

تأثیر مقدار زیر کونیم روی عملکرد کاتالیست کبالت

در سنتز فیشر-تروپش

غلامرضا مرادی، عباس طائب

دانشگاه رازی کرمانشاه، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

Moradi_m@yahoo.com

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر پیش‌برنده زیر کونیم روی مشخصات فیزیکی و عملکرد کاتالیست کبالت بر پایه سیلیکا در سنتز فیشر-تروپش است. در این کار اثر پیش‌برنده زیر کونیم در محدوده ۰ تا ۲۰ درصد وزنی با استفاده از دو پیش‌سازنده مختلف روی کاتالیست حاوی ده درصد وزنی کبالت بررسی شده است. افزایش زیر کونیم باعث کاهش سطح ویژه و درشت‌تر شدن بلورهای کبالت گردید. بررسی عملکرد کاتالیست‌ها در 230°C و فشار ۸ بار و نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=2$ نشان داد که با افزایش زیر کونیم، فعالیت کاتالیست‌ها افزایش یافته و از یک مقدار ماکزیمم (حدود ۲/۵ برابر) در نسبت مولی $\text{Zr/Co}=0/43$ می‌گردد. افزایش زیر کونیم روی گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین خصوصاً در درصد‌های وزنی زیاد نیز تأثیر مثبت دارد. بیشترین افزایش گزینش‌پذیری در برش $\text{C}_{11}-\text{C}_{13}$ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: سنتز فیشر-تروپش؛ کبالت؛ زیر کونیم؛ سیلیکا

۱- مقدمه

مضاعف واقع شده است. از پیش‌برنده‌های بسیاری از جمله فلزاتی نظیر $\text{Re, Rh, Ru, Pt, Ti}$ و یا اکسیدهایی مثل $\text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{ThO}_2, \dots$ برای افزایش فعالیت و اصلاح گزینش‌پذیری کبالت در جهت مطلوب استفاده شده است [۲۱]. در عین حال مطالعات معدودی روی پیش‌برنده زیر کونیم در کاتالیست کبالت صورت گرفته است که در آنها زیر کونیم به عنوان افزایش‌دهنده فعالیت کاتالیست کبالت معرفی شده است. در مطالعات انجام شده فقط تأثیر زیر کونیم در نسبت‌های وزنی کم Zr/Co مورد بررسی قرار گرفته است [۳، ۴، ۵]. همچنین تا کنون اثر پیش‌برنده زیر کونیم روی توزیع محصولات سنگین‌تر از C_5 (C_5^+)، به دلیل بررسی عملکرد کاتالیست‌ها در فشارهای کم، مورد مطالعه قرار نگرفته است.

گاز طبیعی و گاز همراه با نفت خام را می‌توان از طریق ریفرورینگ به گاز سنتز تبدیل نموده و سپس گاز سنتز حاصل را با استفاده از سنتز فیشر-تروپش، بسته به نیاز به اولفین‌ها، میان تقطیرها و مومها تبدیل کرد. به نظر می‌رسد این روش به لحاظ اقتصادی بر عرضه مستقیم گاز طبیعی و یا صادرات آن، به دلیل هزینه بالای انتقال و قیمت ارزان فروش ترجیح دارد. به دلیل فعالیت بالای کبالت، این فلز به عنوان یکی از مطرح‌ترین کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش از دهه ۱۹۳۰ مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین اخیراً به دلیل تبدیل موثر گاز سنتز به هیدروکربن‌های مایع (به خصوص وقتی که هدف تولید هیدروکربن‌های با طول زنجیر زیاد و خطی و تولید کم دی‌اکسید کربن و الکلها باشد) کاتالیست کبالت مورد توجه

در تحقیق حاضر اثر پیش برنده زیرکونیم با استفاده از دو پیش سازنده مختلف (اکسی کلرید زیرکونیم و پروپوکسید زیرکونیم) و در محدوده صفر تا بیست درصد وزنی زیرکونیا، روی مشخصات فیزیکی و عملکرد کاتالیست حاوی ده درصد وزنی کبالت بر پایه سیلیکا بررسی شده است. از دستگاه‌های

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه و شناسایی کاتالیست‌ها

۹ کاتالیست که همه آنها دارای ده درصد وزنی کبالت روی پایه سیلیکا و درصدهای وزنی متفاوت زیرکونیا (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ درصد وزنی از پایه) بودند توسط روش جدیدی تهیه شدند. در این روش پیش سازنده زیرکونیم $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ یا $Zr(OC_3H_7)_4$ و پیش سازنده کبالت $(Co(NO_3)_6H_2O)$ و تتراتوکسی سیلان $(Si(OC_2H_5)_4)$ با علامت اختصاری TEOS به عنوان پیش سازنده پایه هر سه جداگانه در اتانول حل شده و به دمای ۶۵ درجه سانتی گراد رسانده شد همچنین اسید اگزالیک ۲ آبه $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ نیز در اتانول حل شده و به دمای ۶۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. سپس سه محلول اول به طور همزمان به ظرف حاوی اسید اگزالیک که به شدت به هم زده می شود اضافه گردید. رسوب اگزالات کبالت و اگزالات زیرکونیم بلافاصله تشکیل و ساختار شبکه پایه تدریجاً با تبخیر اتانول شکل می گیرد. زمان تبخیر که تابع دما و مقدار اتانول است و pH محیط که توسط اسید اگزالیک مصرفی تعیین می شود روی سطح ویژه کاتالیستهای تهیه شده تاثیر دارد. مقدار اسید اگزالیک به نحوی محاسبه گردید که آب درون مولکولی همراه آن به اضافه آب درون مولکولی سایر اجزاء سازنده بتواند آب مورد نیاز برای هیدرولیز TEOS را فراهم سازد و مقدار اتانول مصرفی به عنوان حلال به نحوی انتخاب گردید تا مدت تبخیر، ۶ ساعت به طول انجامد. سپس ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک و در

XRD, TPR, SEM, TGA, DTA, BET برای شناسایی کاتالیست‌ها استفاده گردید. عملکرد کاتالیست‌ها در یک میکرو راکتور بستر ثابت در دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد و فشار ۸ بار و نسبت H_2/CO برابر با ۲ و سرعت پر شدن ۰/۵ Lit/KgCat.S مورد بررسی قرار گرفت.

دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. جهت نام گذاری کاتالیست‌ها از علامت گذاری به ترتیب زیر استفاده گردید. برای مثال کاتالیست حاوی ده درصد وزنی کبالت و پنج درصد وزنی زیرکونیا (درصد وزنی پایه) روی پایه سیلیکا با علامت اختصاری $10Co5Zr(A)$ نشان داده می شود که علامت A نشان دهنده پیش سازنده اکسی کلرید زیرکونیم و B نشان دهنده پروپوکسید زیرکونیم به عنوان پیش سازنده زیرکونیم است. شناسایی کاتالیست‌ها توسط دستگاههای XRD, TGA, DTA, BET, SEM انجام شد. نتایج آنالیز عنصری در طیف سنجی بر اساس تراز انرژی (EDS) در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می دهد. ترکیب درصد کاتالیستها با خطای ناچیزی در حد مقادیر محاسبه شده تئوری است. اندازه گیری سطح ویژه کاتالیستها توسط BET نشان می دهد که با افزایش زیرکونیا از سطح ویژه کاتالیستها کاسته می شود (جدول ۱). نتایج پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) وجود فاز اکسید کبالت (Co_3O_4) با شماره فایل ۰۴۱۸-۹ را در کلیه نمونه های کاتالیست به وضوح نشان می دهد اندازه بلورهای $(d)Co_3O_4$ با استفاده از پهنای بزرگترین پیک XRD هر کاتالیست در زاویه ۲θ برابر ۳۶/۹° و رابطه دبای شرر محاسبه شده است و اندازه بلورهای کبالت فلزی و درصد توزیع (Dispersion) با علامت اختصاری D از روابط زیر بدست آمده است [۶ و ۷].

$$d(Co^0) = 0.75 d(Co_3O_4) \quad (1)$$

$$D (\%) = 96 / d \quad (2)$$

که در جدول (۱) برای همه کاتالیستها نشان داده شده است و نشان می دهد با افزایش زیرکونیا اندازه بلورهای کبالت افزایش یافته و از توزیع کاسته شده است. نتایج احیاء برنامه

ریزی شده‌ی دمایی نشان می‌دهد که با افزایش زیرکونیا از بر هم کنش کبالت با پایه‌ی سیلیکا کاسته شده و برهم کنش زیرکونیا-کبالت جایگزین آن می‌شود که قابل احیاء در دماهای کمتر است و در نتیجه درصد احیاء کاتالیست افزایش می‌یابد. درصد احیاء از مقایسه‌ی هیدروژن مصرفی در آزمایش TPR برای کاتالیستها بعد از کلسیناسیون و بعد از کلسیناسیون+احیاء در داخل راکتور (۲۰ ساعت در 400°C)، در مجاورت هیدروژن خالص) محاسبه شده است که در جدول (۱) آورده شده است.

درصد تبدیل CO به عنوان معیار فعالیت کاتالیست و گزینش پذیری (درصد وزنی هیدروکربن یا برش تولید شده به کل هیدروکربن تولیدی) برای کاتالیستها اندازه‌گیری شد که در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است. مقادیر پارامتر احتمال رشد زنجیر (α) از تعیین شیب، ترسیم لگاریتم درصد وزنی هیدروکربن تقسیم بر تعداد اتمهای کربن برحسب تعداد اتمهای هر هیدروکربن در محدوده C_{14} تا C_{30} که رفتار خطی نشان میدهد به دست آورده شده است (جدول ۲ و ۳).

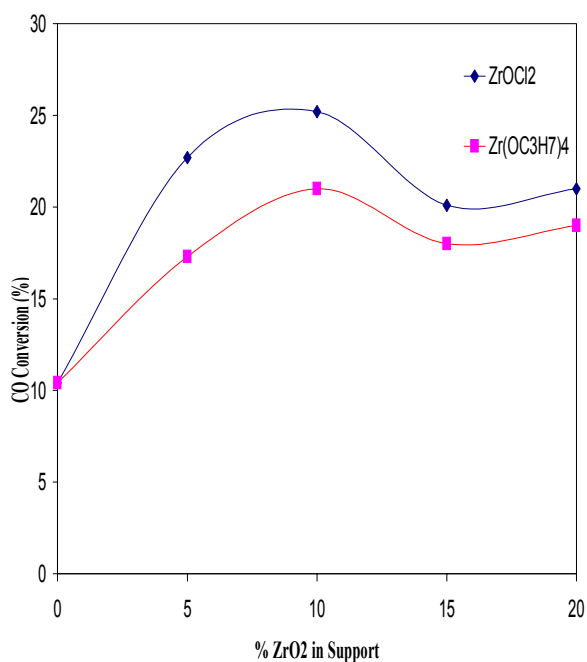
۲-۳- بررسی عملکرد کاتالیست‌ها

از یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت در دمای 230°C و فشار ۸ بار و نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=2$ و سرعت پر شدن 0.5 Lit./KgCat.S برای بررسی عملکرد کاتالیست‌ها استفاده شد. یک گرم کاتالیست بین دو لایه‌ی پشم شیشه در راکتوری از جنس استیل زنگ نزن با قطر داخلی ۱۱ میلی‌متر جاسازی و بعد از احیاء در 400°C در مجاورت هیدروژن خالص با دبی ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت ۲۰ ساعت، راکتور تا دمای واکنش (230°C) سرد شده و گاز سنتز خوراک از داخل بستر کاتالیست عبور داده شد. دبی گازهای ورودی دقیقاً توسط دو کنترل کننده‌ی دبی (MFC) کنترل می‌گردد. و راکتور، داخل کوره‌ای با کنترل دقیق دما فرار دارد. گازهای خروجی از راکتور بعد از عبور از یک چگالنده وارد یک تله (trap) در فشار سیستم می‌گردد. که در آن هیدروکربن‌های مایع شده جدا می‌شود. هیدروکربن‌های مایع نشده در محدوده C_1 تا C_6 بعد از به حالت پایدار رسیدن سیستم (حدود ۲۴ ساعت) به صورت مستقیم در فواصل زمانی مشخص نمونه‌گیری و توسط گاز کروماتوگراف آنالیز شد. هیدروکربن‌های مایع تولید شده در تله جمع‌آوری و به صورت غیر مستقیم تا C_{30} توسط گروماتوگراف گازی مورد شناسایی قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

سطح ویژه کاتالیست CO/SiO_2 با افزودن زیرکونیم از $479 \text{ m}^2/\text{g}$ در کاتالیست بدون پیش‌برنده تا $320 \text{ m}^2/\text{g}$ در کاتالیست حاوی ۲۰ درصد وزنی زیرکونیا (درصد وزنی از پایه $\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$) (پیش‌سازنده اکسی کلرید زیرکونیم) کاسته شده است که به دلیل پخش شدن زیرکونیا با سطح ویژه کمتر از سیلیکا روی آن می‌باشد.

افزایش زیرکونیم به عنوان پیش‌برنده باعث افزایش فعالیت کاتالیست (تبدیل CO) از $10/4$ درصد در کاتالیست بدون پیش‌برنده تا حداکثر $25/2$ در کاتالیست حاوی ۲۰ درصد زیرکونیم شده است این افزایش فعالیت برای هر دو پیش‌سازنده از یک ماکزیمم در نسبت مولی $\text{Zr/Co}=0.43$ (معادل با ۱۰ درصد وزنی ZrO_2 در پایه) می‌گذرد. (شکل ۱) علت بالا رفتن فعالیت، افزایش درصد احیاء با اضافه کردن زیرکونیا است. افت فعالیت بعد از آن می‌تواند ناشی از بلوکه شدن کاتالیست کبالت توسط زیرکونیا و یا ایجاد بر هم کنش‌های غیر قابل احیاء در درصدهای وزنی بالا باشد. از دو پیش‌سازنده استفاده شده، پیش‌سازنده اکسی کلرید زیرکونیم افزایش فعالیت بیشتری در مقایسه با پروپوکسید زیرکونیم نشان می‌دهد که علت آن تا به حال

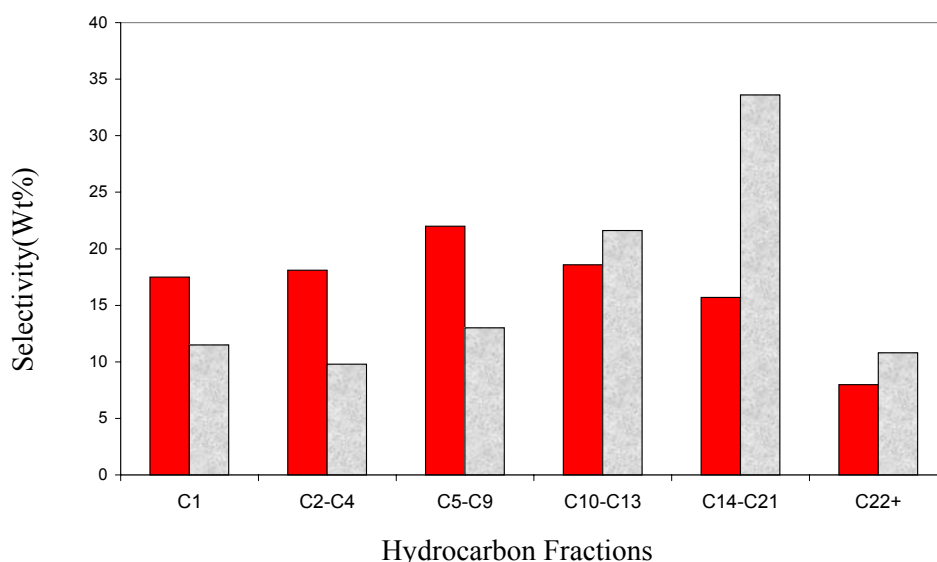


شکل ۱- درصد تبدیل CO بر حسب درصد وزنی ZrO_2 برای دو پیش سازنده مختلف زیر کونیم

مشخص نشده است افزایش زیر کونیا تولید هیدروکربن های سنگین تر از C_{10}^+ افزایش می یابد که افزایش مقدار α از ۰/۸ در کاتالیست بدون پیش برنده تا ۰/۸۹ در کاتالیست حاوی ۲۰ درصد ZrO_2 (پیش سازنده پروپوکسید زیر کونیم) نشان دهنده این مطلب است. تغییر توزیع محصولات در درصدهای بالاتر زیر کونیم آشکارتر است. (شکل ۲). بیشترین افزایش در برش $C_{14}-C_{21}$ مشاهده شد که از مقدار ۱۵/۷ در کاتالیست کبالت بدون پیش برنده تا ۳۳/۶ (بیش از دو برابر) در کاتالیست کبالت همراه با ۲۰ درصد زیر کونیا افزایش یافته است. (جدول ۲).

قدردانی

نویسندگان مقاله از شورای پژوهشهای علمی کشور و مرکز تحقیق و توسعه صنایع پتروشیمی ایران که اعتبارات لازم برای انجام این تحقیق را فراهم کرده اند کمال تشکر را دارند.



شکل ۲- نمودار میله ای گزینش پذیری کاتالیست کبالت بدون پیش برنده (رنگ روشن) و کاتالیست کبالت همراه با ۲۰ درصد وزنی ZrO_2 (رنگ تیره)، (پیش سازنده پروپوکسید زیر کونیم)

جدول ۱- نتایج شناسایی کاتالیستها شامل سطح ویژه، اندازه بلور کبالت فلزی، درصد توزیع و درصد احیاء برای کاتالیستهای تهیه شده

کاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	اندازه بلور Co ⁰ (nm)	درصد احیاء	درصد توزیع
10Co	۴۷۹	۱۳	۷۸	۷/۴
10Co5Zr(A)	۳۶۱	۱۸	۸۸	۵/۲
10Co10Zr(A)	۳۴۰	۲۷	۹۸	۳/۵
10Co15Zr(A)	۳۲۸	۲۸	۸۹	۳/۴
10Co20Zr(A)	۳۲۰	۳۰	۹۲	۳/۲
10Co5Zr(B)	۴۴۸	۱۵	۸۵	۶/۷
10Co10Zr(B)	۳۸۹	۱۹	۸۷	۵/۸
10Co15Zr(B)	۳۴۵	۲۴	۸۸	۴/۹
10Co20Zr(B)	۳۳۰	۲۷	۸۷	۴/۰

جدول ۲- عملکرد کاتالیستهای حاوی ده درصد وزنی کبالت همراه با پیش برنده زیر کونیا (پیش سازنده Zr(OC₃H₇)₄) با درصدهای وزنی از ۵ تا ۲۰

کاتالیست	10Co	10Co5Zr	10Co10Zr	10Co15Zr	10Co20Zr
تبدیل CO (%)	۱۰/۴	۱۷/۳	۲۱	۱۸	۱۹
α_{C10}^+	۰/۸۰	۰/۸۵	۰/۸۶	۰/۸۷	۰/۸۹
گزینش پذیری (درصد وزنی)					
C ₁	۱۷/۵	۱۵	۱۳/۱	۱۴/۷	۱۱/۴
C ₂ -C ₄	۱۸/۲	۱۲/۶	۱۰/۹	۱۱/۹	۹/۸
C ₅ -C ₉	۲۲	۱۷/۰	۱۳/۲	۱۴/۸	۱۳/۰
C ₁₀ -C ₁₃	۱۸/۶	۱۸/۴	۲۱/۳	۱۹/۵	۲۱/۶
C ₁₄ -C ₂₁	۱۵/۷	۲۸/۲	۳۲/۱	۲۷/۳	۳۳/۶
C ₅ ⁺	۶۴/۴	۷۲/۳	۷۶/۰	۷۳/۴	۸۷/۷
C ₁₀ ⁺	۴۲/۳	۵۵/۶	۶۲/۸	۵۸/۶	۶۵/۷
C ₂₂ ⁺	۸/۰	۹/۰	۹/۴	۱۱/۸	۱۰/۵
موازنه کربن (%)	۱۰۳	۹۶/۰	۱۰۲/۰	۱۰۲/۰	۹۷/۴

جدول ۳- عملکرد کاتالیستهای حاوی ده درصد وزنی کبالت همراه با پیش برنده زیر کونیا (پیش سازنده $ZrOCl_2$) با درصدهای وزنی از ۵ تا ۲۰

کاتالیست	10Co	10Co5Zr	10Co10Zr	10Co15Zr	10Co20Zr
تبدیل CO (%)	۱۰/۴	۲۲/۷	۲۵/۲	۲۰/۱	۲۱
$\alpha_{C_{10}^+}$	۰/۸۰	۰/۸۵	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۸
گزینش پذیری (درصد وزنی)					
C_1	۱۷/۵	۱۳/۸	۱۰/۷	۱۱/۱	۱۲/۶
C_2-C_4	۱۸/۲	۱۱/۱	۱۱/۶	۱۰/۶	۷/۷
C_5-C_9	۲۲	۲۱/۱	۱۸/۹	۱۵/۱	۱۲/۵
$C_{10}-C_{13}$	۱۸/۶	۲۱/۵	۲۲/۳	۲۳/۲	۲۴/۰
$C_{14}-C_{21}$	۱۵/۷	۲۲/۵	۲۵/۶	۲۷/۵	۲۹/۵
C_5^+	۶۴/۴	۷۳/۵	۷۷/۷	۷۸/۳	۷۹/۷
C_{10}^+	۴۲/۳	۵۴/۰	۵۸/۸	۶۳/۲	۶۷/۲
C_{22}^+	۸/۰	۱۰/۰	۱۰/۹	۱۲/۵	۱۳/۷
موازنه کربن (%)	۱۰۳	۹۶/۷	۹۷/۵	۹۸/۰	۱۰۲

مراجع

1. Oukaci, R., Singelton, A.H., Goodwin J.G, Applied Catalysis A:General, 186 (1999) 129.
2. Dry, M.E., J.Catal., 157 (1995) 35.
3. S.Ali,B.Chen, J.G.Goodwin, jr., J.Catal., 185(1999)120.
4. A.feller,M.Claey,E.V.Steen,J.Catal., 185 (1999) 120.
5. Moradi,G.R.,M.M.Basir,A.Taeb,A.Kienemann,Catal.Communication (2003)27.
6. R.Jones, C.H.Bartholomew, Applied Catal., A;General, 39(1988)77.
7. Hans Schulz, Michael Claeys, Applied Catal. A:General, 186(1999)91.