

بررسی اثر بهبود دهنده ها و هم‌افزایی آن‌ها در نانوکاتالیست کبالت بر پایه نانولوله‌های کربنی جهت کاربرد در واکنش فیشر-تروپش

سوفیا محمد نسب عمران، احمد توسلی*⁺

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تهران، تهران

یحیی زمانی

گروه تبدیلات گازی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

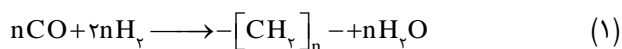
چکیده: کاتالیست‌های کبالت بر پایه‌ی CNT با بهبود دهنده‌های K و Ce ، Ca و Zr ساخته شد. سپس افزودن همزمان این بهبود دهنده‌ها به صورت Ca/Ce و K/Zr با روش تلقیح صورت گرفت و اثر هم‌افزایی یک بهبود دهنده‌ی قلیایی، قلیایی خاکی با یک بهبود دهنده از عنصرهای واسطه یا گروه لانتانیدها بررسی شد. ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌ها با استفاده از فناوری‌هایی همچون پراش پرتو ایکس (XRD)، اندازه‌گیری سطح کلی و توزیع حفره‌های کاتالیست‌های ساخته شده (BET)، نشر اتمی (ICP) و احیای برنامه ریزی شده دمایی (TPR) بررسی شد. عملکرد کاتالیست در یک سامانه راکتور بستر ثابت در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۸ بار با نسبت جریان هیدروژن دو برابر جریان کربن مونوکسید بررسی شد. نتیجه‌های آزمون راکتوری نشان داد که با افزودن همزمان بهبود دهنده‌های $Ca-Ce$ به کاتالیست Co/CNT و اثر هم‌افزایی آن‌ها درصد تبدیل CO ، $\%V$ افزایش می‌یابد و همچنین با افزودن ارتقادهنده‌های $K-Zr$ و اثر هم‌افزایی آن‌ها در کاتالیست $Co-K-Zr/CNT$ گزینش پذیری C_5^+ از $\%۷۲$ به $\%۸۲$ می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: کبالت؛ نانولوله‌های کربنی؛ واکنش فیشر-تروپش؛ ارتقادهنده؛ اثر هم‌افزایی.

KEYWORDS: Cobalt; Carbon nanotubes; Fischer-Tropsch synthesis; Promoter; Synergetic effect.

مقدمه

این فرآیند یک روش مناسب برای به تعویق انداختن بحران کمبود نفت محسوب می‌شود. در این فرآیند کربن مونوکسید در حضور کاتالیست‌های مناسب تحت عملیات هیدروژناسیون قرار می‌گیرد. فرآیند فیشر-تروپش را با معادله کلی (۱) می‌توان نشان داد.



واکنش فیشر-تروپش مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی است که طی آن گاز کربن مونواکسید در واکنش با گاز هیدروژن در حضور کاتالیست، مجموعه‌ای از هیدروکربن‌ها را تولید می‌کند. این روش در تولید سوخت‌های مصنوعی از مواد طبیعی چون زغال سنگ و گاز طبیعی کاربرد دارد [۱، ۲]. اهمیت این فرآیند برای کشورمان با دارا بودن ذخایر غنی گاز طبیعی، انکار ناپذیر است.

+E-mail: tavassolia@khayam.ut.ac.ir

*عقد دار مکاتبات

بخش تجربی ساخت کاتالیست

در این پژوهش کاتالیست‌ها مطابق جدول ۱ تهیه شدند. برای ساخت کاتالیست به روش تلقیح خشک از کربن نانولوله چند دیواره با تخلخل $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ و سطح ویژه متوسط $226/6 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌عنوان پایه و از محلول دارای فلز نمک کبالت نیترات 6 آبه با فرمول شیمیایی $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و جرم مولکولی $291/03 \text{ g/mol}$ به‌عنوان فلز فعال و از نمک‌های پتاسیم نیترات، کلسیم نیترات چهار آبه، سرب نیترات و زیرکونیم کلرید هشت آبه به‌عنوان بهبود دهنده استفاده شد. بدین منظور براساس رابطه‌های استوکیومتری، برای ساخت $1/5$ گرم کاتالیست مقدارهای نمک فلزهای مورد نیاز و حجم‌های گوناگون آب دیونیزه محاسبه شد. سپس محلول به دست آمده از آن‌ها با قطره‌چکان متناسب با حجم حفره‌ها پایه روی آن چکانده شد. آنگاه به مدت ۲ ساعت در آن با دمای 120 درجه سلسیوس خشک شده و بعد به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای 400 درجه سلسیوس در حضور گاز آرگون قرار گرفته تا تکلیس شود و سپس با استفاده از مش $30-16$ مش‌بندی شده است. نمونه‌ای از مجموعه به کار برده شده برای تلقیح را در شکل ۱ دیده می‌شود.

بررسی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌های تهیه شده

تعیین کمی عنصرهای موجود در کاتالیست با روش ICP-OES^(۱) به وسیله ی دستگاه Varian VISTA-MPX انجام شد. ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های نانو ساختار تهیه شده به‌وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (فیلیس مدل PW-150) با استفاده از لامپ $(\text{Cu K}\alpha)$ مورد بررسی قرار گرفت. جهت شناخت عملکرد یک کاتالیست بایستی سطح کلی کاتالیست و توزیع تخلخل را شناخت. برای اندازه گیری سطح کلی، از همدماهای جذب سطحی استفاده می‌شود. آنالیز جذب فیزیکی BET^(۲) روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ASAP-2010 صورت گرفت. احیا با برنامه دمایی روشی برای تعیین ویژگی‌های احیاپذیری مواد در دماهای گوناگون می‌باشد. قابلیت احیای نمونه‌های ساخته شده از دمای 25 تا 1000 درجه سلسیوس با آزمایش‌های TPR با استفاده از دستگاه Micromeritics TPD-TPR 290 تعیین شد. برای این منظور ابتدا دمای بستر نمونه‌ها تحت جریان گاز He با دبی 40 cc/min و با سرعت $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ به 200 درجه سلسیوس رسانده شده و

کیفیت کاتالیست و نوع آن در این فرایند اهمیت ویژه‌ای دارد و بر راندمان فرایند و توزیع محصولات تاثیرگذار است. در این فرایند با انتخاب کاتالیست مناسب، اعمال شرایط ترمودینامیکی ویژه و تنظیم پارامترهای دیگر می‌توان بازه‌ی گسترده‌ای از هیدروکربن‌های سیر شده و سیر نشده را تولید کرد. کبالت و آهن رایج‌ترین فلزات فعال کاتالیست این فرایند محسوب می‌شوند. در طول چندین دهه‌ی گذشته تعداد زیادی از مطالعات انجام شده روی تهیه FT با کاتالیست کبالت گزارش شده‌است زیرا کاتالیست کبالت موجب کاهش فعالیت واکنش گاز-آب و افزایش هیدروکربن‌های بلندزنجیر می‌شود [۳-۸]. به‌طور معمول افزودن مقدار کمی از عنصرهای بهبود دهنده به کاتالیست‌ها باعث افزایش عملکرد کاتالیستی و طول عمر کاتالیست می‌شود. بهبود دهنده باید در شرایط مناسب و درگستره‌ی محدودی افزوده شود [۹]. فلزهای نجیب مانند Pt, Re, Ru به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان عنصرهای بهبود دهنده‌ی کاتالیست کبالت مورد استفاده قرار گرفته‌است. اکسیدهای فلزات واسطه و قلیایی و قلیایی خاکی نیز در این فرایند اثرهای شایان توجهی از خود نشان داده‌اند [۱۰-۱۲]. بهبود دهنده‌ها با تأثیر بر خواص ساختاری و الکترونی فلز فعال می‌توانند عملکرد واکنش فیشر - تروپیش را بهبود ببخشند. در مطالعه‌های پیشین تنها از یک بهبود دهنده استفاده شده است که به‌طور عمده با تغییر خواص ساختاری و پراکندگی فلز فعال و یا با تغییر خواص الکترونی موجب بهبود کاتالیست شدند. درحالی که با حضور همزمان دو بهبود دهنده می‌توان اثر هم‌افزایی آن دو را بررسی کرد. اثر هم‌افزایی به معنی عملکرد همزمان دو عامل و گرفتن نتیجه‌ای بهتر از میانگین آن دو عامل می‌باشد بدین منظور با استفاده از بهبود دهنده‌هایی از گروه‌های گوناگون جدول تناوبی می‌توان همزمان از نظر الکترونی و ساختاری تغییرهای دلخواهی ایجاد کرد [۱۳-۱۸].

هدف از این پژوهش بررسی اثر بهبود دهنده‌های گوناگون و سپس دیدن اثر هم‌افزایی دو بهبود دهنده با استفاده همزمان از دو دسته بهبود دهنده در فرایند فیشر تروپیش می‌باشد. بدین‌منظور کاتالیست‌های کبالت بر پایه‌ی CNT با بهبود دهنده‌های K, Ce, Ca و Zr ساخته شد و سپس افزودن همزمان این ارتقا دهنده‌ها به صورت Ca/Ce و K/Zr صورت گرفت و اثر هم‌افزایی یک بهبود دهنده قلیایی، قلیایی خاکی با یک بهبود دهنده از عناصر واسطه یا گروه لانتانیدها بررسی شد.

(1) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

(2) Brunauer-Emmett-Teller

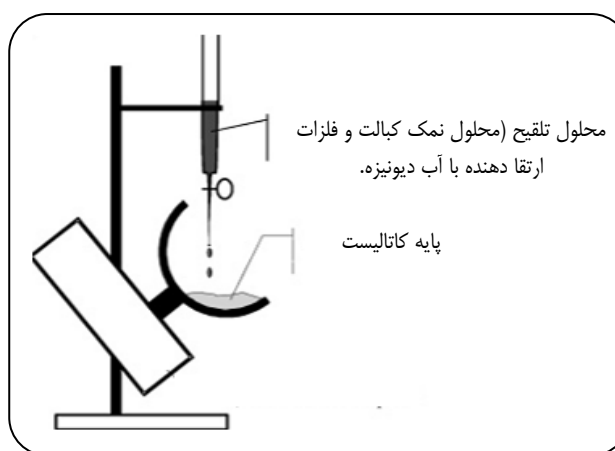
جدول ۱- کاتالیست‌های تهیه شده.

شماره کاتالیست	پایه	درصد فلز	نوع و درصد ارتقادهنده	درصد کبالت در نمونه به دست آمده از آنالیز تعیین عنصری
کاتالیست ۱	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	-	۱۵٪
کاتالیست ۲	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	کلسیم ۲٪	۱۵٫۱٪
کاتالیست ۳	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	سریم ۲٪	۱۴٫۹٪
کاتالیست ۴	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	کلسیم ۱٪ / سریم ۱٪	۱۵٫۲٪
کاتالیست ۵	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	پتاسیم ۲٪	۱۵٪
کاتالیست ۶	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	زیرکونیوم ۲٪	۱۴٫۸٪
کاتالیست ۷	کربن نانولوله	۱۵٪ کبالت	پتاسیم ۱٪ / زیرکونیوم ۱٪	۱۵٫۲٪

وصل جریان جهت تنظیم شدت جریان وارد کنترل کننده‌های شدت جریان جرمی می‌شوند. گازهای خروجی از این کنترل کننده پس از اختلاط به طرف ورودی راکتور هدایت می‌شوند. کنترل کننده‌های شدت جریان جرمی در ابتدا برازش می‌شوند و در طی واکنش طوری تنظیم شده که نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید دو به یک باشد.

بخش واکنش

برای آغاز آزمون راکتوری ۱٫۵ گرم کاتالیست ساخته شده در راکتوری با طول ۴۵ سانتی‌متر و قطر سه هشتم اینچ بارگذاری شد. ابتدا کاتالیست باید احیا شود. در این فرایند اکسید فلز در دمای بالا و در حضور هیدروژن به فلز احیا می‌شود. در این عمل مقدار زیادی آب تولید می‌شود. دمای راکتور با شیب ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا دما ۴۰۰ درجه سلسیوس افزایش داده می‌شود. عمل احیا در حضور گاز هیدروژن با شدت جریان مشخص (۴۰ mL/min) در فشار جو انجام گرفت. مرحله احیا ۱۲ ساعت است. پس از آن دمای راکتور تا دمای واکنش (۲۲۰ درجه سلسیوس) پایین می‌آید. سپس خوراک که شامل گازهای هیدروژن و کربن مونوکسید است از روی بستر کاتالیست با شدت جریان مشخص عبور می‌کند (شدت جریان هیدروژن دو برابر شدت جریان کربن مونوکسید و شدت جریان کل برابر ۸۴ mL/min است). گازها از کپسول‌های مربوطه خارج شده و سپس با عبور از کنترل کننده‌های جرمی که روی شدت جریان مشخصی تنظیم شده، وارد راکتور می‌شوند. شیر کنترل کننده فشار جهت تنظیم فشار واکنش در ۱۸ بار تنظیم می‌شود. واکنش مورد نظر در بستر کاتالیست در دمای مشخص و یکنواخت انجام می‌گیرد و



شکل ۱- شمای از روش تلقیح در ساخت کاتالیست.

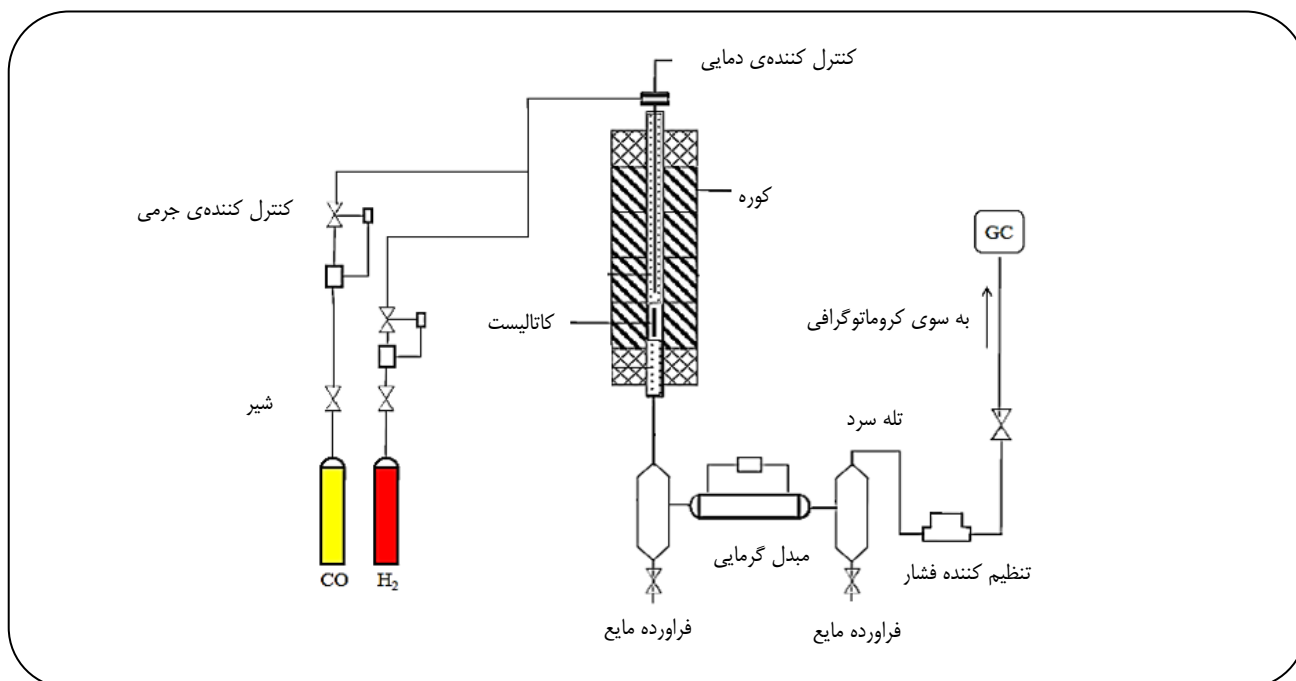
به مدت ۲ ساعت در این دما قرار گرفت سپس دمای بستر تحت همین جریان تا دمای محیط سرد شد. در مرحله بعد دمای بستر نمونه‌های کاتالیست تحت جریان ۴۰ cc/min از گاز هیدروژن و آرگون (۵/۱ H₂ in Ar) و با سرعت ۱۰ °C/min تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس بالا برده شد. چگونگی تغییر احیای کاتالیست‌های گوناگون محاسبه و بررسی شد.

سامانه راکتور آزمایشگاهی

سامانه راکتوری مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۲ نشان داده شده است.

بخش خوراک

در این بخش گازهای هیدروژن (خلوص ۹۹/۹۹۹٪) و کربن مونوکسید (خلوص ۹۹/۵٪) پس از عبور از شیر قطع و



شکل ۲- سامانه راکتور آزمایشگاهی.

از ستون، وارد آشکارساز می‌شوند. آشکارساز استفاده شده از نوع آشکارساز یونش شعله‌ای (FID)^(۱) است. نمونه‌ها در شعله آن می‌سوزند و ایجاد یون و الکترون می‌کنند.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های ICP

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش ICP نمونه‌های کاتالیستی ساخته شده به روش تلقیح در جدول ۱ دیده می‌شود در کلیه موارد ۹۵-۱۰۰ درصد از ماده پیش بینی شده بر روی پایه قرار گرفته است دلیل بیش‌تر بودن میزان درصد کبالت گزارش شده در برخی کاتالیست‌ها سوخته شدن مقداری از پایه نانولوله کربنی در حضور اکسیژن در اثر ورود احتمالی جریان هوا به داخل کوره کلسیناسیون می‌باشد.

نتیجه‌های به دست آمده از TEM و SEM

در شکل ۳ و ۴ نتیجه‌های به دست آمده از TEM و SEM برای کاتالیست Co/CNT آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که ذرات فلز بر روی لوله‌های کربن نانولوله و در درون آن قرار گرفته‌اند.

سپس گازهای واکنش نداده و فرآورده وارد بخش جداسازی فرآورده‌ها شده و فرآورده‌های مایع در تله‌های سرد و گرم جمع‌آوری می‌شوند و فرآورده‌های گازی و همچنین گازهای واکنش نداده از خروجی گاز خارج می‌شوند. شدت جریان گاز خروجی از سامانه هر یک ساعت با جریان سنج صابونی اندازه‌گیری شد و این گاز توسط سرنگ ویژه گاز نمونه‌گیری و به دستگاه کروماتوگرافی تزریق شد و نتیجه‌های به دست آمده آنالیز شدند. همچنین پس از ۲۴ ساعت عملیات پیوسته فرآورده‌های مایع در تله‌های سرد و گرم جمع‌آوری و استخراج شدند.

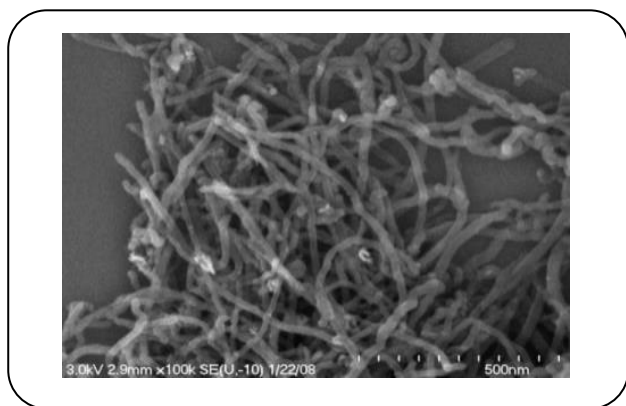
بخش آنالیز فرآورده

جریان گاز خروجی از راکتور پس از گذر از تله‌های گرم و سرد، برای آنالیز فرآورده‌های گازی و هیدروکربن‌ها وارد دستگاه کروماتوگراف می‌شوند. برای آنالیز فرآورده‌ها ابتدا دستگاه برای نمونه‌های مورد آنالیز کالیبره شد. پس از تزریق نمونه از محل تزریق، گاز حامل که یک گاز بی‌اثر مانند نیتروژن یا هلیوم است، نمونه را به سمت ستون می‌برد. در ستون بر اساس برنامه‌ی دمایی داده شده به سامانه، اجزای نمونه از هم جدا می‌شوند و همراه با گاز حامل وارد آشکارساز می‌شوند. نمونه‌ها پس از خروج

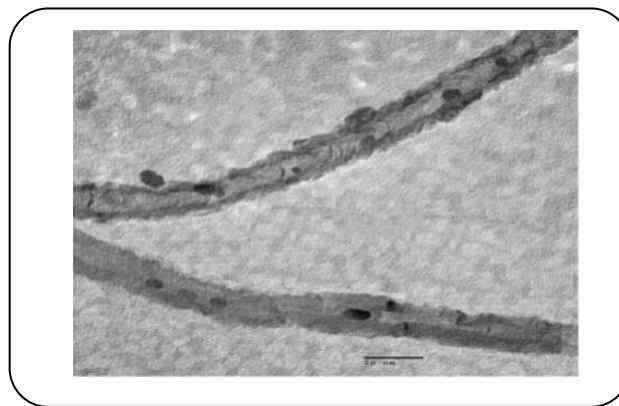
(1) Flame ionization detector

جدول ۲- نتایج اندازه‌گیری سطح کلی و توزیع حفره‌ها CNT.

شماره و نوع کاتالیست	مساحت سطح (BET) m^2/g	حجم حفره‌ها (cm^3/g)	میانگین اندازه حفره‌ها (Å)
تلقیح اول (کاتالیست بدون بهبود دهنده)	۲۰۹	۰/۵۷	۱۱۰
تلقیح دوم (کاتالیست با ۲٪ بهبود دهنده کلسیم)	۱۹۳	۰/۴۹	۹۸
تلقیح سوم (کاتالیست با ۲٪ بهبود دهنده سریم)	۱۹۶	۰/۵۲	۱۰۶
تلقیح چهارم (کاتالیست بهبود دهنده‌های ۱٪ کلسیم و ۱٪ سریم)	۱۹۶	۰/۵۰	۱۰۴
تلقیح پنجم (کاتالیست با ۲٪ بهبود دهنده پتاسیم)	۱۹۱	۰/۴۲	۸۹
تلقیح ششم (کاتالیست با ۲٪ بهبود دهنده زیرکونیم)	۱۹۹	۰/۴۵	۹۴
تلقیح هفتم (کاتالیست با ۱٪ بهبود دهنده پتاسیم و ۱٪ ارتقادهنده زیرکونیم)	۱۹۵	۰/۴۴	۹۰



شکل ۴- SEM برای کاتالیست Co/CNT.



شکل ۳- TEM برای کاتالیست Co/CNT.

این پیک به اندازه ذرات فلز فعال و برهمکنش آنها با پایه کاتالیست وابسته می‌باشد. مساحت زیر پیک‌ها متناسب با هیدروژن مصرفی برای احیا می‌باشد. هرچه شرایط احیای اکسیدهای کبالت سخت‌تر باشد و در دمای بالاتری اتفاق بیفتد نشان از برهم‌کنش بیشتر فلز با پایه و کوچک‌تر بودن ذره‌های کبالت می‌دهد [۱۹-۲۳].

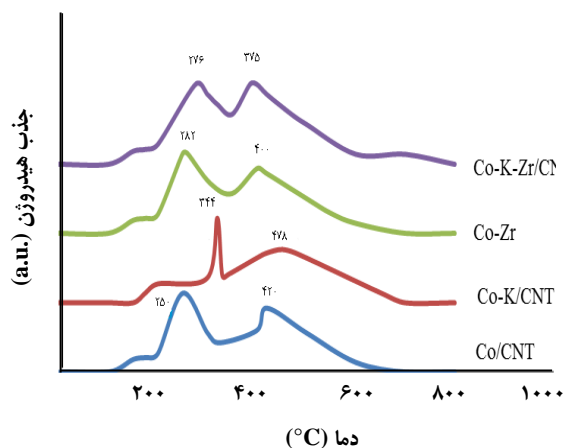
شکل‌های ۵ و ۶ پروفایل TPR کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۵ نشان دهنده این مطلب است که بهبود دهنده کلسیم دمای احیا را تا حدودی بالا برده و شرایط احیا سخت‌تر شده است. این اثر می‌تواند به دلیل تجمع کلسیم در سطح پایه و کاهش هیدروژن در دسترس اکسیدهای کبالت در سطح به وجود آمده باشد و با افزودن بهبود دهنده سریم دمای احیا برای پیک اول افزایش یافته است. دمای مرحله دوم احیا حدود ۲۰ درجه سیلسیوس بهبود یافته است

بررسی سطح و حجم حفره کاتالیست‌های تهیه

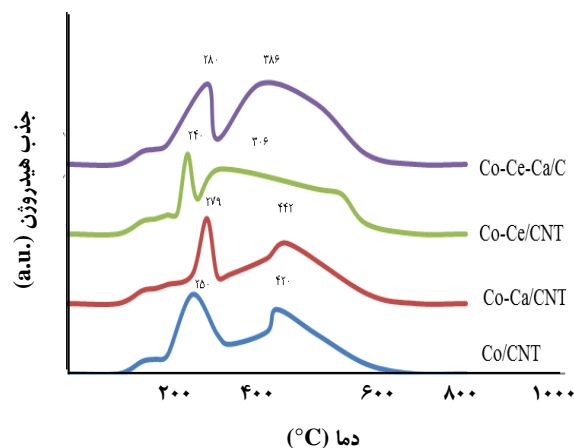
سطح کاتالیست‌های تهیه شده و حجم حفره در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این جدول دیده می‌شود که با افزایش بهبود دهنده، سطح کاتالیست کاهش یافته است که ناشی از افزایش اجتماع کریستال‌های کاتالیست است که حفره‌ها را می‌بندد.

بررسی نتیجه‌های آزمون TPR

آزمایش TPR میزان احیای کاتالیست کلسینه شده را تعیین می‌کند. میزان احیای کاتالیست متناسب با میزان مکان‌های فعال فلز است که از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. اکسیدهای کبالت طی دو مرحله احیا می‌شوند که به صورت دو پیک در طیف آن دیده می‌شوند. پیک اول مربوط به احیای Co_3O_4 به CoO و پیک دوم مربوط به احیای CoO به Co^0 می‌باشد که



شکل ۶ - مقایسه الگوی TPR کاتالیست Co/CNT با کاتالیست دارای بهبود دهنده پتاسیم و زیر کونیم.



شکل ۵ - مقایسه الگوی TPR کاتالیست Co/CNT با کاتالیست دارای بهبود دهنده کلسیم و سریم.

در شکل ۷ پیک‌های دیده شده در زاویه‌های ۲۵ و ۴۱ درجه مربوط به کربن گرافیتی پایه نانولوله کربنی می‌باشد. پیک‌های مربوط به کبالت اکسید در شکل آورده شده است. طبق الگوی پراش و رابطه شرر و با توجه به اینکه پیک‌های مربوط به کبالت اکسید کوچک‌تر شده‌است، می‌توان استنباط کرد در حضور بهبود دهنده سریم، ذره‌های کبالت ریزتر شده است که نشان‌دهنده افزایش پراکندگی فلز فعال در حضور بهبود دهنده سریم می‌باشد. بهبود دهنده‌ها به دلیل مقدار اندک آن‌ها در آزمون XRD قابل دیدن نمی‌باشند [۲۷، ۱۲].

نتیجه‌های آزمون‌های راکتوری

۱/۵ گرم از کاتالیست‌های کبالت تهیه شده در راکتور بستر ثابت بارگذاری کرده و در شرایط عملیاتی زیر مورد آزمایش قرار گرفتند: مدت زمان واکنش ۷۲ ساعت، دما ۲۲۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۸ اتمسفر، نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید مساوی دو.

درصد تبدیل کربن مونوکسید

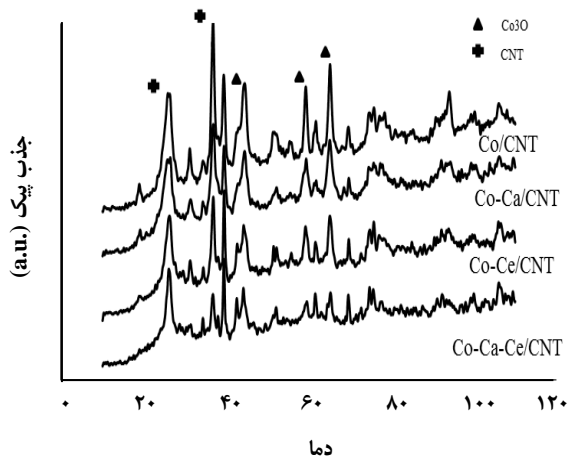
در این پژوهش برای بررسی میزان فعالیت کاتالیست درصد تبدیل کربن مونوکسید محاسبه شده است.

با توجه به مشخص بودن شدت جریان ورودی و خروجی از راکتور و میزان کربن مونوکسید ورودی به‌عنوان منبع کربن و آنالیز فرآورده‌های گازی و مایع به دست آمده از راکتور با کروماتوگرافی گازی، موازنه کربن انجام شد. درصد تبدیل کربن مونوکسید نیز از اختلاف

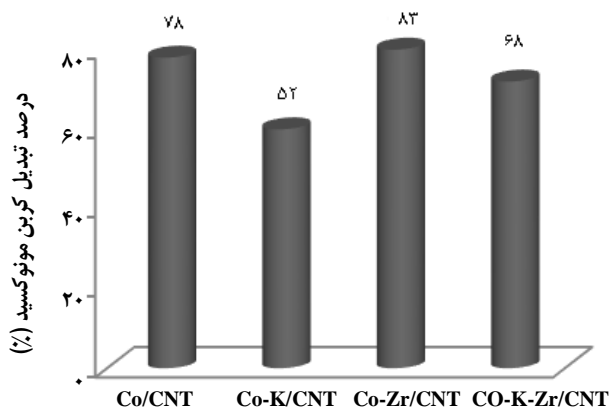
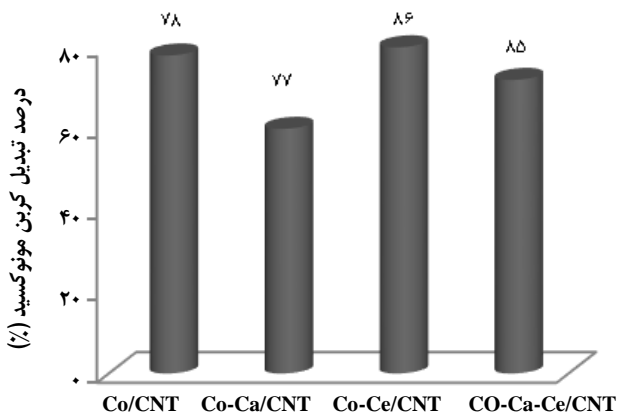
اما سطح زیر پیک افزایش یافته است. افزایش دمای پیک اول را می‌توان به افزایش پراکندگی ذرات کبالت در حضور بهبود دهنده سریم و افزایش برهم کنش بین پایه و فلز فعال نسبت داد. از سویی افزایش سطح زیر پیک احیا دوم نشان‌دهنده مصرف بیش‌تر به هیدروژن در زمان احیا و کوچک‌تر شدن ذره‌های کبالت می‌باشد [۲۴]. افزودن هم‌زمان دو بهبود دهنده دمای احیا را به ۲۸۰ و ۳۸۶ تغییر می‌دهد. در شکل‌های ۶ همانند شکل ۵ با افزودن ارتقادهنده پتاسیم دمای احیا بالا رفته است. همان‌گونه که در آزمون BET نشان داده شده است با افزودن پتاسیم مساحت سطح کاهش یافته است. پژوهش‌ها نشان داده است که این بهبود دهنده‌ها در روی سطح کاتالیست تجمع کرده و موجب بسته شدن جایگاه‌های فعال می‌شوند. این اثر باعث کاهش دسترسی هیدروژن در سطح و به دنبال آن کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. در حضور زیر کونیم در دمای احیا تغییر زیادی دیده نشده است اما سطح زیر پیک آن افزایش یافته است که این نشان می‌دهد برای احیا به هیدروژن بیش‌تری نیاز است. این استدلال نشان‌دهنده کوچک‌تر شدن ذره‌های کبالت در حضور بهبود دهنده زیر کونیم می‌باشد [۲۶-۲۵]. با افزودن هم‌زمان پتاسیم و زیر کونیم دمای احیای پیک اول اندکی افزایش می‌یابد.

نتیجه‌های آزمون XRD

برای بررسی اندازه ذره‌ها از الگوی XRD استفاده شده است و نتیجه‌های آن برای چهار کاتالیست اول در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷ - مقایسه الگوی XRD کاتالیست Co/CNT با کاتالیست دارای بهبود دهنده کلسیم و سربیم.



شکل ۸ - مقایسه درصد تبدیل کربن مونوکسید کاتالیست‌های دارای بهبود دهنده با کاتالیست Co/CNT.

کربن مونوکسید ورودی و خروجی محاسبه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که افزودن بهبود دهنده‌های قلیایی و قلیایی خاکی به کار برده شده در این مطالعه موجب کاهش فعالیت شده است. با توجه به شکل ۸ با افزودن K درصد تبدیل CO به میزان ۲۶٪ کاهش داشته است. جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزودن آن‌ها مساحت سطح کاتالیست کاهش یافته است بنابراین این بهبود دهنده‌ها در روی سطح کاتالیست تجمع کرده و موجب بسته شدن جایگاه‌های فعال می‌شوند. این اثر باعث کاهش دسترسی هیدروژن در سطح و سخت‌تر شدن شرایط احیا و به دنبال آن کاهش فعالیت کاتالیست می‌شوند. با افزودن سربیم و زیرکونیم درصد تبدیل کربن مونوکسید به ترتیب به میزان ۸٪ و ۵٪ افزایش یافته است. این افزایش در میزان فعالیت به این مطلب برمی‌گردد که با افزایش این بهبود دهنده‌ها تمرکز جایگاه‌های فعال افزایش می‌یابد بنابراین اثر یاد شده به افزایش پراکندگی فلز در کاتالیست اصلاح شده نسبت داده شده است که با نتیجه‌های به دست آمده از TPR و XRD تطابق دارد. این دو بهبود دهنده بر پراکندگی ذره‌های کبالت تأثیر داشته‌اند که این تأثیر به طور عموم توسط تغییر در برهمکنش بین فلز و پایه اعمال می‌شود.

حضور همزمان دو بهبود دهنده قلیایی یا قلیایی خاکی با زیرکونیم یا سربیم با اثر هم‌افزایی فعالیتی بیشتر از میانگین دو حالت پیشین خود بیش‌تر شده است. اثر هم‌افزایی این دو بهبود دهنده در بهبود فعالیت کاتالیست به شرایط احیای و اثرات الکترونی آن برمی‌گردد. همان‌گونه که از نتیجه‌های TPR نشان داده شده افزودن هم‌زمان دو بهبود دهنده سربیم و کلسیم دمای احیا را به ۲۸۰ و ۳۸۶ تغییر می‌دهد. علت بهبود شرایط احیا در حضور Ce و Co-Ca می‌توان به قرار گرفتن سربیم در کناره‌های کلاسترهای کبالت نسبت داد و اینکه ابتدا خود در حضور هیدروژن احیا می‌شود و سپس هیدروژن را به سمت ذرات کبالت سرازیر می‌کند [۱۹].

محاسبه گزینش‌پذیری CH_4 و C_5^+

افزودن بهبود دهنده‌های قلیایی و قلیایی خاکی موجب کاهش انتخاب‌پذیری متان شده است. عنصرهایی مانند کلسیم نسبت بار به شعاع بالایی دارند به این دلیل در حضور کبالت که لایه d آن در حال پر شدن است تمایل به تشکیل هیبرید با آن را دارند. با تشکیل هیبرید و برهمکنش مستقیم با آن ویژگی‌ها و چگالی الکترونی کبالت تغییر کرده است به گونه‌ای که جذب هیدروژن و هیدروژناسیون کاهش یافته است در کنار آن جذب

نتیجه گیری

بنا بر داده‌های به دست آمده با افزودن Ca-Ce و K-Zr به کاتالیست Co/CNT میزان فراورده میان تقطیری به علت اثر هم‌افزایی این دو دسته بهبود دهنده‌ها با هم افزایش یافت. این اثر ناشی از بهبود شرایط احیا و یا افزایش گزینش پذیری میان تقطیرها ناشی از تغییرهای ساختاری و الکترونی می‌باشد. در دو کاتالیست Co-K-Zr/CNT و Co-Ca-Ce/CNT گزینش پذیری C_5^+ به میزان ۷٪ و ۵٪ بهبود یافت. افزودن دهنده‌های قلیایی و قلیایی خاکی به دلیل اثرات الکترونی و تغییر در خواص جذب و واجذب موجب افزایش انتخاب پذیری ترکیبات میان تقطیری شد از سویی با افزودن سریم و زیرکونیم به آن‌ها درصد تبدیل مونوکسید کربن نیز افزایش یافت.

کربن مونوکسید زیاد شده و گزینش پذیری C_5^+ افزایش یافته است [۲۸]. گزینش پذیری نسبت به ترکیبات اکسیژن دار کم‌تر از ۲ درصد در همه‌ی کاتالیست‌ها بوده است. اثر هم‌افزایی این دو دسته از بهبود دهنده‌ها موجب تولید فراورده مایع بیش‌تر شده است. زیرا این اثر با بهبود شرایط احیا مانع از کاهش فعالیت کاتالیست با وجود بهبود دهنده‌های قلیایی و قلیایی خاکی شده است و از طرفی گزینش پذیری C_5^+ بالایی از خود نشان داده است. با افزودن K-Zr و Ca-Ce گزینش‌پذیری C_5^+ به ترتیب به میزان ۷٪ و ۵٪ افزایش یافته است. این اثر به تغییر خواص الکترونی و تشکیل هیبریدهای جدید نسبت داده شده است. با تشکیل هیبرید و برهم‌کنش مستقیم با آن ویژگی‌ها و چگالی الکترونی کبالت تغییر کرده است به گونه‌ای که جذب هیدروژن و هیدروژناسیون کاهش یافته است در کنار آن جذب کربن مونوکسید زیاد شده و گزینش‌پذیری C_5^+ افزایش یافته است. به گونه‌ای که جذب مونوکسید کربن افزایش یافته است و هیدروکربن‌های سنگین‌تر در فراورده مایع دیده شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱

مراجع

- [1] Fischer F., Tropsch H., Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen, *Brennst -Chem.*, **4**(1): 276–285 (1923).
- [2] Eilers J., Posthuma S. A., Sie S. T., The Shell Middle Distillate Synthesis Process(SMDS), *Catal. Lett.*, **7**(1): 253–270 (1990).
- [3] Cybulski A., Edvinsson R., Liquid-Phase Methanol Synthesis: Modelling of a Monolithic Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **48**(20): 3463-3478 (1993).
- [4] Adhikari S., Fernando S.D., Haryanto A., Hydrogen Production from Glycerol: An Update, *Energy Conversion and Management*, **50**(10): 2600–2604(2009).
- [5] Ahmed I., Gupta K., Characteristic of Hydrogen and Syngas Evolution from Gasification and Pyrolysis of Rubber, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(7): 4340-4347 (2011).
- [6] Ahmed I., Gupta A.K., Pyrolysis and Gasification of Food Waste: Syngas Characteristics and Char Gasification Kinetics, *Applied Energy*, **87**(1): 101–108 (2010).

[۷] مرتضوی، یدالله؛ طاهری نجف آبادی، علی؛ خدادادی، عباسعلی؛ استفاده از روش ترسیب شیمیایی فاز بخار برای لایه نشانی روتنیوم از پیش ماده $Ru_3(CO)_{12}$ بر روی کاتالیست Co/Al_2O_3 و بررسی عملکرد کاتالیست در واکنش فیشر تروپش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۲: ۱۷ تا ۳۲ (۱۳۹۲).

[۸] مرادی، غلامرضا؛ مهبد بصیر، محمد؛ طائب، عباس؛ تأثیر زیرکونیم روی مشخصات فیزیکی و عملکرد کاتالیست کبالت در سنتز فیشر - تروپش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۲: ۱۷ تا ۲۴ (۱۳۸۲).

- [9] Dry M. E., "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, New York (2008).
- [10] Eliseeva O. L., Tsapkina M. V., Dement'eva O. S., Davydov P. E., Kazakov A. V., Lapidus A.L., Promotion of Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis with Alkali Metals, *Kinetics and Catalysis*, **54**(2): 207–212 (2013).
- [11] Shi H.B., Li Q., Dai X.P. Yu, C.C., Shen S.K., Resolving Flow Details in Slurry Bubble Columns Used for Fischer-Tropsch Synthesis Using Computational Fluid Dynamics, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **147**(1): 265-270 (2004).
- [12] de la Osa A.R., De Lucas A., Romero A., Valverde J.L., Sánchez P., Fischer–Tropsch Diesel Production over Calcium-Promoted Co/Alumina Catalyst: Effect of Reaction Conditions, *Fuel*, **90**(5): 1935–1945 (2011).
- [13] Schulz H., Short History and Present Trends of Fischer–Tropsch Synthesis, *Appl. Catal. A*, **186**(1-2): 3–12 (1999).
- [14] Davis B. H., Fischer-Tropsch Synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities, *Top. Catal.*, **32**(3): 143–168 (2005).
- [15] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels, *Chem. Rev.*, **107**(5): 1692–1744(2007).
- [16] Girardon J. S., Constant-Griboval A., Gengembre L., Chernavskii P. A., Khodakov A. Y., Optimization of the Pretreatment Procedure in the Design of Cobalt Silica Supported Fischer–Tropsch Catalysts, *Catal. Today*, **106**(1-4): 161–165 (2005).
- [17] Xu D., Li W., Duan H., Ge Q., Xu H., Effect of Pt, Ru and Pd Promoters on the Performance of Co/gamma-Al₂O₃Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *Chin. J. Catal.*, **26**(9): 780–793 (2005).
- [18] Gregory R. Johnson a, Alexis T. B., Effects of Lewis acidity of Metal Oxide Promoters on the Activity and Selectivity of Co-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts, *Journal of Catalysis*, **338**: 250–264 (2016).
- [19] Ernst B, Libs S., Chaumette P., Kiennemann A., Preparation and Characterization of Fischer–Tropsch Active Co/SiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A*, **186**(1-2): 145-168 (1999).
- [20] Jacobs G., Das T. K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B. H., Fischer–Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts, *Appl. Catal. A*, **233**(1-2): 263-281 (2002).
- [21] Roh F. r, Lindvåg O. A., Holme A. n., Blekkan E. A., Fischer–Tropsch Synthesis Over Cobalt Catalysts Supported on Zirconia-Modified Alumina, *Catal. Today*, **58**(4): 247-254 (2000).
- [22] Hilmen A. M., Schanke D., Holmen A., TPR Study of the Mechanism of Rhenium Promotion of Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts Catalysts, *Catal. Lett.*, **38**(3): 143-147 (1996).

- [23] Ma W.P., Ding Y.J., Lin L.W., Fischer-Tropsch Synthesis over Activated-Carbon-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Co Loading and Promoters on Catalyst Performance, *Chem. Res.*, **43**(10): 2391-2398 (2004).
- [24] Oukaci R., Sigleton A. H., Goodwin Jr., Comparison of Patented Co F-T Catalysts Using Fixed-Bed and Slurry Bubble Column Reactors, *Appl. Catal. A.*, **186**(1-2): 129-144 (1999).
- [25] Post M.F.M., Sie S.T.B., Process for the Preparation of Hydrocarbons, *Eur. Patent EP 0167 215 A2*, (1985).
- [26] Feller A., Claeys M., Steen E.V., Cobalt Cluster Effects in Zirconium Promoted Co/SiO₂ Fischer-Tropsch, *Catalysts J. Catal.*, **185**(1): 120-130 (1999).
- [27] Moradi G. R. , Basir M. M., Taeb A., Kiennemann A., Promotion of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalysts with Zirconium, *Catal. Commu.*, **4**(1): 27-32 (2003).
- [28] Horiuchi T., HidakH. a, FukuT., Kubo Y., Horio M., Suzuki K. Mori T., Effect of Added Basic Metal Oxides on CO₂ Adsorption on Alumina at Elevated Temperatures, *Appl. Catal.A Gen.*, **167**(2): 195-202 (1998).