

مقایسه اثر پایه ها و پروموترهای مختلف بر کاتالیست کبالت در سنتز فیشر- تروپش در راکتورهای بستر ثابت و ستون حبابی دوغابی

مریم عزیزی، عباسعلی خدادادی، محمد علی موسویان، علی کریمی
ابوالقاسم محمدی، احمد توسلی

پژوهشکده گاز - پژوهشگاه صنعت نفت

Email: azizim@ripi.ir

چکیده

بهترین کاتالیست در سنتز فیشر - تروپش از نظر بازدهی، طول عمر و گزینش پذیری کاتالیست کبالت می باشد. به جهت بهبود عملکرد این کاتالیست ارتقادهنده های مختلفی استفاده می شود. راکتورهای ستون حبابی دوغابی مفیدترین سیستم در سنتز فیشر - تروپش می باشند. در اغلب مقالات و پتنت های موجود برای بررسی نحوه عملکرد کاتالیست های ابداعی از راکتورهای بستر ثابت استفاده شده است. بدلیل شرایط متفاوت واکنش در راکتورهای بستر ثابت (واکنش درفاز گازی) در مقایسه با راکتورهای ستون حبابی دوغابی (واکنش درفاز مایع)، برخی از اثرات دیده شده در یک سیستم ممکن است لزوما در سیستم دیگر مشاهده نشوند. بنابر این هنگام استفاده از این کاتالیست ها در راکتورهای دوغابی ممکن است نتایج حاصل با پیش بینی های اولیه یکسان نباشد. در این تحقیق کاتالیست کبالت با پایه ها و ارتقادهنده های مختلف ساخته شد. ویژگیهای نمونه های ساخته شده به روشهای مختلف تعیین شد. همه نمونه های ساخته شده تحت شرایط کاملا یکسان در یک میکرو راکتور تست شده و چگونگی عملکرد این نمونه ها از نظر فعالیت و گزینش پذیری با هم مقایسه شده است. همچنین به جهت بررسی چگونگی اثر ارتقادهنده ها بر عملکرد کاتالیست در راکتورهای ستون حبابی دوغابی، برخی از نمونه های ساخته شده تحت شرایط کاملا یکسان در این راکتور تست شده و عملکرد آنها از نظر فعالیت و گزینش پذیری با هم مقایسه شد. از نظر کیفی در غالب تست های راکتوری انجام شده در بستر ثابت نیز نتایج مشابهی دیده می شود اما نسبت افزایش سرعت تولید هیدروکربنها در نمونه های با ارتقادهنده به نمونه های بدون ارتقادهنده در راکتورهای بستر ثابت بیشتر است.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر- تروپش؛ راکتور بستر ثابت؛ راکتور دوغابی؛ کبالت؛ پایه؛ ارتقادهنده

مقدمه

وجود منابع عظیم گاز طبیعی و اقتصادی نبودن انتقال آن به مراکز مصرف دور دست، و هم چنین ذخایر رو به کاهش نفت خام، تبدیل گاز به فراورده های مایع را ضروری می سازد. سنتز فیشر - تروپش یکی از روشهای تبدیل گاز طبیعی به سوختهای مایع است. در این فرایند گاز طبیعی ابتدا با اکسیداسیون جزئی به گاز سنتز تبدیل میشود. در مرحله دوم گاز سنتز در حضور کاتالیست و با واکنشهای زیر به

هیدروکربنها که اغلب پارافینهای خطی با زنجیره های بلند هستند، تبدیل می شود.



آب و دی اکسید کربن محصولات جانبی می باشند. محدوده محصولات بدست آمده با توجه به شرایط عملیاتی و نوع کاتالیست های بکار رفته از C_1 تا C_{30} گسترده است. در مرحله آخر هیدرو کربنهای حاصل با فرایند هیدروکراکینگ به محصولات میان تقطیر که فاقد سولفور،

نیترژن، و فلزات می باشند، تبدیل می شوند. آهن، کبالت و برخی از فلزات گروه VIII جدول تناوبی مانند روتنیم بعنوان کاتالیستهای این سنتز شناخته شده اند. بهترین کاتالیست از نظر بازدهی، طول عمر و گزینش پذیری کاتالیست کبالت می باشد. در ساخت این کاتالیست از پایه های سیلیکا، آلومینا و تیتانیا استفاده می شود. به جهت بهبود عملکرد کاتالیست، ارتقادنده های مختلفی مانند روتنیم، رنیم، هافنیم، سریم، زیرکونیم و برخی اکسیدهای قلیایی به آن افزوده می شود. همزمان با گرایش تجاری به کاتالیست کبالت در این سنتز، غالب فعالیتهای تحقیقاتی انجام شده بطور خصوصی انجام گرفته و بصورت شخصی نگهداری شده است. در دو دهه اخیر تعداد زیادی پتنت در زمینه ساخت و بهینه سازی این کاتالیست منتشر شده است. مقایسه عملکرد این کاتالیست های ابداعی منحصر بر پایه ادعاهای ذکر شده در این پتنت ها بسیار مشکل است، زیرا اکثر این کاتالیست ها در شرایط متفاوتی تست شده اند. داده های موجود در این پتنت ها بسیار محدود است و اجازه هیچگونه مقایسه ای با داده های منابع دیگر را نمی دهد. در واحد های صنعتی سنتز فیشر- تروپش از راکتور های بستر ثابت، بستر سیال و بستر دوغابی استفاده می شود. در راکتورهای بستر دوغابی به دلیل حرکت حبابها جریان گاز می تواند رژیمهای جریانی آشفته و حبابی داشته باشد. در این نوع راکتورها سوسپانسیون مایع و کاتالیست کاملاً به هم خورده و جریان گاز به صورت قالبی و مایع بصورت درهم است. لذا دمای مخلوط واکنش ثابت بوده و گرادیانهای دمایی شعاعی و محوری که مختص به راکتورهای بستر ثابت است، وجود نداشته و امکان عملیات در دمای بالاتر فراهم می باشد. دمای بالا باعث سرعت واکنش بالاتر شده و تبدیل در هر عبور جریان افزایش می یابد. تماس بین گاز سنتز و ذرات کاتالیست بسیار مهم است. همین مسئله باعث سرعت تولید بالاتر در راکتورهای ستون حبابی دوغابی (باوجود مقدار کاتالیست کمتر) نسبت به سایر راکتور ها می شود. مصرف کاتالیست به ازای واحد تن محصول در

راکتورهای ستون حبابی دوغابی فقط حدود ۲۰٪ تا ۳۰٪ راکتورهای بستر ثابت می باشد. امکان تعویض و اضافه کردن کاتالیست بدون توقف واحد برای این راکتورها فراهم است. این امر هزینه نگهداری را کاهش می دهد. هزینه عملیاتی این راکتور ها نسبت به سایر راکتور های مورد استفاده به دلیل ماهیت دمایی ثابت، افت فشار کمتر، قرار داشتن در حالت بهینه تماس گاز و کاتالیست و کنترل ساده تر، خیلی کمتر است. لذا راکتور های ستون حبابی دوغابی مفید ترین سیستم در این سنتز می باشند. در اغلب مقالات و پتنت های موجود برای بررسی نحوه عملکرد کاتالیست های ابداعی از راکتور های بستر ثابت استفاده شده است. بدلیل شرایط متفاوت واکنش در راکتورهای بستر ثابت (واکنش درفاز گازی) در مقایسه با راکتورهای ستون حبابی دوغابی (واکنش درفاز مایع)، برخی از اثرات دیده شده در یک سیستم ممکن است لزوماً در سیستم دیگر مشاهده نشوند. بنابر این هنگام استفاده از این کاتالیست ها در راکتورهای دوغابی ممکن است نتایج حاصل با پیش بینی های اولیه یکسان نباشد.

در این تحقیق کاتالیست کبالت با پایه ها و پروموتورهای مختلف که توسط شرکت های بزرگ از قبیل گلف، شل و استات اویل توصیه شده اند، ساخته شد. همه نمونه های ساخته شده تحت شرایط کاملاً یکسان در یک راکتور بستر ثابت تست شدند. چگونگی عملکرد این نمونه ها از نظر فعالیت و گزینش پذیری در راکتور بستر ثابت با هم مقایسه شده است. همچنین به جهت بررسی نحوه عملکرد کاتالیست های توصیه شده در راکتورهای ستون حبابی دوغابی، برخی از نمونه ها تحت شرایط یکسان در یک راکتور ستون حبابی دوغابی تست شدند. چگونگی عملکرد آنها از نظر فعالیت و گزینش پذیری در راکتور دوغابی با هم مقایسه شده است.

فعالتهای آزمایشگاهی ساخت کاتالیست

ساعت در دمای 120°C در آون خشک شده و سپس با سرعت $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 500°C رسیده و ۳ ساعت در این دما کلسینه شدند. قابل ذکر است نمونه های با پایه تیتانیا در دمای 350°C کلسینه شدند.

تعیین ویژگیهای کاتالیست

آنالیز عنصری نمونه ها و تعیین فازهای موجود در کاتالیست به روش های XRF و XRD با استفاده از دیفرکتومتر فیلیپس مدل PW1840 با لامپ Cu انجام گرفت. همانگونه که در شکل های ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است، فاز غالب در کاتالیست اکسید شده، Co_3O_4 می باشد که با علامت ستاره نشان داده شده است. اندازه متوسط کریستالهای تولید شده Co_3O_4 در کاتالیست کلسینه شده با استفاده از نتایج XRD تعیین شد. با توجه به اینکه کبات در شرایط واکنش بصورت فلز احیا شده Co^0 میباشد، قابلیت احیاء اکسید کبات مهمترین عامل در فعالیت کاتالیست است. قابلیت احیاء نمونه های ساخته شده از دمای ۲۵ تا 900°C درجه سانتی گراد با آزمایشهای TPR تعیین شد. در تمام منحنی های TPR دو پیک مشاهده شده است که پیک اول مربوط به احیا Co_3O_4 به CoO و پیک دوم نشاندهنده تبدیل CoO به Co^0 می باشد. در تمامی نمونه ها با افزودن ارتقا دهنده، دمای احیا اولیه نمونه ها کاهش یافته است. در طیف TPR نمونه A0 علاوه بر دو پیک فوق یک پیک پهن نیز دیده میشود که به نظر میرسد مربوط به آلومینات کبات باشد. علاوه بر این مقایسه منحنی های TPR مربوط به پایه تیتانیا نشان میدهند که افزودن ارتقا دهنده ها به آن از تشکیل تیتانات کبات که در دمای بالا احیا میشود جلوگیری کرده است. شکل های ۴، ۵ و ۶ این نتایج را نشان میدهند. علاوه بر موارد فوق آنالیز جذب فیزیکی BET نیز روی نمونه ها صورت گرفت. نتایج ویژگی سنجی نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است.

کاتالیست های تهیه شده بر پایه های آلومینا و سیلیکا دارای ۱۵٪ وزنی و نمونه های با پایه تیتانیا دارای ۱۲٪ وزنی کبات می باشند. از ارتقادهنده های رنیم، روتنیم، لانتانیم، زیرکونیم و پتاسیم استفاده شده است. در هر مورد یک نمونه از کاتالیست ها نیز بدون ارتقادهنده و فقط با فلز فعال کبات ساخته شده است. در ساخت هریک از نمونه ها از روش های توصیه شده در پتنت ها استفاده شده است [۳، ۴، ۱، ۲]. قبل از ساخت، پایه های آلومینا و سیلیکا در دمای 500°C و پایه تیتانیا در دمای 650°C به مدت ده ساعت کلسینه شدند. برخی کاتالیستهای تهیه شده به همراه فرمولاسیون نمونه ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱) - فرمولاسیون کاتالیست ها

نمونه کاتالیست	پایه	درصد کبات	نوع و درصد ارتقا دهنده	نوع و درصد اکسیدی
A0	Al_2O_3	۱۵٪	-	-
A1	Al_2O_3	۱۵٪	Ru (۱٪)	-
A2	Al_2O_3	۱۵٪	Re (۱٪)	K (۱٪)
T0	TiO_2	۱۲٪	-	-
T1	TiO_2	۱۲٪	Ru (۱٪)	-
T2	TiO_2	۱۲٪	Ru (۱٪)	K (۱٪)
S0	SiO_2	۱۵٪	-	-
S1	SiO_2	۱۵٪	Ru (۱٪)	-
S2	SiO_2	۱۵٪	Zr (۱٪)	-

برای نشان دادن فلز فعال بر روی پایه از تلقیح محلول آبی نترات کبات با غلظت و حجم مشخص استفاده شد. ارتقا دهنده ها با استفاده از محلول آبی ترکیبات آنها بر روی پایه ها نشانده شدند. نمونه ها پس از فیلتراسیون به مدت ۶

جدول (۲) - نتایج ویژگی سنجی نمونه ها

نمونه کاتالیست	BET(m ² /gr)	H ₂ TPR (%Red 25-900 °C)	XRD Co ₃ O ₄ dp(nm)
A0	۱۷۱	۹۰	۱۸
A1	۱۶۵	۸۸/۹۳	۱۸/۵
A2	۱۹۵	۹۶/۴۱	۱۹
T0	۱۳	۷۲	۳۸
T1	۱۶	۸۰	۳۹
T2	۱۵	۷۹	۳۹
S0	۲۰۲	۸۸/۵۳	۲۰/۷
S1	۲۰۶	۹۵	۲۷/۴
S2	۲۱۹	۹۲/۲۷	۲۰/۹

گذاری در راکتور بستر دوغابی، کاتالیست در یک راکتور بستر سیال همانند شرایط قبل احیاء می شود. واکنش در دمای ۲۴۰-۲۲۰ °C و فشار ۸ اتمسفر و شدت جریان ۱۵۰cc/min خوراک انجام می شود.

آنالیز نمونه های گازی هر ۲ الی ۳ ساعت صورت می گیرد. در آزمایشات راکتور دوغابی در فواصل زمانی مختلف از فاز مایع نمونه برداری شده و آنالیز می شود. در هر آزمایش سرعت تبدیل گاز منو اکسید کربن با استفاده از آنالیز محصولات در دستگاه کروماتو گرافی محاسبه می شود. توزیع ASF رسم شده و پارامتر احتمال رشد زنجیرها (α) محاسبه می شود. با استفاده از درصد محصولات حاصل و تعیین شدت جریان خروجی محصولات سرعت تولید هیدروکربنها بر واحد وزن کاتالیست در هر ساعت و همچنین گزینش پذیری تک تک محصولات محاسبه می شوند.

نتایج و بحث

در جدول ۳ اثر پرو موترها و پایه های مختلف بر فعالیت و گزینش پذیری محصولات در راکتور بستر ثابت نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود، تفاوت در فعالیت کاتالیست های بدون ارتقادهنده A0 و S0 اندک است ولی فعالیت کاتالیست با پایه تیتانیا به مراتب کمتر از دو نمونه دیگر است. از نظر سلکتیویته در مورد نمونه های A0 و S0 دیده می شود که ضریب احتمال رشد زنجیر در نمونه S0 مقداری کمتر از نمونه A0 است. به عبارت دیگر، گزینش پذیری متان و هیدروکربنهای سبکتر در کاتالیست با پایه سیلیکا اندکی بیشتر از کاتالیست با پایه آلومینا است. تولید محصولات سبک در کاتالیست با پایه تیتانیا بیشتر از دو نمونه دیگر است.

فعالیت و گزینش پذیری نمونه ها

نمونه های کاتالیست در یک میکرو راکتور تست شدند. این سیستم از یک راکتور به قطر داخلی ۸ میلیمتر تشکیل شده است. خوراک با نسبت $H_2/CO = 2/1$ به راکتور هدایت می شود. در هر نوبت ۲۵gr از کاتالیست در راکتور بار گذاری می شود. کاتالیست تحت جریان هیدروژن خالص با سرعت ۵ °C/min به دمای ۴۰۰ °C رسیده و به مدت ۱۲ ساعت در این دما نگه داشته می شود. واکنش در دمای ۲۲۰ °C و فشار یک اتمسفر و شدت جریان ۳۰cc/min خوراک انجام می شود. به جهت بررسی نحوه عملکرد کاتالیست های توصیه شده در راکتورهای ستون حبابی دوغابی، برخی از نمونه ها در یک راکتور ستون حبابی دوغابی تست شدند. این سیستم از یک راکتور به قطر داخلی ۱۸ میلیمتر تشکیل شده است. در هر نوبت ۴ گرم کاتالیست با مش ۲۰۰/۴۰۰ استفاده می شود. از اکتاکوزان به عنوان محیط نگه دارنده استفاده شده است. قبل از بار

جدول (۳) - نتایج تست راکتوری نمونه ها در بستر ثابت

پارامتر رشد زنجیر (α)	سرعت (g-CH ₂ /g-cat/hr)	گزینش پذیری (CH ₄ wt%)	درصد تبدیل % CO mole	نمونه کاتالیست
.۰۶۷	.۰۸۹۲	۲۲/۳۵	۵/۲۹	A0
.۰۶۵	.۰۱۹	۲۵/۵	۱۱/۲۶	A1
.۰۷۲	.۰۱۲۶	۲۱/۵	۷/۴۷	A2
.۰۵۹۷	.۰۶۹۳	۳۷	۴/۱	T0
.۰۵۹۲	.۰۱۵۱	۳۵/۰۳	۸/۸۳	T1
.۰۶۱	.۰۱۲۷	۳۲/۱	۷/۴	T2
.۰۶۴	.۰۰۸۵	۲۶	۵/۰۴	S0
.۰۶۳	.۰۱۴۵	۲۷	۸/۶	S1
.۰۶۲	.۰۲۱	۲۸/۵	۱۲/۴۵	S2

کاتالیست کبالت بر پایه TiO₂ با افزودن ارتقادهنده روتیم حدود ۳ برابر شده است. مقایسه نمونه های T0 و T2 نشان میدهد که ارتقادهنده پتاسیم اثر منفی در فعالیت این کاتالیست دارد ولی اثر آن در افزایش محصولات سنگین مثبت است. در کاتالیست کبالت بر پایه SiO₂ همراه با ارتقادهنده زیرکونیا قابلیت احیا کاتالیست بطور قابل توجهی افزایش یافته و فعالیت کاتالیست بیش از دو برابر شده است اما اثر ارتقادهنده روتیم در افزایش فعالیت کاتالیست کبالت با پایه سیلیکا کمتر از زیرکونیا است. از نظر سلکتیویته ارتقادهنده زیرکونیا سبب افزایش گزینش پذیری متان و در نتیجه کاهش پارامتر α شده است. ارتقادهنده روتیم نیز گزینش پذیری متان را افزایش داده است ولی نسبت افزایش متان در نمونه S1 کمتر از نمونه S2 است.

در جدول ۴ نتایج تست راکتوری در بستر دوغابی نمونه های با پایه های سیلیکا در دمای ۲۴۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود، در نمونه S₂ همراه با ارتقا دهنده زیرکونیا در صد تبدیل منواکسید کربن و فعالیت کاتالیست نسبت به نمونه S₀ تقریباً ۱/۸ برابر شده است اما ارتقادهنده روتیم اثرش در افزایش فعالیت کاتالیست کبالت کمتر از زیرکونیا است. مقایسه مقادیر جداول ۳ و ۴ نشان میدهد که نسبت افزایش سرعت تولید هیدروکربنها در نمونه های با ارتقادهنده به نمونه های بدون ارتقا دهنده در راکتور های بستر ثابت بیشتر است.

جدول (۴) - نتایج تست راکتوری نمونه ها در بستر دوغابی

پارامتر رشد زنجیر (α)	سرعت (g-CH ₂ /g-cat/h)	گزینش پذیری (CH ₄ wt%)	سرعت تبدیل CO (mole%)	نمونه کاتالیست
.۰۷۱	.۰۵۸	۲۶	۱۲/۷	S ₀
.۰۷۰	.۰۸۹	۲۷	۱۹/۴	S ₁
.۰۶۸	۱/۰۵	۲۸/۵	۲۲/۹	S ₂

داده های ستون های دوم و چهارم جدول فوق همچنین نشان می دهند که افزودن ارتقا دهنده های رتیم و روتیم به کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا فعالیت آنرا ۲ تا ۳ برابر افزایش می دهد. یکی از دلایل این روند ، افزایش قابلیت احیا در اثر توزیع بهتر کبالت و بنابراین افزایش تعداد سایتهای فعال می باشد. شکل ۳ مؤید این مسئله است. در نمونه های A0، A1 و A2 افزودن ارتقا دهنده روتیم تولید متان را افزایش داده و سبب کاهش پارامتر α شده است ولی در نمونه A2 درصد متان کاهش یافته و گزینش پذیری هیدروکربنهای سنگین تر و در نتیجه پارامتر α افزایش یافته است. وجود ارتقادهنده پتاسیم در نمونه A2 سبب افزایش تولید محصولات سنگین شده است. بعلاوه همانگونه که در شکل ۳ نیز دیده میشود، افزودن این پروموتورها به کاتالیست با پایه آلومینا از تشکیل آلومینات کبالت جلوگیری میکند. این ترکیب قابلیت احیاء را کم کرده و فعالیت کاتالیست را کم میکند [۵]. فعالیت

heavy hydrocarbons”, U.S. Patent, 4794099 (1988).

[5]-F. Rohr, O.A. Lindvag, A.Holmen, E.A. Blekkan, “Fischer-Tropsch Synthesis Over Cobalt Catalysts Supported On Zirconia – Modified Alumina”, Catalysis Today, 58 (2000) 247-254.

نتیجه گیری

پایه کاتالیست نقش اصلی در سرعت تولید هیدروکربن را دارد ولی در گزینش پذیری محصولات نقش قابل توجهی ندارد. بازدهی پایه ها بصورت $Al_2O_3 > SiO_2 >> TiO_2$ می باشد. رنیم و روتنیم فعالیت کاتالیست با پایه آلومینا را بطور قابل توجهی افزایش میدهند. روتنیم اثر منفی در گزینش پذیری داشته و تولید هیدروکربنهای سبکتر را افزایش میدهد ولی رنیم اثر مثبت در گزینش پذیری داشته و مقدار هیدروکربنهای سنگین تر را افزایش میدهد. ارتقا دهنده پتاسیم فعالیت کاتالیست را کم کرده ولی گزینش پذیری مواد سنگین را افزایش می دهد. روتنیم فعالیت کاتالیست با پایه تیتانیا را بطور قابل توجهی افزایش می دهد. اثر ارتقادهنده قلیایی بر کاتالیست با پایه تیتانیا همانند اثر آن بر کاتالیست کبالت با پایه آلومینا می باشد. اکسید زیرکونیم فعالیت کاتالیست با پایه سیلیکا را دو تا سه برابر افزایش می دهد، اما در گزینش پذیری محصولات اثر کمتری دارد. روتنیم اثر مشابهی در فعالیت کاتالیست با پایه سیلیکا دارد اما اثرش در افزایش فعالیت کمتر از ارتقا دهنده زیرکونیا است.

از نظر کیفی اثر ارتقادهنده ها در راکتور بستر ثابت و بستر دوغابی مشابه است. اما از نظر کمی نتایج حاصل از دو سیستم در نمونه های با ارتقادهنده و نمونه های بدون ارتقا دهنده متفاوت می باشند.

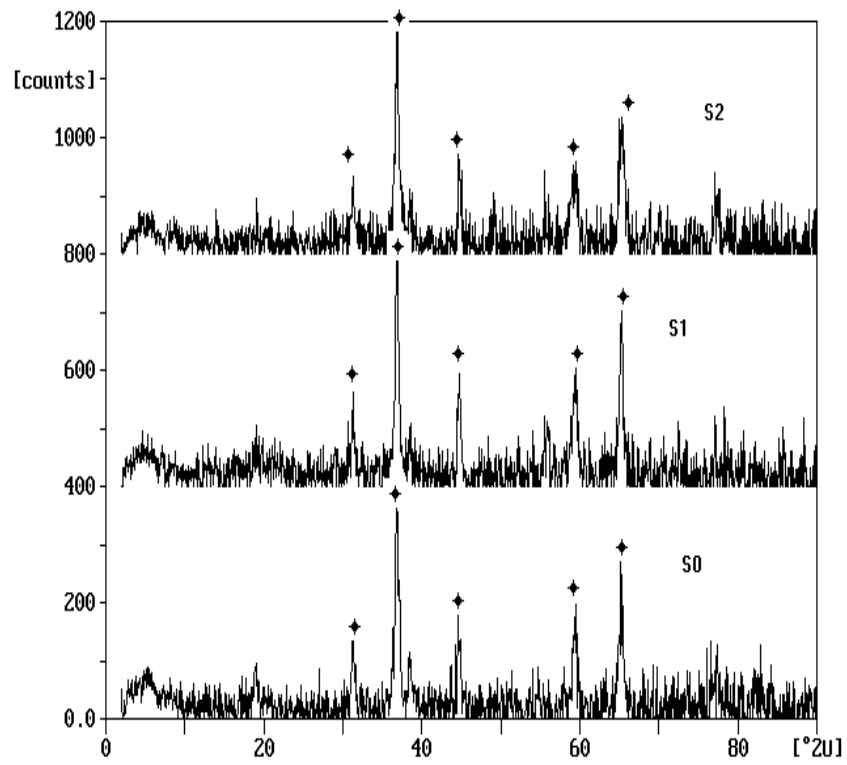
منابع

[1]-T.P. Kobylinski, “Conversion of synthesis gas using a cobalt-ruthenium catalyst”, U.S. Patent, 4088671 (1978).

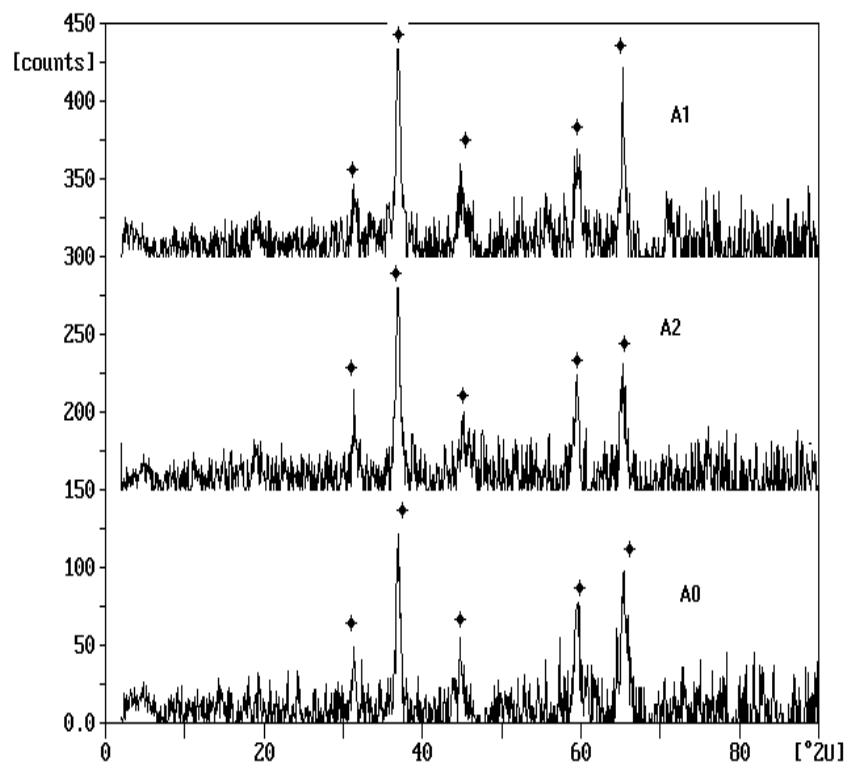
[2]-H. Beuther, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell, “Fluid bed catalyst for synthesis gas conversion and utilization thereof for preparation of diesel fuel”, U.S. Patent, 4413064 (1983).

[3]-M.F.M. Post, S.T. Sie, European Pat. Appl., 0167215 A2 (1986).

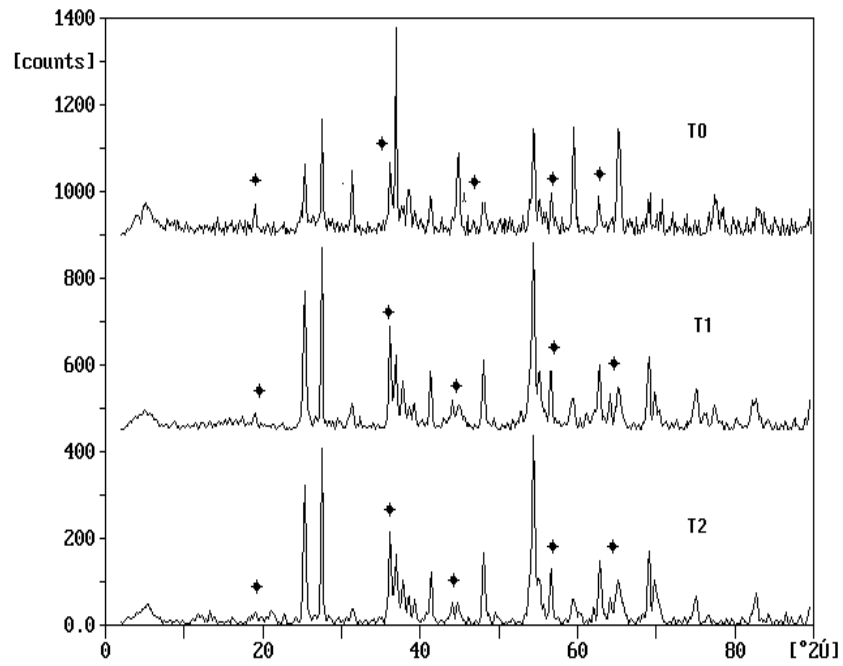
[4]-E. Iglesia, S. Soled, R.A. Fiato, “SiO₂-promoted cobalt catalyst on a support of TiO₂ for converting synthesis gas to



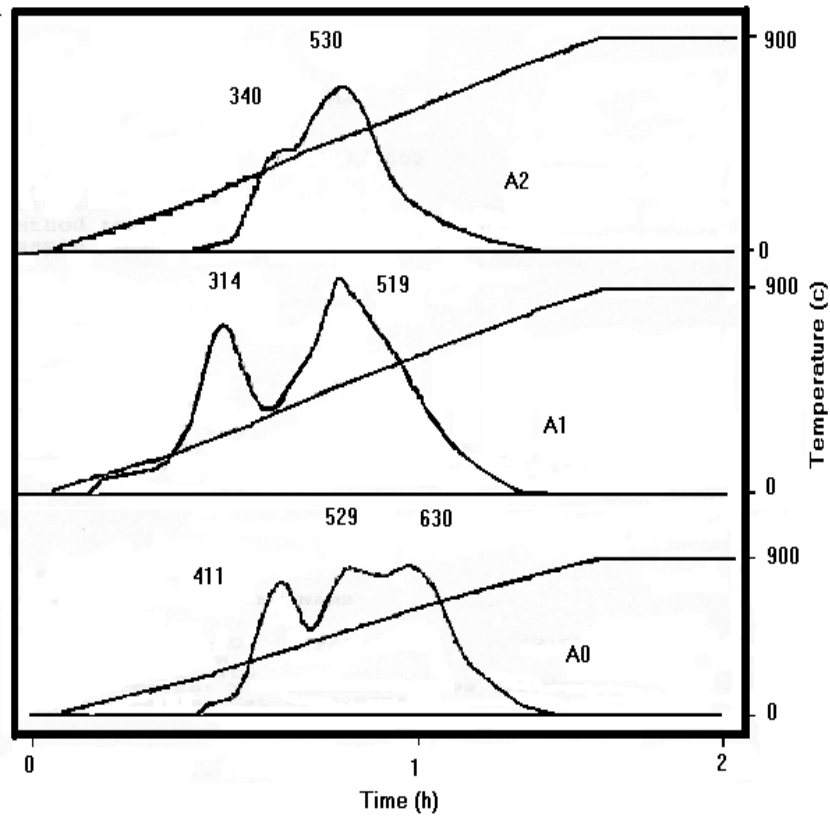
شکل (۱) - طیف XRD نمونه های پایه سیلیس



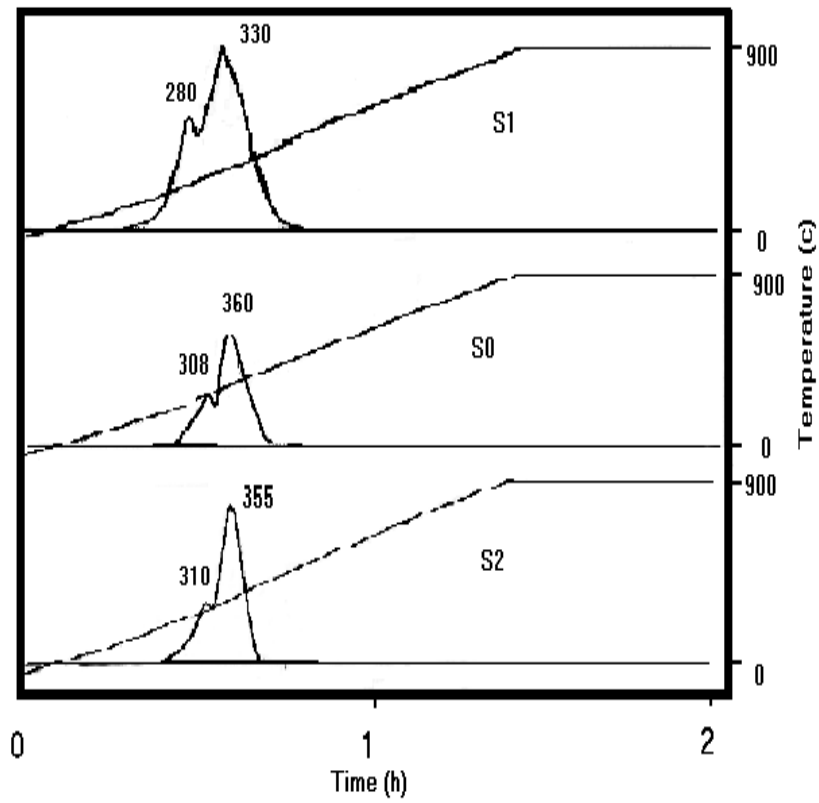
شکل (۲) - طیف XRD نمونه های پایه آلومینا



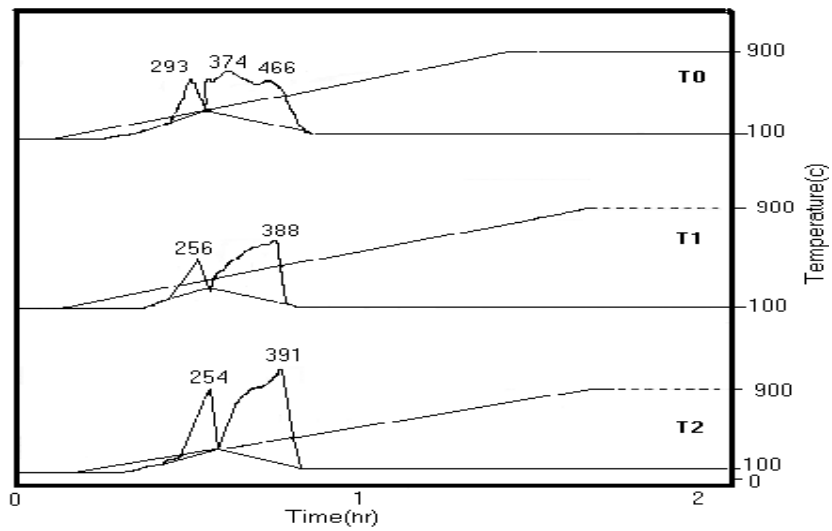
شکل (۳) - طیف XRD نمونه های پایه تیتانیا



شکل (۴) - نمودار TPR نمونه های پایه آلومینا



شکل (۵) - نمودار TPR نمونه های پایه سیلیس



شکل (۶) - نمودار TPR نمونه های پایه تیتانیا