

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست کبالت-منگنز-سریم برای به کارگیری در فرایند فیشر-تروپش و بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر فعالیت آن

حسام‌الدین هاشم‌زهی^{۱*}، علی‌اکبر میرزایی^{۲*} و امین بهزادمهر^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استاد شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. استاد مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده

یکی از مهم‌ترین فرایندها در صنعت پتروشیمی فرایند فیشر-تروپش (FTS) است. در این فرایند، گاز سنتز که به‌طور عمده شامل گازهای H_2 و CO است به مخلوطی از هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. بخش مهم و تعیین‌کننده در این فرایند، کاتالیست است. در این پژوهش، کاتالیست سه فلزی کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا (Al_2O_3) با روش تلقیح مرطوب ساخته شد. شناسایی کاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) انجام شد. همچنین، مساحت سطح کاتالیست با روش BET اندازه‌گیری شد. کاتالیست ساخته‌شده به‌منظور انجام فرایند فیشر-تروپش در ریزواکنشگاه بستر ثابت آزمایشگاهی به‌کارگرفته شد و اثر عامل‌های عملیاتی مانند دما، فشار و نسبت خوراک بر گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیست بررسی شد. با توجه به نتایج، دمای $300^\circ C$ ، فشار ۱ اتمسفر و نسبت مولی خوراک H_2/CO برابر با ۱/۱، به عنوان شرایط عملیاتی بهینه کاتالیست انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی: دما، فشار، نسبت خوراک بهینه، کاتالیست کبالت-منگنز-سریم، فرایند فیشر-تروپش

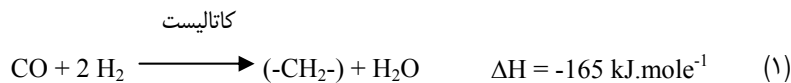
مقدمه

ترکیب‌های اکسیژن‌دار تبدیل می‌شود [۱]. نخستین پژوهش‌ها برای تهیه هیدروکربن‌هایی مانند پارافین‌ها و اولفین‌ها از گازسنتز در سال ۱۹۲۵ توسط فرانس فیشر و هانس تروپش در آلمان صورت گرفت. آن‌ها از کاتالیست‌های نیکل، آهن و کبالت در دمای حدود $150^\circ C$ تا $250^\circ C$ و فشار

سنتز فیشر-تروپش (FTS^1) نوعی فرایند بسپارش است که در آن گازسنتز (مخلوطی از گازهای CO و H_2) به گستره وسیعی از هیدروکربن‌هایی با تعداد کربن متفاوت ($C_1-C_5^+$) و

1. Fischer-Tropsch synthesis (FTS)

در کنار سوخت‌ها، فراورده با ارزش دیگری از طریق فرایند FTS همراه با فرایندهای افزایش میزان به دست می‌آید. بیشتر فراورده‌های فرایند FTS شامل سوخت‌های هیدروکربنی (مانند بنزین، سوخت دیزل و سوخت جت)، اولفین‌ها، موم‌ها، ترکیب‌های اکسیژن‌دار (مانند الکل‌ها) است [۴]. به‌طور ساده می‌توان سنتز فیشر-تروپش را با معادله شیمیایی ۱ نشان داد که در آن -CH₂- نشان‌دهنده یک قطعه از زنجیر است که بر کاتالیست‌های آهن، کبالت یا روتنیم منجر به تولید فراورده نهایی که در صورت عدم واکنش‌های ثانویه به‌طور عمده خطی هستند، می‌شود [۵]. واکنش کلی فرایند فیشر-تروپس در زیر با معادله ۱ مشخص شده است.



کاتالیست فعالیت جابه‌جایی آب-گاز پایینی دارد. همچنین، از نظر مقاومت فیزیکی حتی از کاتالیست آهن بارگذاری شده بر پایه بهتر عمل می‌کند. کاتالیست‌های کبالت برای خوراکی که مبنای آن گاز طبیعی است و منظور تولید فراورده‌های میان تقطیر و فراورده‌ها با وزن مولکولی بالا باشد موفق هستند [۸]. کاتالیست‌های سربیم، جزء آن گروه از کاتالیست‌های فیشر-تروپش هستند که به‌منظور تولید هیدروکربن‌هایی با جرم مولکولی بالاتر و تولید سوخت به‌کارگرفته می‌شوند به‌طوری که سوخت به‌دست آمده از کاتالیست سربیم می‌تواند با کاهش ناخالصی‌ها و خروجی‌هایی مانند NO_x، سبب کاهش آلودگی شود [۹ و ۱۰]. کاتالیست‌های کبالت به‌طور عموم در گستره ۱۸۰ تا ۲۵۰ °C و کاتالیست‌های آهن در گستره ۲۵۰ تا ۳۰۰ °C تهیه می‌شوند [۱۱]. میزان افزایش فشار در یک دمای ثابت به مشکل‌های اقتصادی و مکانیکی و همچنین، به تمایل فلز کاتالیست برای تولید کربونیل محدود است. افزایش فشار به‌طور معمول موجب افزایش وزن مولکولی متوسط

یک اتمسفر استفاده کردند [۲]. کربن مونواکسید (CO) ورودی در تماس با کاتالیست ناهمگن جذب و تجزیه می‌شود و در طی هیدروژن‌دارشدن به مونومر متیلن (CH₂) تبدیل می‌شود. تشکیل متیلن یک مرحله لازم در سنتز فیشر-تروپش است. متیلن، نتیجه برهم‌کنش هیدروژن و کربن جذب‌شده بر سطح کاتالیست است که به دنبال جذب H₂ و CO رخ می‌دهد. اکسیژن با تشکیل H₂O از سطح جدا می‌شود. مونومر CH₂ در سطح کاتالیست ناهمگن بسیار می‌شود و با پیوند به دیگر CH₂ها هیدروکربن‌هایی با گستره وسیعی از تعداد کربن و گروه‌های عاملی دیگر را تولید می‌کند [۳]. سوخت‌های تولیدشده با فرایند FTS به علت آروماتیسیتی بسیار پایین و نبود گوگرد، کیفیت بالایی دارند.

در فرایند فیشر تروپش کاتالیست‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است به‌طوری که نقش کاتالیست در یک فرایند شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است، افزایش سرعت رسیدن واکنش به حالت تعادل است بدون آنکه زمان زیادی مصرف شود. برخی از ویژگی کاتالیست، ویژگی تعیین‌کننده اصلی آن است که از آن میان می‌توان به فعالیت، انتخابگری و پایداری اشاره کرد. برخی دیگر، ویژگی‌های فرعی و مشخصات فنی آن است که آن را قابل‌استفاده در مقیاس صنعتی می‌کند. از ویژگی‌های این گروه می‌توان به قابلیت بازیابی، تکرارپذیری، ویژگی‌های ظاهری و قیمت مناسب اشاره کرد [۶]. اجزای فعال، قسمت اصلی و تاثیرگذار کاتالیست هستند. با شناخت صحیح از سازوکار واکنش می‌توان بهترین پایه و تقویت‌کننده را برای کاتالیست انتخاب کرد. فلزاتی مثل آهن، کبالت، نیکل و روتنیم فعال‌ترین کاتالیست‌ها برای واکنش فیشر-تروپش هستند [۷]. کاتالیست‌های کبالت بیشترین فراورده و بالاترین طول عمر را دارند و به‌طور عمده آلکان‌های خطی را ایجاد می‌کنند. این

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

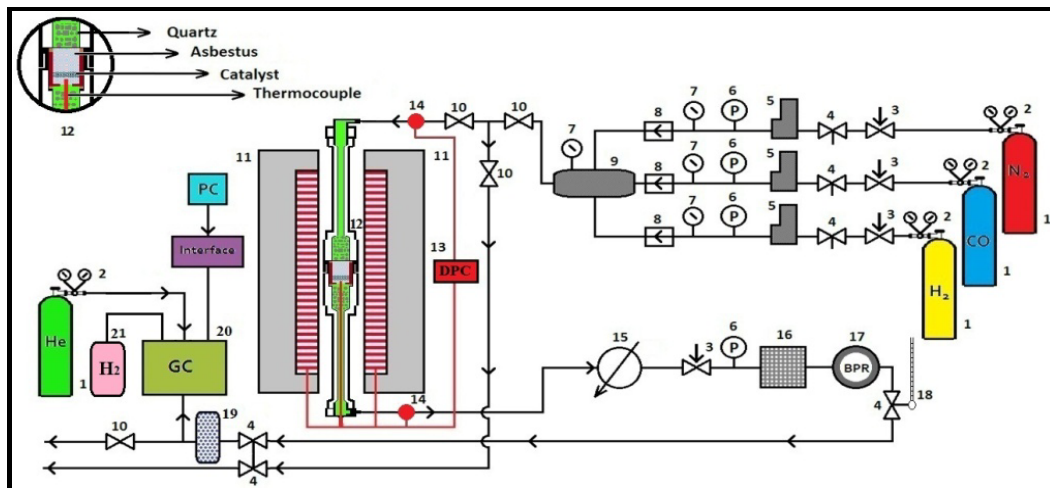
شرایط برای فعالیت کاتالیست است. حسام الدین و همکارانش [۱۹] بهینه‌سازی کاتالیست آهن- کبالت- سریم بر پایه سیلیکا را با روش تاگوچی مطالعه کردند. نتیجه‌های کار آن‌ها نشان داد که دمای 350°C و فشار ۳ بار و نسبت خوراک یک‌به‌یک بهترین عملکرد را برای کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش داشت. از این رو، در این پژوهش کاتالیست کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، افزون بر فلزهای جدید از پایه کاتالیستی جدید نسبت به کارهای انجام‌شده پیشین استفاده شد. همچنین، کاتالیست طی چندین مرحله کلسینه‌شدن و تلقیح تهیه شد که موجب افزایش زمان عمردهی به‌منظور قرارگرفتن فاز فعال در منافذ پایه و دستیابی به درصد دقیق هر کدام از فلزها در کاتالیست و همچنین، انجام یک تلقیح کامل شد. شرایط بهینه عملیاتی فرایند فیشر-تروپش بر کاتالیست جدید تهیه‌شده کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا نیز به‌دست آمد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

نمک‌های $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (مرک، ۹۹٫۹٪) و پودر آلومینا (Riedel-deHaen، مش ۴۰۰ (۳۰ میکرومتر))، برای انجام آزمون‌ها از ریزواکنشگاه بستر ثابت از جنس فولاد پادزنگ استفاده شد. برای شناسایی نمونه‌ها، دستگاه‌های XRD مدل D5000 ساخت شرکت BRUKER و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Lecia Cambridge S 360 ساخت شرکت Cambridge و برای اندازه‌گیری مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET، دستگاه Quanta chrome مدل TPR Win v1.0 به‌کارگرفته شد. سامانه واکنشگاهی به‌کارگرفته‌شده برای بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است.

فراورده‌ها، کاهش تولید متان، افزایش میزان درصد تبدیل^۱ و افزایش مدت بازیابی کاتالیست می‌شود. کاتالیست‌های کبالت و آهن که به‌طور عمده در گستره فشاری ۵ تا ۱۵ bar و ۱۰ تا ۴۰ bar مورد استفاده قرار می‌گیرند، از سایر کاتالیست‌ها نسبت به فشار حساس‌تر هستند [۱۲]. ترکیب گازسنتز ورودی نیز بر مسیر واکنش‌های سنتز فیشر- تروپش مؤثر است. این ترکیب هم بر سرعت واکنش‌ها و هم بر ترکیب فراورده‌ها اثرگذار است. نتیجه‌های به‌دست آمده از افزایش فشار جزئی هیدروژن به‌طور عمده شامل افزایش تولید متان، کاهش میانگین وزن مولکولی فراورده‌ها، کاهش تولید آلکان‌ها، افزایش سرعت فضایی و یا کاهش زمان اقامت که موجب کاهش مقدار تبدیل واکنش‌های جانبی خواهد شد، است [۱۱]. گزینش‌پذیری فراورده به‌طور پایه‌ای تحت تأثیر شرایط عملیاتی FTS در هر سامانه کاتالیستی است [۱۳] و [۱۴]. لیو و همکارانش [۱۵] عملکرد کاتالیست Fe-Mn را در واکنشگاه بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که با افزایش دما، فشار و نسبت خوراک (H_2 / CO) گزینش‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد. افزون‌براین، نسبت خوراک به‌نسبت بالا موجب تغییر در گزینش‌پذیری آلکن‌ها شد. ییتس و همکارانش اثرهای شرایط عملیاتی بر کاتالیست کبالت-آهن-مس-پتاسیم را مطالعه کردند. آن‌ها اعلام داشتند که افزایش سرعت فضایی یا کاهش نسبت خوراک موجب افزایش فراورده C_{10}^+ می‌شود. فشار و دمای واکنشگاه تأثیر کمی در توزیع تعداد کربن نیز داشت. مشخص شد که اثرات سرعت فضایی و دما بر گزینش‌پذیری آلفا الفین در این کاتالیست به‌شدت به مقادیر آهن، مس و پتاسیم و طول زنجیره بستگی دارد [۱۶ و ۱۷]. زهدی و همکارانش [۱۸] تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد کاتالیست کبالت-منگنز-سریم بر پایه سیلیکا را گزارش کردند. آن‌ها دریافتند که فشار ۲ بار دمای ۵۲۳ K و نسبت خوراک یک‌به‌یک، بهینه‌ترین



شکل ۱ طرحواره ریزواکنشگاه آزمایشگاهی به کارگرفته شده

روشن و با دور ثابت ۲۰ دور در دقیقه، فرایند تلقیح در مدت ۸ ساعت در دمای 80°C انجام شد. در مرحله بعد کاتالیست از بالن دستگاه خارج، صاف و در آون در دمای 120°C خشک شد. در نهایت جامد خشک شده در دمای 350°C [۲۰] به مدت ۴ ساعت در جو آرگون با دبی ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه کلیسینه شد. در این مرحله کاتالیست برای آزمون واکنشگاهی آماده شد.

روش آزمون کاتالیست در ریزواکنشگاه بستر ثابت

در هر مرحله به طور دقیق یک گرم کاتالیست در درون راکتور قرارداداده شد. پیش از شروع آزمون، عمل کاهش کاتالیست‌ها، با بازکردن شیر مربوط به گاز هیدروژن و تنظیم دبی 30 ml/min به مدت ۶ ساعت در دمای 400°C انجام شد [۱۸]. سپس دمای کوره در دمای موردنظر برای انجام واکنش تنظیم و شیر گاز کربن مونوکسید باز و نسبت شدت جریان گازهای ورودی (خوراک) تنظیم شد. پس از گذشت زمان لازم، دستگاه سوانگاری گازی روشن شد. فرآورده‌های به‌دست آمده برای تعیین درصد تبدیل گاز کربن مونوکسید و

تهیه کاتالیست سه فلزی Co-Mn-Ce به روش

تلقیح مربوط

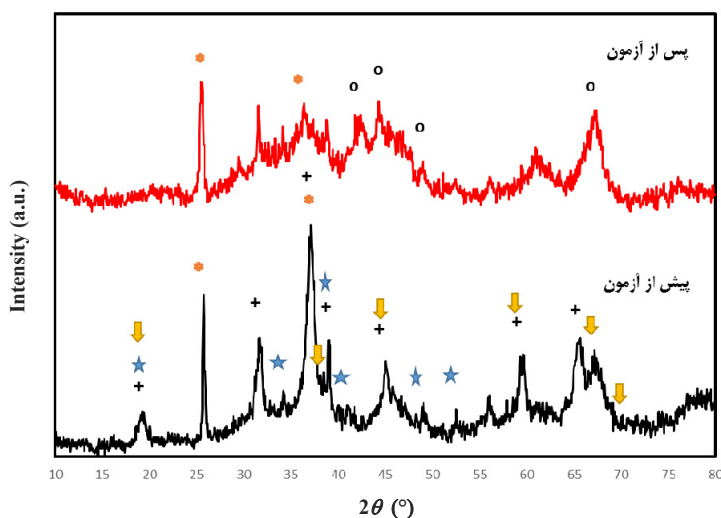
در این روش، از نمک کبالت (II) نیترات ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نمک سربیم (III) نیترات ۶ آبه $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و نمک منگنز (III) نیترات ۹ آبه $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و از پودر آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده شد. برای تهیه ۱۲ گرم کاتالیست حاوی ۷۰ درصد وزنی پایه به همراه کبالت (۲۵ درصد وزنی)- منگنز (۲/۵ درصد وزنی)- سربیم (۲/۵ درصد وزنی)، ابتدا مقادیر ۱۴/۹۶ گرم از نیترات کبالت طی چندین مرحله عمل تلقیح بر $8/40$ گرم از پایه آلومینا نشانده شد تا درصد کبالت به ۲۵ درصد وزنی برسد. در مرحله دوم و سوم برای نشان دادن ۲/۵ درصد از هر یک از فلزهای سربیم و منگنز به ترتیب ۰/۹۵ گرم از نمک نیترات سربیم و ۱/۳۹ گرم از نمک نیترات منگنز بر کاتالیست حاوی ۲۵ درصد کبالت طی چندین مرحله نشانده شد. در عمل مقدار نمک‌های موردنیاز در حداقل مقدار آب یون‌زدوده حل و سپس به بالن دستگاه تبخیرکن چرخان منتقل شد. پس از افزایش پایه، دستگاه

الگوهای XRD کاتالیست، پیش و پس از آزمون واکنشگاهی مشاهده می‌شود. همچنین، پس از آزمون واکنشگاهی فاز کربن به همراه کبالت کاربید نیز در کاتالیست قابل مشاهده است که بیانگر تشکیل این دو ماده بر اثر انجام واکنش بر کاتالیست است. همپوشانی پیک‌های مربوط به این دو ماده با پیک‌های مربوط به فازهای موجود در کاتالیست منجر شده تا پیک‌ها در الگوی کاتالیست پس از آزمون واکنشگاهی، پهن‌تر دیده شوند.

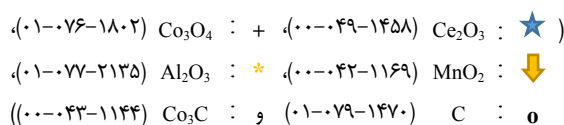
تعیین گزینش‌پذیری نسبت به هر یک از فراورده‌ها، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین فازهای متفاوت موجود در نمونه‌های کاتالیست با روش XRD الگوهای XRD مربوط به کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی در شکل ۲ ارایه شده‌اند. با توجه به این شکل فازهای اکسیدی کبالت، منگنز و سریم در



شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی



پرشدن حفره‌های کاتالیست در حین انجام واکنش کاتالیستی است. وجود فاز کاربید کبالت در کاتالیست پس از آزمون نشان‌دهنده پوشیده شدن حفره‌ها با کاربید است. به این پدیده فولینگ گفته می‌شود. فولینگ موجب افت فعالیت کاتالیست می‌شود معلول تولید کک (فاز کاربیدی و کربن) بر سطح کاتالیست است.

مساحت سطح کاتالیست ساخته شده

مساحت سطح این کاتالیست در حالت کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی با روش BET تعیین شد که نتیجه‌های آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مساحت سطح کاتالیست پس از آزمون واکنشگاهی مقداری کاهش یافته که این مورد به علت

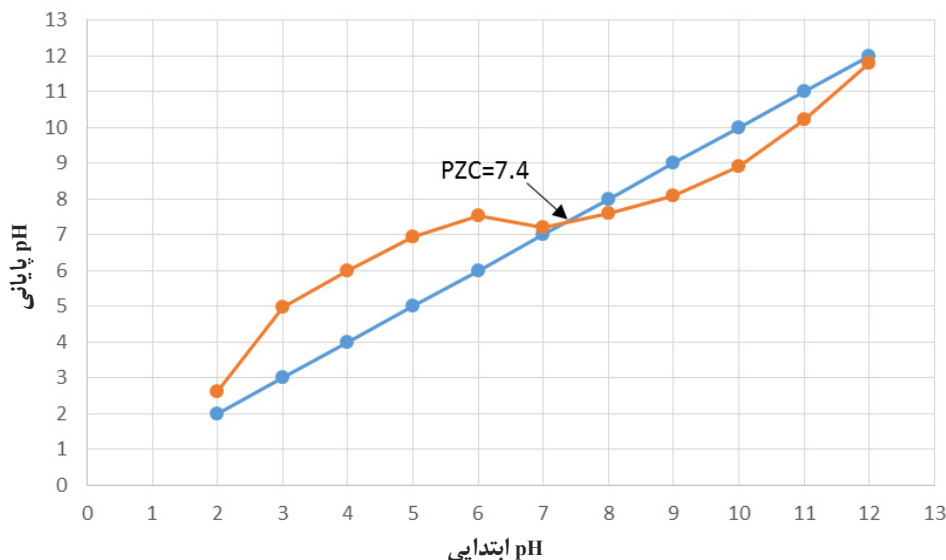
جدول ۲ نتیجه‌های BET مربوط به کاتالیست پیش و پس از آزمون

کاتالیست	مساحت سطح فعال (m ² /g)	شعاع حفره‌ها (Å)	حجم منافذ (ml/g)
پیش از آزمون	۸۹	۳۹/۴۶	۰/۰۷
پس از آزمون	۷۹	۳۲/۶۳	۰/۰۲

تعیین PZC پایه کاتالیست ساخته شده

برای تعیین PZC در ابتدا ۱۰ محلول با pH بین ۲ تا ۱۲ با حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول

نیتریک اسید و سود استفاده شد. سپس برای اندازه‌گیری PZC نمونه، ۰/۲۵ گرم از پایه به هر یک از ۱۰ محلول افزوده شد. برای برقراری تماس کامل، محلول پیوسته هم‌زده می‌شد. پس از یک ساعت، pH پایانی هر محلول اندازه‌گیری شد و منحنی pH ابتدایی در برابر pH پایانی رسم شد و مطابق نمودار شکل ۳، نقطه ۷/۴ که در آن نقطه pH ابتدایی و pH پایانی با هم برابر است به عنوان PZC پایه انتخاب شد.



شکل ۳ تعیین نقطه PZC پایه آلومینای کاتالیست (pH اولیه و pH پایانی)

شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی این کاتالیست‌ها در حالت‌های کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی آورده شده است. برپایه شکل‌های ۴ و ۵ مقایسه نمونه کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون نشان می‌دهد که آزمون کاتالیست در بافت کاتالیست تاثیر داشته است که این تفاوت را می‌توان به تشکیل فازهای فلزی و کاربیدی نسبت داد.

pH محلول تلقیح (با pH برابر با ۴) با محلول باز به نزدیکی نقطه PZC رسانده شد تا پدیده جذب بهتر رخ دهد و یک تلقیح کامل داشته باشیم.

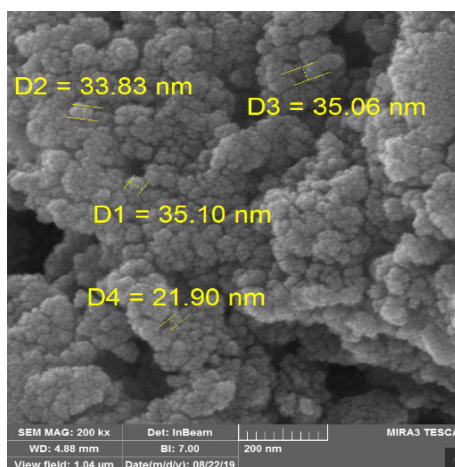
ریخت شناسی کاتالیست ساخته شده

برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذره‌های کاتالیست بهینه‌شده، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به کار گرفته

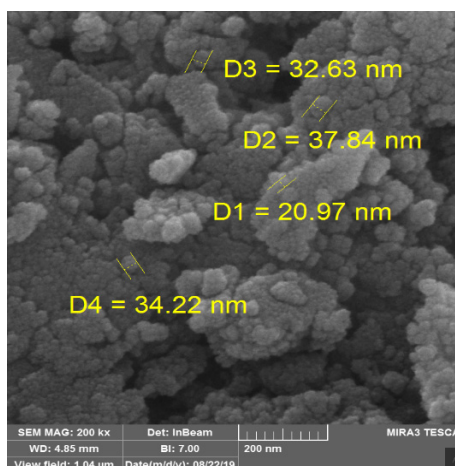
به علت اینکه دمای واکنش پایین بوده، اندازه ذره‌ها پیش و پس از آزمون تغییر چشمگیری نداشته است، چون پدیده کلوخه‌شدن و بزرگ‌تر شدن ذره‌ها در دمای بالا اتفاق می‌افتد. به‌علت تشکیل فازهای کربنی و کاربیدی پس از آزمون واکنشگاهی، فضای بین ذره‌های کاتالیست پر شده است، در حالی که در کاتالیست پیش از آزمون، ذره‌های کاتالیست بهتر قابل تشخیص هستند.

تجزیه گرمایی کاتالیست مورد نظر

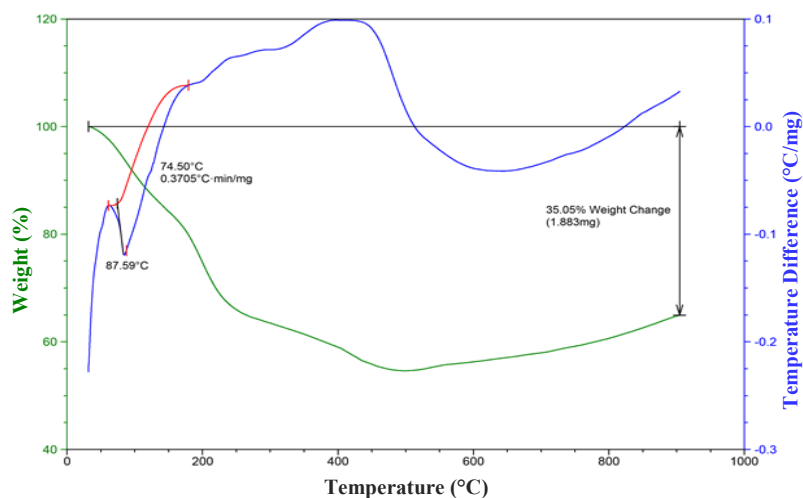
تجزیه گرمایی کاتالیست موردنظر بر پایه شکل ۶ دو مرحله از کاهش وزن در بازه دمایی ۳۰ تا ۵۳۰ °C را نشان می‌دهد. شکست اول در دمای ۱۱۰ تا ۱۲۰ °C مربوط به حذف آب از ترکیب و شکست دیگر در گستره دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ °C مربوط به حذف نیترات‌ها از ساختار کاتالیست است. از دمای ۵۳۰ تا ۷۳۰ °C نبود کاهش وزن نشان‌دهنده این است که آنچه به جا مانده به شکل اکسیدهای فلزها است و نمونه از نظر گرمایی پایدار است. نمودار DTA که همخوانی خوبی با نمودار TGA دارد هم نشان می‌دهد که قله گرماگیر در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ °C مربوط به فرایند گرماگیر حذف آب ترکیب و قله گرمایزی موجود در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۵۳۰ °C مربوط به فرایند تجزیه نیترات‌ها و سوختن اجزای کاتالیست است.



شکل ۴ تصویر SEM کاتالیست پیش از آزمون



شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست پس از آزمون



شکل ۶ تجزیه گرمایی کاتالیست تهیه شده

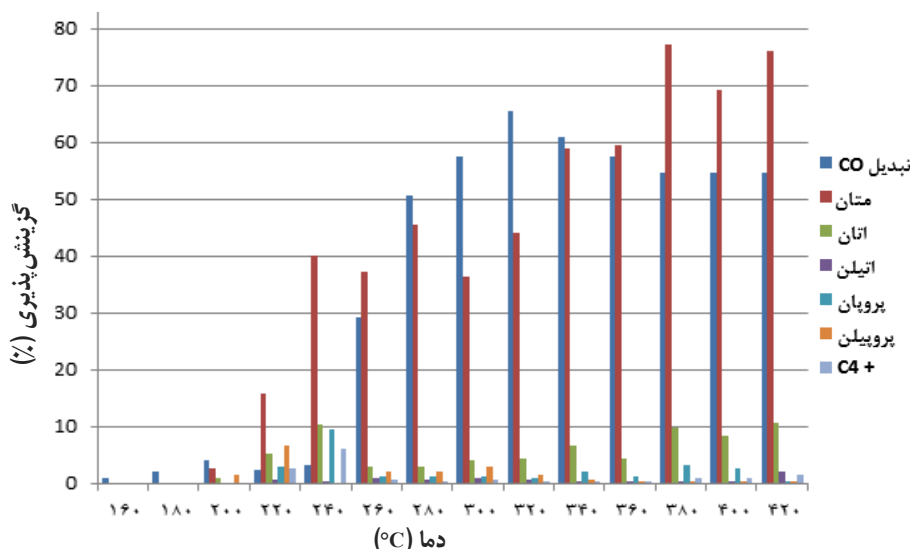
جدول ۴ نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای متفاوت واکنش

گزینش پذیری (%)						تبدیل CO (%)	دمای واکنش (°C)
متان (CH ₄)	اتان (C ₂ H ₆)	اتیلن (C ₂ H ₄)	پروپان (C ₃ H ₈)	پروپیلن (C ₃ H ₆)	C ₄ ⁺		
-	-	-	-	-	-	۰٫۹۳	۱۶۰
-	-	-	-	-	-	۱٫۹۰	۱۸۰
۲٫۵۰	۰٫۸۷	-	-	۱٫۴۶	-	۴٫۰۲	۲۰۰
۱۵٫۷۳	۵٫۱۰	۰٫۶۰	۳٫۰۰	۶٫۶۰	۲٫۵۰	۲٫۲۱	۲۲۰
۳۹٫۹۲	۱۰٫۲۸	۰٫۰۲	۹٫۶۰	-	۶٫۱۷	۳٫۲۰	۲۴۰
۳۷٫۲۲	۲٫۹۵	۰٫۷۵	۱٫۲۰	۲٫۰۸	۰٫۶۰	۲۹٫۱۲	۲۶۰
۴۵٫۴۵	۲٫۸۳	۰٫۵۹	۱٫۰۶	۲٫۱۶	۰٫۴۶	۵۰٫۵۳	۲۸۰
۳۶٫۳۲	۳٫۹۷≈۴٫۰۰	۰٫۹۸≈۱٫۰۰	۱٫۰۶	۳٫۰۰	۰٫۵۰	۵۷٫۵۶	۳۰۰
۴۴٫۰۴	۴٫۲۰	۰٫۶۸	۰٫۹۶≈۱٫۰۰	۱٫۴۰	۰٫۲۸	۶۵٫۵۰	۳۲۰
۵۹٫۰۰	۶٫۷۰	۰٫۱۵	۱٫۹۸≈۲٫۰۰	۰٫۵۵	۰٫۴۳	۶۰٫۹۵	۳۴۰
۵۹٫۵۳	۴٫۳۴	۰٫۱۴	۱٫۰۴	۰٫۱۷	۰٫۲۲	۵۷٫۶۰	۳۶۰
۷۷٫۱۶	۹٫۶۷	۰٫۰۸	۳٫۰۶	۰٫۱۷	۰٫۹۹	۵۴٫۷۵	۳۸۰
۶۹٫۲۴	۸٫۲۷	۰٫۰۷	۲٫۶۷	۰٫۱۸	۰٫۹۰	۵۴٫۶۴	۴۰۰
۷۶٫۱۲	۱۰٫۷۳	۱٫۹۰	۰٫۲۰	۰٫۲۵	۱٫۳۶	۵۴٫۶۲	۴۲۰

۳۰۰ بهترین عملکرد را دارد. به این دلیل که درصد تبدیل CO و تولید فراورده‌های اولفین سبک در این دما به نسبت زیاد است و از طرفی درصد متان کم است. در دمای ۳۲۰ درصد تبدیل CO بالاست ولی به علت متان زیادتر (فراورده نامطلوب) و پروپیلن (فراورده مطلوب) کمتر، دمای ۳۰۰ °C به عنوان دمای بهینه واکنش تعیین شد.

بررسی اثر دمای واکنش بر عملکرد کاتالیست

برای کاتالیست کبالت- منگنز-سربیم در این پژوهش، همه گستره دمایی (از دمای شروع تشکیل فراورده‌ها (°C) ۱۶۰ تا دمای ۴۲۰ °C که در آن کاتالیست پس از گذشتن ۲ ساعت از واکنش کلوخه شده،) بررسی و داده‌های آن در جدول ۴ و نمودار مربوط در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌ها، کاتالیست کبالت- منگنز- سربیم در دمای ۳۰۰ °C



شکل ۷ نمودار مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای متفاوت

بررسی اثر نسبت‌های متفاوت خوراک (H_2/CO) بر عملکرد کاتالیست

بدون شک، نسبت گاز خوراک در فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نقش فراوانی دارد. ترکیب گازستز ورودی نیز بر مسیر واکنش‌های تهیه فیشر- تروپش مؤثر است. این ترکیب هم بر سرعت واکنش‌ها و هم بر نوع ترکیب فراورده‌ها اثرگذار است؛ ولی اینکه کدام نسبت خوراک بهترین نسبت خوراک برای تولید فراورده‌ها با گزینش‌پذیری بالا است، بایستی آزمون نسبت‌های متفاوت خوراک انجام گیرد. برای بررسی تاثیر نسبت‌های مولی

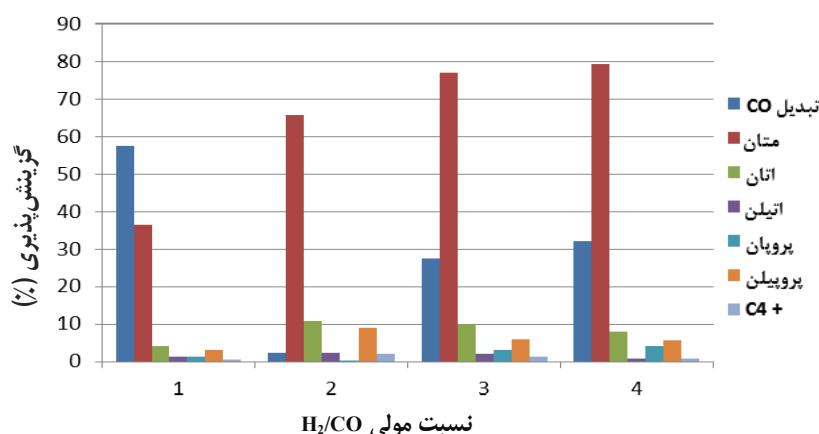
همان‌طور که مشاهده می‌شود، تبدیل CO و گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان و اتان با افزایش دمای واکنش، افزایش می‌یابد. می‌توان گفت، گزینش‌پذیری نسبت به آلکان‌ها (پارافین‌ها) با افزایش دمای واکنش افزایش یافته و توزیع فراورده‌ها به سمت تولید هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کمتر، رخ داده است. همچنین، گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به اتیلن و پروپیلن وابسته به دمای واکنش است به‌طوری‌که با افزایش دمای واکنش میزان گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به آنها کاهش می‌یابد.

H_2/CO بر عملکرد کاتالیست‌های ساخته شده، از نسبت‌های متفاوت (جدول ۵) استفاده شد. شکل ۸ نمودار نتیجه‌های

به دست آمده از آزمون‌های انجام شده را نشان می‌دهد.

جدول ۵ نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در نسبت‌های متفاوت گاز خوراک (H_2/CO)

گزینش پذیری %						تبدیل CO (%)	نسبت مولی H_2/CO
متان (CH_4)	اتان (C_2H_6)	اتیلن (C_2H_4)	پروپان (C_3H_8)	پروپیلن (C_3H_6)	C_4^+		
۳۶/۳۲	۴/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۶	۳/۰۰	۰/۵۰	۵۷/۵۶	۱/۱ = ۱
۶۵/۴۸	۱۰/۸۰	۲/۲۸	۰/۴۴	۹/۰۵	۲/۰۲	۲/۲۳	۲/۱ = ۲
۷۷/۰۰	۱۰/۰۳	۱/۹۰	۳/۰۱	۶/۱۳	۱/۱۵	۳۷/۳۱	۳/۱ = ۳
۷۹/۴۵	۸/۰۲	۰/۸۷	۴/۱۴	۵/۶۱	۰/۹۲	۳۱/۹۵	۴/۱ = ۴



شکل ۸ نمودار نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در نسبت‌های متفاوت گاز خوراک (H_2/CO)

فرآورده‌های مطلوب هستند با افزایش نسبت خوراک، مقداری نسبت به حالت یک‌به‌یک افزایش داشته، ولی درصد تبدیل CO کم است. بنابراین، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته نشدند.

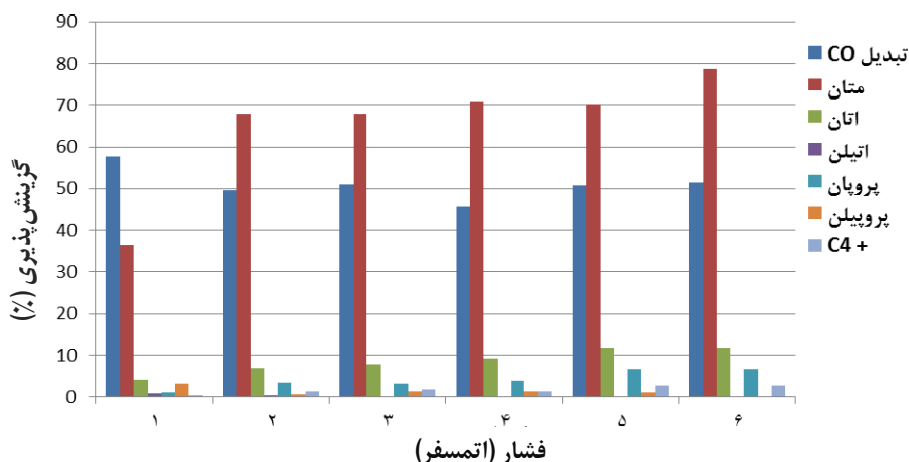
بررسی اثر فشار بر عملکرد کاتالیست

با ثابت نگه داشتن دما و نسبت خوراک، فشار کل واکنشگاه برپایه جدول ۶ تغییر داده شد. شکل ۹ نمودار نتیجه‌های به دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود نسبت مولی H_2/CO یک‌به‌یک بهترین تاثیر را بر عملکرد کاتالیست ساخته شده دارد. چون از طرفی مقدار تولید متان در آن کمترین و از طرفی درصد تبدیل CO، بیشترین مقدار را، آن هم با تفاوت بسیار زیاد، دارد. درصد تبدیل CO با افزایش نسبت مولی به صورت چشمگیری کاهش و در ادامه کمی افزایش داشته است. گزینش‌پذیری متان و اتان (آلکان‌ها) که فرآورده نامطلوب هستند با افزایش نسبت خوراک، افزایش داشته است. همچنین، گزینش‌پذیری اتیلن و پروپیلن (آلکن‌ها) که

جدول ۶ نتیجه‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت

گزینش پذیری (%)						تبدیل CO (%)	فشار واکنش (اتمسفر)
متان (CH ₄)	اتان (C ₂ H ₆)	اتیلن (C ₂ H ₄)	پروپان (C ₃ H ₈)	پروپیلن (C ₃ H ₆)	C ₄ ⁺		
۳۶,۳۲	۴,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۶	۳,۰۰	۰,۵۰	۵۷,۵۶	۱
۶۷,۸۸	۶,۷۰	۰,۵۱	۳,۱۷	۰,۶۸	۱,۳۷	۴۹,۵۲	۲
۶۷,۷۱	۷,۷۰	۰,۱۰	۳,۱۴	۱,۳۰	۱,۸۲	۵۱,۹۱	۳
۷۰,۹۴	۹,۱۷	۰,۱۱	۳,۸۵	۱,۴۷	۱,۳۰	۴۵,۵۰	۴
۷۰,۲۶	۱۱,۷۲	-	۶,۵۰	۱,۱۲	۲,۶۳	۵۰,۷۷	۵
۷۸,۶۸	۱۱,۴۸	-	۶,۵۵	۰,۲۴	۲,۵۳	۵۱,۵۲	۶



شکل ۹ نمودار نتیجه‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت

می‌شود. افزایش فشار جزئی H₂O باعث کاهش درصد تبدیل واکنش خواهد شد به این ترتیب که افزایش فشار جزئی H₂O موجب متوقف‌شدن و یا کندشدن واکنش فیشر- تروپش می‌شود [۲۱]. ولی گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان و اتان (آلکان‌ها) با افزایش فشار، افزایش یافته است. گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن (اولفین‌ها) که فرآورده‌های مطلوب هستند با افزایش فشار کاهش می‌یابد به طوری که در فشارهای بالاتر از ۲ اتمسفر به

برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده در فشار یک اتمسفر کاتالیست بهترین عملکرد را دارد؛ به این دلیل که هم درصد تبدیل CO بالاتر (درجه تبدیل واکنش بیشتر) و هم فرآورده‌های مطلوب شامل اتیلن و پروپیلن (اولفین سبک) بیشتری نسبت به بقیه فشارها دارد. بنابراین، فشار یک اتمسفر فشار بهینه است. درصد تبدیل CO با افزایش فشار به نسبت کم می‌شود؛ چون افزایش فشار کل موجب افزایش فشار جزئی H₂O تولید شده از واکنش فیشر- تروپش،

گرماگیر در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ °C را نشان داد که مربوط به فرایند گرماگیر حذف آب ترکیب است. قله گرمازا در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۵۳۰ °C مربوط به فرایند تجزیه نیترات‌ها و سوختن اجزای کاتالیست نیز در نمودار مربوط وجود داشت. بررسی اثر متغیرهای گوناگون بر گزینش‌پذیری کاتالیست و درجه تبدیل فراورده‌ها در تهیه فیشر-تروپش بر کاتالیست مورد نظر نشان داد که افزایش دما موجب افزایش تبدیل CO و گزینش‌پذیری نسبت به متان و کاهش گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن شد. همچنین، افزایش فشار موجب کاهش تبدیل CO و گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن و از طرفی افزایش گزینش‌پذیری نسبت به متان شد. افزایش نسبت مولی H₂/CO موجب کاهش تبدیل CO و افزایش گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان شد. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد دمای ۳۰۰ °C، فشار ۱ اتمسفر و نسبت یک‌به‌یک H₂/CO به دلیل درصد تبدیل CO و فراورده‌های مطلوب بالاتر و از طرفی متان (فراورده نامطلوب) پایین‌تر، شرایط بهینه واکنشگاهی این کاتالیست است.

طور تقریبی از فراورده اتیلن می‌توان صرف‌نظر کرد. همچنین، مقدار پروپیلن در فشار ۶ اتمسفر خیلی ناچیز است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست کبالت-منگنز-سربیم تهیه و شناسایی شد و شرایط بهینه واکنشگاهی بر عملکرد کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش به دست آمد. برای کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی، مخلوطی از فازهای اکسیدی کبالت، منگنز و سربیم شناسایی شدند. پس از آزمون واکنشگاهی، فازهای کربنی و کاربیدی نیز بر کاتالیست تشکیل و فضاهای بین ذره‌های کاتالیست را پر کردند و در نتیجه مساحت سطح کاتالیست پس از آزمون کمتر شد. نتیجه‌های تجزیه TGA-DTA این ترکیب سه مرحله از کاهش وزن در بازه دمایی ۳۰ تا ۵۳۰ °C را نشان داد و این کاهش وزن تا دمای ۵۳۰ °C ادامه داشت. از این دما به بعد، کاتالیست از دید گرمایی پایدار بود. تجزیه DTA که همخوانی خوبی با تجزیه TGA داشت، یک قله

مراجع

- [1] Marano, J.J.; 2nd International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg, Germany, 2007.
- [2] Weiqi, Y.B.; Xu, J.; Zhichao, T.; Xiang, H.; Li, Y.; Catal. Lett. 125, 116-122, 2008.
- [3] Hegedus, L.L.; Baron, K.; Journal of Catalysis 37(1), 127-132, 1975.
- [4] Malek Abbaslou, R.M.; Soltan Mohammadzadeh J.S.; Dalai, A.K.; Fuel Processing Technology 90, 849-856, 2009.
- [5] Lob, W.; "Electrochemistry of organic compounds", first ed., John Wiley & Sons, New York, 1906.
- [6] Bukur, D.B.; Nowicki, L.; Patel, S.A.; Can. J. Chem. Eng. 74(3), 399-404, 1996.
- [7] Schulz, H.; Applied Catalysis A 186, 3-12, 1999.
- [8] Mirzaei, A.A.; Habibpour, R.; Faizi, M.; Kashi, E.; Applied Catalysis A 301, 272-283, 2006.
- [9] Stiles, A.B.; Koch, T.A.; Catalyst Manufacture, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [10] Hou, L.; Ph.D. Thesis, Chapter 2, University of Pittsburgh, Pennsylvania, 2005.
- [11] Dry, M.E.; Journal of Molecular Catalysis 17, 133-144, 1982.
- [12] Boreskov, G.K.; Kinetica i kataliz 3, 470, 1962.
- [13] Feyzi, M.; Khodaei, M.M.; Shahmoradi, J.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 45(2), 452- 60, 2014.
- [14] Atashi, H.; Razmjooei, S.; Khorashadizadeh, M.; Shiva, M.; Farshchi

- Tabrizi, F.; Seyed Mousavi, S.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 54, 83-90, 2015.
- [15] Liu, Y.; Teng, B.T.; Guo, X.H.; Li, Y.; Chang, J.; Tian, L.; J Mol Catal A: Chem. 272(1), 182-90, 2007.
- [16] Yates, I.C.; Satterfield, C.N.; Energy Fuels. 6(3), 308-14, 1992.
- [17] Özkara-Aydınoğlu, Ş.; Ataç, Ö.; Gül, Ö.F.; Sinan, Ş.K.; Şal, S.; Baranak, M.; Chem Eng J. 181-182, 581-589, 2012.
- [18] Hossein, Z.F.; Hossein, A.; Farshad, F.T.; Ali Akbar, M.; Energy 128, 496-508, 2017.
- [19] Hesam, A.H.; Ali, A.M.; Hossein, A.; Fatemeh, R.; Petroleum Science and Technology 35(24), 2229-2234, 2017.
- [20] Zafari, R.; Abdouss, M.; Zamani, Y.; Fuel 237, 1262-1273, 2019.
- [21] Fernandes, F.A.N.; Ind. Eng. Chem. Res. 45, 1047-1057, 2006.

reparation and characterization of cobalt-manganese-cerium nanocatalyst for applying in the Fischer-Tropsch process and studying the operating conditions on the activity of the catalyst

Hesam Aldin Hashemzahi^{1,*}, Ali Akbar Mirzaei^{2,*}, Amin Behzadmehr³

1. PhD student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Professor of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
3. Professor of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Abstract: One of the most important processes in the petrochemical industry is Fisher-Tropes synthesis. In this process, the synthesis gas, which mainly contains H₂ and CO gases, is converted to a mixture of hydrocarbons. The Fischer-Tropsch process is a catalytic process that catalyst is an important and determining part of this process. Therefore, in this study, the cobalt-manganese-cerium tri-metal catalyst based on alumina (Al₂O₃) was prepared by the wet impregnation method. The optimal catalyst was identified using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermal gravimetry analysis (TGA) techniques. Surface area of the catalyst was measured by BET method. The fabricated catalyst was used to perform the Fisher-Tropes process in a laboratory fixed-bed microreactor and the effect of operating parameters such as temperature, pressure, and feed ratio on the selectivity and activity of the catalyst were investigated. According to the results, temperature of 300 °C, pressure of 1 atm, and feed molar ratio of H₂ / CO = 1.1 were selected as the optimal operating conditions of the catalyst.

Keywords: Optimum Temperature, Pressure and Feed Ratio, cobalt-manganese-cerium catalyst, Fisher-Tropsch synthesis