



## "مقاله پژوهشی"

# سنتز و کارایی نانو کاتالیست Co-Ru و Co بر پایه گرافن در فرآیند فیشر - تروپش

سارا علی نیا<sup>۱</sup>، میراسمعیل معصومی<sup>۲\*</sup>، علی حق طلب<sup>۳</sup>، مریم اوتادی<sup>۴</sup>، فریدون یاری پور<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

<sup>۴</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۵</sup> گروه پژوهش‌های کاتالیستی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، تهران، ایران

\*نویسنده مسئول مکاتبات: [m\\_masoumi@iau-tnb.ac.ir](mailto:m_masoumi@iau-tnb.ac.ir)

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۰۵ پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۵/۲۵)

## چکیده

در این تحقیق، برای بهبود کارایی و پایداری زیست‌محیطی فرآیند فیشر-تروپش، از نانوصفحات گرافن به‌عنوان پایه برای سنتز کاتالیست‌های کبالت استفاده شد. این کاتالیست‌ها با روش تلقیح مرطوب تهیه شده و خصوصیات آن‌ها با تکنیک‌های مختلفی مانند TEM، TPR، EDX، XRD، BET، ICP، FTIR بررسی گردید. تأثیر تغییر درصد وزنی کبالت (از ۱۰٪ تا ۳۰٪) بر فعالیت کاتالیست‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد کاتالیست حاوی ۳۰٪ کبالت دارای بیش‌ترین فعالیت است. برای بهینه‌سازی بیش‌تر، ۱٪ وزنی روتنیوم به این کاتالیست افزوده شد. عملکرد این کاتالیست‌ها در یک راکتور بستر ثابت تحت فشار ۲۵ بار و دماهای ۲۲۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد با جریان گاز سنتز بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که استفاده از نانوصفحات گرافن به‌عنوان پایه کاتالیست، علاوه بر بهبود کارایی فرآیند، منجر به کاهش انتشار آلاینده‌ها و تولید سوخت‌های پاک‌تر می‌شود. داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند که این کاتالیست‌ها به بهبود تبدیل مونوکسید کربن، گزینش‌پذیری متان و توزیع محصولات کمک می‌کنند و می‌توانند تأثیرات مثبت زیست‌محیطی به همراه داشته باشند.

**کلمات کلیدی:** سنتز فیشر تروپش، کاتالیست کبالت، کاتالیست کبالت - روتنیوم، نانو صفحات گرافن، راکتور بستر ثابت.

## مقدمه

گرافن، به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد در نانوتکنولوژی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن از جمله سطح ویژه بالا، زیست‌سازگاری عالی و توانایی جذب بالا، آن را به یک پایه فوق‌العاده برای کاتالیست‌های ناهمگن تبدیل کرده است. استفاده از گرافن به عنوان پایه کاتالیست در فرآیند فیشر-تروپش نه تنها باعث افزایش فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها می‌شود، بلکه به کاهش مصرف انرژی و افزایش کارایی فرآیند نیز کمک می‌کند (۵-۶).

مطالعات قبلی نشان داده‌اند که نانوصفحات گرافن به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، می‌توانند فعالیت کاتالیستی را بهبود بخشند و منجر به تولید سوخت‌های باکیفیت‌تر و دوستدار محیط زیست شوند (۷).

در این مطالعه، هدف ما سنتز کاتالیست‌های Co و Co-Ru با استفاده از روش تلقیح مرطوب و پایه گرافن است. خواص شیمی-فیزیکی این کاتالیست‌ها با استفاده از روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و عملکرد آن‌ها در فرآیند فیشر-تروپش از نظر تبدیل مونوکسید کربن و گزینش‌پذیری محصولات سبک و سنگین ارزیابی شده است. این تحقیق به دنبال ارائه راهکارهای پایدارتر و کارآمدتر برای تولید سوخت‌های پاک از گاز طبیعی است که تأثیرات مثبتی بر محیط زیست دارد.

## مواد و روش‌ها

## مواد اولیه

برای تهیه کاتالیست‌ها از نیترات کبالت  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و نیترات نیتروزیل

تبدیل گاز به مایع (Gas-to-liquid: GTL) یک فرآیند کاتالیستی مهم است که در آن گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع متنوعی مانند نفتا، کروزن، دیزل، بنزین، واکس و روغن تبدیل می‌شود (۱). این فرآیند با هدف تبدیل گاز طبیعی به محصولات مایع که حمل و نقل و فروش آن‌ها آسان‌تر و سازگارتر با محیط زیست هستند، توسعه یافته است. یکی از روش‌های کلیدی در این زمینه، فرآیند فیشر-تروپش است که نقش حیاتی در تولید سوخت‌های پاک و با انتشار کمتر دارد. این فرآیند از کاتالیست‌های کبالت، آهن و روتنیوم استفاده می‌کند که به کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی و افزایش بازدهی تولید سوخت‌های سبز کمک می‌کنند (۲). کاتالیست‌های کبالت به دلیل کارایی بالا، عمر طولانی و توانایی تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر، به عنوان یکی از بهترین گزینه‌ها در فرآیند فیشر-تروپش شناخته می‌شوند. استفاده از این کاتالیست‌ها منجر به تولید سوخت‌های با کیفیت و کم آلاینده می‌شود که می‌تواند به بهبود کیفیت هوا و کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی کمک کند. یکی از عوامل حیاتی در کارایی کاتالیست، نوع پایه مورد استفاده در ساختار آن است. پایه‌های با سطح ویژه و حجم حفره بالا، قابلیت بارگذاری بیشتری برای کبالت فراهم می‌کنند، که منجر به بهبود عملکرد و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود (۳). در این زمینه، مواد کربنی به دلیل ویژگی‌های خاص خود مانند مقاومت در برابر شرایط محیطی سخت، قابلیت بازیافت فلزات و پایداری شیمیایی، انتخاب مناسبی برای پایه کاتالیست‌های ناهمگن هستند (۴).

عاملی موجود بر سطح نانوصفحات گرافن عامل دار شده استفاده شد. ترکیب کاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه EDX مدل JED-2300 JEOL تعیین شد. بارگذاری کبالت و روتنیوم در کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از روش ICP-AES اندازه‌گیری شد. سطح ویژه، حجم حفره و شعاع متوسط حفره‌های پایه‌ها و کاتالیست‌های کلسینه شده از طریق ایزوترم‌های جذب/واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه Micromeritics, ASAP 2010 اندازه‌گیری شد. برای تعیین فازهای موجود در کاتالیست‌های تهیه شده، از روش XRD با استفاده از دستگاه Philips PW1840 مورفولوژی کاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه TEM مدل Zeiss EM10C و ولتاژ 100 kV مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های TPR کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه TPD-TPR 2900 اندازه‌گیری شد. این روش مقدار هیدروژن جذب شده برای کاهش کاتالیست‌ها را در محدوده دمایی ۲۵-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری می‌کند. برای این آزمون، ۰/۲۵ گرم از کاتالیست‌های کلسینه شده تحت جریان هیدروژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت احیا شد. سپس دمای نمونه تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان هیدروژن کاهش یافت و پس از آن جریان آرگون جایگزین هیدروژن شد و این جریان به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت تا هیدروژن فیزیکی جذب شده از بین برود. پس از این، دما تحت جریان آرگون با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. طیف هیدروژن خروجی در یک کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز هدایت حرارتی (TCD) تشخیص داده شد.

روتنیوم  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  با خلوص بیش از ۹۹/۹٪ از شرکت Sigma-Aldrich به عنوان پیش‌ماده‌ها و بهبود دهنده‌ها استفاده شد. نانوصفحات گرافن عاملی‌شده GNS از پژوهشگاه صنعت نفت تهران، ایران تهیه شد.

### تهیه کاتالیست

کاتالیست‌ها با استفاده از روش تلقیح همزمان بر روی نانوصفحات گرافن با بارگذاری وزنی کبالت به میزان ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد وزنی و روتنیوم به میزان ۱ درصد وزنی سنتز شد، فهرست کاتالیست‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است. پیش‌ماده‌های نیترات کبالت و نیترات نیتروزیل روتنیوم به طور جداگانه یا همزمان با نسبت‌های مشخص وزنی بر روی نانوصفحات گرافن تلقیح شدند. پس از تلقیح، نمونه‌های کاتالیست به مدت یک شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند تا رطوبت اضافی از بین برود. سپس کاتالیست‌ها تحت جریان گاز نیتروژن در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت و با نرخ افزایش دما  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  کلسینه شد.

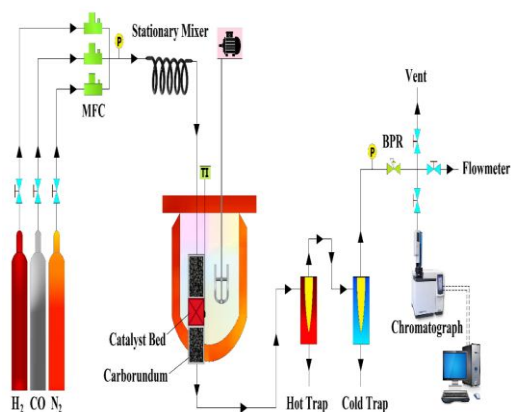
جدول (۱): مشخصات و ترکیب درصد کاتالیست‌ها.

نسبت روتنیوم به کبالت	مقدار روتنیوم (wt %)	مقدار کبالت (wt %)	شماره کاتالیست	کاتالیست
-	-	۱۰	C1	Co/GNS
-	-	۲۰	C2	Co/GNS
-	-	۳۰	C3	Co/GNS
۰/۰۳۳۳	۱	۳۰	C4	Co-Ru/GNS

### شناسایی کاتالیست

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه Perkin Elmer FT-IR برای شناسایی گروه‌های

فرایند فیشر-تروپش شامل تبدیل مونوکسید کربن و هیدروژن به هیدروکربن‌های سبک و سنگین و آب است. برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها از نظر فعالیت در فرآیند، تبدیل مونوکسید کربن، انتخاب‌پذیری هیدروکربن‌ها و تولید هیدروکربن‌های زنجیره بلند  $C_5^+$  مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱. شماتیک فرایند فیشر-تروپش مورد مطالعه در این پژوهش.

## نتایج و بحث

### FTIR

شکل ۲ تحلیل FTIR گروه‌های عاملی موجود بر سطح گرافن را نشان می‌دهد. باندهای جذبی مربوط به نوسان پیوند گروه کربوکسیل با طول موج  $1469\text{ cm}^{-1}$  و پیوند حلقه آروماتیک در ناحیه  $1096\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. کشش‌های متقارن و نامتقارن C-H برای  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  در طول موج‌های  $2918\text{ cm}^{-1}$  و C-H در  $571\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. پیک‌های مشاهده شده در  $1712\text{ cm}^{-1}$  و  $3425\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل و گروه‌های هیدروکسیل در اسیدهای کربوکسیلیک هستند. این نتایج نشان می‌دهند که تیمار گرافن با اسید نیتریک باعث تشکیل گروه‌های کربوکسیل بر سطح گرافن

## سنتر هیدروکربن‌ها در سیستم واکنش

شماتیک فرآیند فیشر-تروپش که برای بررسی فعالیت کاتالیست‌ها استفاده شد، در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سیستم، یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای عمودی با قطر داخلی  $1/27$  سانتی‌متر و ارتفاع بستر کاتالیست  $4/5$  سانتی‌متر است. جریان گاز سنتر (هیدروژن + مونوکسید کربن) از بالا وارد می‌شود. برای گرم کردن راکتور، از حمام نمک مذاب استفاده شد، بخش میانی شامل کاتالیست مخلوط با ماده بی‌اثر بود. ابتدا کاتالیست‌ها در راکتور بارگذاری شده و عملیات احیا قبل از شروع واکنش با استفاده از هیدروژن خالص در دمای  $380$  درجه سانتی‌گراد، به مدت  $16$  ساعت و تحت فشار اتمسفری انجام شد. سپس دمای راکتور به  $220$  تا  $240$  درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. پس از مرحله فعال‌سازی، گاز سنتر با نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن  $2$  به  $1$  و با سرعت فضایی مشخص (Gas Hourly Space Velocity: GHSV) وارد راکتور شد که منجر به افزایش فشار راکتور تا  $2$  مگاپاسکال ( $25$  بار) گردید. آزمایش‌های فیشر-تروپش برای همه کاتالیست‌ها انجام شد و محصولات فرآیند (یعنی کندانسیت) از طریق تله‌های گرم و سرد در دمای  $80$  و  $0$  درجه سانتی‌گراد جمع‌آوری شد. ترکیب و نوع محصولات گازی غیر قابل تقطیر به عنوان جریان خروجی گاز توسط دستگاه آنالیزور گاز Agilent 7890A با آشکارساز هدایت حرارتی بررسی شد. همچنین، برای تحلیل محصولات مایع جمع‌آوری شده از تله‌های گرم و سرد، از دستگاه آنالیزور DHA Agilent استفاده شد و جریان گاز اضافی غیر قابل تقطیر به اتمسفر تخلیه شد. واکنش‌های اصلی در

**BET**

آزمایش BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه برحسب مترمربع بر گرم، شعاع متوسط منافذ بر حسب نانومتر، و حجم منافذ برحسب سانتی‌متر مکعب بر گرم برای پایه‌ها و کاتالیست‌ها انجام شد و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. مقدار هر سه پارامتر در کاتالیست‌های کلسینه شده کم‌تر از پایه‌ها است که این کاهش به دلیل پوشش سایت‌های فعال و انسداد منافذ توسط فلزات فعال (کبالت و روتنیوم) در طول فرآیند سنتز کاتالیست رخ داده است (Fang و همکاران، ۲۰۲۱؛ Li و همکاران، ۲۰۲۲). با افزایش مقدار روتنیوم در کاتالیست دوفلزی، تفاوت قابل توجهی در حجم منافذ و اندازه متوسط منافذ مشاهده نمی‌شود، اما سطح ویژه BET در کاتالیست افزایش می‌یابد که این موضوع می‌تواند به علت وجود ذرات کوچک‌تر کبالت در کاتالیست باشد.

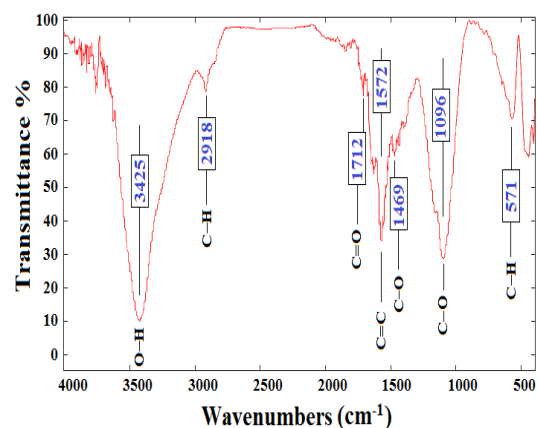
جدول (۳): نتایج آزمون مطالعه سطح ویژه BET.

شماره کاتالیست	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم منافذ (cm <sup>3</sup> /g)	قطر منافذ (nm)
GNS	۶۹۰	۲/۰۴	-
C1	۶۲۴	۱/۵۴	۰/۰۴۶
C2	۵۷۷	۰/۴۴	۰/۳۸۳
C3	۵۶۰	۰/۴۲	۰/۳۸۲
C4	۵۹۰	۰/۵۰	۰/۴۰۰

**XRD**

آنالیز XRD برای شناسایی فازهای کریستالی کاتالیست‌های کبالت و کبالت-روتنیوم بر روی گرافن استفاده شد. طبق شکل ۳، پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲۵/۷۳ و ۴۳/۵۳ درجه مربوط به گرافن هستند. پیک‌های اکسید کبالت که بر سطح

شده است. علاوه بر این، پیک مشاهده شده در طول موج ۱۵۷۲ cm<sup>-1</sup> به پیوندهای دوگانه در ساختار گرافن مرتبط است (۸).



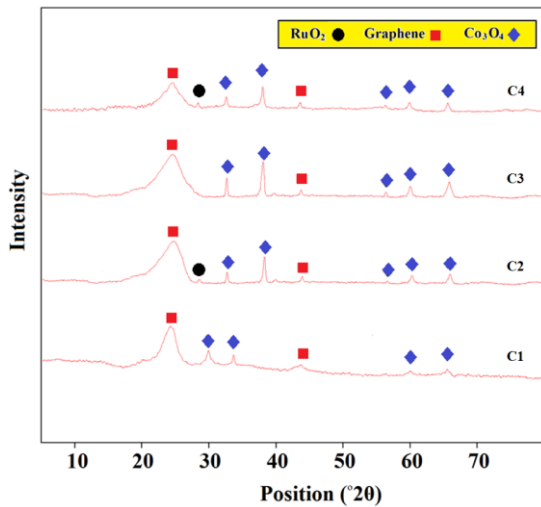
شکل ۲. طیف FTIR از گرافن نانو صفحه عامل دار شده به عنوان پایه ی کاتالیست.

**ICP**

ترکیب کاتالیست‌ها با استفاده از تحلیل ICP در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که مقدار بارگذاری کبالت و روتنیوم به مقادیر تنوریک نزدیک است بنابراین این داده‌ها صحت سنتز کاتالیست‌ها را اثبات می‌کنند (۹).

جدول (۲): مقایسه ی مقادیر کبالت و روتنیوم تنوری و واقعی

شماره کاتالیست	حاصل از آنالیز ICP			
	مقدار کبالت (wt %)		مقدار روتنیوم (wt %)	
	تنوری	ICP	تنوری	ICP
C1	۱۰	۹/۵۲	-	-
C2	۲۰	۱۹/۳۵	-	-
C3	۳۰	۲۸/۶۳	-	-
C4	۳۰	۲۸/۶۲	۱	۰/۸۴



شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس برای کاتالیست های C1- C4.

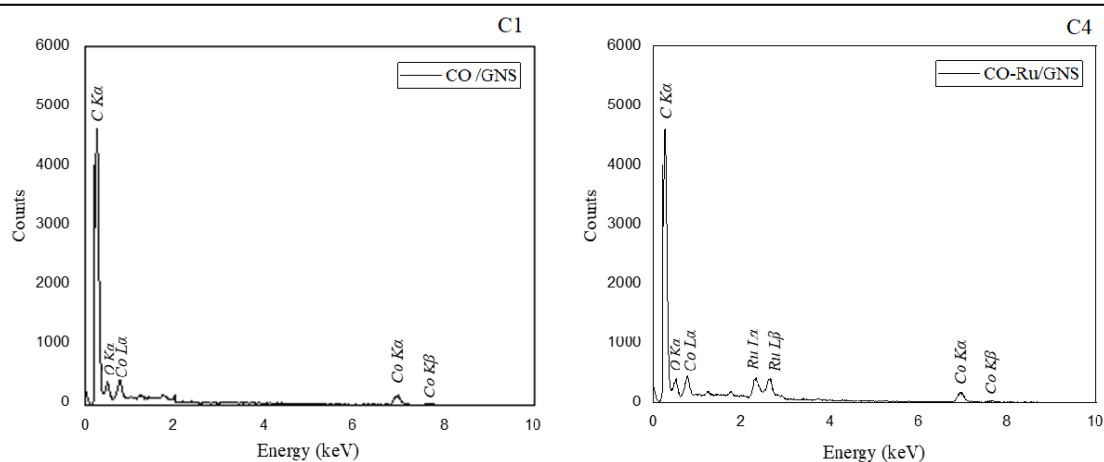
جدول (۴): اندازه ذرات  $CO_2O_4$  بر اساس معادله شرر.

شماره کاتالیست	$d_{Co_3O_4}$ (nm)
C1	۵/۲
C2	۶/۷
C3	۸/۱
C4	۶/۶

### EDX و TPR

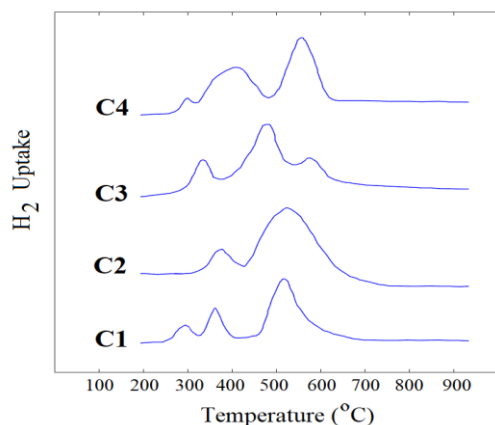
برای اطمینان از حضور تمامی عناصر در کاتالیست ها، طیف‌های EDX بررسی شد. در طیف‌های EDX مربوط به کاتالیست‌های C1 و C2، پیک‌های مربوط به عناصر کربن، اکسیژن، کبالت و همچنین در کاتالیست C4، پیک‌های مربوط به روتنیوم مشاهده شد. حضور اکسیژن در نمونه‌ها نشان‌دهنده اکسیداسیون اتم‌های فلز بر سطح کاتالیست است. این مشاهده در شکل ۴ نمایش داده شده است.

گرافن تشکیل شده‌اند، در زوایای ۱۸، ۳۲/۳۶، ۳۶/۹، ۴۶/۶، ۵۹/۳۵ و ۶۵/۲۱ درجه مشاهده شد. واضح‌ترین پیک در زاویه ۳۶/۹ درجه مشاهده می‌شود. بر اساس مطالعات قبلی (۱۰) اکسید کبالت در الگوی XRD معمولاً به شکل  $Co_3O_4$  تشکیل می‌شود. پیک مشخص شده اکسید کبالت برای تعیین اندازه ذرات کبالت با استفاده از معادله شرر استفاده شد و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. با افزایش میزان درصد کبالت (۱۰٪-۳۰٪)، در کاتالیست‌های تک فلزی اندازه بلور افزایش یافت. در یک کاتالیست دو فلزی (C4)، اندازه نانوبلورهای اکسید کبالت ۱٫۵ نانومتر در مقایسه با یک کاتالیست فلزی منفرد (C3) کمتر بود (۱۱-۱۲). روتنیوم با کاهش میزان برهم کنش ذرات ریزتر با پایه برای شکل‌گیری این ذرات کوچکتر روی سطح و در نهایت افزایش تعداد ذرات ریز روی سطح به عنوان ذرات مستقل که قابلیت احیای بالاتری دارند عمل می‌کند. وجود این ذرات کوچک اضافه شده روی سطح کاتالیست میانگین اندازه ذرات را کاهش می‌دهد.



شکل (۴): آنالیز EDX برای کاتالیست C1 و C4.

آزمایش TPR در شکل ۵ الگوهای TPR کاتالیست‌های C1 تا C4 ارائه شده است. در کاتالیست با درصدهای متفاوت کبالت، پیک‌های اول و دوم احیا به ترتیب در گستره دماهای ۲۹۱-۳۷۱ و ۳۵۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر شد، همچنین در پیک‌های TPR تعدادی پیک‌های اضافی مشاهده شد که وجود این پیک‌ها نشان دهنده وجود تعدادی ذرات کبالت است که در دماهای متفاوت احیا می‌شوند. همان‌گونه که در نتایج XRD نشان داده شد، کاتالیست با درصد وزنی پایین‌تر کبالت، ساختار آمورف تری داشته و میزان نقص‌های ساختاری موجود در سطح کاتالیست بیش‌تر است و با افزایش درصد وزنی کبالت تعداد این نقص‌های ساختاری کم‌تر می‌شود و با افزایش مقدار کبالت موجود روی سطح کاتالیست، فرآیند احیا سخت‌تر شده و احیا در دمای بالاتری انجام خواهد شد. معمولاً نسبت هیدروژن مصرف شده در مرحله اول احیا به مرحله دوم ۱ به ۳ است. میزان هیدروژن مصرف شده در مرحله اول کم‌تر از مقدار مورد انتظار است و این مساله را می‌توان به احیای نیترات بیش‌تر از احیای



شکل (۵): الگوی TPR برای کاتالیست‌های C1-C4.

می‌دهد با افزایش درصد کبالت موجود در کاتالیست میزان هیدروژن مصرفی و درصد احیای کاتالیست افزایش یافته و میزان پراکندگی ذرات کبالت روی سطح پایه کاهش پیدا می‌کند و با افزایش میزان کبالت در کاتالیست اندازه ذرات کبالت افزایش پیدا می‌کند که می‌توان آن را به کلوخه شدن ذرات کبالت نسبت داد (۱۶-۱۵).

جدول (۵): نتایج آنالیز TPR کاتالیست‌های C1-C4.

شماره کاتالیست	پیک‌های TPR		
	1 <sup>st</sup> (°C)	2 <sup>nd</sup> (°C)	3 <sup>rd</sup> (°C)
C1	۳۰۰	۳۵۰	۵۲۰
C2	۳۷۱	۵۱۹/۸	-
C3	۳۳۱	۵۰۲/۵	۵۶۲/۶
C4	۲۹۱/۲	۴۳۳	۵۵۰/۲

### TPD

نتایج TPD نمونه‌های کاتالیست کبالت توسط اکسیژن در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان

جدول (۶): نتایج آنالیز TPD برای کاتالیست‌های C1-C4.

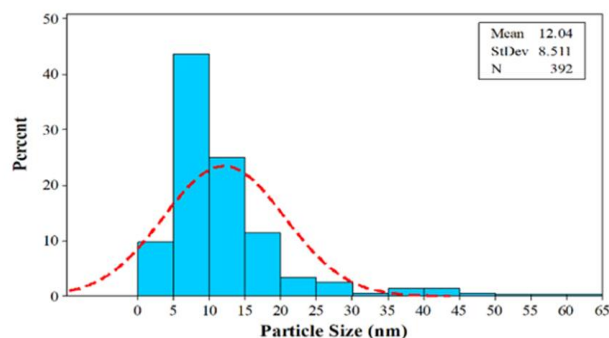
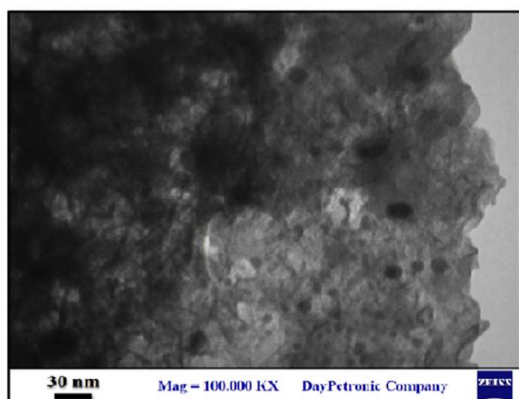
شماره کاتالیست	H <sub>2</sub> desorption (μmol/g <sub>Cat</sub> )	O <sub>2</sub> desorption (μmol/g <sub>Cat</sub> )	Dispersion (%)	particles (nm)
C1	۶۵۷	۱۴۶۳	۳۰/۹۳	۴/۸
C2	۱۴۸۴	۱۹۵۲	۱۷/۵۵	۶/۵
C3	۲۳۴۷	۲۵۳۰	۱۵/۰۵	۷/۷
C4	۳۴۵۷	۲۶۳۶	۳۲/۹۵	۴/۵

### TEM

با نتایج آنالیز XRD مطابقت دارد. همچنین، توزیع اندازه ذرات کبالت در نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل ۷ نشان داده شده است. لازم به ذکر است مقادیر به دست آمده از نتایج آزمون TEM بزرگتر از نتایج XRD به دلیل تجمع ذرات در طول سنتز است (۱۷).

شکل ۶ نتایج TEM کاتالیست (Co-Ru/GNS) را نشان می‌دهد. لکه‌های تیره شکل کروی نانوذرات اکسید کبالت روی سطح گرافن هستند. تصویر TEM به وضوح نشان می‌دهد که نانوذرات کبالت با اندازه ذرات ۵-۱۵ نانومتر به خوبی بر روی سطح پایه کاتالیست پراکنده شده‌اند. میانگین اندازه ذرات اکسید کبالت برای کاتالیست حدود ۱۲/۰۴ نانومتر است که





شکل (۶): تصاویر TEM کاتالیست Co-RuGNS و نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید کبالت.

### نتایج فرایند کاتالیستی

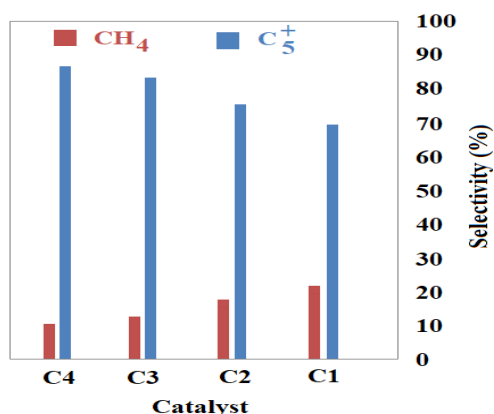
برای آزمایش کاتالیست‌ها در راکتور، ۱/۵ گرم از هر کاتالیست در راکتور بارگذاری شد. برای کاهش کاتالیست‌ها، دما به آرامی به ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و هیدروژن در فشار اتمسفر به راکتور وارد شد. مرحله کاهش ۱۶ ساعت به طول انجامید، سپس دمای راکتور به ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد (دمای واکنش) کاهش یافت و واکنش در حضور خوراک حاوی گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن ( $H_2/CO$ ) با نسبت ۲ در فشار ۲۵ بار آغاز شد. ترموکوپل نصب شده در بدنه راکتور در نزدیکی منطقه بارگیری کاتالیست نشان داد که اختلاف دما بین این قسمت و ورودی راکتور حدود ۳ درجه سانتی‌گراد است و پس از آن هیچ نقطه‌ی داغ با تجمع حرارتی در بستر کاتالیست دیده نمی‌شود. گازها و محصولات واکنش نداده وارد بخش جداسازی محصول شد و محصولات مایع در تله‌های

سرد و گرم جمع‌آوری گشت. محصولات گازی و همچنین گازهای واکنش نداده از خروجی گاز خارج شد. سرعت جریان گاز خروجی از سیستم هر ساعت با یک فلومتر اندازه‌گیری شده، توسط یک سرنگ گاز خاص نمونه برداری انجام شد و برای تجزیه و تحلیل نتایج به دستگاه کروماتوگرافی تزریق می‌شود. همچنین پس از ۲۴ ساعت فرایند پیوسته، محصولات مایع در تله‌های سرد و گرم جمع‌آوری و استخراج شد. در نهایت، راکتور خاموش و برای بارگیری کاتالیست بعدی آماده شد.

تغییرات درصد تبدیل و فعالیت کاتالیست‌ها با تغییر میزان کبالت در جدول ۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج، درصد تبدیل و فعالیت به تعداد سایت‌های فعال کبالت بستگی دارد. با افزایش میزان کبالت موجود در کاتالیست تعداد سایت‌های فعال کبالت روی سطح کاتالیست افزایش یافته و در نتیجه درصد تبدیل افزایش پیدا می‌کند.

جدول (۷): نتایج فرایند فیشر-تروپش با کاتالیست‌های سنتز شده در شرایط ثابت (فشار ۲۵ بار، نسبت H<sub>2</sub>/CO برابر ۲ و GHSV برابر ۳ L/h.g).

شماره کاتالیست	دما (°C)	درصد تبدیل CO	انتخاب پذیری		
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
C1	۲۲۰	۵۱/۷	۲۰/۴۰	۱۰/۵۰	۶۹/۴۰
	۲۴۰	۴۵۷/۴	۲۴/۳۰	۱۶/۷۰	۶۲/۸۰
C2	۲۲۰	۶۲/۰۴	۱۶/۳۲	۸/۴۰	۷۴/۹۵
	۲۴۰	۶۸/۸۸	۱۹/۴۴	۱۳/۶۳	۶۷/۴۶
C3	۲۲۰	۷۴/۴۵	۱۱/۴۲	۶/۷۲	۸۲/۹۵
	۲۴۰	۸۲/۶۶	۱۳/۶۱	۱۰/۶۹	۷۲/۱۸
C4	۲۲۰	۸۴/۸۷	۹/۱۴	۵/۰۴	۸۶/۶۱
	۲۴۰	۹۴/۲۳	۱۲/۲۵	۸/۰۲	۷۷/۹۵



شکل (۷): انتخاب‌پذیری سنتز CH<sub>4</sub> و C<sub>5</sub><sup>+</sup> در فرایند فیشر-تروپش با کاتالیست‌های C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

همچنین در جدول ۷ نتایج مربوط به درصد تبدیل و گزینش‌پذیری فرآورده‌ها با افزودن ارتقاءدهنده روتنیوم ذکر شده است. قبلاً در نتایج TPR نشان داده شد که با افزودن روتنیوم درصد احیای کاتالیست افزایش پیدا می‌کند و به این ترتیب تعداد سایت‌های فعال کبالت افزایش پیدا می‌کند و با توجه به اینکه میزان فعالیت کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش تابعی از سایت‌های احیا شده کبالت فلزی است، فعالیت کاتالیست C<sub>4</sub> نسبت به کاتالیست

تغییرات گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج مطالعات نشان داد در فرآیند فیشر-تروپش ذرات بزرگ‌تر کبالت گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های سنگین‌تر داشته و ذرات کوچک‌تر نسبت به فرآورده‌های سبک‌تر گزینش‌پذیرتر می‌باشند. این تغییرات را می‌توان با توجه به ساختار ذرات کبالت به این شکل توجیه کرد که در ذرات بزرگ‌تر ممانعت فضایی برای جذب جدایشی مونوکسیدکربن، تشکیل مونومرهای -CH<sub>2</sub>- و افزوده شدن این مونومر به زنجیره در حال رشد کم‌تر است، بنابراین رشد زنجیره افزایش پیدا می‌کند، با افزایش میزان کبالت اندازه ذرات کبالت افزایش یافته و در نهایت گزینش‌پذیری فرآورده‌ها به سمت فرآورده‌های هیدروکربنی سنگین C<sub>5</sub><sup>+</sup> پیش می‌رود (۱۸).

## نتیجه‌گیری

مساحت سطح بسیار بالای پایه گرافن، سبب پراکندگی بهتر نانوذرات فلز بر سطح پایه، کوچک‌تر شدن اندازه ذرات فلز و افزایش تعداد جایگاه‌های فعال فلزی و افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود. این عوامل از کلوخه شدن ذرات فلزی و غیرفعال شدن کاتالیست در حین واکنش فیشر-تروپش جلوگیری می‌کند. احیاءپذیری بهتر کاتالیست سبب افزایش تعداد ذرات فلزی احیاءشده، افزایش تعداد جایگاه‌های فعال فلزی و به دنبال آن افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود.

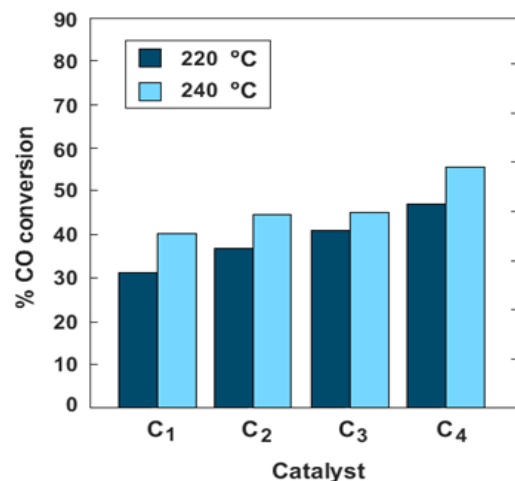
بررسی نتایج حاصل از کاتالیست‌های Co/GNS نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیست با افزایش مقدار بارگذاری فلز کبالت از ۱۰٪-۳۰٪ به صورت خطی افزایش می‌یابد. فعالیت کاتالیستی متناسب با تعداد جایگاه‌های فعال سطح است، در نتیجه با افزایش مقدار کبالت بارگذاری شده تعداد جایگاه‌های فعال سطح افزایش یافته و درصد تبدیل مونوکسید کربن نیز افزایش می‌یابد. انتخاب‌پذیری متان و هیدروکربن‌های سبک با افزایش درصد وزنی کبالت کاهش و انتخاب‌پذیری  $C_5^+$  افزایش می‌یابد.

گزینه‌پذیری متان برای کاتالیست دو فلزی  $C_4$  کم‌تر از کاتالیست‌های تک فلزی  $C_3$  می‌باشد، درحالی‌که برای گزینه‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین  $C_5^+$  عکس این مطلب صادق است و با اضافه شدن روتنیوم گزینه‌پذیری  $C_5^+$  افزایش می‌یابد. در این ساختار، روتنیوم نقش اساسی در خواص کاتالیستی واکنش فیشر-تروپش ایفا می‌کند. علاوه بر این، روتنیوم در قیاس با کبالت تمایل زیادی برای تولید  $C_5^+$  و بلعکس تمایل کمتری برای تولید متان

$C_3$  افزایش یافت و با توجه به نتایج این فعالیت به میزان ۱۰٪ افزایش پیدا کرد.

همچنین با افزودن روتنیوم گزینه‌پذیری فرآورده‌های سنگین  $C_5^+$  از ۸۲/۹۵ به ۸۶/۶۱ افزایش پیدا می‌کند و گزینه‌پذیری متان از ۱۱/۴۲ به ۹/۱۴ کاهش پیدا می‌کند. روتنیوم نسبت به کبالت گزینه‌پذیری بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های سنگین‌تر  $C_5^+$  دارد. بنابراین بالاتر بودن میزان محصولات سنگین‌تر در کاتالیست  $C_4$  نسبت به  $C_3$  را می‌توان به غنی شدن سطح بلورهای کبالت از فلز روتنیوم نسبت داد (۱۹).

همانطور که از شکل ۸ مشاهده می‌شود، افزایش دما موجب افزایش درصد تبدیل CO شد. برای همه کاتالیست‌ها، با افزایش دما در محدوده ۲۲۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، درصد تبدیل مونوکسید کربن افزایش پیدا کرد. به طور کلی سرعت واکنش فیشر تروپش در دماهای بالا افزایش می‌یابد و در نتیجه سرعت مصرف گاز مونوکسید کربن بیش‌تر می‌شود.



شکل (۸): درصد تبدیل مونوکسید کربن در فرایند فیشر-تروپش با کاتالیست‌های C1-C4.

Artemakis, G., 2021, A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. *Appl Catal B Environ.*;296(February):120210.

[8] Vasseghian, Y., Le VT, Joo SW, Dragoi EN, Kamyab, H., Chelliapan, S., 2022, et al. Spotlighting graphene-based catalysts for the mitigation of environmentally hazardous pollutants to cleaner production: A review. *J Clean Prod*;365(May).

[9] Pereira Lopes, R., Astruc, D., 2021, Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. Vol. 426, *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.; 213585 p.

[10] Sasson Bitters, J., He, T., Nestler, E., Senanayake, SD., Chen, JG., Zhang, C., 2022, Utilizing bimetallic catalysts to mitigate coke formation in dry reforming of methane. *J Energy Chem*;68:124–42.

[11] Yang, X., Wang, W., Wu, L., Li, X., Wang, T., Liao, S., 2016, Effect of confinement of TiO<sub>2</sub> nanotubes over the Ru nanoparticles on Fischer-Tropsch synthesis. *Appl Catal A Gen*; 526:45–52.

[12] Ruiz, ON., Brown, NA., 2015, Shiral Fernando KA, Harruff-Miller BA, Gunasekera TS, Bunker CE. Graphene oxide-based nanofilters efficiently remove bacteria from fuel. *Int Biodeterior Biodegrad*; 97:168–78.

[13] Ma, W., Jacobs, G., Sparks, DE., Todic, B., Bukur, DB., Davis, BH., 2020, Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions. *Catal Today*;343(April 2019):125–36.

[14] Li, F., Jiang, X., Zhao, J., Zhang, S., 2015, Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*;16:488–515.

[15] Zhang, F., Li, YH., Qi, MY., Yamada, YMA., Anpo, M., Tang, ZR., 2021, et al. Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials. *Chem Catal.*;1(2):272–97.

[16] Wolf, M., Fischer, N., Claeys, M., 2021, Formation of metal-support compounds in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis: A review. *Chem Catal*;1(5):1014–41.

[17] Ghogia, AC., Nzihou, A., Serp, P., Soulantica, K., Pham Minh, D., 2021, Cobalt

دارد. همچنین با افزایش دما، فعالیت کاتالیست افزایش پیدا می‌کند. افزایش دمای واکنش باعث افزایش غلظت هیدروژن روی سطح کاتالیست شده و به دلیل افزایش تحرک هیدروژن، سرعت واکنش‌های اختتام زنجیره افزایش یافته و تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر، کاهش خواهد یافت.

## منابع

[1] Kazemnejad, I., Feizbakhsh, A., Niazi, A., Tavasoli, A., 2019, Highly dispersed cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CNTs, and graphene nanosheet using chemical vapor deposition. *Int J Ind Chem*;10(4):321–33.

[2] Chernyak, SA., Stolbov, DN., Ivanov, AS., Klokov, S V., Egorova, TB., Maslakov, KI., 2019, et al. Effect of type and localization of nitrogen in graphene nanoflake support on structure and catalytic performance of Co-based Fischer-Tropsch catalysts. *Catal Today*. 2020;357:193–202.

[3] Chernyak, SA., Stolbov, DN., Maslakov, KI., Kazantsev, R.V., Eliseev, OL., Moskovskikh, DO., 2022, et al. Graphene Nanoflake- and Carbon Nanotube-Supported Iron-Potassium 3D-Catalysts for Hydrocarbon Synthesis from Syngas. *Nanomaterials*. 12(24).

[4] Karimi, S., Tavasoli, A., Mortazavi, Y., Karimi, A., 2015, Cobalt supported on Graphene - A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Appl Catal A Gen*. 499:188–96.

[5] Taghavi, S., Asghari, A., Tavasoli, A., 2017, Enhancement of performance and stability of Graphene nano sheets supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis using Graphene functionalization. *Chem Eng Res Des*. 2017;119:198–208.

[6] Li, X., Lu, L., Ru, S., Eom, J., Wang, D., 2022, Samreen, et al. Nanoplastics induce more severe multigenerational life-history trait changes and metabolic responses in marine rotifer *Brachionus plicatilis*: Comparison with microplastics. *J Hazard Mater*. 2023; 449: 131070.

[7] Yentekakis, I.V., Panagiotopoulou, P.,

catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review. *Appl Catal A Gen.*;609(October 2020):117906.

[18] Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Garcia, H., 2016, Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coord Chem Rev*; 312:99-148.

“Research article”

## Synthesis and efficiency of Co and Co-Ru nano catalyst based on graphene in Fischer-Tropsch process

Sara Alinia, Mira Sameil Masoumi\*, Ali Haqtaalab, Maryam Otadi, Fereydon Yaripour

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Technical and Engineering Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Technical and Engineering Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Chemical Engineering, Technical and Engineering Faculty, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Catalytic Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, National Petrochemical Industry Company, Tehran, Iran

\*Corresponding author: m\_masoumi@iau-tnb.ac.ir

### Abstract

In this research, to improve the efficiency and environmental sustainability of the Fischer-Tropsch process, graphene nanosheets were used as a base for the synthesis of cobalt catalysts. These catalysts were prepared by wet inoculation method and their properties were investigated by various techniques such as FTIR, ICP, BET, XRD, EDX, TPR and TEM. The effect of changing the weight percentage of cobalt (from 10% to 30%) on the activity of the catalysts was studied. The results showed that the catalyst containing 30% cobalt has the highest activity. For further optimization, 1% by weight of ruthenium was added to this catalyst. The performance of these catalysts was investigated in a fixed bed reactor under 25 bar pressure and temperatures of 220 °C and 240 °C with synthesis gas flow. The results indicate that the use of graphene nanosheets as a catalyst base, in addition to improving the efficiency of the process, leads to the reduction of pollutant emissions and the production of cleaner fuels. Laboratory data showed that these catalysts help to improve carbon monoxide conversion, methane selectivity and product distribution and can have positive environmental impacts.

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis, Cobalt catalyst, Cobalt-ruthenium catalyst, Graphene nanoplates, Fixed bed reactor