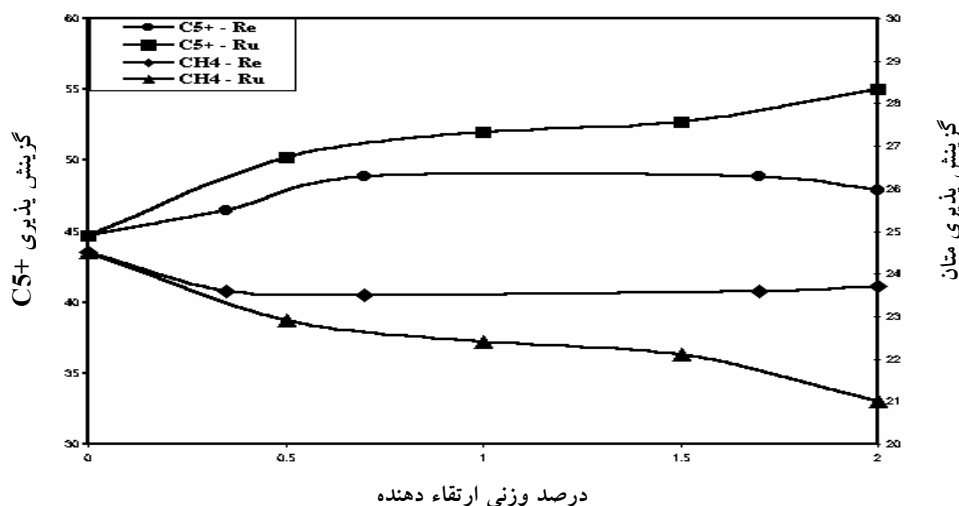
شکل ۹ درصد تبدیل CO، قابلیت احیاء و هیدروژن جذب شده بر حسب درصد وزنی اکسید پتاسیم در کاتالیست  $Co/Al_2O_3$

می سازد که فعالیت در فرآیند FTS وابسته به سطح جزء کبالت های احیاء شده است. شکل (۹) نشان می دهد که با افزودن ارتقاء دهنده اکسید پتاسیم میزان فعالیت کاهش می یابد. جذب شیمیایی هیدروژن ضعیف تر شده و میزان احیاء کاتالیست کمتر شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود با افزایش میزان ارتقاء دهنده این روند تشدید می شود. افزودن ارتقاء دهنده های قلیایی سبب جذب قوی منو اکسید کربن در سطح کاتالیست می شود [16].

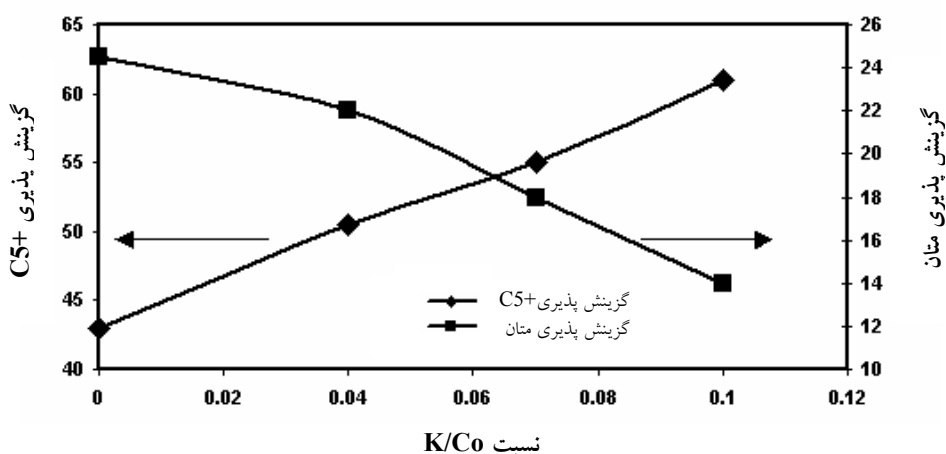
کاتالیست، درصد تبدیل CO را افزایش می دهد. اضافه کردن Re تا میزان ۱/۴٪ تأثیر کمتری دارد اما افزودن بیش از ۱/۴ درصد وزنی باعث می شود که درصد تبدیل CO کاهش یابد. شکل (۷) همچنین نشان می دهد که تغییرات درصد تبدیل CO مانند تغییرات میزان هیدروژن جذب شیمیایی شده و درصد احیاء است. شکل (۸) رفتار مشابهی برای افزودن Ru به نمایش می گذارد؛ البته نقطه ماکزیمم در ۱٪ درصد وزنی Ru می باشد. شکل های (۷ و ۸) این حقیقت را آشکار

افزون بر این، غلظت هیدروژن در سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. با توجه به این که سرعت واکنش فیشر-تروپش توان مثبتی از غلظت هیدروژن و توان منفی از غلظت منو اکسید کربن است، افزودن ارتقاءدهنده قلیایی سبب کاهش درصد تبدیل CO شده است. میزان جذب CO با افزایش مقدار پتاسیم در کاتالیست افزایش یافته و به موازات آن درصد تبدیل CO کاهش می‌یابد. شکل (۱۰) اثر روتنیم و رنیم و شکل (۱۱) اثر اکسید پتاسیم را بر گزینش پذیری  $CH_4$  و  $C_5+$  در فرآیند

FTS نمایش می‌دهد. افزایش رنیم و روتنیم همانطور که باعث افزایش درصد تبدیل CO می‌شود، باعث کاهش متان و افزایش گزینش پذیری به سمت  $C_5+$  می‌شود. البته اثر Re خیلی کمتر از Ru است. به طوری که  $C_5+$  با افزودن ۰/۷٪ وزنی رنیم، ۹/۳٪ افزایش می‌یابد در صورتی که با افزودن ۲٪ وزنی روتنیم، ۲۳/۱٪ افزایش می‌یابد. در همین زمان با افزودن ۰/۷٪ وزنی رنیم گزینش پذیری متان ۴٪ و با افزودن ۲٪ وزنی روتنیم ۱۴/۳٪ کاهش می‌یابد. افزودن رنیم بیش از ۰/۷٪ وزنی باعث



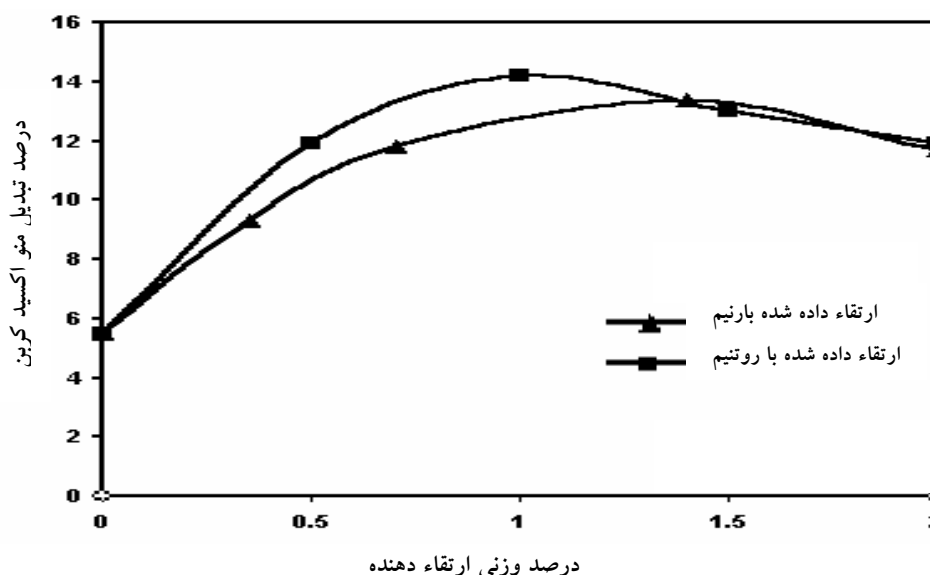
شکل ۱۰ اثر ارتقاء دهنده‌های روتنیم و رنیم بر گزینش پذیری  $CH_4$  و  $C_5+$  در فرآیند FTS



شکل ۱۱ اثر ارتقاء دهنده اکسید پتاسیم بر گزینش پذیری  $CH_4$  و  $C_5+$  در فرآیند FTS

واکنش‌های زنجیره ای فیشر- ترپش کاهش یافته و زنجیره‌ها رشد بیشتری کنند. به عبارت دیگر متوسط عدد کربنی هیدروکربن‌ها افزایش یافته و تولید متان کاهش می‌یابد. شکل (۱۲) مقایسه ای بین فعالیت کاتالیست‌ها با درصد‌های مختلف Re و Ru را به نمایش می‌گذارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود روتنیم از رنیم بهتر و موثرتر است. این افزایش نمی‌تواند تنها به دلیل افزایش میزان احیاء که توسط هر دو ارتقاء دهنده ایجاد می‌شود، باشد. اگر تنها همین دلیل باشد پس باید افزایش فعالیت در کاتالیست با ارتقاء دهنده رنیم بیشتر از کاتالیست با ارتقاء دهنده روتنیم باشد. پس به نظرمی‌رسد دلیل دیگری به غیر از افزایش میزان احیاء وجود داشته باشد. تجمع ارتقاء دهنده روتنیم در سطح کاتالیست نسبت به ارتقاء دهنده رنیم می‌تواند دلیل بهبود فعالیت در کاتالیست کبالت با ارتقاء دهنده Ru باشد. همان‌گونه که این دلیلی برای افزایش گزینش پذیری  $C_5^+$  در کاتالیست کبالت با ارتقاء دهنده Ru در مقایسه با کاتالیست کبالت تنها یا کاتالیست کبالت با ارتقاء دهنده رنیم، است.

افزایش ناپذیری در گزینش پذیری متان و کاهش گزینش پذیری  $C_5^+$  می‌شود. این در تضاد با اثر ارتقاء دهنده روتنیم است که افزودن بیش از ۲٪ روتنیم گزینش پذیری متان را کم و  $C_5^+$  را زیاد می‌کند. محققان [22] نشان داده اند که افزودن Re و Ru باعث تغییر در مورفولوژی سطح کاتالیست می‌شود. در مورد روتنیم گزارش شده است که در سطح کبالت تجمع می‌کند [6] اما رنیم باعث شود که کبالت به صورت آلیاژ کبالت - رنیم در سطح باشد [12]. افزایش بیشتر متوسط عدد کربنی در کاتالیست‌های با ارتقاء دهنده روتنیم نسبت به کاتالیست‌های با ارتقاء دهنده رنیم ممکن است به همین دلیل باشد زیرا روتنیم به تنهایی گزینش پذیری بالای  $C_5^+$  در فرآیند FTS دارد. شکل (۱۱) نشان می‌دهد افزودن ارتقاء دهنده پتاسیم تا ۱/۱ نسبت اتمی باعث می‌شود گزینش پذیری  $C_5^+$  به میزان ۴۶ درصد افزایش یابد. همچنین گزینش پذیری متان ۵۱ درصد کاهش می‌یابد. افزایش ارتقاء دهنده قلیایی سبب کاهش غلظت هیدروژن در سطح کاتالیست شده که این سبب می‌شود واکنش‌های اختتام در



شکل ۱۲ مقایسه بین فعالیت کاتالیست‌ها با درصد‌های مختلف ارتقاء دهنده‌های Re و Ru

## نتیجه گیری

کم ارتقاء دهنده باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود. اکسید پتاسیم قابلیت احیاء کاتالیست را کم کرده و اندازه ذرات کبالت را افزایش می‌دهد. ۱٪ وزنی روتنیم و ۱/۴٪ وزنی رنیم فعالیت کاتالیست را به ترتیب ۲/۸ و ۲/۵ برابر می‌کند. این دو ارتقاء دهنده گزینش پذیری فرآیند فیشر-تروپش را در جهت تولید هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی بالا افزایش می‌دهند، اما اثر رنیم کمتر از روتنیم می‌باشد. اکسید قلیایی پتاسیم گزینش پذیری  $C_5^+$  را تا ۷۰٪ افزایش می‌دهد.

اثر ارتقاء دهنده‌ی رنیم، روتنیم و اکسید پتاسیم بر کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا در سنتز فیشر-تروپش بررسی شد. هر دو ارتقاء دهنده رنیم و روتنیم قابلیت احیاء کاتالیست کبالت را افزایش می‌دهند. رنیم قابلیت احیاء  $CoO$  به  $Co^0$  و ذرات کوچک اکسید کبالت را که تحت جاذبه شدید پایه هستند، افزایش می‌دهد. روتنیم افزون بر افزایش قابلیت احیاء  $CoO$  به  $Co^0$  و ذرات کوچک اکسید کبالت که با پایه واکنش داده‌اند، باعث افزایش قابلیت احیاء  $CoO$  به  $Co_3O_4$  نیز می‌شود. مقادیر

## مراجع

1. Oukaci R., Singleton A. H., Goodwin J, App. Cat. 186, 129 (1999).
2. Iglesia E., Soled S.L., Fatjo R.A., U.S. Patent, 4794099 (1988).
3. Beuther H., Kibby C.L., Kobylinski T.P., Pannell R.B., U.S. Patent, 4413064 (1983).
4. Eri S., Goodwin J., Marcelin G., Riis T., U.S. Patent, 4880763 (1989).
5. Iglesia E., App. Cat. 161, 59 (1997).
6. Tsubaki N., Sun S.L., Fujimoto K., J. Cat. 199,236 (2001).
7. Vada S., Hoff A., Adnanes E., Top. Catal. 2, 155 (1995).
8. O' Brien R. J., Xu L. G., Spicer R. L., Energy Fuels 10, 921 (1996).
9. Rygh L., Nielsen C.J., J., Cat. 94, 401 (2000).
10. Li J., Jacobs G., Zhang Y., App. Cat. 223, 195 (2002).
11. Das T. K., Jacobs G., Patterson P. M., Conner W. A., Li J., Davis B.H., Fuel 82,805 (2003).
12. Bertole C. J., Mims C. A., Kiss G., J. Cat. 8051, 1 (2003).
13. R. A. Fiato, S. L. Soled, A. Montagna, U. S. Patent 4544674, (1985)
14. S. Eri, J.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis, , U. S. Patent 4880763, (1989).
15. R. Oukaci, A. H. Singleton, J. G. Goodwin, , App. Cat. 186, 129 (1999).
16. D. O. Uner, M. Pruski, B. C. Gerstein, T. S. King, , J. Catal. 146,530 (1994).
17. Jongsomjit B., Goodwin J, Cat. Today 77,191 (2002).
18. Bechara R., Balloy D., Vanhove D., App. Cat. 207, 343 (2001).
19. Jacobs G., Das T., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H., App. Cat. 233,263 (2002).
20. Jacobs G., Patterson P. M., Zhang Y., Das T., Li J., Davis B.H., App. Cat. 233,215 (2002).

21. Jacobs G., Das T., Patterson P. M., Li J., Sanchez L., Davis B.H., App. Cat. 247,335, (2003).
22. Zhang J., Chen J., Li Y., Sun Y., J. Natu. Gas Chem. 11, 99 (2002).