

# بررسی عملکرد نانو ذرات اکسید آهن به عنوان کاتالیست فرایند فیشر- تروپش در رآکتور بستر ثابت

تاریخ دریافت: ۸۹/۴/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۲۳

پژوهش‌فست

سال بیست و یکم  
شماره ۶۷  
صفحه ۱۳-۳، ۱۳۹۰

کاوه کلانتری و مرتضی سهرابی\*

دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، دانشکده مهندسی شیمی

Sohrabi@aut.ac.ir

برای مقایسه عملکرد نانو کاتالیست تهیه شده با کاتالیست‌های دیگر از پارامتر  $\alpha$  که از مدل ASF به دست آمده، استفاده شد. نانو کاتالیست آهن به کار برده شده در رآکتور بستر ثابت در مقایسه با نانو کاتالیست‌های NANOCAT, BASF و کاتالیست صنعتی UCI گزینش پذیری  $C_{5+}$  بالاتری از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات اکسید آهن، نانو کاتالیست، سنتز فیشر- تروپش، طراحی آماری تاگوچی

## مقدمه

فرایند فیشر- تروپش (FT) به دلیل تولید هیدروکربن‌های مایع به عنوان سوخت‌های پاک، امروزه مورد توجه فراوان می‌باشد. واکنش فیشر- تروپش، هیدروژناسیون کاتالیستی مونوکسید کربن است که محصول آن محدوده وسیعی از هیدروکربن‌های پارافینی و الفینی و همچنین ترکیبات اکسیژن‌دار را در بر می‌گیرد [۱]. از میان کاتالیست‌های فرآیند فیشر- تروپش، کاتالیست‌های بر پایه آهن به دلیل هزینه کم و گزینش پذیری بالا برای تولید الفین‌های سنگین مورد توجه می‌باشند [۲ و ۳].

کاتالیست آهن در فرآیند FT با گاز سنتز حاصل از زغال سنگ و یا توده‌های حیاتی، به دلیل فعالیت بالا برای انجام

## چکیده

در این پژوهش، نانو ذرات اکسید آهن ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) با گستره ۵۰-۲۰ نانومتر به عنوان کاتالیست سنتز فیشر- تروپش در رآکتور بستر ثابت مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیزهای XRD, SEM و BET بر روی نانو ذرات اکسید آهن تازه و قرص نانو کاتالیست آهن تهیه شده انجام شد، تا اثر روش تهیه بر فعالیت کاتالیست بررسی گردد. نانو کاتالیست تهیه شده، فعالیت و گزینش پذیری مناسبی در شرایط معمولی سنتز فیشر- تروپش از خود نشان داد. به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی سنتز FT به کمک نانو کاتالیست آهن از روش طراحی آماری تاگوچی بهره گرفته شد. برای تشکیل جدول طراحی آزمایش‌ها سه فاکتور دما، نسبت مولی  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز ورودی به رآکتور به ترتیب در محدوده‌های  $200-260^\circ C$ ،  $0.67-1.0$  و  $3-15 NL gFe^{-1}h^{-1}$  در سه سطح انتخاب شد. آزمایش‌ها در فشار ثابت ۲۰ bar انجام شدند. میزان تولید  $C_{5+}$  به ازای مقدار مصرف گاز CO (بازده تولید  $C_{5+}$ ) به عنوان تابع هدف انتخاب گردید. شرایط بهینه عملیاتی حاصل از نتایج طراحی آماری به صورت زیر می‌باشد: دما  $260^\circ C$ ، نسبت مولی  $H_2/CO = 0.67$  و سرعت فضایی  $3 NL gFe^{-1}h^{-1}$ . بازده تولید  $C_{5+}$  در شرایط بهینه  $35/0948 (g/g cat. mol CO consumed)$  به دست آمد.

فیشر- تروپش استفاده گردید. نانو ذرات برای استفاده در رآکتور دانه‌بندی شدند. آنالیزهای XRD, BET و SEM برای بررسی ساختار نانوکاتالیست انجام شد. شرایط عملیاتی بهینه برای نانوکاتالیست توسط روش طراحی آماری تاگوچی تعیین گردید. در خاتمه، کارایی نانوکاتالیست به کار رفته با نانوکاتالیست‌های NANOCAT و BASF و کاتالیست صنعتی UCI مقایسه شد.

### آزمایش‌ها

#### آماده‌سازی کاتالیست

نانو پودر اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) از شرکت نانو آمور امریکا با مشخصاتی که در جدول زیر ذکر گردیده خریداری شد.

جدول ۱- مشخصات نانو پودر اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

$\alpha$	نوع ساختار کریستالی
۲۰-۵۰ nm	اندازه متوسط ذرات (APS)
۹۸ درصد	میزان خلوص
۵۰ m <sup>2</sup> /g	سطح ویژه (SSA)

با توجه به اینکه نانو پودر اکسید آهن جاذب رطوبت است، بعد از خریداری در دستگاه اتوکلاو نگهداری شد. برای استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در رآکتور، لازم است که قرص‌هایی از ذرات مذکور تهیه گردد. برای این منظور با استفاده از دستگاه قرص‌زنی در فشار ۱۰ bar، نانو پودر به صورت قرص درآمد. از آنجا که خاصیت تراکم‌پذیری این نانو ذرات بسیار بالاست، هیچ ماده دیگری به عنوان چسباننده به ذرات افزوده نگردید، تا بتوان صرفاً اثر اکسید آهن را به عنوان کاتالیست در این فرآیند مورد بررسی قرار داد. قرص‌های حاصل، خرد شده و با مش‌های استاندارد ۱۵۰-۱۰۰ (معادل ۱۵۰-۱۰۶ میکرومتر) الک گردیدند. ذرات باقی‌مانده روی الک مش ۱۵۰ به عنوان کاتالیست از دیگر ذرات جدا شدند.

#### آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

به‌وسیله آزمون پراش اشعه ایکس، می‌توان به فازهای بلوری موجود در ساختار کاتالیست و نحوه ترکیب عناصر

واکنش جابجایی آب- گاز مناسب می‌باشد، زیرا امکان استفاده از گاز سنتز با نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  پایین را فراهم می‌سازد [۳ و ۴]. از سویی، بازده زمان- فضایی (STY) کم، گزینش‌پذیری پایین محصولات، تجمع کاتالیست و تف جوشی<sup>۲</sup> آن کاربرد کاتالیست آهن را در بازه دمایی ۳۰۰-۲۶۰ محدود می‌کند [۱ و ۵].

از آنجا که در ذرات نانو نسبت سطح به حجم ذرات بالا می‌باشد، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیست قابل توجه است. مطالعات اندکی در مورد سنتز فیشر-تروپش در فاز دوغابی (رآکتورهای دوغابی) در شرایط عملیاتی معمولی با نانو ذرات ۲۰ [۶] و ۳ نانومتری [۷-۱۳] آهن گزارش شده است. با این حال در واکنش‌های گرم‌مازا مثل هیدروژناسیون مونوکسید کربن، نانو کاتالیست‌ها احتمالاً مؤثرتر و گزینش‌پذیرتر بوده یا خواص جالب دیگری با کاهش دما نشان می‌دهند. ماهاجان<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۰-۱۲] از نانو ذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با اندازه ذرات متوسط ۳ نانومتر (NANOCAT) و ۲۰-۸۰ نانومتر (BASF) در یک رآکتور دوغابی جهت سنتز فیشر- تروپش استفاده کردند و نشان دادند که عملکرد این سیستم قابل مقایسه با کاتالیست‌های با پایه شرکت UCI برای سنتز فیشر- تروپش با ترکیب ( $69/6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ،  $5/1 \text{ K}_2\text{O}$ ،  $8/3 \text{ SiO}_2$ ،  $2/6 \text{ CuO}$ ) می‌باشد. با وجودی که در این سیستم از پایه استفاده نمی‌شود، به دلیل ریز بودن ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، مساحت سطح کاتالیست‌های NANOCAT و BASF به ترتیب برابر  $255 \text{ m}^2/\text{gr}$  و  $16-20 \text{ m}^2/\text{gr}$  گزارش شده است. محققان فوق مزیت این سیستم را کار در دمای کمتر ( $220^\circ \text{C}$ ) و توقف فعالیت واکنش جابجایی آب گاز بیان کردند. سارکار<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۳] از نانو ذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با اندازه ذرات متوسط ۳ نانومتر در رآکتور دوغابی برای بررسی تغییرات فازی و ریخت‌شناسی نانوکاتالیست آهن طی سنتز فیشر- تروپش استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند که نانو ذرات آهن طی واکنش فیشر- تروپش در مقیاس نانو رشد کرده است. ماهاجان و همکارانش نیز چنین رفتاری را برای NANOCAT و BASF گزارش کرده‌اند [۱۱ و ۱۲].

در تحقیق حاضر، از نانو ذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با اندازه متوسط ۵۰-۲۰ نانومتر برای اولین بار در رآکتور بستر ثابت برای سنتز

1. Space Time Yield

2. Sintering

3. Mahajan

4. Sarkar

با یکدیگر پی برد. آنالیز XRD کاتالیست توسط یک دستگاه شکست سنجی فیلیپس از نوع XPert MPD با لامپ Cu/K $\alpha$  انجام شد.

برای تعیین نوع و میزان محصولات از دو دستگاه گاز کروماتوگراف که به صورت موازی با یکدیگر عمل می کردند، استفاده شد. گازهای خروجی از رآکتور توسط یک سه راهی T شکل به دستگاه های گاز کروماتوگراف که به صورت پیوسته مواد رآکتور را آنالیز می کنند، فرستاده می شد. دستگاه گاز کروماتوگراف اول، Agilent مدل ۶۸۹۰ ساخت کشور آمریکا بود که برای آنالیز محصولات واکنش به استثنای مونوکسید کربن به کار می رفت. دستگاه گاز کروماتوگراف دوم که از آن برای آنالیز مونوکسید کربن استفاده می شد، Shimadzu مدل B ۱۴ بود.

### نتایج و بحث

طیف های XRD نمونه ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که از تصاویر برمی آید، طیف های مربوط به ذرات و قرص اکسید آهن تفاوت چندانی با هم ندارند. از آنجا که خاصیت کاتالیستی به ساختار کریستالی مواد ارتباط دارد، لذا با توجه به نتایج شکل ۱، انتظار می رود که فشار ناشی از قرص زنی تغییری در خاصیت کاتالیستی ذرات به وجود نیاورده باشد.

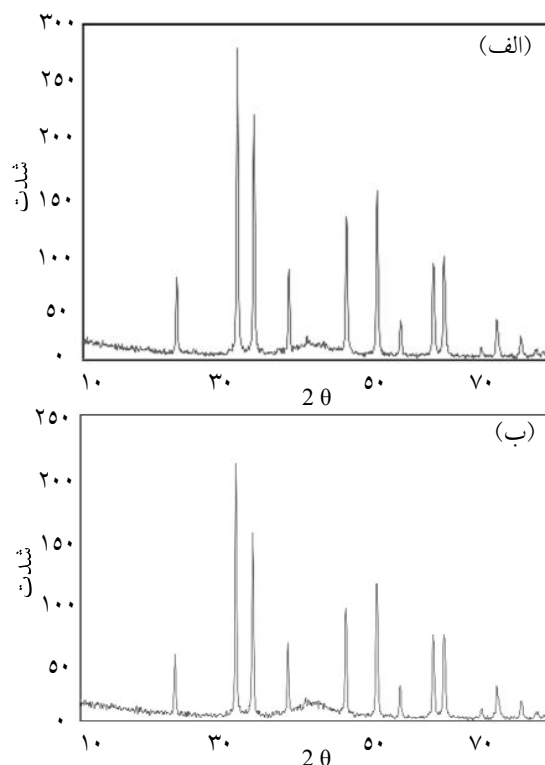
آنالیز تعیین اندازه سطح (BET) برای اندازه گیری مساحت سطح، اندازه و حجم حفرات نانوکاتالیست از آنالیز BET توسط دستگاه NOVA ۲۲۰۰ مدل ۷/۱۱ ساخت شرکت Quantachrome استفاده گردید.

### آنالیز SEM

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاهی است که به وسیله آن می توان اطلاعات میکرو ساختاری را از سطح نمونه به دست آورد. این آنالیز توسط دستگاه SEM مدل XL30 ساخت شرکت Philips انجام شد.

### سنتر فیشر - تروپش

جهت انجام آزمایش های رآکتوری به منظور بررسی فعالیت و گزینش پذیری نانوکاتالیست، از یک رآکتور لوله ای با قطر داخلی ۱/۶ cm و ارتفاع ۷۰ cm استفاده شد. ۱ gr نانوکاتالیست با ۵ gr کوارتز هم اندازه مخلوط و در رآکتور بارگیری می شود تا پس از فعال سازی، برای انجام آزمایش آماده باشد. فعال سازی نانوکاتالیست توسط گاز مونوکسید کربن با سرعت فضایی  $3 \text{ NL gFe}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، در دمای  $280^\circ \text{C}$  و فشار



شکل ۱- طیف های XRD نانو ذرات، (الف) قبل از قرص زنی و (ب) بعد از قرص زنی

نانو پودر در رآکتور بستر ثابت و جلوگیری از خروج آن انجام قرص زنی الزامی است، لذا می توان کاهش سطح نانوکاتالیست را پذیرفت.

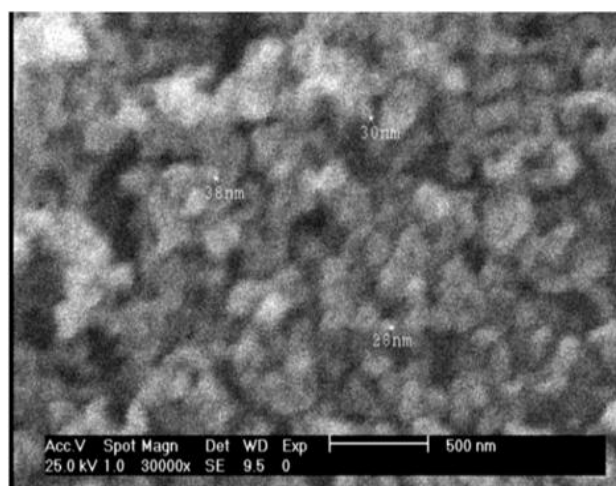
تصاویر SEM نمونه ها در شکل های ۲ و ۳ ارائه شده است. تصویر شماره ۲، نانو پودر اکسید آهن را قبل از قرص زنی نشان می دهد. همان گونه که در تصویر مشاهده می شود، این ذرات دارای ساختار کروی می باشند. متوسط اندازه ذرات نیز در محدوده ۵۰-۲۰ نانومتر قرار دارند.

نتایج حاصل از انجام آنالیز BET برای قرص کاتالیست و نانو پودر اکسید آهن در جدول ۲ ارائه شده است.

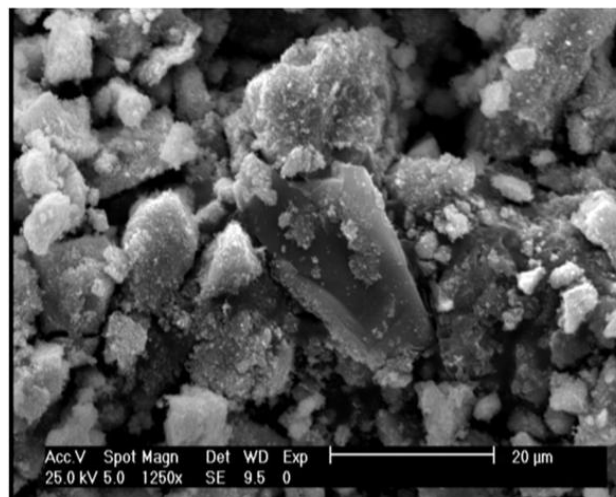
کاهش سطح فعال نانوکاتالیست، به دلیل قرص زنی و دانه بندی نانو پودر اکسید آهن می باشد. همان طور که ذکر شد، قرص زنی نانو پودر باعث از بین رفتن خاصیت نانویی ذرات اکسید آهن نمی شود. هر چند کاهش سطح فعال قرص کاتالیست نسبت به ذرات اولیه باعث کاهش فعالیت کاتالیست می شود، اما از آنجایی که برای بارگذاری

جدول ۲- مقایسه سطح BET برای نانو پودر و نانوکاتالیست

ویژگی	قرص کاتالیست	نانو پودر اکسید آهن (تازه)
مساحت سطح ( $m^2/g$ )	۲۸/۷۶۹	۵۰
حجم حفرات ( $cc/g$ )	۰/۱۳۹	-
اندازه حفرات (nm)	۲/۴۴	-



شکل ۲- تصاویر نانو پودر  $Fe_2O_3$  قبل از مش زنی



شکل ۳- نانوکاتالیست  $Fe_2O_3$

شده است. فعالیت بالای کاتالیست الزاماً به معنی مناسب بودن کارایی کاتالیست نیست، بلکه گزینش پذیری کاتالیست برای تولید محصولات هیدروکربنی سنگین ( $C_{5+}$ ) دارای اهمیت می باشد. از آنجا که هدف عمده انجام فرآیند FT تولید سوخت های مایع است که باید با کاهش تولید  $CO_2$  نامطلوب و افزایش تولید  $C_{5+}$  همراه باشد، لذا به حداکثر رساندن تولید  $C_{5+}$  به ازای مقدار مصرف گاز CO به عنوان تابع هدف انتخاب شد. در این مورد اثر متقابل درصد تبدیل خوراک و تولید  $C_{5+}$  مورد ارزیابی قرار می گیرد.

در شکل شماره ۳، تصویر قرص نانوکاتالیست اکسید آهن ارائه شده است. چنان که از تصویر مشخص است، قرص زنی باعث تجمع خوشه های نانو پودر می شود. به منظور بهینه سازی شرایط عملیاتی نانوکاتالیست آهن، از روش طراحی آماری تاگوچی بهره گرفته شد. برای تشکیل جدول طراحی آزمایش ها، سه فاکتور مهم و اثرگذار یعنی دما، غلظت خوراک ورودی (نسبت مولی  $H_2/CO$ ) و سرعت فضایی گاز در سه سطح انتخاب شدند. جدول ۳ طراحی آزمایش ها را در این مورد نشان می دهد. نتایج حاصل از انجام آزمایشات در جدول ۴ ارائه

جدول ۳- طراحی آزمایش های بهینه سازی

شماره آزمایش	دما ( $^{\circ}C$ )	نسبت مولی $H_2/CO$	سرعت فضایی گاز سنتز ( $NL\ gFe^{-1}h^{-1}$ )
۱	۲۶۰	۰/۶۷	۳
۲	۲۶۰	۱/۳۳	۹
۳	۲۶۰	۲	۱۵
۴	۲۸۰	۰/۶۷	۹
۵	۲۸۰	۱/۳۳	۱۵
۶	۲۸۰	۲	۳
۷	۳۰۰	۰/۶۷	۱۵
۸	۳۰۰	۱/۳۳	۳
۹	۳۰۰	۲	۹

جدول ۴- نتایج آزمایش های بهینه سازی

ترتیب انجام	شماره آزمایش	درصد تبدیل CO	بازده تولید $C_{5+}$ (g/g cat. mol CO consumed)
۱	۴	۱۰/۷۲	۱۳/۲۱
۲	۲	۲۰/۷۴	۹/۸۲
۳	۹	۹۶/۴	۴/۷۸
۴	۸	۹۳/۱۲	۵/۱۹
۵	۳	۲۸/۰۵	۱۵/۹۸
۶	۷	۳۳/۸	۹/۵۴
۷	۱	۳/۷۵	۳۵/۶۷
۸	۵	۵۸/۸۲	۶/۲۵
۹	۶	۹۷/۵۴	۴/۸۹

به ازای میزان مصرف CO کاهش می‌یابد. افزایش سرعت فضایی گاز سنتز باعث کاهش زمان ماند واکنش دهنده‌ها روی سطح کاتالیست می‌شود، لذا درصد تبدیل CO و میزان تولید محصولات از جمله هیدروکربن‌های سنگین کاهش می‌یابد. بنابراین به دلیل کاهش هم‌زمان درصد تبدیل و میزان تولید، افزایش سرعت فضایی گاز سنتز، تأثیر قابل توجهی بر بازده تولید  $C_{5+}$  داشته و باعث کاهش آن می‌شود. افزایش زمان ماند بر روی سطح کاتالیست، منجر به افزایش میزان تولید هیدروکربن‌های سنگین به دلیل وجود زمان کافی برای رشد زنجیره‌ها و افزایش امکان انجام واکنش‌های ثانویه، جذب دوباره الفین‌ها و تولید پارافین‌ها می‌شود. افزایش نسبت  $H_2/CO$  باعث افزایش فشار بخار  $H_2$  در محیط واکنش می‌شود. بنابراین، امکان خاتمه رشد زنجیره‌های هیدروکربنی افزایش می‌یابد و از سویی دیگر افزایش درصد تبدیل CO را نیز به دنبال دارد [۱۴ و ۱۵]. برهم‌کنش این دو عامل، هرچند در کل باعث کاهش بازده تولید  $C_{5+}$  می‌شود، اما در مقایسه با افزایش سرعت فضایی گاز سنتز دارای تأثیر کمتری است. شکل ۵ به روشنی مؤید این مطلب است.

شکل ۶ بیان‌گر برهم‌کنش پارامترهای دما و نسبت  $H_2/CO$  بر میزان تولید  $C_{5+}$  به ازای میزان مصرف CO در سرعت فضایی  $3 \text{ NL gFe}^{-1}\text{h}^{-1}$  می‌باشد.

برای بررسی اثر شرایط عملیاتی بر میزان تولید  $C_{5+}$  به ازای میزان مصرف CO یا به عبارت دیگر بازده تولید  $C_{5+}$ ، نتایج بر اساس ANOVA<sup>۱</sup> تجزیه و تحلیل شد و رابطه (۱) برای بیان تأثیر پارامترها بر تابع هدف به‌دست آمد.

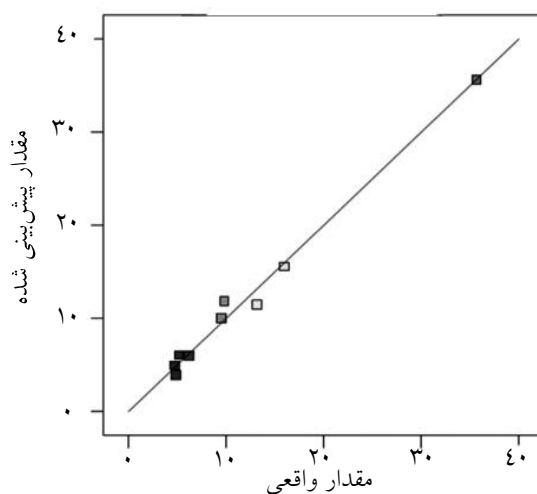
$$\begin{aligned} \text{میزان تولید } C_{5+} \text{ به ازای میزان مصرف CO} \\ = 107.89473 - 0.16613 \times T + 113.43573 \times (H_2/CO) \\ - 31.93867 \times S.V. - 0.51493 \times T \times (H_2/CO) \\ + 0.094202 \times T \times S.V. + 3.44791 \times (H_2/CO) \times S.V. \end{aligned} \quad (1)$$

در رابطه فوق، T معرف دما و S.V. معرف سرعت فضایی گاز سنتز می‌باشد.

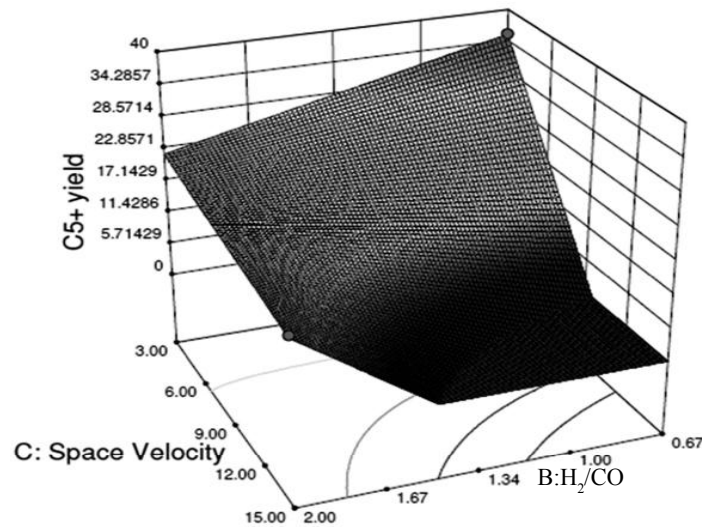
مقدار  $R^2$  برای مدل ارائه شده برابر ۰/۹۸۸۱ می‌باشد. در شکل ۴ مقایسه نتایج پیش‌بینی شده از مدل و نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها برای میزان تولید  $C_{5+}$  به ازای میزان مصرف CO ارائه شده است.

همان‌طور که از رابطه فوق مشخص است، اثر متقابل شرایط عملیاتی در میزان تابع هدف مؤثر می‌باشد. از میان پارامترهای عملیاتی بررسی شده در طراحی آماری، سرعت فضایی گاز سنتز، نسبت  $H_2/CO$  و دما به ترتیب پراهمیت‌ترین پارامترها می‌باشند.

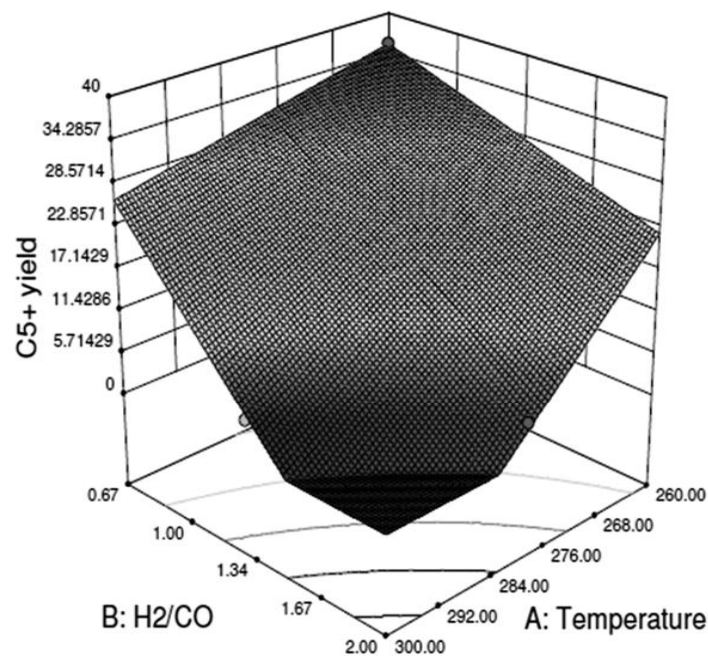
شکل ۵ اثر نسبت  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز در دمای  $260^\circ\text{C}$  را بر بازده تولید  $C_{5+}$  نشان می‌دهد. با افزایش نسبت  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز، میزان تولید  $C_{5+}$



شکل ۴- مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل



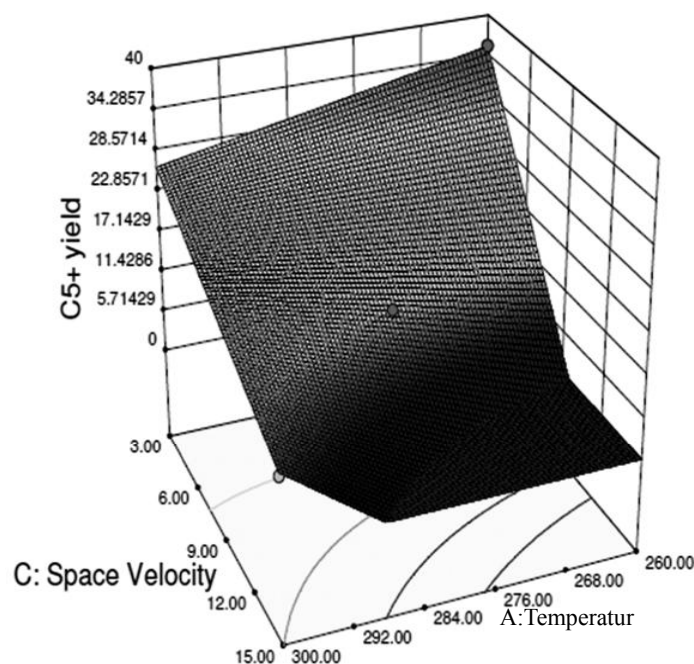
شکل ۵- اثر نسبت  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز بر بازده تولید  $C_{5+}$  ( $T=260^\circ C$ )



شکل ۶- اثر نسبت  $H_2/CO$  و دما بر بازده تولید  $C_{5+}$  (سرعت فضایی برابر با  $3 \text{ NL gFe}^{-1}\text{h}^{-1}$ )

کاهش سه پارامتر دما، نسبت  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز ورودی به رآکتور، باعث افزایش بازده تولید هیدروکربن‌های سنگین  $C_{5+}$  می‌شود. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها، برهم‌کنش پارامترهای دما و سرعت فضایی گاز سنتز و همچنین نسبت  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز را نشان می‌دهد که تأثیر زیادی بر بازده تولید  $C_{5+}$  دارند. شرایط بهینه عملیاتی حاصل از نتایج طراحی آماری در جدول ۵ ارائه شده است.

نتایج آزمایش‌های انجام شده، نشان می‌دهد که افزایش دما باعث افزایش درصد تبدیل  $CO$  و افزایش تولید  $CO_2$  می‌شود که با نتایج ارائه شده در مقالات دیگر در مورد کاتالیست‌های متعارف آهن مطابقت دارد [۱۵]. از سویی دیگر با افزایش دما امکان رشد زنجیره‌های هیدروکربنی کاهش می‌یابد. نمودارهای ۶ و ۷ نشان می‌دهد که برآیند دو اثر فوق باعث کاهش بازده تولید  $C_{5+}$  می‌گردد. از نمودارهای ارائه شده، مشخص می‌شود که



شکل ۷- اثر سرعت فضایی گاز سنتز و دما بر بازده تولید  $C_{5+}$  ( $H_2/CO = 0.77$ )

جدول ۵- بهترین شرایط عملیاتی

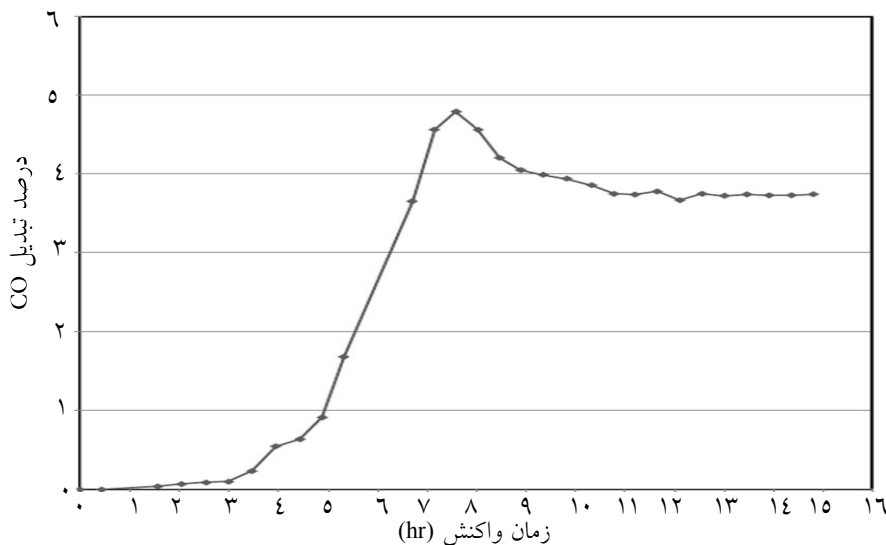
دما °C	نسبت $H_2/CO$	سرعت فضایی $(NL\ gFe^{-1}h^{-1})$	بازده تولید $C_{3+}$ (g/g cat. mol CO consumed)
۲۶۰	۰/۶۷	۳	۳۵/۵۹۴۸

در مطالعه حاضر، توزیع محصولات هیدروکربنی به کمک مدل ASF<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۹ تغییرات  $\log(X_n)$  بر حسب تعداد اتم کربن ( $n$ ) در شرایط بهینه رسم شده است. هیدروکربن‌های مورد نظر برای رسم این نمودار محدود به  $C_2-C_4$  می‌باشند. احتمال رشد زنجیر ( $\alpha$ ) برای این آزمایش برابر با ۰/۵۶ محاسبه شد که مقدار نسبتاً کمی است. باید به این نکته توجه داشت که تعداد محدود هیدروکربن‌ها ( $C_2-C_4$ ) در محاسبه  $\alpha$  یکی از دلایل اصلی برای پایین بودن این پارامتر است. هیدروکربن‌های فوق به علت فرار بودن، به آسانی از سطح کاتالیست دفع می‌شوند و در نتیجه احتمال رشد زنجیر برای این محدوده، کاهش می‌یابد.

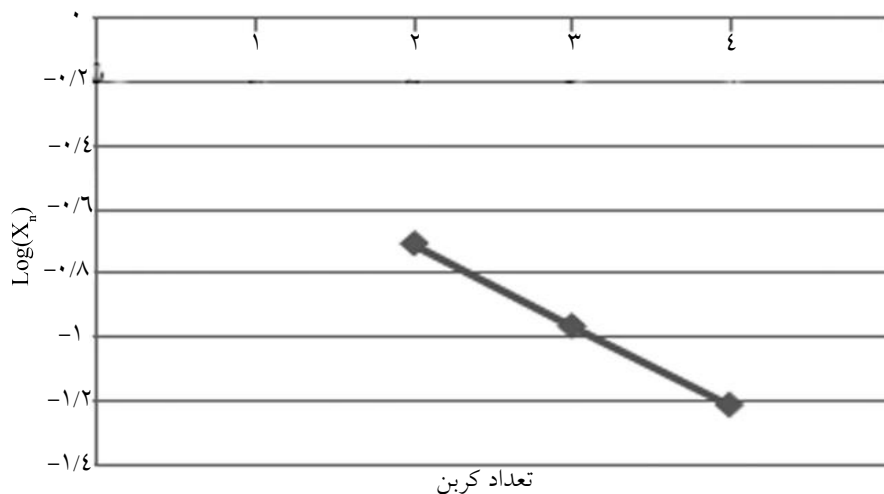
نمودار تغییرات درصد تبدیل CO در طول زمان واکنش (TOS) در شرایط عملیاتی بهینه در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که از نمودار بر می‌آید در ۱/۵ ساعت اولیه درصد تبدیل بسیار کم می‌باشد. اما با گذشت زمان به‌طور پیوسته درصد تبدیل افزایش یافته و بعد از گذشت ۴۵۶ دقیقه به حداکثر مقدار خود یعنی ۴/۸٪ می‌رسد. با ادامه واکنش، درصد تبدیل CO به تدریج کاهش یافته و نهایتاً بعد از پایدار شدن سیستم در مقدار ۳/۷۵٪ ثابت می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در ۵ ساعت پایانی آزمایش تغییری در درصد تبدیل CO ایجاد نمی‌شود. در تمام آزمایش‌های دیگر نیز در محدوده زمانی ۳-۵ ساعت، تغییری در درصد تبدیل مشاهده نگردید. لذا می‌توان نتیجه گرفت که نانوکاتالیست آهن دارای پایداری کافی برای انجام فرآیند فیشر-تروپش می‌باشد و در طول آزمایش، فعالیت آن کاهش نمی‌یابد.

1. Time on Stream  
2. Anderson Schulz Flory





شکل ۸- نمودار تغییرات درصد تبدیل CO با گذشت زمان، شرایط عملیاتی: دمای  $260^{\circ}\text{C}$ ، نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}=0.67$  و سرعت فضایی  $3\text{ NL gFe}^{-1}\text{h}^{-1}$



شکل ۹- توزیع ASF برای سنتز فیشر- تروپش با نانوکاتالیست آهن

دیگر از لحاظ گزینش پذیری هیدروکربن های سنگین، مقادیر  $\alpha$  در محدوده هیدروکربن های  $\text{C}_2\text{-C}_4$  برای چند نوع کاتالیست در جدول ۶ ارائه شده است.

در سال ۲۰۰۳ ماهاجان مقایسه ای بین عملکرد کاتالیست های NANOCAT و BASF با کاتالیست UCI در یک رآکتور دوغابی انجام داد [۱۱ و ۱۲]. نامبرده شرایط بهینه عملیاتی کاتالیست های مذکور را نیز تعیین کرد ( $\text{SV}=\frac{1}{5}-\frac{1}{4}\text{NLgFe}^{-1}\text{h}^{-1}$ ,  $P=7/8\text{bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ,  $T=240^{\circ}\text{C}$ ). از جدول ۶ ملاحظه می شود که نانوکاتالیست به کار رفته در رآکتور بستر ثابت، دارای  $\alpha$  بزرگتری نسبت به نانوکاتالیست های دیگر و همچنین کاتالیست صنعتی UCI می باشد.

توزیع حاصل از نتایج تجربی با مدل ASF هم خوانی کامل دارد. با افزایش فشار بخار CO، به دلیل کاهش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  احتمال جذب مجدد الفین ها و انجام واکنش های ثانویه کاهش می یابد. بنابراین انحراف اتیلن از مدل ASF مشاهده نمی شود [۱۶-۱۹].

درصد مولی پیش بینی شده از مدل ASF برای متان در این واکنش برابر با ۰/۳۵ و مقدار درصد مولی متان که از انجام آزمایش حاصل شده، برابر با ۰/۵۳ است. علت این اختلاف، وجود مسیرهای گوناگون برای تولید متان است که توسط مدل ASF قابل پیش بینی نمی باشد. انحراف متان از مدل ASF در بسیاری از مقالات گزارش شده است [۱ و ۱۶-۱۹]. جهت مقایسه عملکرد نانوکاتالیست با کاتالیست های

جدول ۶- مقایسه احتمال رشد زنجیر ( $\alpha$ ) و  $R^2$ -Value

R <sup>2</sup> -Value	احتمال رشد زنجیر ( $\alpha$ )	کاتالیست
۱	۰/۵۶	نانوکاتالیست آهن ( $Fe_2O_3$ ) <sup>*</sup>
۰/۹۱	۰/۵۲	NANOCAT
۰/۸۷	۰/۵۴	BASF
۰/۹۵	۰/۵۰	UCI

(\*) مطالعه حاضر

## نتیجه گیری

گاز CO است، افزایش می یابد. شرایط بهینه عملیاتی صورت دما  $260^\circ C$ ، نسبت  $H_2/CO = 0.7$  و سرعت فضایی  $3 \text{ NL gFe}^{-1}\text{h}^{-1}$ ، تعیین شد. مقایسه مقادیر احتمال رشد زنجیر ( $\alpha$ ) در محدوده  $C_2-C_4$  برای نانوکاتالیست به کار رفته و نانوکاتالیست های BASF، NANOCAT و کاتالیست صنعتی UCI، نشان داد که نانوکاتالیست آهن احتمالاً فعالیت بیشتری برای تولید هیدروکربن های سنگین از خود نشان می دهد.

نتایج آنالیزهای BET، XRD و SEM بر روی نانو ذرات اکسید آهن و قرص نانوکاتالیست تهیه شده، نشان داد که قرص زنی تأثیر چندانی بر خاصیت نانو ذرات اکسید آهن نداشته و کاتالیست به کار رفته می تواند به عنوان یک نانوکاتالیست مورد استفاده قرار گیرد. نتایج بهینه سازی نشان داد که با کاهش دما، نسبت مولی  $H_2/CO$  و سرعت فضایی گاز سنتز ورودی به رآکتور، تابع هدف که میزان تولید هیدروکربن های سنگین ( $C_{3+}$ ) به ازای میزان مصرف

## منابع

- [1] Tavakoli A., Sohrabi M. & Kargari A., "Application of Anderson-Schulz-Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts", Chem. Eng. J., Vol. 136, pp. 358-363, 2008.
- [2] Van der Laan G.P. & Beenackers A.A.C.M., "Hydrocarbon selectivity model for the gas-solid Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp. 1277-1290, 1999.
- [3] Schulz H., "Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal. A Gen., Vol. 186, pp. 3-12, 1999.
- [4] Wan H.J., Wu B.S., Zhang C.H., Xiang H.W., Li Y.W., Xu B.F. & Yi F., "Study on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", Catalysis Communications, Vol. 8, pp. 1538-1545, 2007.
- [5] Mansker L.D., Jin Y., Bukur D.B. & Datye A. K. Appl. Catal. A Gen., "Characterization of slurry phase iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis", Vol. 186, pp. 277-296, 1999.
- [6] Itoh H., Hosaka H., Ono T. & Kikuchi E., "Properties and product selectivities of iron ultrafine particles as a catalyst for liquid phase hydrogenation of carbon monoxide", Appl. Catal., Vol. 40, pp. 53-66, 1988.
- [7] Huang C.S., Xu L. & Davis B.H., "Fischer-Tropsch Synthesis: impact of pretreatment of ultrafine iron oxide upon catalyst structure and selectivity", Fuel Sci. Technol. Int., Vol. 11, pp. 639-666, 1993.
- [8] Huang C.S., Ganguly B., Huffman G.P., Huggins F.E. & Davis B.H., "Fischer-Tropsch Synthesis: mossbauer studies of pretreated ultrafine iron oxide catalysts", Fuel Sci. Technol. Int., Vol. 11, pp. 1289-1312, 1993.
- [9] Xu L., Bao S., O'Brien R.J., Hout D.H., Davis B.H., "Iron Fischer-Tropsch catalysis- properties of an ultrafine

- iron oxide catalyst*", Fuel Sci. Technol. Int., Vol. 12, pp. 1323-1353, 1994.
- [10] Mahajan D., Kobayashi A. & Gupta N., "*Fischer-Tropsch synthesis catalysed by ultrafine particles of iron: cessation of water-gas shift activity*", J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 795-796, 1994.
- [11] Mahajan D., Gutlich P. & Stumm U., "*The role of nano-sized iron particles in slurry phase Fischer-Tropsch synthesis*", Catal. Commun., Vol. 4, pp. 101-107, 2003.
- [12] Mahajan D., Gutlich P., Ensling J., Pandya K., Stumm U. & Vijayaraghavan P., "*Evaluation of nanosized iron in slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis*", Energy Fuels, Vol. 17, pp. 1210-1221, 2003.
- [13] Sarkar A., Seth D., Dozier A.K., Neathery J.K., Hamdeh H.H., Davis B.H., "*Fischer-Tropsch synthesis: morphology*", Phase Transformation and Particle Size Growth of Nano-scale Particles, Catal Lett, Vol. 117, pp. 1-17, 2007.
- [14] Davis B.H., "*Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables*", Catalysis Today, Vol. 84, pp. 83-98, 2003.
- [15] Liu Y., Teng B.T., Guo X.H., Li Y., Chang J., Tian L., Hao X., Wang Y., Xiang H. W., Xu Y. Y. & Li Y. W., "*Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 272, pp. 182-190, 2007.
- [16] Ji Y.Y., Xiang H.W., Yang J.L., Xu Y.Y., Li Y.W. & Zhong B., "*Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst*", Appl. Catal. A Gen., Vol. 214, pp. 77-86, 2001.
- [17] Van Der Laan G.P. & Beenackers A.A. C.M., "*Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review*", Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 41, pp. 255-318, 1999.
- [18] Schulz H. & Claeys M., "*Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions*", Appl. Catal. A Gen., Vol. 186, pp. 91-107, 1999.
- [19] Zimmerman W.H., Bukur D.B., Ledakowicz S., "*Kinetic model of Fischer-Tropsch selectivity in the slurry phase*", Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp. 2707-2712, 1992.