

## تأثیر حضور گوگرد در بافت کاتالیست، بر عملکرد کاتالیست‌های دوتایی سنتز فیشر-تروپش سری کاتالیست‌های آهن- منگنز با جزء مولی متفاوت\*

محمودرضا رحیمی<sup>(۱)</sup> هجیر کریمی<sup>(۲)</sup> علی اکبر میرزایی<sup>(۳)</sup> فرامرز پژوه<sup>(۴)</sup> ارسلان رئیسی<sup>(۵)</sup>

**چکیده** هدف از این پژوهش، مطالعه‌ی اثر حضور گوگرد در کاتالیست‌های آهن- منگنز می‌باشد. یکی از اثرات گوگرد و یا ترکیبات گوگرددار ایجاد مسمومیت در کاتالیست و در نتیجه، کاهش فعالیت آن در فرایند سنتز فیشر- تروپش می‌باشد. در این پژوهش، از مقایسه‌ی داده‌های به دست آمده از کاتالیست‌های بدون گوگرد و گوگرددار این نتیجه حاصل شد که گزینش پذیری و درصد تبدیل کاتالیست‌ها به طور چشم گیری در اثر مسمومیت ناشی از گوگرد تغییر می‌کنند. نتایج نشان دادند که بسته به مقدار گوگرد در بافت کاتالیست درصد تبدیل کربن مونوکسید و گزینش پذیری نسبت به تولید متان و تشکیل کک تا حد زیادی در اثر مسمومیت کاهش می‌یابند. همچنین در این پژوهش اثر گوگرد در تغییر بافت و افزایش سطح کاتالیست، مورد بررسی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی** سنتز فیشر- تروپش، کاتالیست‌های آهن- منگنز، پیش جذب گوگرد، مسمومیت با گوگرد، گزینش پذیری نسبت به آلکن.

### The Effect of Presence of Sulfur in Catalyst Structure on the Characteristics of Binary Catalysts of Fischer-Tropsch Synthesis: Fe-Mg Series with Different Molar Ratios

M. R. Rahimi H. Karimi A. Mirzaee F. Pazhooh A. Raeisi

**Abstract** The aim of this research is investigation of the effects that come from presence of the sulfur in the Fe-Mg catalysts. One of the main reasons that reduces catalyst activity is poisoning in the Fischer-Tropsch synthesis. Catalysts with and without sulfur in their texture were studied. It was found out that presence of sulfur in the catalyst texture results in simultaneous reduction of the selectivity and conversion. Also results show that, dependent on the sulfur content in the catalyst, CO conversion, selectivity to methane and coke formation are simultaneously reduced. Also effects of sulfur on the catalyst texture and specific surface area of the catalyst were investigated.

**Key Words** Fischer-Tropsch Synthesis, Fe-Mg Catalysts, Sulfur Poisoning, Alken Selectivity.

\* نسخه‌ی اول مقاله در تاریخ ۸۹/۲/۷ و نسخه‌ی نهایی آن در تاریخ ۸۹/۵/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج

(۲) استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج

(۳) استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

(۴) دانش آموزخته‌ی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

(۵) دانش آموزخته‌ی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

می‌آیند- تبدیل نمود. البته این روش به نفت خام وابسته نبوده و سوخت‌های به دست آمده از آن عاری از ناخالصی‌هایی مانند کک، ترکیبات آلی فلزی، گوگرد و سایر ترکیبات مضر هستند. همچنین بنزین تولید شده از این روش دارای عدد اکتان بالایی می‌باشد [2-4]. آنچه که تأثیر زیادی بر سرمایه گذاری در این بخش داشته است، قیمت جهانی نفت می باشد. هر اندازه قیمت نفت افزایش یابد، سنتز فیشر- تروپش نیز اهمیت بیشتری پیدا خواهد کرد. با توجه به اینکه کشور ایران دارای منابع عظیم زغال سنگ و گاز طبیعی می‌باشد، پژوهش در زمینه این فرایند بسیار ضروری است.

در این پژوهش از گوگرد که یک مسموم کننده کاتالیست می باشد به عنوان یک افزودنی برای کاهش متان سازی استفاده شده است. گوگرد در فاز مایع به کاتالیست افزوده شده و تأثیر آن در عملکرد و خصوصیات فیزیکی- شیمیایی بافت کاتالیست‌های آهن- منگنز مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین دیگر پارامترهای مورد مطالعه شامل بررسی اثر گوگرد در گزینش پذیری، درصد تبدیل، تغییر بافت و افزایش سطح کاتالیست ها می‌باشد.

### اثر حضور گوگرد و گونه های مختلف آن در

#### فرایند سنتز فیشر- تروپش

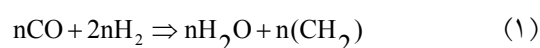
مسموم شدن کاتالیست‌ها توسط گوگرد و دیگر ترکیبات گوگرددار مثل مرکاپتان‌ها، در صنایع مختلفی که از کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌کنند مشکل بزرگی است که گاه باعث توقف کامل فرایند مربوطه در کوتاه مدت می‌شود [2,5,6]. بعضی مواقع حضور مقادیر کم گوگرد درخوراک ورودی باعث محدود شدن فعالیت کاتالیست به چند روز، یا حتی چند ساعت می‌گردد.

در فرایند سنتز فیشر- تروپش (FTS) منبع گاز سنتز، زغال سنگ، ترکیبات سنگین نفت خام

#### مقدمه

یک روش مناسب برای به تعویق انداختن بحران کمبود نفت، استفاده از دیگر منابع سوخت‌های فسیلی است. زغال سنگ و گاز طبیعی از جمله این منابع هستند و مقدار آنها بسیار بیشتر از منابع نفتی است. زغال سنگ شامل هیدروکربن‌های سنگین می‌باشد درحالی که گاز طبیعی شامل هیدروکربن‌های سبک است. ۹۰-۷۰٪ ترکیب گاز طبیعی را متان- که ماده‌ای تقریباً کم ارزش برای صنایع به شمار می‌آید- تشکیل می‌دهد. بنابراین لازم است که گاز طبیعی و زغال سنگ به گونه‌ای فرآوری شوند که علاوه بر کاربرد آن‌ها به عنوان سوخت، بتوان از ترکیبات آنها برای تهیه مواد گوناگون نیز استفاده کرد [1]. سنتز فیشر- تروپش (Fischer-Tropsch synthesis) یکی از مواردی است که می‌تواند گام مؤثری برای رسیدن به هدف ذکر شده باشد.

در این فرایند کربن مونوکسید در حضور کاتالیست‌های مناسب تحت عملیات هیدروژن‌دار کردن قرار می‌گیرد.



ماده‌ی اولیه برای فرایند سنتز فیشر- تروپش، گاز سنتز (یعنی مخلوط  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) می‌باشد. در این فرایند با انتخاب کاتالیست مناسب، اعمال شرایط ترمودینامیکی ویژه و تنظیم پارامترهای دیگر می‌توان محدوده‌ی وسیعی از هیدروکربن‌های سیر شده و سیر نشده را تولید کرد. مطالعات نشان می‌دهند که تقریباً تمامی برش‌های نفت خام را می‌توان به کمک این روش به دست آورد. این برش‌ها عبارتند از هیدروکربن‌های سبک ( $\text{C}_3 - \text{C}_4$ )، بنزین ( $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ )، گازوییل ( $\text{C}_{13} - \text{C}_{17}$ ) و واکس‌ها ( $\text{C}+19$ ).

با این فرایند می‌توان گاز سنتز را به الفین‌های سبک- که ماده‌ی اولیه سنتز برای بسیاری از پلاستیک‌ها و دیگر مصنوعات پتروشیمی به شمار

گاهی کاتالیست‌ها در حضور ترکیبات ویژه، گزینش پذیری زیادی نسبت به یک گونه ی خاص از خود نشان می دهند. به عنوان مثال، ترکیب نیتريد آهن باعث افزایش گزینش پذیری نسبت به ترکیبات سنگین تر اکسیژن دار می شود. در این مورد ممکن است سطح کاتالیست از کاربیدها و کربونیتريدها پوشیده شده باشد [9].

فلزات کبالت، آهن و نیکل، بوریدهایی را تشکیل می دهند که می توانند به عنوان کاتالیست هایی برای فرایند FTS به کار روند. در بسیاری از مواقع این کاتالیست‌ها نسبت به مسمومیت با گوگرد مقاومت داشته و فعالیت موقت بیشتری در برابر فلز خالص از خود نشان می دهند. کاتالیست‌های کبالت حاوی بور، گزینش پذیری بیشتری نسبت به تولید آلکن‌ها دارند. تأثیر بور در فرایند انتقال الکترون از فلز واسطه به اوربیتال های ضد پیوندی بوده و موجب برگشت بیشتر الکترون به کربن مونوکسید (انتقال الکترون از بور به فلز واسطه) و تسریع در تجزیه کربن مونوکسید می شود [10].

گوگرد به عنوان یک مسموم کننده جدی برای کاتالیست‌های آهن و کبالت مطرح نبوده و حتی در بعضی موارد مفید نیز می باشد. حضور گوگرد بر سطح کاتالیست باعث افزایش سنتز آلکن می شود. کاتالیست‌های دارای گوگرد (به عنوان مثال  $\text{MoS}_2$ ) گزینش پذیری و فعالیت خوبی نسبت به سنتز متانول و الکل های سنگین تر از خود نشان می دهند [9-16].

حضور گونه های مختلف مانند پروموتورها (پیش برنده‌ها)، ساپورت‌ها (پشتیبان‌ها) و مسموم کننده‌ها باعث به وجود آمدن تغییراتی در ترکیب، فرم بلور، مساحت سطح و دیگر اثرات روی کاتالیست‌ها می شوند که این خصوصیات جدید می توانند باعث تغییراتی در عملکرد کاتالیست شامل درصد تبدیل خوراک اولیه، گزینش پذیری نسبت به محصولات و پایداری و شوند.

(واکس‌ها)، آسفالت‌ها و گاز طبیعی است که در اکثر موارد دارای ترکیبات مسموم کننده ی گوگردی می باشند. کاتالیست های سنتز FTS که قبل از شروع فرایند باید فعال شده و به شکل فلزی درآیند، سریعاً به وسیله ی این ترکیبات گوگردی مسموم می شوند.

مشاهده شده است که حضور پروموتورهای (پیش برنده‌های) قلیایی خصوصاً پتاسیم، باعث افزایش نسبی مقاومت در برابر مسمومیت ناشی از گوگرد می شود [7]. این نتیجه چنین توجیه می گردد که پتاسیم با گوگرد واکنش می دهد و در نتیجه، بافت اصلی کاتالیست از مسمومیت مصون مانده و بنابراین، اختلالی در فرایند کلی ایجاد نمی شود. بور نیز از اثری مشابه و حتی بیشتر بر روی کاتالیست‌های آهن و کبالت در مقابل پدیده ی مسمومیت کاتالیست برخوردار می باشد [7]. استفاده از ترکیباتی که باعث به دام انداختن گوگرد می شوند، نیز از دیگر راه‌های افزایش مقاومت کاتالیست می باشد. مثلاً در کاتالیست‌های FTS آهن- منگنز که با روش هم رسوبی تهیه شده اند، وجود منگنز باعث افزایش مقاومت کاتالیست می شود. در این مورد منگنز با تشکیل  $\text{MnOS}$  باعث درگیر شدن گوگرد شده و غیر فعال شدن کاتالیست را به تعویق می اندازد [7].

فرایند FTS برای تولید صنعتی در شرایط عملیاتی دمای بالا و فشار پایین به کار می رود، که در شرایط مذکور بهره ی تولید متان بین ۲۰-۱۰٪ وزنی می باشد. گزارش شده است در حالتی که کاتالیست‌های FTS به صورت جزئی به وسیله گوگرد مسموم شوند، بهره ی تولید الفین‌های سبک به بیش از ۸۰٪ افزایش یافته و همزمان، بهره ی تولید آلکان‌های سبک کاهش می یابد [8]. از این خاصیت می توان برای اصلاح کاتالیست های FTS خانواده ی آهن استفاده نموده و گزینش پذیری کاتالیست را نسبت به آلکان‌های سبک، خصوصاً متان، با استفاده از بتن جذب کنترل شده ی گوگرد کاهش داد [8].

تأثیر حضور گوگرد در بافت کاتالیست، بر عملکرد ...

مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۱ مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

نام ماده شیمیایی	کارخانه سازنده	درجه خلوص (%)
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	MERCK	۹۹
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	MERCK	۹۹
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	May & Baker	۹۹/۸
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MERCK	۹۶
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	May & Baker	—

جدول ۲ اطلاعات مربوط به شرایط سنتز کاتالیست‌ها با نسبت‌های مولی متفاوت

زمان عمر دهی (دقیقه)	pH	Fe:Mn	دما (°C)
۱۸۰	۷/۳	۱:۰	۷۰
		۴:۱	
		۶:۴	
		۱:۱	
		۴:۶	
		۱:۴	
		۰:۱	

**افزایش گوگرد به کاتالیست.** در این آزمایش، پیش ساز کاتالیست آهن- منگنز با شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای تهیه‌ی کاتالیست آهن- منگنز (جدول (۳)) تهیه و قبل از مرحله‌ی کلسینه کردن و تبدیل پیش سازها به ترکیبات پایدار اکسیدی، مقداری گوگرد به آن‌ها اضافه شد. در هر مرحله مقدار ۲ گرم پیش ساز توسط ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی آمونیم سولفید با غلظت‌های متفاوت ۰/۲۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۰۱ مولار و مشابه روش بارورسازی، گوگردار شد. شرایط تهیه‌ی پیش‌سازهای (Precursors) گوگردار در غلظت‌های متفاوت آمونیم سولفید در جدول (۴) مشاهده می شود.

## مواد و روش‌ها

**تهیه کاتالیست‌های دوتایی آهن- منگنز.** کاتالیست‌های به کار رفته در این پژوهش از روش هم رسوبی تهیه شده اند. برای تهیه‌ی مخلوط اکسیدی کاتالیست‌های مختلف آهن- منگنز، ابتدا محلول‌هایی با غلظت ۰/۵ M از نیترات آهن (III)، نیترات منگنز (II) و کربنات سدیم تهیه شده و سپس محلول‌های نیترات آهن (III) و نیترات منگنز (II) با نسبت استوکیومتری مناسب جهت ساخت کاتالیستی با نسبت مولی معین از آهن به منگنز، در بالن پنج دهانه‌ی مجهز به کندانسور، pH متر، دماسنج و همزن مغناطیسی ریخته شدند. محلول در حال هم زدن، تا رسیدن به دمای مورد نظر گرم شد. سپس محلول کربنات سدیم به آرامی و تا رسیدن pH محلول گرم شده، به میزان مورد نظر به آن اضافه گردید.

با اضافه شدن محلول کربنات سدیم به محلول نیترات‌های فلزی مخلوط شده، رسوب قهوه‌ای پررنگی که مخلوطی از رسوب هیدروکسید آهن (III) و کربنات منگنز (II) می باشد، تشکیل شد. ماده رسوب داده شده در pH و دمای مورد نظر برای مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در حال هم زدن باقی ماند.

پس از شستشو، رسوب درون آون در دمای ۱۰۰°C و به مدت ۱۶ ساعت خشک شده و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۵۰°C درون کوره الکتریکی و در مجاورت اتمسفر هوا کلسینه شد. در طول مدت عملیات کلسینه شدن، پیش‌سازها به مخلوط اکسیدهای فلزی آهن - منگنز تجزیه شده و رسوبات پودر شده که همان کاتالیست‌های مورد نظر هستند بدست آمد. جدول (۱) اطلاعات مربوط به موادی است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته اند. در جدول (۲) نیز اطلاعات مربوط به شرایط سنتز کاتالیست‌های Fe:Mn آورده شده است. همچنین لازم به ذکر است که جهت سنتز آمونیم سولفید از سدیم سولفید ماده H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Rheometric Scientific STA1500+، ساخت شرکت

استفاده شده است.

**آزمایش کاتالیست.** برای تست کاتالیست‌های تهیه شده قبل و بعد از مسمومیت، از یک سیستم که در شکل (۱) نشان داده شده استفاده گردیده است. لوله‌ها و اتصالات به کار رفته در این سیستم از جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۶ می باشند، هم‌چنین راکتور استفاده شده در آن یک میکرو راکتور با بستر ثابت و از جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۶ می باشد. سیستم، به کنترل کننده‌های جرمی (MFC) مدل 5850E، ساخت شرکت Brooks، و نیز یک کنترل کننده چهار کاناله مدل 0154 با قابلیت اتصال به رایانه مجهز می باشد. دمای میکرو راکتور به کار رفته توسط یک کوره حرارتی از نوع استوانه‌ای عمودی و مجهز به ترموکوپل (ساخت شرکت آتین با توانایی ایجاد حرارت تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ) کنترل می شود. این سیستم مجهز به یک دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC) مدل SATR3400 ساخت شرکت Varian می باشد.

در هر آزمایش ۱ گرم کاتالیست داخل راکتور قرار داده شده و سپس با هدف خروج هوا از سیستم، گاز نیتروژن به مدت چند دقیقه از درون آن عبور داده شد. سپس با باز کردن شیر گازهای هیدروژن و نیتروژن، عمل احیای کاتالیست‌ها انجام گرفت. شرایط احیای کلیه کاتالیست‌ها یکسان بوده و در جدول (۵) ارائه شده اند.

جدول ۳ شرایط بهینه‌ی تهیه‌ی کاتالیست آهن - منگنز

زمان عمردهی به رسوب (دقیقه)	pH رسوب‌گیری	نسبت مولی Fe:Mn	دمای رسوب‌گیری ( $^{\circ}\text{C}$ )
۱۸۰	۷/۳	۱:۱	۷۰

جدول ۴ شرایط تهیه‌ی پیش سازهای گوگردار

زمان عمردهی (دقیقه)	غلظت (مول در لیتر)	سرعت همزن (دور در دقیقه)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH
۱۸۰	۰/۲۵	۱۵۰	۷۰	۷/۳
	۰/۱۰۰			
	۰/۰۵۰			
	۰/۰۲۵			
	۰/۰۱۰			

با توجه به این که گوگرد موجود در پیش سازها در دمای نسبتاً بالا، با اکسیژن هوا ترکیب شده و از سطح کاتالیست جدا می شود، بنابراین مرحله‌ی کلسینه کردن این پیش سازها در اتمسفر ازت و دمای  $450^{\circ}\text{C}$  و طی مدت زمان ۵ ساعت به انجام رسید.

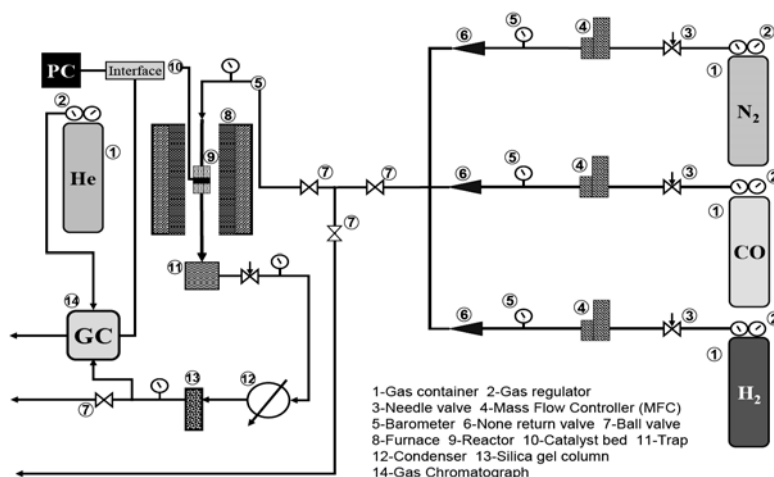
**تعیین خصوصیات پیش سازها و کاتالیست های تهیه شده.** برای شناسایی فازهای بلوری موجود در نمونه‌های پیش ساز و کاتالیست‌های تازه و گوگردار، از یک دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE، ساخت شرکت BRUKER AXS استفاده شده است.

جهت انجام آزمایشات DSC بر روی نمونه‌های تهیه شده، از یک دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان، مدل

جدول ۵ شرایط احیای کاتالیست های تهیه شده

مدت زمان احیای کاتالیست (hrs)	دبی $\text{H}_2$ (ml/min)	دبی $\text{N}_2$ (ml/min)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	فشار (atm)
۲	۳۰	۳۰	۳۰۰	۱

تأثیر حضور گوگرد در بافت کاتالیست، بر عملکرد ...



شکل ۱ شمای واحد آزمایشگاهی تست کاتالیست

صرفاً حاوی فازهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Bixbyite-C) و  $\text{MnS}_2$  (Hauerite) و  $\text{MnS}$  (Alabandite) می باشد، برای سایر کاتالیست های مسموم شده، مخلوطی از تمام این فازها مشاهده می شود.

**بررسی اثر حضور گوگرد در بافت کاتالیست آهن - منگنز.** در این قسمت نتایج DSC و XRD کاتالیست های آهن - منگنز گوگرددار مورد بررسی قرار می گیرند. در شکل (۲) نتایج کاتالیست  $\text{Fe:Mn} = 1:1$  که در فاز مایع گوگرددار شده است، مشاهده می شود. نتایج XRD نشان دهنده وجود فازهای سولفیدی  $\text{MnS}_2$  (Hauerite)،  $\text{MnS}$  (Manganese Sulfide)  $\text{FeS}_2$  (Pyrite) و  $\text{MnOS}$  (Manganese Oxide Sulfide) در بافت کاتالیست می باشد. با توجه به این نتایج و مقایسه آن ها با نتایج مربوط به کاتالیست  $\text{Fe:Mn} = 1:1$  که در فاز گازی مسموم شده است، مشاهده می شود که با حضور پیش سازها در محلول آمونیم سولفید، فازهای سولفیدی به صورت کامل تری تشکیل می شوند.

منحنی های آنالیز حرارتی برای کاتالیست هایی که با این روش مسموم شده اند در شکل (۳) ارائه شده اند. با توجه منحنی های شکل (۳)، تغییر فازهایی که در حدود دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  و همچنین محدوده دمای  $300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$  صورت می گیرند، مربوط به تغییر فازهای سولفیدی به فازهای اکسیدی

پس از انجام عمل احیای کاتالیست ها، دمای کوره تا مقدار مورد نظر برای انجام واکنش افزایش یافت و سپس شیر گاز CO باز شد. نسبت جریان گازهای خوراک توسط سیستم کنترل، تنظیم شده و پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش، دستگاه GC جهت آنالیز محصولات گازی راه اندازی گردید که با استفاده از آن درصد تبدیل CO و گزینش پذیری نسبت به محصولات مورد محاسبه قرار گرفت. گازهای ورودی عبارتند از:  $\text{H}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$ ، جریان  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  با نسبت مساوی و شدت جریان هر گاز ۳۰ میلی لیتر در دقیقه در دمای  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد و نسبت  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  برابر ۱ تا ۴ استفاده شده است.

## نتایج

**شناسایی سری کاتالیست های با نسبت های مولی  $\text{Fe:Mn}$  متفاوت.** نتایج حاصل از پراش اشعه X برای کلیه کاتالیست های با نسبت های مولی متفاوت از  $\text{Fe:Mn}$  در جدول (۶) و نتایج حاصل از پراش پرتوی X مربوط به این کاتالیست ها بعد از مسمومیت در جدول (۷) و شکل (۲) ارائه شده اند. به جز در مورد کاتالیست های مسموم شده با نسبت  $\text{Fe:Mn} = 1:0$ ، که در آن فقط فازهای  $\text{Fe}_1$ ،  $\text{FeS}$  (Troilite)،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematite) و  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (Ironsulfide) وجود دارد و نیز در مورد کاتالیست با نسبت  $\text{Fe:Mn} = 0:1$  که

در شکل (۴) منحنی های DSC کاتالیست‌های آهن- منگنز با نسبت های مولی متفاوت که پیش‌ساز آن‌ها در محلول آمونیم سولفید با غلظت ۰,۰۲۵ مولار گوگرددار شده‌است، ارائه شده‌اند. با توجه به این منحنی‌ها و نیز منحنی‌های شکل (۳) مشاهده می‌شود که روند تغییرات آن‌ها شبیه به یکدیگر است.

کاتالیست گوگرددار Fe:Mn=1:0 در جریان گرمایی بالاتری نسبت به کاتالیست‌های دیگر، گوگرد خود را از دست می‌دهد. هم‌چنین تغییر فازی که در محدوده‌ی دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد، درخصوص کاتالیست Fe:Mn = 0:1 با مقدار جرمی و شدت بیشتری رخ می‌دهد. این شدت برای کاتالیست‌های دیگر با توجه به مقدار آهن در بافت کاتالیست، کم می‌شود. این نتیجه همان‌طور که در تفسیر منحنی‌های شکل (۳) نیز ذکر شد، از خاصیت گوگرد کشندگی منگنز در بافت این کاتالیست‌ها ناشی می‌شود.

است. هم‌چنین با مقایسه‌ی منحنی مربوط به کاتالیست به دست آمده از پیش‌ساز قرار گرفته در  $100^{\circ}\text{C}$  سانتی‌متر مکعب محلول آمونیم سولفید  $0/010$  مولار، با کاتالیست به دست آمده از پیش‌ساز قرار گرفته در  $100^{\circ}\text{C}$  سانتی‌متر مکعب محلول آمونیم سولفید  $0/250$  مولار، مشاهده می‌شود که کاتالیست قرار گرفته در محلول رقیق‌تر، در محدوده‌ی دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$  تغییر فاز قابل توجهی نداده‌است. با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول، تغییر فاز نیز بیشتر شده‌است.

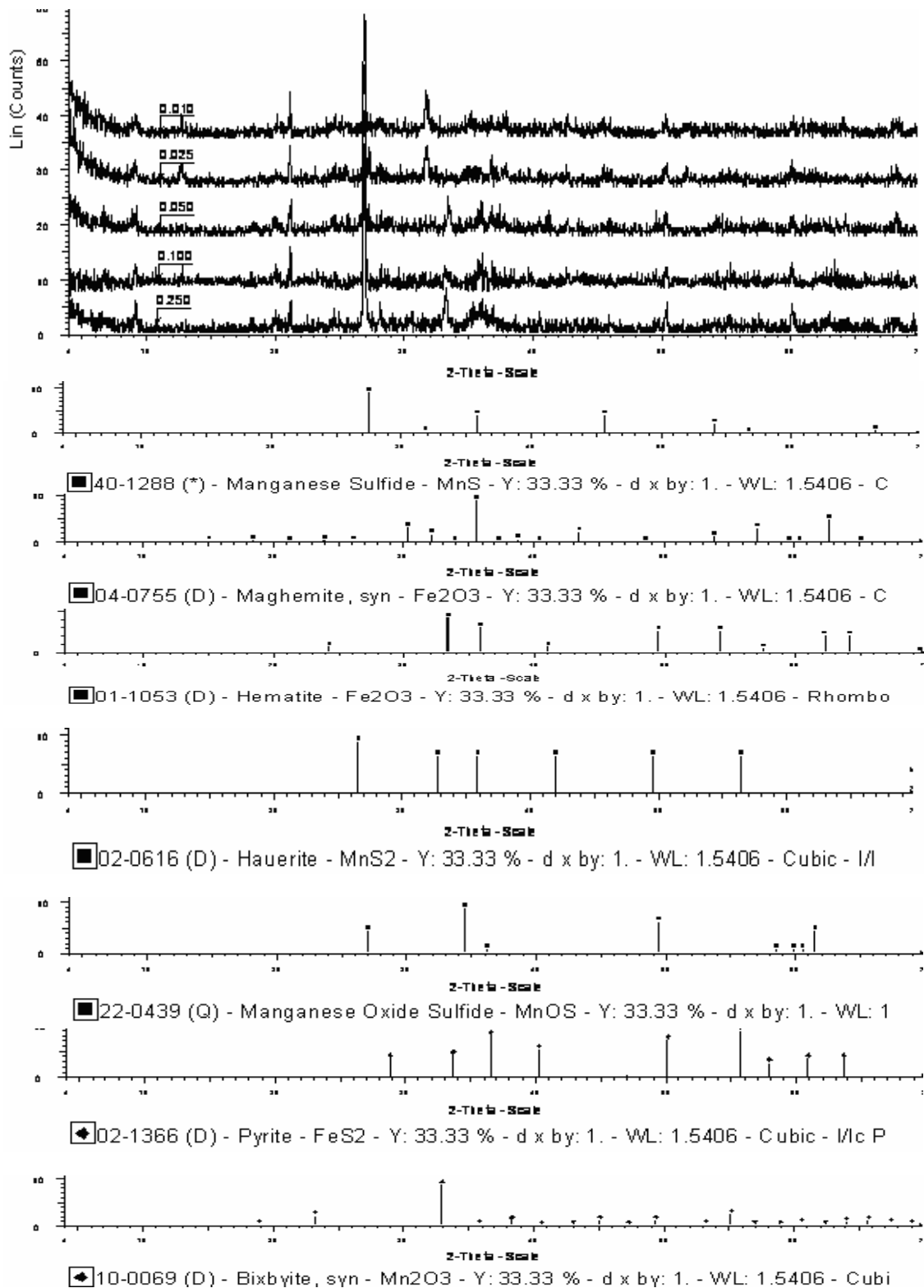
با مقایسه‌ی این نتایج با نتایج حاصل از منحنی‌های DSC موجود در شکل (۴) و نیز توجه به نقش منگنز در افزایش مقاومت کاتالیست آهن، می‌توان نتیجه گرفت که تغییر فاز در محدوده‌ی دمایی  $400^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$  بیشتر مربوط به فازهای سولفیدی آهن می‌باشد و با افزایش غلظت گوگرد، مقدار بیشتری از اتم‌های آهن با گوگرد درگیر می‌شوند که این عامل باعث افت شدید فعالیت کاتالیست Fe:Mn = 1:1 می‌شود.

جدول ۶ فازهای بلوری موجود در سری کاتالیست‌های با نسبت مولی Fe:Mn متفاوت

نسبت مولی آهن منگنز	فاز بلوری موجود	شکل هندسی بلور
۱:۰	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)	Rhombohedral
۴:۱	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bixbyite-C) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)	Cubic Rhombohedral
۲:۱		
۱:۱		
۱:۲		
۱:۴		
۰:۱	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bixbyite-C)	Cubic

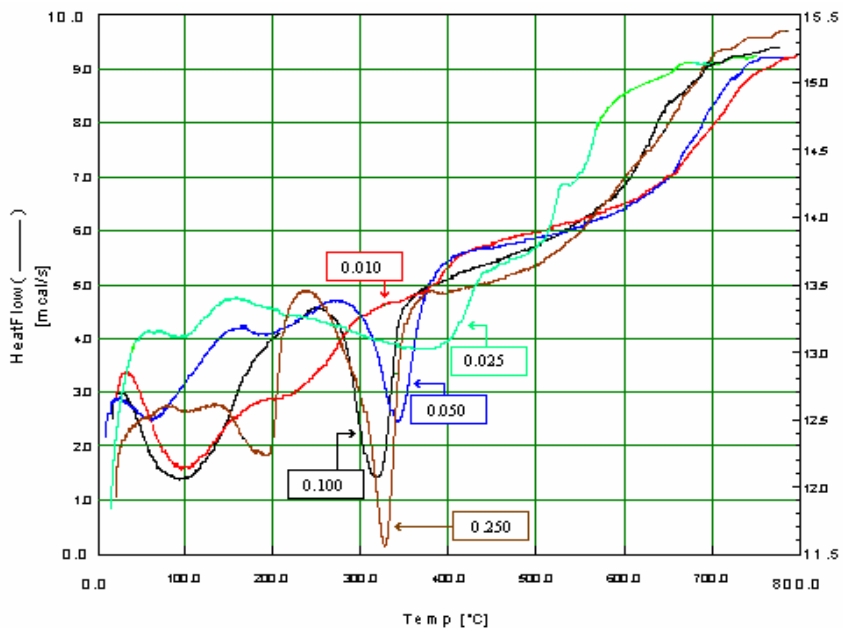
جدول ۷ فازهای بلوری موجود در سری کاتالیست‌های مسموم شده با روش گوگرد دار کردن پیش‌ساز

فاز بلوری موجود	شکل هندسی بلور
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)	Rhombohedral
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemite)	Cubic
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bixbyite-C)	Cubic
MnS (Manganese sulfide)	Cubic
MnS <sub>2</sub> (Hauerite)	Cubic
MnOS (Manganese Oxide sulfide)	Amorphons
FeS <sub>2</sub> (Pyrite)	Cubic

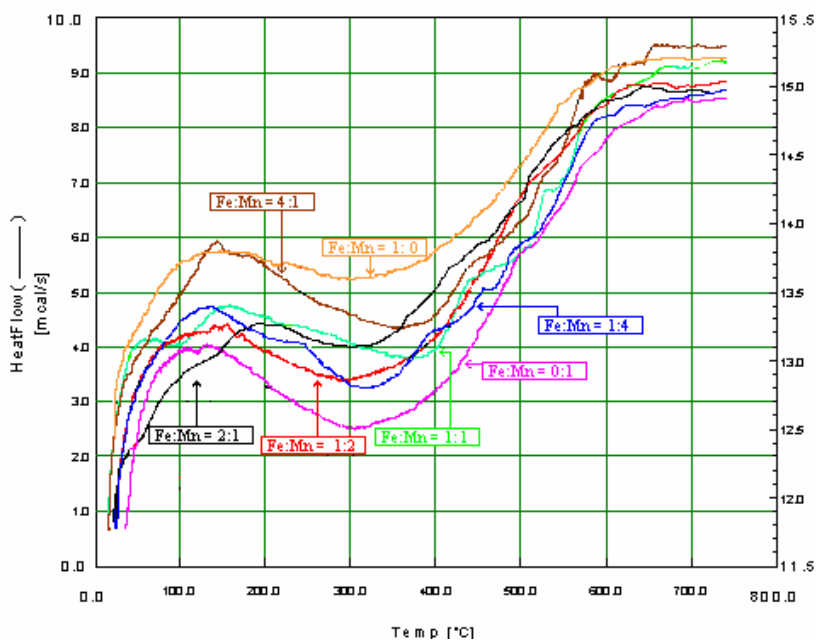


شکل ۲ الگوهای XRD کاتالیست مسموم شده با روش گوگرد دار کردن پیشساز





شکل ۳ منحنی های DSC کاتالیست های 1:1 Fe:Mn که پیش ساز آنها در محلول های آمونیم سولفید با غلظت های مختلفی گوگردار شده اند



شکل ۴ منحنی های DSC کاتالیست های آهن- منگنز با نسبت های مولی متفاوت که پیش ساز آنها در محلول آمونیم سولفید با غلظت ۰,۰۲۵ مولار گوگردار شده اند

رسوب گیری ۷/۳ و نسبت های مولی مختلفی از آهن و منگنز مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاصله در جدول (۸) ارائه شده اند. با توجه به نتایج این جدول،

نتایج اثر نسبت مولی آهن و منگنز بر عملکرد کاتالیست آهن - منگنز. فعالیت کاتالیست های آهن- منگنز تهیه شده با زمان عمردهی ۱۸۰ دقیقه، pH

تأثیر حضور گوگرد در بافت کاتالیست، بر عملکرد ...

کاتالیست، مکان‌های فعال بیشتری، که اکثراً ناشی از حضور منگنز می‌باشند، غیر فعال می‌شوند. نتیجه بررسی این امر، افت شدید فعالیت کاتالیست (۱۵/۸٪) با این حد از مسمومیت (می‌باشد زیرا منگنز به سرعت مسموم شده و در نتیجه، باعث کاهش احتمال مسمومیت مراکز سازنده‌ی غیر فعال‌تر، که مسئول سنتز اتیلن هستند، می‌شود. در این فرایند، احتمال مسمومیت مراکز خیلی فعال در سطح کاتالیست که سازنده‌ی متان هستند، بسیار زیاد می‌باشد.

با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرام‌های گازی در خصوص کاتالیست‌های مسموم شده می‌توان گفت که بالاترین درصد تبدیل CO مربوط به کاتالیست با نسبت Fe:Mn=2:1، پایین‌ترین درصد تبدیل CO مربوط به کاتالیست مسموم شده با نسبت Fe:Mn=1:0 و نهایتاً بیشترین درصد تبدیل نسبت به اتیلن نیز مربوط به کاتالیست با نسبت Fe:Mn=4:1 می‌باشد. در خصوص کاتالیست اخیر می‌توان گفت که این مقدار مسموم کننده باعث گزینش پذیری زیاد کاتالیست مسموم شده نسبت به اتیلن می‌شود اما با این حال درصد تبدیل CO در آن در قیاس با سایر کاتالیست‌ها کمتر می‌باشد (۱۷/۸ درصد) با توجه به داده‌های جدول (۱۰) می‌توان گفت که در مجموع بهترین کاتالیست در این قسمت با نسبت Fe:Mn=1:2 حاصل می‌شود زیرا همزمان با ارائه درصد تبدیل نسبتاً زیاد برای CO، از گزینش پذیری خوبی نیز نسبت به اتیلن برخوردار می‌باشد. در تمام کاتالیست‌های این قسمت، کاتالیست فعالیتی نسبت به تولید پروپیلن و متان از خود نشان نمی‌دهد.

در خصوص تمام کاتالیست‌های مسموم نشده‌ی بعد از راکتور، حضور کک در ساختار آن‌ها (با توجه به رنگ سیاه‌شان) به طور آشکار مشاهده می‌شود، در صورتی که کاتالیست‌های گوگرددار بعد از راکتور دارای این ویژگی نمی‌باشند. علت این امر مربوط به اثر کاهندگی گزینش پذیری نسبت به ترکیبات هیدروکربنی خیلی سنگین در اثر حضور گوگرد در سطح کاتالیست می‌باشد [12].

کاتالیست تهیه شده با نسبت مولی برابر از آهن به منگنز دارای بهترین گزینش پذیری نسبت به اتیلن می‌باشد. با افزایش کسر مولی منگنز در کاتالیست، درصد تبدیل کاهش یافته و گزینش پذیری نسبت به متان‌سازی افزایش می‌یابد. حداکثر گزینش پذیری نسبت به اتیلن در نسبت مولی یکسان از آهن و منگنز به دست می‌آید. بنابراین، با توجه به ارزش این محصول، نسبت مولی Fe:Mn=1:1 به عنوان بهترین نسبت برای تهیه کاتالیست‌های آهن - منگنز در نظر گرفته شد.

**بررسی عملکرد کاتالیست آهن- منگنز گوگرددار.**  
آزمایش راکتوری کاتالیست‌های گوگرددار، مطابق شرایط جدول (۹) به انجام رسید. عملیات آزمایش راکتوری کاملاً مشابه کاتالیست‌های آهن- منگنز بدون گوگرد انجام گرفت. در ابتدا، غلظت آمونیم سولفیدی که برای توقف متان‌سازی لازم است، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج جدول (۹)، غلظت آمونیم سولفید در محدوده ۰/۰۲۵ - ۰/۰۱۰ مولار قادر به توقف متان‌سازی (تشکیل متان) می‌باشد. هم‌چنین مشخص شد که افزایش فعالیت (درصد تبدیل کلی CO) با کاهش غلظت آمونیم سولفید متناسب است. در ادامه، پیش‌سازهایی با نسبت‌های متفاوت از محلول آهن و منگنز ساخته شده و غلظت محلول آمونیم سولفید به میزان ۰/۰۲۵ مولار انتخاب گردید. نتایج حاصل از ارزیابی DSC در خصوص این کاتالیست‌ها نشان می‌دهند که مقداری گوگرد در بافت آن‌ها موجود می‌باشد. تمام مراحل تهیه‌ی این سری از کاتالیست‌ها مشابه قسمت قبل بوده و نتایج آزمایش راکتوری آن‌ها در جدول (۱۰) ارائه شده‌اند.

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۱۰) می‌توان چنین نتیجه گرفت که حضور منگنز در بافت کاتالیست تا حدودی باعث افزایش مقاومت کاتالیست در برابر مسموم کننده‌ی گوگرد می‌شود. نتایج XRD نیز وجود فازهای دارای منگنز و گوگرد را تأیید می‌کند و این نتایج با سایر مشاهدات گزارش شده نیز سازگار می‌باشد [12]. با افزایش کسر مولی منگنز در بافت

جدول ۸ تأثیر نسبت مولی Fe:Mn بر فعالیت کاتالیست‌های آهن - منگنز

نسبت مولی (Fe:Mn)	۱:۰	۴:۱	۲:۱	۱:۱	۱:۲	۱:۴	۰:۱
درصد تبدیل CO	۷۳	۷۳	۶۷/۴	۶۵/۷	۶۲/۶	۵۵	۵۳
Selectivity to CH <sub>4</sub> (%)	۶/۶	۵/۴	۸/۳	۷/۲	۱۸/۷	۷/۸	۱۹/۷
Selectivity to C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	۵/۸	۷/۷	۱۰/۶	۱۴/۱	۱۴/۴	۱۲/۵	۱۱/۵
Selectivity to C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	-	-	-	-	-	-	-

جدول ۹ نتایج مربوط به افزایش گوگرد در فاز مایع به کاتالیست‌های آهن - منگنز در محلول آمونیم سولفید با غلظت‌های متفاوت

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S solution (M) Concentration of	۰/۲۵	۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۰/۰۱
Conversion of CO (%)	۱۶/۷	۱۶/۳	۱۷/۲	۲۶/۹	۳۲/۵
Selectivity to CH <sub>4</sub> (%)	-	-	-	۰	۱/۱
Selectivity to C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	-	۱۲/۱۱	۲۰	۱۶/۸	۹/۳
Selectivity to C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	-	-	-	۰	۵

جدول ۱۰ نتایج مربوط به افزایش گوگرد در فاز مایع به کاتالیست‌های آهن - منگنز با کسر مولی متفاوت

Molar ratio (Fe:Mn)	۱:۰	۴:۱	۲:۱	۱:۱	۱:۲	۱:۴	۰:۱
Conversion of CO (%)	۱۴/۵	۱۷/۸	۲۷/۸	۲۶/۹	۲۴/۶	۱۷/۳	۱۵/۸
Selectivity to CH <sub>4</sub> (%)	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
Selectivity to C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	۱۹/۷	۵۴	۷/۵	۱۶/۸	۲۷/۹	۰	۰
Selectivity to C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰

### نتیجه گیری

تخصصی عمل کرده و فعالیت شیمیایی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. مکان‌های فعال متان‌سازی، در رقابت برای به دام انداختن گوگرد، پیشرو هستند که این عامل باعث غیر فعال شدن آن‌ها و در نتیجه تغییر در گزینش پذیری نهایی کاتالیست می‌شود. کاهش مقدار گوگرد در بافت کاتالیست باعث افزایش فعالیت آن می‌شود که این افزایش تا حد زیادی از یک تابع نمایی پیروی می‌کند.

نتایج حاصل از کاتالیست‌های به دست آمده از پیش‌سازهای گوگرددار، نشان می‌دهند که با افزایش مقدار گوگرد در کاتالیست، فعالیت آن به شدت کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش مقدار گوگرد، فرایند متان‌سازی نیز شروع می‌شود. این نتیجه را می‌توان چنین توجیه کرد که در سطح کاتالیست مکان‌های فعال مختلفی وجود دارند که تا حد زیادی به صورت

### مراجع

1. Tsai, C. H., and Hsieh, T. H., "Influences of operating conditions on syngas production" Ind. Eng. Chem. Res. , 43, pp 4043-4047, (2004).
2. He, J., Yoneyama, Y., Xu, B., Nishiyama, N., and Tsubaki, N., "Designing a capsule catalyst and its application for direct synthesis of middle isoparaffins" Langmuir, 21, pp 1699-1702, (2005).
3. Zhao, T. S., Chang, J., Yoneyama, Y., and Tsubaki, N., "Selective synthesis of middle isoparaffins via a two-stage Fischer-Tropsch reaction: activity investigation for a hybrid catalyst", Ind. Eng. Chem.

- Res., 44, pp 769-775, (2005).
4. Yoneyama, Y., He, J., Morii, Y., Azuma, S. and Tsubaki, N., "Direct synthesis of iso-paraffin by modified Fischer-Tropsch synthesis using hybrid catalysts of iron catalyst and zeolite", *Catalysis Today*, 104, pp 37-40 (2005).
  5. Zhang, C.H., Yang, Y., Teng, B.T., Li, T.Z., Zheng, H.Y., Xiang, H.W and Li, Y.W., *Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper* *Journal of Catalysis*, 237, pp 405-415, (2006).
  6. Costabile, C., Milano, G., Cavallo, L., Longo, P., Guerra, G. and Zambelli, A., "Stereoselectivity and chemoselectivity in Ziegler-Natta polymerization of conjugated dienes. 2. Mechanism for 1,2 syndiotactic polymerization of diene monomers with high energy  $\sigma$ - $\pi$  coordination", *Polymer*, 45, pp 467-485, (1962).
  7. Yang, J., Sun, Y., Tang, Y., Liu, Y., Wang, H., Tian, L., Wang, H., Zhang, Z., Xiang, H. and Li, Y., "Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245, pp 26-36, (2006).
  8. Martinez, A. and Lopez, C., "The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer-Tropsch products over hybrid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 294, pp 251-259, (2005).
  9. Bond, G.C., *Catalysis by metals and alloys*, Elsevier, (1995).
  10. Li, J. and Coville, N. J., "Effect of boron on the sulfur poisoning of Co/TiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 208, pp 177-184, (2001).
  11. Vijay, S., Wolf, E. E., Miller, J. T. and Kropf, A. J., "A highly active and stable platinum-modified sulfated zirconia catalyst: Part 2. EXAFS studies of the effect of pretreatment on the state of platinum", *Applied Catalysis A: General*, 264, pp 125-130, (2004).
  12. Yamada, M., Koizumi, N., Miyazawa, A. and Furukawa T., "Novel Catalytic Properties of Rh Sulfide for the Synthesis of Methanol from CO + H<sub>2</sub> in the Presence of H<sub>2</sub>S", *Catalysis Letters*, 78, (2002).
  13. Li, S., O'Brien, R. J., Meitzner, G. D., Hamdehd, H., Davis, B. H. and Iglesia, E., "Structural analysis of unpromoted Fe-based Fischer-Tropsch catalysts using X-ray absorption spectroscopy", *Applied Catalysis A: General*, 219, pp 215-222, (2001).
  14. Stenger, H. G., Charles N., "Satterfield effects of sulfur poisoning of a reduced fused magnetite catalyst in the Fischer-Tropsch synthesis", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24 (2), pp 411-415, (1985).
  15. Ikenaga, N., Taniguchi, H., Watanabe, A. and Suzuki, T., "Sulfiding behavior of iron based coal liquefaction catalyst", *Fuel*, 79, pp 273-283, (2000).
  16. Idem, R. O., Katikaneni, S. P. R., Sethuraman, R. and Bakhshi, N. N., "Production of C<sub>4</sub> Hydrocarbons from Modified Fischer-Tropsch Synthesis over Co-Ni-ZrO<sub>2</sub>/Sulfated-ZrO<sub>2</sub> Hybrid Catalysts", *Energy & Fuels*, 14, pp 1072-1082, (2000).