

# بررسی اثر ارتقا دهنده‌های رنیم و روتنیم بر عملکرد و طول عمر کاتالیست $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در سنتز فیشر-تروپش

پژوهش‌نفت

سال هجدهم

شماره ۵۸

صفحه ۴۶-۳۷، ۱۳۸۷

احمد توسلی\*، علی کریمی، معصومه قلبی آهنگری و سونیا جم

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

## چکیده

اثر ارتقا دهنده‌های رنیم و روتنیم بر خواص شیمی-فیزیکی، فعالیت، گزینش‌پذیری، سرعت غیر فعال شدن و بازیابی فعالیت کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا در سنتز فیشر-تروپش بررسی شده است. ۱ درصد وزنی روتنیم و ۱/۴ درصد وزنی رنیم فعالیت کاتالیست کبالت را به ترتیب ۲/۸ و ۲/۵ برابر افزایش دادند. این دو ارتقا دهنده گزینش‌پذیری فرایند فیشر-تروپش را برای تولید هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی بالا افزایش دادند. سرعت غیرفعال شدن کاتالیست کبالت، با ارتقا دهنده روتنیم، ۳۳ درصد و کاتالیست کبالت، با ارتقا دهنده رنیم، ۵۳ درصد بیش از کاتالیست بدون ارتقا دهنده است. احیای مجدد در دمای  $400^\circ\text{C}$  سبب بازیابی ۹۹ درصد فعالیت کاتالیست بدون ارتقا دهنده، ۹۷/۷ درصد برای کاتالیست دارای روتنیم و ۹۷ درصد برای کاتالیست دارای رنیم شد.

واژه‌های کلیدی: فیشر-تروپش، کبالت، روتنیم، رنیم، فعالیت، غیر فعال شدن

## مقدمه

در سال‌های اخیر به فرایند فیشر-تروپش برای تولید هیدروکربن‌های مایع از گاز طبیعی، از نظر تولید سوخت‌های تمیز، توجه شده است. به دلیل فعالیت کم

در واکنش انتقال گاز-آب، به کاتالیست‌های کبالت برای تولید سوخت‌های مایع از گاز با واکنش فیشر-تروپش توجه شده است. یک کاتالیست خوب سنتز فیشر-تروپش باید سه خصوصیت فعالیت بالا، گزینش‌پذیری خوب محصولات مایع و از همه مهم‌تر طول عمر بالا را داشته باشد. اثر ارتقا دهنده‌های روتنیم و رنیم بر عملکرد کاتالیست کبالت در سنتز فیشر-تروپش بسیار مطالعه شده است. گزارش شده است که روتنیم و رنیم فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌ها را در سنتز فیشر-تروپش افزایش می‌دهند [۱-۴]. ایگلزیا<sup>۱</sup> گزارش کرده است که اضافه کردن روتنیم به کاتالیست کبالت فعالیت کاتالیست را سه برابر و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های  $\text{C}_3^+$  را تا ۹۱ درصد افزایش می‌دهد [۱]. وادا<sup>۲</sup> و همکاران او نشان دادند افزودن ۱ درصد ارتقا دهنده رنیم به کاتالیست کبالت تولید محصول را افزایش می‌دهد در حالی که گزینش‌پذیری محصولات بدون تغییر باقی می‌ماند [۳].

کاهش سرعت غیرفعال شدن کاتالیست در سنتز فیشر-تروپش یکی از مهمترین چالش‌ها در صنعتی شدن این کاتالیست‌هاست [۵-۱۰]. کبالت فلز گران‌قیمتی است و تعویض کاتالیست غیرفعال شده با کاتالیست تازه به صرفه نیست. لذا کاتالیست‌های ابداعی باید طول عمری

1. Iglesia

2. Vada

و ارتقا دهنده‌های نشانده شده روی پایه با روش ICP اندازه‌گیری شدند.

#### آنالیز XRD

فازهای موجود در نمونه‌های کاتالیست به روش XRD و با استفاده از یک دستگاه شکست‌سنجی فیلیپس از نوع XRD-Pw1840 با لامپ  $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  تعیین شدند. متوسط اندازه ذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در کاتالیست‌های کلسینه شده از شکست خطی در  $2\theta=36/8^\circ$  و با استفاده از رابطه شرر<sup>۴</sup> تعیین شد.

#### آنالیز TPR

احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) کاتالیست‌های کلسینه شده با دستگاه TPD-TPR 290 انجام شد. ۵۰ میلی‌گرم هر یک از نمونه‌ها با استفاده از مخلوط گازی ۵/۱ درصد هیدروژن در آرگون در دمای  $300^\circ\text{C}$  خشک شدند. در این جریان مخلوط گازی نمونه‌های کاتالیستی از دمای ۴۰ تا  $900^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد با یک سرعت دمایی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  گرم شدند. مقدار هیدروژن جذب شده با این دستگاه و نمودار حاصل اندازه‌گیری شد.

#### جذب شیمیایی هیدروژن

جذب شیمیایی هیدروژن با سیستم TPD-TPR 290 اندازه‌گیری شد. در این آزمایش‌ها  $0.25\text{ g}$  از نمونه‌های کاتالیستی کلسینه شده تحت جریان هیدروژن و دمای  $400^\circ\text{C}$ ، ۱۲ ساعت احیا و سپس تا  $100^\circ\text{C}$  سرد شدند. جریان گاز آرگون در همان دما جانشین جریان هیدروژن شد و ۳۰ دقیقه جریان آن ادامه یافت تا هیدروژن‌های جذب شده با پیوند ضعیف دفع شوند. سپس دمای نمونه‌ها با سرعت دمایی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  به  $400^\circ\text{C}$  تحت جریان آرگون افزایش یافت. طیف دفع برنامه‌ریزی شده دمایی نمونه‌ها (TPD) تعیین و با استفاده از این طیف مقدار هیدروژن دفع شده معین شد. پس از آزمایش‌های TPD نمونه‌های کاتالیست با پالس‌هایی از ۱۰ درصد اکسیژن در هیلیم در

مناسب داشته باشند. هیلیم<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که کاتالیست کبالت، و به‌خصوص کاتالیست‌های کبالتی که ارتقا دهنده‌هایی مؤثر در مقدار احیا دارند، با افزایش بخار آب به سرعت غیر فعال می‌شوند و اثر آب احتمالاً افزایش اکسیداسیون کبالت است [۵]. لی<sup>۲</sup> و همکارانش با تزریق همزمان آب و خوراک گاز سنتز نشان دادند که در نسبت‌های پایین  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{CO}}$  افت فعالیت کاتالیست کم و قابل برگشت است [۷]. داس<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند که کلوخه شدن دلیل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست کبالت است [۸]. در مطالعات قبل، اثر بارگذاری مقادیر مختلف رنیم و روتنیم بر عملکرد کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا بررسی شد [۴]. در تحقیق حاضر کاتالیست کبالت با ۱ درصد وزنی روتنیم و  $1/4$  درصد وزنی رنیم ساخته شد. همه کاتالیست‌ها با روش‌های متفاوتی از جمله آنالیز عنصری (ICP)، تعیین اندازه سطح (BET)، تعیین فازهای بلوری با استفاده از اشعه ایکس (XRD)، جذب شیمیایی هیدروژن، پراکندگی ذرات (D) و احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) ویژگی‌سنجی و از نظر فعالیت و گزینش‌پذیری بررسی شدند. افت فعالیت و مقدار برگشت فعالیت کاتالیست‌های غیرفعال شده با روش تسریع شده بررسی شد.

#### آزمایش‌ها

##### تهیه کاتالیست

یک کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا با ۱۵ درصد وزنی کبالت و ۱ درصد وزنی ارتقا دهنده روتنیم، یک کاتالیست دیگر با همان مقدار کبالت و  $1/4$  درصد وزنی ارتقا دهنده رنیم با روش تلقیح خشک و یک کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا نیز با ۱۵ درصد وزنی کبالت و بدون ارتقا دهنده ساخته شدند. قبل از تلقیح فلز فعال و ارتقا دهنده‌ها، پایه آلومینا ۱۰ ساعت در  $500^\circ\text{C}$  کلسینه شد. برای نشان دادن فلز فعال از نترات کبالت و برای نشان دادن ارتقا دهنده‌های رنیم و روتنیم از پرهینک اسید و روتنیم نیتروزیل نترات استفاده شد. پس از ساخت، نمونه‌های کاتالیست در  $120^\circ\text{C}$  خشک و سپس ۳ ساعت در دمای  $450^\circ\text{C}$  با یک شیب افزایش دمای  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه شدند. مقدار کبالت

1. Hilmen  
2. Li  
3. Das  
4. Scherrer

همچنین برای بررسی غیرفعال شدن تسریع شده کاتالیست‌ها، ۱/۵ گرم از نمونه‌های کاتالیست در راکتور بارگذاری شد. نمونه‌های کاتالیست ۱۲ ساعت در جریان هیدروژن در دمای ۴۰۰°C احیا شدند (احیای مرحله اول). در این آزمایش‌ها سنتز مرحله اول در دمای ۲۶۰°C، فشار یک اتمسفر و نسبت  $H_2/CO=2$  و یک شدت جریان کم خوراک انجام شد. بعد از ۴۸ ساعت سنتز در این شرایط، جریان گاز مونواکسیدکربن قطع و کاتالیست دوباره با شدت جریان ۱۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه و در دمای ۲۶۰°C، ۴ ساعت احیا شد (احیای مرحله دوم). سپس سنتز مرحله دوم در شرایط سنتز مرحله قبل انجام شد. پس از سنتز مرحله دوم، کاتالیست ۶ ساعت در جریان هیدروژن در دمای ۴۰۰°C احیا شد (احیای مرحله سوم). سپس کاتالیست تا دمای ۲۶۰°C خنک و سنتز مرحله سوم با شرایط سنتز مراحل قبل انجام شد. در تمام مراحل سنتز در فواصل زمانی معین جریان خروجی از راکتور به صورت مستقیم در دستگاه کروماتوگراف گازی آنالیز شد. مقدار تبدیل CO و گزینش‌پذیری محصولات مختلف بر اساس کروماتوگرام‌های حاصل در مراحل مختلف سنتز و در زمان‌های مختلف تعیین شد.

### نتایج و بحث

طیف XRD برای کاتالیست کلسینه شده  $Co/Al_2O_3$  و کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده Ru و Re در شکل ۱

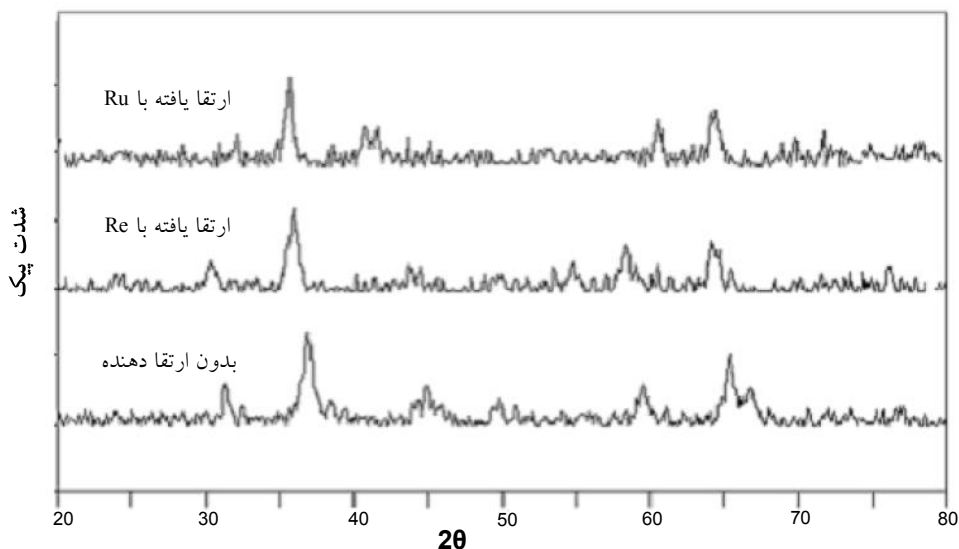
دمای ۴۰۰°C اکسید شدند تا مقدار احیای نمونه‌ها با محاسبه اکسیژن مصرف شده، با فرض تبدیل  $Co^0$  به  $Co_3O_4$ ، مشخص شود. پراکندگی ذرات کبالت و اندازه متوسط کریستال‌ها محاسبه شد.

### آنالیز BET

سطح ویژه (BET) نمونه‌های کاتالیست با دستگاه ASAP-2000 اندازه‌گیری شد. در این آزمایش‌ها نمونه‌های کاتالیست ابتدا ۴ ساعت در دمای ۲۰۰°C تحت خلا  $6/67 Pa$  قرار گرفتند و از مقدار نیتروژن جذب شده سطح ویژه نمونه‌های کاتالیست مشخص شد.

### سنتز فیشر-تروپش

۰/۵ گرم از نمونه‌های کاتالیست در یک میکرو راکتور بستر ثابت بارگذاری شدند. نمونه‌های کاتالیست ۱۲ ساعت در دمای ۴۰۰°C و تحت جریان هیدروژن احیا شدند. سنتز فیشر-تروپش در دمای ۲۱۰°C، فشار یک اتمسفر و نسبت  $H_2/CO=2$  انجام شد. در فواصل زمانی معین جریان خروجی راکتور برای آنالیز  $CO$ ،  $CO_2$  و هیدروکربن‌های  $C_1-C_{20}$  مستقیم به یک دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) از نوع واریان ۳۸۰۰ تزریق شد. مقدار تبدیل CO و گزینش‌پذیری محصولات مختلف بر اساس کروماتوگرام‌های حاصل مشخص شد. نمودار توزیع (ASF) برای محصولات  $C_4^+$  رسم و پارامتر مقدار رشد زنجیره‌ها ( $\alpha$ ) نیز مشخص شد.



شکل ۱- طیف XRD برای کاتالیست‌های کلسینه شده

جدول ۱- مشخصات شیمی- فیزیکی کاتالیست‌های کلسینه شده

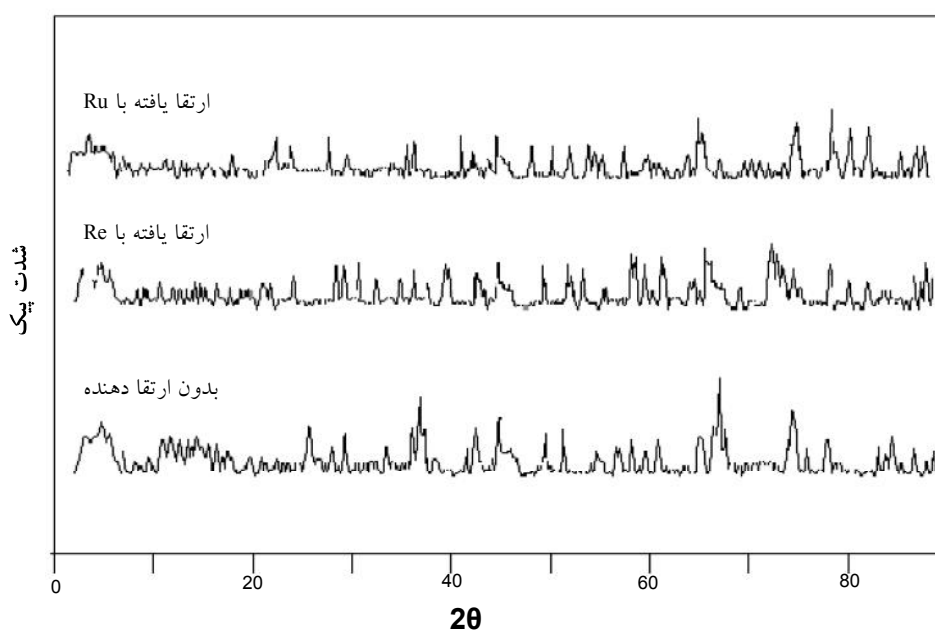
۱/۰ % Ru ۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۴ %Re ۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Case
۱۵۴	۱۵۳	۱۶۵	BET (سطح ویژه) (m <sup>2</sup> /g)
۱۴/۴	۱۵	۱۶/۴	XRD d <sub>Co3O4</sub> (nm)
۳۷۸	۴۱۲	۴۱۱	1 <sup>st</sup> TPR peak (°C)
۶۰۲	۵۴۳	۶۴۰	2 <sup>nd</sup> TPR peak (°C)
۱/۳۲	۰/۹۸	۱	1 <sup>st</sup> Peak reducibility ratio
۱/۲۲	۱/۳۱	۱	2 <sup>nd</sup> Peak reducibility ratio
۱/۲۵	۱/۲۷	۱	نسبت احیا شدن منتج از منحنی TPR

می‌کنند. همچنین جدول ۱ اندازه متوسط کریستال‌ها را در کاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که هنگامی که ارتقا دهنده‌های Ru و Re به کاتالیست کبالت افزوده می‌شوند، اندازه متوسط ذرات کبالت کاهش می‌یابد.

طیف XRD کاتالیست‌های استفاده شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های پایه در طیف XRD کلیه کاتالیست‌ها دوباره در زوایای ۴۶/۱° و ۶۶/۵° ظاهر شده‌اند. پیک‌های کبالت فلزی در زوایای ۴۳/۸°، ۵۱/۵° و ۷۵/۶° ظاهر شده‌اند [۹، ۱۱]. پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۴۱/۳°، ۴۲/۵°، ۴۵/۷° و ۵۶/۵° به Co<sub>2</sub>C مربوط‌اند.

نشان داده شده است.

پیک‌های زوایای ۴۶/۱° و ۶۶/۵° به پایه گاما-آلومینا مربوط‌اند. سایر پیک‌ها، به جز پیک زاویه ۴۹° که به آلومینات کبالت مربوط است [۴]، به اشکال مختلف کریستالی اکسید کبالت مربوط‌اند. پیک آلومینات کبالت فقط در طیف مربوط به کاتالیست بدون ارتقا دهنده قابل تشخیص است. شکل ۱ نشان می‌دهد که اضافه کردن ارتقا دهنده‌های Ru و Re باعث از بین رفتن پیک آلومینات کبالت در طیف XRD کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا می‌شود. به عبارت دیگر ارتقا دهنده‌های رنیم و روتنیم از تشکیل آلومینات کبالت در مرحله کلسیناسیون جلوگیری



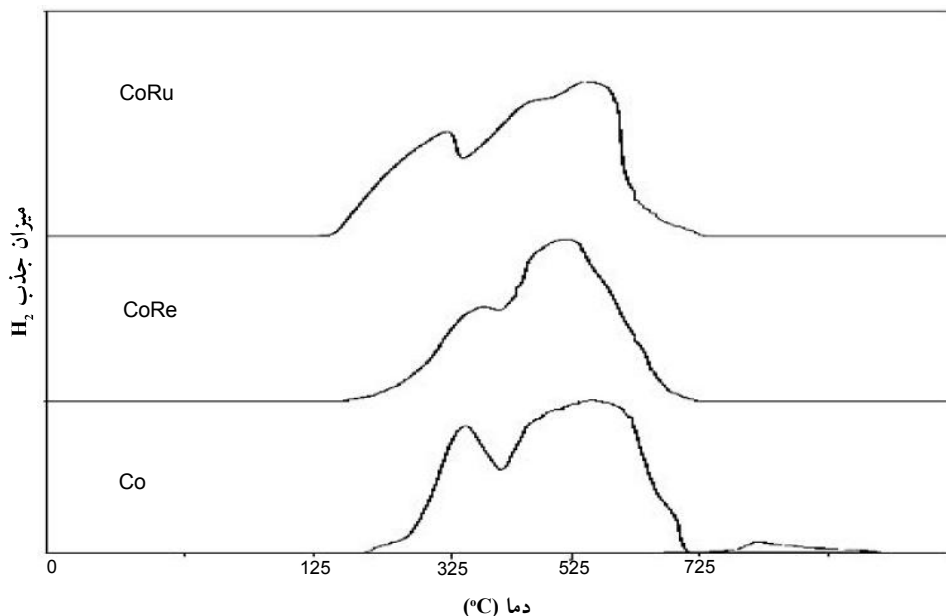
شکل ۲- طیف XRD برای کاتالیست‌های استفاده شده

که این ارتقا دهنده‌ها اثر متقابل کبالت و پایه آلومینا را کاهش می‌دهند. افزایش روتنیم به کاتالیست  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  دمای پیک اول TPR را از  $411^\circ\text{C}$  به  $378^\circ\text{C}$  و دمای پیک دوم TPR را از  $640^\circ\text{C}$  به  $602^\circ\text{C}$  کاهش می‌دهد (جدول ۱). با توجه به اینکه اکسید روتنیم در دمایی پایین‌تر از کبالت احیا می‌شود، احیای آن باعث افزایش احیای اکسید کبالت می‌شود. پرش هیدروژن از سطح روتنیم احیا شده به سطح اکسید کبالت، که اصطلاحاً ریزش هیدروژن نامیده می‌شود، احیای اکسید کبالت را آسان‌تر می‌کند. این پدیده همچنین سبب افزایش احیای اجزای کبالتی می‌شود که تحت جاذبه شدید پایه آلومینا هستند [۸].

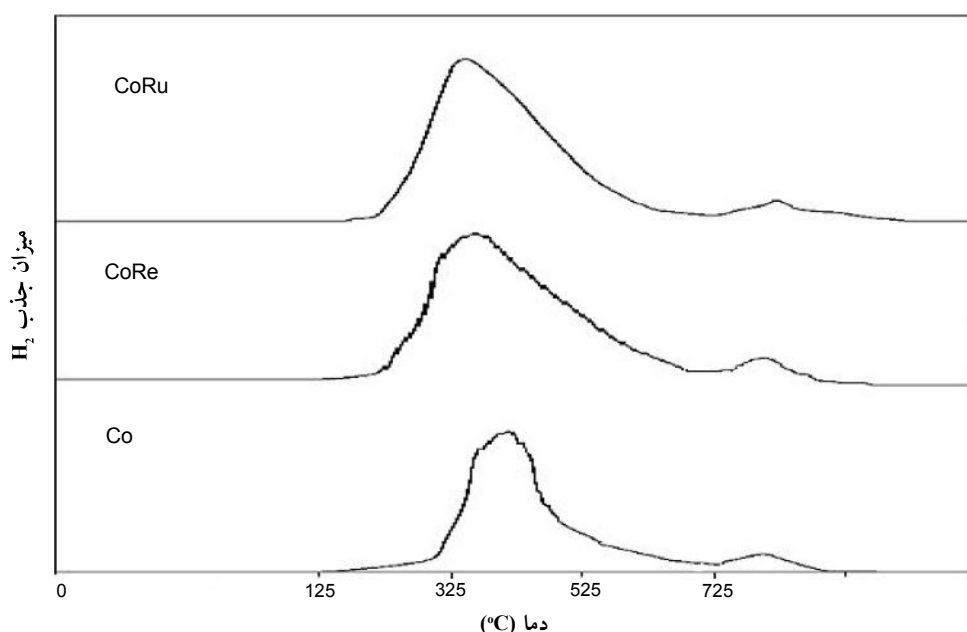
جدول ۱ نسبت احیای پیک‌های اول و دوم TPR را که برابر با نسبت سطح هر یک از پیک‌ها به سطح پیک مورد نظر در پروفیل TPR کاتالیست بدون ارتقا دهنده است نشان می‌دهد. ارتقا دهنده رنیم بر پیک اول اثری ندارد زیرا دمای پیک اول در کاتالیست با ارتقا دهنده رنیم برابر با دمای آن در کاتالیست بدون ارتقا دهنده است. به‌علاوه نسبت احیای پیک اول TPR در کاتالیست دارای ارتقا دهنده رنیم نیز برابر با یک است. اطلاعات این جدول نشان می‌دهند که ارتقا دهنده رنیم روی پیک دوم اثر قابل توجهی دارد. ارتقا دهنده رنیم سبب کاهش دمای پیک دوم از

مهم‌تر از همه پیک‌های زوایای  $29/6^\circ$ ،  $49^\circ$  و  $78^\circ$  هستند که با  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  مطابقت دارند [۹، ۱۱]. پیک‌های مربوط به زوایای  $36/5^\circ$ ،  $42/5^\circ$ ،  $60^\circ$  و  $62/5^\circ$  نیز به اکسید کبالت مربوط‌اند. در طول سنتز فیشر-تروپش کسری از کبالت فلزی ممکن است به اکسید کبالت و بخشی از کبالت فلزی نیز به کاربید کبالت و بخش دیگری از آن به آلومینات کبالت تبدیل شود. ایجاد این فازها در کاتالیست که در سنتز فیشر-تروپش فعال نیستند عمده‌تاً به دلیل مقدار زیاد آب تولید شده در طول عملیات سنتز است.

شکل ۳ پروفایل TPR را برای کاتالیست‌های کلسینه شده نشان می‌دهد. پیک اول به احیای  $\text{Co}_3\text{O}_4$  به  $\text{CoO}$  و بخشی از آن به احیای  $\text{Co}^0$  به  $\text{CoO}$  مربوط است. پیک کشیده دوم غالباً به احیای  $\text{CoO}$  و تبدیل آن به  $\text{Co}^0$  مربوط است. این پیک همچنین شامل احیای اجزای کبالتی است که اثر متقابل قوی با پایه دارند. اثرات متقابل کبالت و پایه سبب گسترش یافتن پروفیل TPR تا دماهای بالاتر می‌شوند. این کشیدگی در پروفیل TPR کاتالیست بدون ارتقا دهنده بارزتر و تا دماهای  $640^\circ\text{C}$  گسترش یافته است. افزایش Ru و Re به کاتالیست  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  سبب شده است که پیک دوم به دماهای پائین‌تر انتقال یابد. همچنین دنباله پیک دوم کوتاه‌تر شده است. این نشان می‌دهد



شکل ۳ - پروفایل احیای برنامه‌ریزی شده دمایی در کاتالیست‌های کلسینه شده



شکل ۴- پروفایل احیای برنامه‌ریزی شده دمایی در کاتالیست‌های استفاده شده

است اما دنباله بسیار بلند و کشیده‌ای دارد و تا دماهای نزدیک  $677^{\circ}\text{C}$  پیش رفته است. با توجه به اینکه اثرات متقابل پایه و کبالت سبب سخت‌تر شدن احیا و کشیده شدن دنباله پروفیل TPR به دماهای بالاتر می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که اثرات متقابل پایه آلومینا و کبالت در طی سنتز فیشر-تروپش افزایش می‌یابند. به علاوه پیک آلومینات کبالت در پروفیل TPR کلیه کاتالیست‌های استفاده شده ظاهر شده است. این نشان می‌دهد که در طی سنتز فیشر-تروپش بخشی از کبالت فلزی با پایه آلومینا واکنش می‌دهد و آلومینات کبالت تولید می‌کند.

نتایج دفع برنامه‌ریزی شده دمایی هیدروژن (TPD) و تیتراسیون نمونه‌های کاتالیست با اکسیژن در جدول ۲ آورده شده‌اند. برای هر نمونه پراکندگی کبالت و اندازه

$640^{\circ}\text{C}$  به  $543^{\circ}\text{C}$  شده است. اکسیدرینیم در دمای  $1352^{\circ}\text{C}$  احیا می‌شود و به همین دلیل نیز اثری بر مقدار احیای پیک اول ندارد. در پروفیل TPR کاتالیست بدون ارتقا دهنده، یک پیک کوچک نیز در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود که به احیای فاز آلومینات کبالت مربوط است. این پیک در پروفیل TPR دو کاتالیست دیگر دیده نمی‌شود که این نشان می‌دهد ارتقا دهنده‌های رنیم و روتنیم از تشکیل فاز آلومینات کبالت در مرحله کلسیناسیون کاتالیست کبالت جلوگیری می‌کنند.

شکل ۴ پروفایل TPR را برای کاتالیست‌های استفاده شده نشان می‌دهد. در پروفیل TPR کاتالیست‌های استفاده شده پیک‌های اول و دوم ادغام شده‌اند. دمای این پیک نزدیک به دمای پیک اول TPR در کاتالیست‌های تازه

جدول ۲- دفع برنامه‌ریزی شده دمایی هیدروژن و تیتراسیون نمونه‌های کاتالیست توسط اکسیژن

۱/۰ % Ru ۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۴ %Re ۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۵ wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalyst
۱۶۳	۱۷۰	۷۹	H <sub>2</sub> دفع شده (μ mole /g cat.)
۱۱۵۴	۱۲۰۱	۵۹۵	O <sub>2</sub> مصرفی (μ mole /g cat.)
۶۸/۸	۷۰/۶	۳۵	احیا (%)
۱۲/۸	۱۳/۳	۶/۲	پراکندگی (%)
۸/۱۱	۷/۸۱	۱۶/۸	قطر ذرات (nm)

جدول ۳- نتایج سنتز فیشر-تروپش در دماهای ۲۱۰ °C و ۲۶۰ °C

CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> .C <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	درصد تبدیل CO	دما (°C)	نمونه کاتالیست
۰/۶۰	۴۴/۷۰	۳۰/۲۰	۲۴/۵۰	۵/۵۰	۲۱۰	Co
۱۲/۸۰	۳/۷۹	۲۱/۳۱	۶۲/۱۰	۵۳	۲۶۰	
۱/۰۰	۴۸/۹۰	۲۶/۵۰	۲۳/۶۰	۱۳/۴۰	۲۱۰	CoRe
۲۰/۸۰	۳/۸۸	۱۶/۴۲	۵۸/۹۰	۹۸/۰۳	۲۶۰	
۰/۵۰	۵۲	۲۵/۱۰	۲۲/۴۰	۱۴/۲۰	۲۱۰	CoRu
۱۵/۴۰	۵/۲۵	۲۱/۲۵	۵۷/۱۰	۹۷/۹۱	۲۶۰	

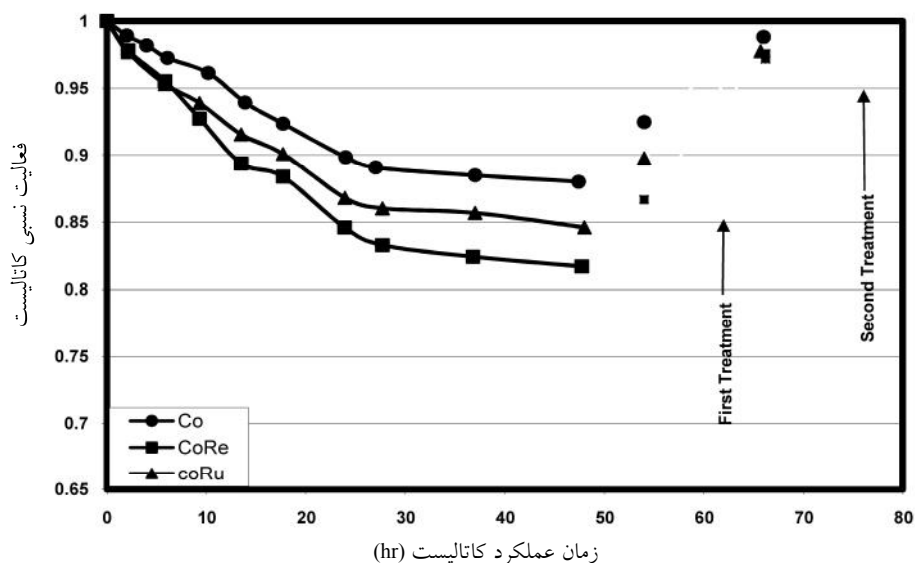
نتایج سنتز در دماهای ۲۱۰ °C و ۲۶۰ °C در جدول ۳ آورده شده‌اند. این جدول نشان می‌دهد که افزودن ارتقا دهنده‌های Re و Ru به کاتالیست کبالت سبب افزایش شدید درصد تبدیل مونواکسیدکربن می‌شود. جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش قابل توجه درصد تبدیل مونواکسیدکربن، گزینش‌پذیری CH<sub>4</sub> کاهش و C<sub>5</sub><sup>+</sup> افزایش می‌یابد؛ اگرچه اثر رنیم در بهبود گزینش‌پذیری سنتز کمتر از روتنیم است. افزایش درصد تبدیل در کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده به دلیل افزایش مقدار احیا و شرکت کردن تعداد بیشتری مکان‌های فعال در واکنش است. افزودن ارتقا دهنده روتنیم تأثیری بر گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub> ندارد ولی رنیم گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub> را دو برابر می‌کند. این مسئله به دلیل تمایل ارتقا دهنده رنیم به جذب مونواکسیدکربن و شرکت در واکنش انتقال گاز-آب است [۱۲].

شکل ۵ تغییرات فعالیت نسبی کاتالیست‌ها را با زمان

ذرات بر اساس مقدار کل کبالت موجود در نمونه کاتالیستی و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است. درصد احیای نمونه‌ها در این جدول از نتایج تیتراسیون اکسیژن محاسبه شده با فرض این که تمام Co<sup>0</sup> به Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تبدیل می‌شود:

$$\%D \text{ Total Co} = \frac{\text{Number of Co}^0 \text{ atoms on surface}}{\text{Total number of Co atoms}} \times 100$$

مقدار هیدروژن جذب شده و احیای کاتالیست با افزودن ارتقا دهنده‌های روتنیم و رنیم به کاتالیست Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تا دو برابر افزایش می‌یابد (جدول ۲). همچنین با افزودن ارتقا دهنده‌های Re و Ru پراکندگی کریستال‌های کبالت افزایشی محسوس و اندازه ذرات کبالت نیز کاهش می‌یابد. احیای کریستال‌های کوچکتر کبالت که تحت تأثیر شدید جاذبه پایه هستند دلیل اصلی افزایش قابل ملاحظه احیا و کاهش اندازه کریستال‌های کبالت در کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده‌های Re و Ru می‌باشد.



شکل ۵- تغییرات فعالیت نسبی کاتالیست‌ها با زمان سنتز قبل و بعد از مراحل مختلف احیا

می‌شود. این بازیابی فعالیت برای کاتالیست‌هایی با ارتقا دهنده، ۲-۳ برابر بیش از کاتالیست بدون ارتقا دهنده است (در کاتالیست‌های دارای رنیم و روتنیم ۲-۳ برابر بیش از کاتالیست بدون ارتقا دهنده). بازیابی بیشتر کاتالیست‌های  $\text{Co-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Co-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  به‌نظر می‌رسد به‌دلیل احیای بیشتر کبالت‌های اکسید شده باشد که به‌دلیل اثرات متقابل پایه و فلز کبالت تشکیل شده‌اند. مقدار این نوع افت فعالیت به فشار جزئی آب در طول سنتز بستگی دارد. آب اثرات متقابل بین اکسید کبالت و پایه آلومینا را افزایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده برای اکسیداسیون مجدد و اثرات متقابل بین کبالت و آلومینا مستعدتراند. افت شدیدتر فعالیت کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده رنیم و روتنیم به دو دلیل بالا بودن فشار جزئی آب و اندازه کوچکتر کریستال‌های کبالت (جدول ۲) در این کاتالیست‌هاست. فعالیت بالای کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده رنیم و روتنیم سبب تولید بیشتر آب در طول سنتز و این باعث افت فعالیت این کاتالیست‌ها بیش از کاتالیست بدون ارتقا دهنده می‌شود. همچنین اندازه کوچک کریستال‌های کبالت در کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده سبب می‌شود که سطح تماس ذرات کبالت با پایه افزایش یابد و با پایه اثر متقابل بیشتری داشته باشند. این ذرات کوچک در کاتالیست بدون ارتقا دهنده از ابتدا اصلاً احیا نمی‌شوند؛ بنابراین، این نوع کاهش فعالیت در کاتالیست بدون ارتقا دهنده کمتر از دوتای دیگر است. با توجه به اینکه کاتالیست دارای ارتقا دهنده رنیم ذرات کوچکتری از کاتالیست دارای ارتقا دهنده روتنیم دارد (جدول ۲)، افت فعالیت در این کاتالیست بیشتر از کاتالیست دارای روتنیم است.

شکل ۶ تغییرات پارامتر رشد زنجیره‌ها را با زمان سنتز برای کاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که برای تمام کاتالیست‌ها پارامتر رشد زنجیره‌ها با زمان سنتز افزایش می‌یابد. پس از احیای مرحله دوم و سوم پارامتر رشد زنجیره‌ها در تمام کاتالیست‌ها کاهش می‌یابد. دلیل افزایش پارامتر رشد زنجیره‌ها با زمان سنتز و در نتیجه انتقال توزیع محصولات سنتز به سمت هیدروکربن‌های سنگین‌تر بالا بودن سرعت غیر فعال شدن کریستال‌های

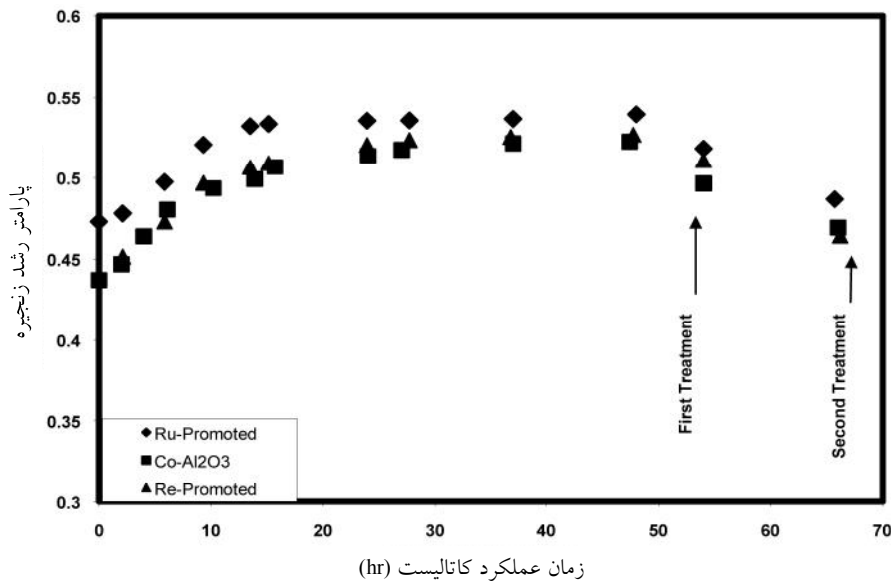
سنتز قبل و بعد از مراحل مختلف احیا نشان می‌دهد. فعالیت نسبی به‌صورت درصد تبدیل CO در زمان معین به درصد تبدیل اولیه CO در سنتز فیشر-تروپش تعریف می‌شود. در طول ۴۸ ساعت سنتز فعالیت نسبی هر سه کاتالیست تا ۲۵ ساعت اولیه زمان واکنش کاهش می‌یابد و پس از آن روند افت فعالیت کندتر می‌شود.

تغییر فعالیت نسبی کاتالیست‌ها به‌ترتیب  $\text{Co-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  است. در کاتالیست  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  فعالیت نسبی در طول ۲۵ ساعت اول ۸ درصد کاهش می‌یابد در صورتی‌که در همین مدت افت فعالیت برای کاتالیست‌های  $\text{Co-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Co-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب ۱۶/۸ و ۱۴ درصد است.

پس از احیای مرحله دوم در دمای  $260^\circ\text{C}$  فعالیت نسبی کاتالیست‌ها ۴/۶، ۵ و ۵/۴ درصد به‌ترتیب برای کاتالیست‌های  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Co-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Co-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  افزایش می‌یابد. این افت فعالیت کسر کوچکی از کل افت فعالیت کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده و در کاتالیست‌های دارای ارتقا دهنده و کاتالیست‌های بدون ارتقا دهنده تقریباً برابر است. در نهایت پس از احیای مرحله سوم در دمای  $400^\circ\text{C}$  فعالیت نسبی کاتالیست‌ها ۳/۷، ۸/۴ و ۱۰/۹ درصد برای کاتالیست‌های  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Co-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Co-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  افزایش می‌یابد.

انواع مختلفی از فرایندهای غیر فعال شدن برای کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش وجود دارند که در مراحل مختلف احیا به‌صورت جزئی می‌توانند بازیابی شوند. در احیای مرحله دوم ۴/۶-۵/۴ درصد از کل افت فعالیت کاتالیست‌ها در احیای در دمای کم و برابر با دمای واکنش بازیابی می‌شود. در سنتز فیشر-تروپش با کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا و در درصدهای تبدیل بالای مونواکسیدکربن بخشی از سایت‌های فعال به دلیل اکسیداسیون کبالت تحت تأثیر آب کاهش می‌یابد [۱۱]. این افت فعالیت با احیای مجدد در دمایی برابر با دمای سنتز بسیار قابل برگشت است و شامل اثرات متقابل فلز فعال با پایه نیست و شامل اکسیداسیون کبالت فلزی بدون شرکت پایه است. در مرحله سوم احیا در دمای  $400^\circ\text{C}$  فعالیت نسبی همه کاتالیست‌ها حدود ۹۸ درصد بازیابی





شکل ۶- تغییرات پارامتر رشد زنجیره‌ها با زمان سنتز قبل و بعد از مراحل مختلف احیا

برابر و گزینش‌پذیری سنتز فیشر-تروپش را برای تولید هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی بالا افزایش دادند. ارتقا دهنده‌های روتنیم و رنیم سرعت غیر فعال شدن کاتالیست کبالت را نیز افزایش دادند. اکسیداسیون کبالت فلزی، اثرات متقابل کبالت و آلومینا و تشکیل آلومینات کبالت دلایل اصلی غیر فعال شدن کاتالیست هستند. احیای مجدد در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  سبب ۹۹ درصد بازیابی فعالیت کاتالیست بدون ارتقا دهنده، ۹۷/۷ درصد کاتالیست دارای روتنیم و ۹۷ درصد کاتالیست دارای رنیم شد.

ریزتر کبالت است. با توجه به اینکه کریستال‌های کوچکتر تولید هیدروکربن‌های سبکتر را گزینش می‌کنند، غیر فعال شدن سریعتر این مکان‌های فعال سبب افزایش گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین‌تر و پارامتر رشد زنجیره‌ها با زمان سنتز می‌شود [۱۱].

### نتیجه‌گیری

۱ درصد وزنی روتنیم و ۱/۴ درصد وزنی رنیم فعالیت کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا را به ترتیب ۲/۸ و ۲/۵

## منابع

- [1] Iglesia E. "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 161, pp. 59-78, 1997.
- [2] Tsubaki N., Sun S.L. & Fujimoto K. "Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", *J. Catal.*, Vol. 199, pp. 236-246, 2001.
- [3] Vada S., Hoff A. & Adnanes E. "Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium", *Topics in Catalysis*, Vol. 2, pp. 155-162, 1995.
- [4] Tavasoli A., Khodadadi A.A. & Mortazavi Y. "Effects of different loadings of Ru and Re on physico-chemical properties and performance of 15% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FTS catalysts", *I.J. Chem. & Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 3, pp. 28 2005.
- [5] Hilmen A.M. & Schanke D. "Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 186, pp. 169-188, 1999.
- [6] Jacobs G., Das T., Patterson P. & Li J. "Fischer-Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 247, pp. 335-343, 2003.
- [7] Li J., Zhang Y., Jacobs G. & Das T. "Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 228, pp. 203-212, 2002.
- [8] Das T., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W. & Li J. "Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts", *Fuel*, Vol. 82, pp. 805-815, 2003.
- [9] Jacobs G., Das T., Li J. & Zhang Y. "Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 233, pp. 263-281, 2002.
- [10] Jongsomjit B. & Goodwin J.G. "Co-support compound formation in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of reduction gas containing CO", *Catal. Today*, Vol. 77, pp. 191-204, 2002.
- [11] Tavasoli A., Khodadadi A.A. & Mortazavi Y. "Accelerated deactivation and activity recovery studies of ruthenium and rhenium promoted cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis", *I.J. Chem. & Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 4, 2005.
- [12] Beuther H., Kibby C.L., Kobylinski T.P. & Pannell R.B., "Fluid bed catalyst for synthesis gas conversion and utilization thereof for preparation of diesel fuel", *U.S. Pat. 4413064*, 1983.