

تهیه کاتالیست آهن – موردنایت اسیدی (H-Mordenite) برای

تهیه انواع هیدروکربن‌ها

مهدی اسکویی

مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

بدهد. در این نسبت همچنین مشاهده می‌شود که تعداد مکانهای اسیدی در پایه موردنایت به حداکثر می‌رسد و بیشترین درصد محصول در محدوده هیدروکربن‌های سبک (C₁-C₄) قرار دارد و چنانچه این نسبت تغییر کند (افزایش یا کاهش یابد) میزان تولید محصول هیدروکربن‌های سنگین مانند واکس بیشتر می‌شود. برای موردنایت که نسبت SiO₂/Al₂O₃ برابر ۱۷ و از حلال CHX نیز استفاده شده باشد، فعالیت کاتالیستی در زمان کوتاه تری اتفاق می‌افتد و نیاز به مراحل آماده سازی کمتری است.

اثر دو نوع حلال (Cyclohexane) CHX و (Tetrahydrofuran) THF برای ارایه کربونیل آهن و همچنین اثر تعداد مکانهای اسیدی در پایه موردنایت (H-Mordenite) به وسیله تغییر نسبت SiO₂/Al₂O₃ برابر ۱۱ و ۱۷ و ۶۱ در ساختار کریستالی موردنایت برای تهیه انواع هیدروکربن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از حلال CHX می‌تواند اندازه خوشه های اکسید آهن و یا آهن فلزی کوچکتری را مخصوصاً برای نسبت SiO₂/Al₂O₃ برابر ۱۷

Preparation of Iron/H-Mordenite for Light Hydrocarbons Production

M. Oskoie
Sharif University

ABSTRACT

Effect of two different solvents, such as CHX (cyclohexane) and THF (tetrahydrofuran) for Iron carbonyl and also no. of acidic sites in the substrate (mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ ratio 11, 17, 61) were investigated. By using CHX as a solvent results in formation of smaller average particle sizes of Iron or Iron species,

especially for the ratio of 17. Most percentage of light hydrocarbons (C₁-C₄) could be obtained for this catalyst. If the ratio changes (increasing or decreasing) then the percentage of higher hydrocarbons much as wax will be increased. For the mordenite with the ratio of 17 and CHX used as a solvent shorter time and less preparation process needs for activation.

مقدمه

نسبت های ۱۱ و ۱۷ و ۶۱ مورد بررسی قرار گرفتند و به عنوان پایه کاتالیست انتخاب شدند. با استفاده از حلال های CHX (cyclohexane) و THF (tetrahydrofuran)

موردنایت اسیدی (H-Mordenite) یکی از انواع زئولیت ها است که به وسیله تغییر نسبت SiO₂/Al₂O₃ ، می‌توان تعداد مکان های اسیدی را تغییر داد. در این مطالعه

شده و توسط روش تقطیر، محلول همراه کربونیل روی پایه اسیدی در مدت ۴۸ ساعت چند بار در داخل دستگاه به چرخ در آمد تا اطمینان حاصل شود که فرصت لازم برای قرار گرفتن میزان کافی کربونیل روی پایه فراهم شده است. سپس نمونه‌ها در داخل اتاقک شیشه‌ای و در مجاورت گازی اثر و در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. میزان درصد آهن در هر کدام از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد که میزان آن بیشتر از حد انتظار بود. نمونه‌ها به دفعات با محلول‌های THF و یا CHX شستشو داده شدند تا درصد آهن تقریباً در تمامی نمونه‌ها بین ۱۵٪ تا ۱۸٪ باشد. تعدادی از نمونه‌ها در مجاورت هوای اطاق و دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. با توجه به روش ساخت کاملاً یکسان و تغییر نوع موردنایت اسیدی که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۱۱ و ۱۷ و ۶۱ بوده تعدادی نمونه برای دو نوع حلال متفاوت CHX و THF آماده شدند.

روش شناسایی نمونه

برای شناسایی نمونه‌های تهیه شده از روشهای جذب اتمی برای اندازه‌گیری درصد آهن و اسپکروسکوپی IR برای شناسایی نوع و تعداد مکانهای اسیدی در پایه موردنایت و جذب سطحی BET برای اندازه‌گیری مساحت سطح قبل و بعد از تهیه کاتالیست‌ها استفاده شدند. به علاوه از روشهای مغناطیسی ساکن برای تعیین نوع ترکیبات آهن و اندازه‌گیری متوسط خوشه‌های آهن یا مشتقات آهن و اسپکروسکوپی ماسپاور برای تایید نتایج به دست آمده و همچنین احتمال برهم کنش بین پایه فلز استفاده شد. فعالیت‌های کاتالیست‌های تهیه شده به وسیله میکروراکتور از طریق خوراک اولیه $\text{H}_2:\text{CO}$ به نسبت ۱:۱ در دمای ۲۸۰-۳۰۰-۳۲۰-۳۴۰ و در ثابت فشار ۳۰۰ psi در زمانهای متعدد، اندازه‌گیری شد. با استفاده از روش XRPD برای تشخیص نوع ترکیبات در نمونه‌ها و نیز برای تائید اطلاعات کسب شده از روش‌های دیگر شناسایی انجام شد.

برای کربونیل آهن از نوع $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ و روش تقطیر (distillation) کربونیل آهن در شرایط کاملاً یکسان، روی پایه‌های اسیدی موردنایت کاشته شدند. بعد از حرارت دهی و تجزیه کربونیل، خوشه‌های آهن و یا اکسید آن در ابعاد نانومتری (براساس آزمایشهایی که نتیجه آنها در شکل‌های ۲ و ۳ ارایه شده است) روی پایه قرار گرفتند. با استفاده از انواع روش‌های جذب سطحی مانند جذب CO یا N_2 و همچنین اشعه X-جذب اتمی-اسپکروسکوپی IR و ماسپاور و اندازه‌گیری مغناطیسی ساکن و سپس میکروراکتور برای شناخت فعالیت‌های کاتالیستی توسط گازهای سنتز شده $\text{CO}:\text{H}_2$ ، درصد محصول انواع هیدروکربن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

دمای میکروراکتور از ۲۸۰ تا ۳۴۰ درجه سانتیگراد تغییر یافت در حالیکه فشار آن ۳۰۰psi ثابت بود. سپس فعالیت کاتالیستی تعداد زیادی نمونه در زمانهای متفاوت برای دو نوع حلال CHX و THF به دست آمد. نمونه‌ها بعد از مرحله روش ساخت در داخل محفظه خلاء از داخل محلول خارج شدند و توسط جریان گازی بی اثر مانند N_2 در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند (آنها به نام نمونه AR معرفی شده‌اند) و نمونه‌هایی که در مجاورت هوا در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند را با H500 معرفی کرده‌اند. چنانچه در روش ساخت از حلال CHX استفاده شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد و در مجاورت هوا حرارت داده شده باشند را با H500CHX و یا در صورتیکه از حلال THF استفاده شده باشد با H500 THF در این مقاله معرفی شده است. نمونه‌هایی که در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد در مجاورت گاز N_2 خشک شده باشند بسته به نوع حلال آنها به صورت ARCHX و یا ARTHF معرفی شده‌اند.

روش ساخت کاتالیست

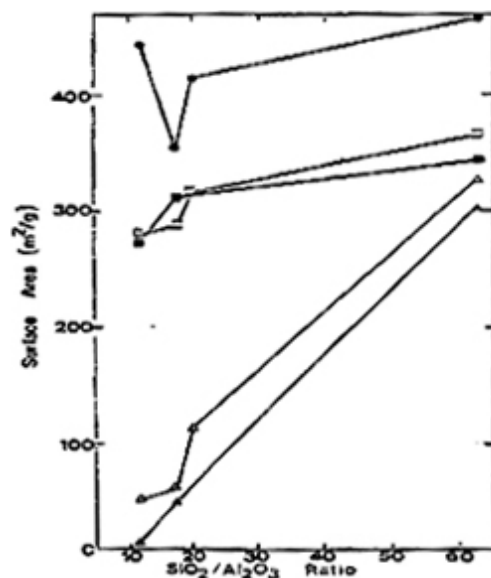
از دو نوع حلال تتراهیدروفوران (THF) و سیکلو هگزان (CHX) برای حل کردن کربونیل آهن $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ استفاده

نتیجه گیری

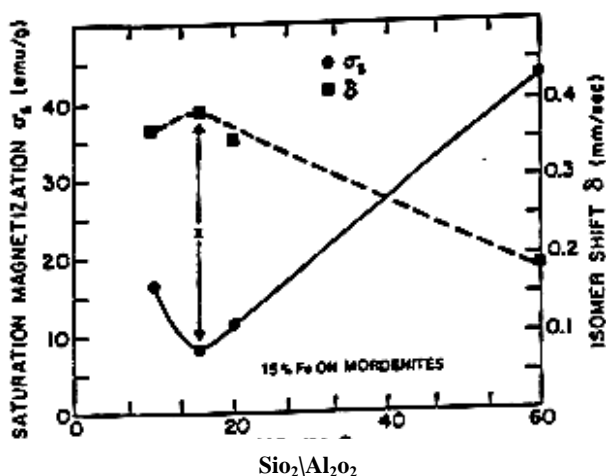
مساحت سطح یکباره کاهش می یابد. در صورتی که همین نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شود مساحت سطح از حدود $50 \text{ m}^2/\text{g}$ برای حالت قبل از حرارت دهی به حدود $300 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش می یابد. این فرایند می تواند رشد یا جمع شدن خوشه های فلزی آهن در اثر حرارت را نشان دهد و هنگام باز شدن دهانه کانالهای موردنایت، گاز CO می تواند به داخل کانالها نفوذ می کند. این پدیده برای هر دو نوع نمونه ARCHX و ARTHF در شکل مشاهده می شود شکل ۲، ابعاد متوسط خوشه های اکسید آهن بر نمونه های AR و تغییرات نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ را نشان می دهد که به وسیله روش میدان مغناطیسی ساکن انجام شده است و نشان می دهد که اندازه متوسط خوشه های فلزی در نمونه ای که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۱۷ است کوچکتر از دیگر نمونه ها است.

مطالعات انجام شده نشان می دهد که کربونیل آهن $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ بسیار سهل تر در داخل حلال THF حل می شود تا CHX، اما اندازه متوسط خوشه های آهن یا اکسید آهن در نمونه هایی که از حلال CHX استفاده شدند کوچکتر از THF می باشد.

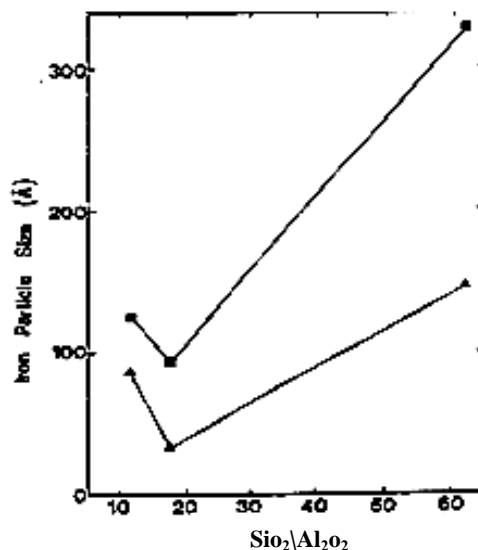
شکل ۱ اندازه گیری مساحت سطح پایه برای نسبت های $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۱۱ و ۱۷ و ۶۱، نشان می دهد که مساحت سطح در یک گرم پایه موردنایت اسیدی (H-Mordenite) بسیار بالاست ($400 \text{ m}^2/\text{g}$) اما بعد از تهیه کاتالیست مساحت سطح مخصوصاً در نمونه های ARCHX افت چشمگیر دارد و نتایج بعدی نشان می دهد در این نمونه خوشه های فلزی بسیار کوچکی شکل گرفته و باعث مسدود شدن دهانه کانالهای داخلی موردنایت شده است، در نتیجه مولکولهای CO قادر به نفوذ به داخل این کانالها نمی باشند و



شکل ۱ - مساحت سطح نمونه های کاتالیست Fe/H-Mordenite پایه موردنایت (●) نمونه های کاتالیست H 500 THF (□) و H 500 CHX (■) که به ترتیب با داده های CHX و THF همراه با عملیات حرارتی ۵۰۰ سانتیگراد خشک شده اند، نمونه های کاتالیست ARCHX (▲) و ARTHF (Δ) که با محلول های CHX و THF همراه با عملیات حرارتی در مجاورت گاز ازت خشک شده اند.



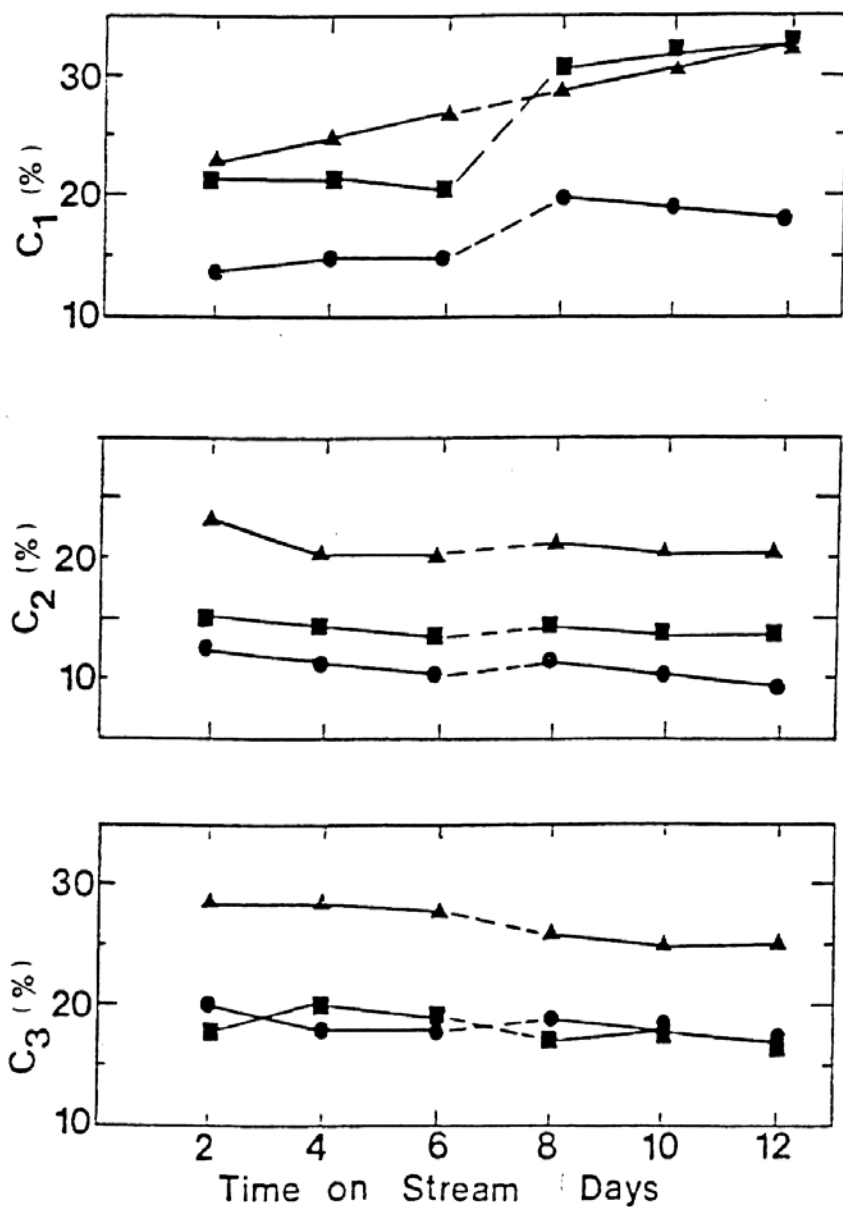
شکل ۳ - مقایسه بین اندازه متوسط خوشه های آهن و تغییرات ایزومر در اسپکتروسکوپی ماسباور با نسبت SiO_2/Al_2O_3 در پایه موردنایت.



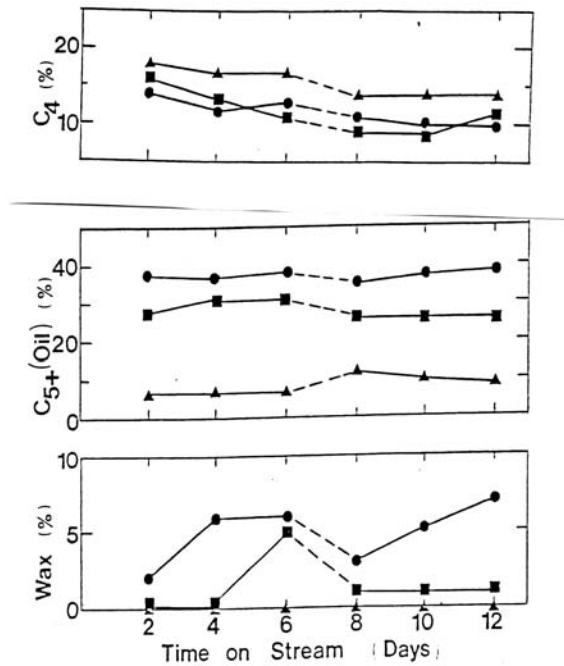
شکل ۲ - اندازه متوسط خوشه های فلزی آهن که توسط روش جذب سطحی گاز N_2 برای نمونه های ARCHX و ARTHF به دست آمده است.

بالایی برخوردار است و می توان برهم کنش بین خوشه های نانومتری آهن را با پایه موردنایت از روی تغییرات ایزومری نمونه را نشان داد. این اطلاعات در شکل ۳ قابل مشاهده است که به وسیله دو روش اسپکتروسکوپی ماسباور و روش مغناطیسی ساکن مقایسه شده اند. همانطوریکه از این شکل پیداست و برهم کنش بین پایه و خوشه های آهن را نشان می دهد، هر چه ابعاد خوشه کوچکتر باشد تغییرات ایزومر بیشتر شده و در واقع در صورتیکه شعاع خوشه های فلزی آهن از مقدار معینی کوچکتر باشد برهم کنش بین فلز - پایه قابل مشاهده است. فعالیت کاتالیستی نمونه توسط میکروراکتور و در دماهای متفاوت و فشار ۳۰۰ psi در زمانهای متعددی انجام شد. نمونه های CHX در مدت ۴ روز فعال می شوند. در حالیکه نمونه های AR THF بعد از ۱۴ روز فعالیت مناسب از خود نشان می دهند. درصد تبدیل H_2 و CO و درصد خوراک اولیه راکتور همراه با درصد وزنی محصولات هیدروکربنی برای هر کدام از دو حلال همراه با تغییر نسبت SiO_2/Al_2O_3 در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است.

و حتی اگر نوع حلال برای کربونیل آهن تغییر یابد، هنوز هم کوچکترین ابعاد آهن روی پایه ای تشکیل می شود که نسبت SiO_2/Al_2O_3 برابر ۱۷ می باشد. روش مغناطیسی ساکن که منحنی آهنربایش نمونه را بر حسب دما رسم می کند می تواند نوع و تعداد فازهای آهن تشکیل شده در نمونه را معلوم کند. توسط این روش اختلاف بین آهن فلزی با اکسیدهای آهن $\alpha - Fe_2O_3$ و $\gamma - Fe_2O_3$ و Fe_3O_4 یا FeO به راحتی توسط منحنی آهنربایش قابل تشخیص است. بنابراین در تمام مراحل ساخت نمونه های آهن - موردنایت می توان از این روش ساده استفاده کرد و میزان یا درصد آهن فلزی را نسبت به ترکیبات آهن مانند اکسید آهن به دست آورد. به علاوه اندازه متوسط خوشه های آهن یا اکسید آن و یا حتی شکل توزیع خوشه های فلزی را به دست آورد و جالب اینجاست که هر چه ابعاد خوشه های فلزی آهن کوچکتر باشد بهتر می توان توزیع ابعاد آهن و یا اکسید آهن را توسط این روش مشخص کرد. اسپکتروسکوپی ماسباور هم مانند روش مغناطیسی ساکن برای این کار از دقت



شکل ۴ - درصد وزنی محصولات انواع هیدروکربن‌ها بر حسب زمان برای نمونه های ARCHX که نسبت SiO_2/Al_2O_3 بین ۱۱ و ۱۷ و ۶۱ تغییر داده شده است.



شکل ۵- درصد وزنی محصولات انواع هیدروکربن های سنگین تر برای نسبت های

متفاوت SiO_2/Al_2O_3 برای نمونه های AR CHX

جدول ۱- اثر نسبت SiO_2/Al_2O_3 و نوع حلال CHX و یا THF برای تولید انواع هیدروکربن ها و

همچنین نسبت تبدیل $CO : H_2$ در خوراک اولیه.

نوع کاتالیست	درصد تبدیل		درصد توزیع فرآورده های راکتور					درصد توزیع فرآورده های هیدروکربوری					
	CO	H ₂	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	HC	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	WAX
15% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=11$ THF	۲۲	۲۷	۷۸	۵	۳	۹	۶	۱۳	۶	۱۱	۱۱	۵۳	۴
15% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=11$ THF	۳۹	۶۶	۵۳	۳	۱۹	۱۳	۱۳	۱۵	۱۲	۱۸	۱۲	۳۷	۶
17.5% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=17$ THF	۱۵	۳۱	۷۷	۶	۵	۷	۵	۵۶	۱۴	۱۲	۹	۹	۰
14.6% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=17$ CHX	۲۲	۳۴	۷۱	۶	۸	۹	۷	۲۵	۲۱	۲۹	۱۷	۷	۰
15.8% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=61$ THF	۱۱	۳۶	۷۸	۵	۴	۸	۶	۲۱	۱۲	۱۹	۱۸	۳۰	۰
15.0% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=61$ CHX	۶۰	۶۴	۳۶	۳	۳۴	۱۱	۱۷	۲۲	۱۵	۲۰	۱۳	۳۱	۰

جدول ۲- نسبت محصول اولفین به اشباع برای نمونه های ARCHX و ARTHF با نسبت های SiO_2/Al_2O_3 برابر ۱۱ و ۱۷ و ۶۱ که در دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳۰۰ psi به دست آمده است.

کاتالیست	نسبت C_n^-/C_n						مابع	
	C_2		C_3		C_4		[۱]	[۲]
	[۱]	[۲]	[۱]	[۲]	[۱]	[۲]		
15% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=11$ THF	۱،۰		۴،۵		۲،۷		۵،۱	
15% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=11$ THF		۰،۷		۲،۶		۱،۰		۰،۲۲
17.5% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=17$ THF	۰،۱		۰،۵		۱،۳		-	
14.6% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=17$ CHX		۰،۱		۰،۷		۰،۲		۰،۵
15.8% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=61$ THF	۰،۵		۲،۲		۲،۰		۱،۰	
15.0% Fe/H-Mord. $SiO_2/Al_2O_3=61$ CHX		۰،۲		۰،۵		۰،۲		۰،۷

گرفت. زیرا در این گروه از نمونه ها نسبت های ۱۱ و ۶۱ میزان مکانهای اسیدی کاهش یافته است و لذا میزان هیدروکربن های سنگین تر (C_{5+}) افزایش پیدا کرده است. تفاوت بین نمونه های نسبت ۱۱ با ۶۱ در این است که محصولات نهایی برای نسبت ۱۱ بیشتر برای واکس و هیدروکربن های سنگین (C_{5+}) می باشد درحالیکه در نسبت ۶۱ محصولات هیدروکربن های سنگین کمتر و یا اصلاً برای واکس مشاهده نمی شود. شاید علت اصلی آن مربوط به اندازه خوشه های آهن فلزی یا مشتقات آن باشد که در نسبت ۱۱ بسیار کوچکتر از نسبت ۶۱ می باشد. همین مسئله را می توان در جدول ۲ ملاحظه کرد، چون دو نمونه ARCHX و ARTHF برای یک نسبت مثلاً ۱۷، دارای مکانهای اسیدی یکسان هستند ولی اندازه خوشه های فلزی در نمونه ARCHX کوچکتر می باشند و لذا درصد محصول مابع نیز

جدول ۱، اطلاعات کسب شده در دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳۰۰psi برای نمونه هایی است که تعداد مکانهای اسیدی یعنی نسبت SiO_2/Al_2O_3 تغییر یافته و از دو نوع حلال CHX و THF نیز استفاده شده است. همانطور که از این جدول پیداست بیشترین درصد محصول هیدروکربن های سبک (C_4 تا C_1) مربوط به نسبت SiO_2/Al_2O_3 برابر ۱۷ می باشد و این تغییرات را می توان در شکل ۴ بهتر مشاهده می شود. در صورتی که نسبت SiO_2/Al_2O_3 همان نسبت ۱۷ در نظر گرفته شود، میزان محصول هیدروکربن های سنگین تر مانند C_4 و C_5 و محصول واکس کاهش می یابد. درصد هیدروکربن های سنگین برای نسبت هایی به دست می آید که تعداد مکانهای اسیدی در پایه آن کمتر باشد. این پدیده را می توان از مقایسه نمونه های H500CHX یا THF برای نسبت های SiO_2/Al_2O_3 برابر ۱۱ و ۶۱ نتیجه

تولید شده است.

به طور خلاصه فعالیت های کاتالیست آهن - موردنایت برای تهیه انواع هیدروکربن‌های از گاز سنتز شده CO:H_2 مورد بررسی قرار گرفتند. دو عامل که عبارتند از اثر پایه به صورت تغییرات $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، در ساختار بلوری موردنایت یا تعداد مکانهای اسیدی در پایه و اندازه خوشه های فلزی (مانند آهن) در میزان محصول هیدروکربن‌هایی که مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

نتایج به دست آمده نشان می دهد در صورتی که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۱۷ باشد تعداد مکانهای اسیدی در پایه به حداکثر می رسد و کوچکترین خوشه‌های آهن فلزی روی آن

تشکیل می‌شود و بر هم کنش بین آهن فلزی و مکانهای اسیدی مشاهده می‌شود و این نمونه می‌تواند درصد بالاتری از گاز سنتز شده را به هیدروکربورهای سبک $\text{C}_1\text{-C}_4$ تبدیل کند. نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۱۱ باشد تعداد مکانهای اسیدی کمی کاهش می‌یابد ولی تغییرات چشمگیری در اندازه خوشه‌های فلزی مشاهده نمی‌شود. اما درصد محصول هیدروکربن‌های سنگین تر به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. اثر حلال CHX و THF نشان می‌دهد که حلال CHX می‌تواند خوشه‌های فلزی کوچکتری را تشکیل دهد و نیاز مراحل آماده سازی کاتالیست در زمانهای کوتاهتری خواهد بود.

منابع

- [1] P. B. Koradia, J. R. Kiovsky, Optimization of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Mole Ratio of Mordenite for n – Pentane Isomerization. J. Catal. 66:24-33,1980.
- [2] C. Lo, K. R. M. Rao, Mossbauer and Magnetic Studies of Bifunctional Medium-Pore, Zeolite-Iron Catalyts Used in Synthesis Gas Conversion. Advances in chemistry series, Vol. 194, American Chemical Society, Washington, D. C. 1981.
- [3] J. Scherzer, D. Fort. Zeolite – Supported Metal Catalysts for Fischer – Tropsch Reactions. J. Catal 58:118, 1981.
- [4] P. A. Jacobs, Zeolites, Elsevier parts, 1989.
- [5] A. Kiennemann. Iron – based Catalytic Procrursors in the Fischer- Tropsch Synthesis. J. Molecular Catal, 6:293-297, 1979.
- [6] J. J. Spivey, Specialist Periodical Reports, J. Mat. Chem. Vol. 9, 1992.
- [7] B. Imelik, Catalysis by Acids and Bases, Studies in surface science and catalysis 20, Amsterdam Elsevir, 985.
- [8] H. M. Gager, M. C. Hobson, Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 11, 117-125, 1975.