

روش نوین تولید نانوکاتالیست های آهن به روش تراکم بخار شیمیایی (CVC) و کاربرد آن در فرآیند صنعتی فیشر- تروپس

امیر اکبری^۱، سامان کرباسچی^۲، اشکان نقدی^۳، احمد موسایی گردالی^۴

1- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - طراحی فرایندها

2- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

3- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - محیط زیست

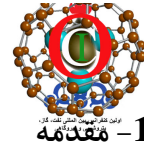
4- پتروشیمی بندر امام خمینی، شرکت فراورش، مهندسی فرایند، ماهشهر

چکیده

نانوذرات آهن به خاطر ویژگی های بسیار گسترده و کاربردهای متنوعی که دارند، همچنین به خاطر ارزانی نسبی و رفتارهای سازگار با محیط زیست و خاصیت غیر سمی بودنشان امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند یکی از کاربردهای گسترده این نانوذرات در صنایع کاتالیستی می باشد که به دلیل گزینش پذیری بالای آنها و در دسترس بودنشان پیشرفت بسیار شگرفی داشته اند. در این مقاله ما در ابتدا به توصیف روش جدید تولید این نانوکاتالیست ها با استفاده از گرماکافت آهن پنتاکربونیل با استفاده از روش تراکم بخار شیمیایی (CVC) پرداختیم و برای شناسایی نانو ذرات از TEM و XRD استفاده نمودیم سپس کاربرد بسیار زیاد این نانو کاتالیست را در فرایند فیشر- تروپس بررسی کرده و نقش انواع تقویت کننده ها را بررسی نمودیم.

واژه های کلیدی: کاتالیست های نانو آهن، فرایند فیشر - تروپس، تراکم بخار شیمیایی (CVC).

1- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران Akbari.amir.1365@Gmail.com
2- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران Saman.karbaschi@Gmail.com



تلاش برای تجاری کردن کاتالیزور با توسعه در روش های مختلف ساخت برای تهیه ی کاتالیزورها و بهینه کردن خواص آنها با تاریخچه ی طولانی همراه بوده است. با این وجود کوشش ها برای طراحی مکان های فعال با گزینش پذیری بالا و فعالیت زیاد تاکنون ادامه داشته است و فناوری های جدید بدست آمده توسط نانوفناوری باعث پیشرفت هایی جهت رسیدن به این هدف شده است. نانو کاتالیزورهای فلزی مهم تجاری، حاوی کریستال های فلزی نوعا کوچکتر از چند نانومتر می باشند در سطح این کریستال ها انواع مختلفی از اتم های فلزی در موقعیت های مختلف سطحی یعنی در گوشه ها، لبه ها یا در کف قرار گرفته اند. در ساختارهای حساس انواع مختلف اتم های فلزی سطحی دارای خواص کاملا متفاوتی هستند. بنابراین یکی از چالش های پیش رو در کاتالیزورهای فلزی تهیه ی نمونه های حاوی ذرات فلزی با شکل و اندازه ی یکنواخت است [1].

2- انواع روش های ساخت نانو کاتالیزورهای فلزی

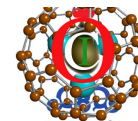
نانوذرات فلزی به هردو حالت ثابت شده بر روی نگه دارنده های جامد یا پراکنده شده در محلول می توانند به عنوان کاتالیزور به کار گرفته شوند. این نانوذرات می توانند به روش فیزیکی یا شیمیایی ساخته شوند. در روش فیزیکی که گاهی روش بالا به پایین نیز گفته می شود فلزات توده ای با منابع پر انرژی مانند نیروی مکانیکی، تبخیر، سایش لیزری و غیره پیوند بین اتم های فلزی سست شده و اتم ها از ماده ی توده ای جدا شده و بر روی بستر مورد نظر جمع آوری می شوند. هر دو روش هم شیمیایی و هم فیزیکی امتیازات ویژه خود را دارند اما روش های شیمیایی امروزه نسبت به روشهای فیزیکی به دلیل همگن بودن، تولید جرمی و بازتولید ترجیح داده می شود نانوذرات فلزی تولید شده با روش شیمیایی به تکنیک هایی جهت جلوگیری از کلوخه شدن ذرات نیازمند است زیرا در فواصل بسیار کم دو ذره توسط نیروهای واندروالس به سمت یکدیگر جذب می شوند بطوری که در غیاب نیروهای رانشی این جاذبه ی واندروالسی باعث اخته شدن ذرات می شود. پایدار سازی نانوذرات معمولا به 4 روش متداول پایدارسازی الکترواستاتیک، پایداری فضایی، پایداری الکتروفضایی و پایداری توسط حلال انجام می شود [1].

3- انواع روش های ساخت کاتالیزور آهن

روش های ساخت کاتالیزور آهن عبارتند از روش رسوبی، روش همجوشی، روش بدون پایه، روش بسیار ریز که در ادامه توضیح داده می شود

3-1- تهیه کاتالیزور آهن به روش دما پایین

این کاتالیزورها به روش رسوبی تهیه می شوند و در راکتورهای بستر ثابت و دوغابی مورد استفاده قرار می گیرند. تهیه این کاتالیزور با رسوب از یک محلول نیترات آهن توسط محلول های بازی شروع می شود. این مرحله مساحت سطح و ساختار حفره های کاتالیزور نهایی را تعیین می کند به عنوان مثال آهن های قراضه همراه با فلز مس در اسید نیتریک حل می شوند. محلول داغ به داخل محلول داغ کربنات سدیم ریخته می شود و هم زده می شود تا به $\text{PH}=7$ برسد در این مرحله اکسید آهن هیدراته شده شسته می شود تا تمام سدیم ها جدا شوند. رسوب مجددا با آب شسته می شود سپس مقدار مناسبی پتاسیم آب شیشه می شود تا نسبت مناسبی از سیلیکا/آهن بدست آید. سیلیکا در این مرحله به طور کامل رسوب می کند. سپس اسید نیتریک به اندازه کافی اضافه می شود و سپس صاف می شود تا مقدار K_2O مورد نظر در کیک کاتالیزور (به شکل ژل) باقی بماند که برای استفاده در در بستر راکتور باید به شکل اکسترودر آید [2].



3-2- تهیه کاتالیزور آهن به روش همجوشی

به طور کلی تهیه کاتالیزورها به روش همجوشی دارای کاربرد وسیعی نیست زیرا کاتالیزورهای تهیه شده با این روش مساحت سطحی کمی دارند در این کاتالیزور از آهن به عنوان فلز اصلی و از پتاسیم به عنوان تقویت کننده استفاده شده است. این کاتالیزورها شبیه سنتز آمونیاک هستند. مهمترین موردی که که از روش همجوشی در این کاتالیزور انجام می شود احیا اکسید آهن Fe_3O_4 توسط هیدروژن است در اثر احیا فلز آهن به صورت یک جامد متخلخل با همان ابعاد اکسید آهن اولیه ایجاد می گردد [3-6].

3-3- تهیه کاتالیزور آهن بدون پایه

گزارش های کمی زیادی در رابطه با استفاده از کاتالیزورهای فلزی بسیار ریز بدون پایه در سنتز فیشر تروپس وجود دارد از جمله کسانی که در این زمینه کار کرد ماهاجان بود وی از ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ بدون پایه در با اندازه 3 نانومتر در یک راکتور دوغابی جهت سنتز فیشر تروپس استفاده کرد و نشان داد که عمکرد این سیستم قابل مقایسه با کاتالیزورهای با پایه شرکت UCI برای سنتز فیشر تروپس با ترکیب (2/6% CUO ، 8/3% SiO₂ ، 5/1% K₂O ، 69/6% Fe₂O₃) است. وی مزیت این سیستم را کار در دمای کمتر و توقف فعالیت واکنش شیفت گاز- آب معرفی کرد [7].

4- ساخت نانوکاتالیست های فلزی به روش فاز بخار

در روش ساخت فاز بخار نانوذرات، شرایط به گونه ای ایجاد می شود که مخلوط فاز بخار به طور دینامیکی ناپایدار باشد و در این شرایط نانومواد به صورت جامد تهیه می شوند. بنابراین شرط ایجاد بخار به این روش ایجاد بخار فوق اشباع است. به لحاظ ترمودینامیکی مولکول های فاز بخار تمایل دارند به صورت واکنش شیمیایی فاز متراکم تشکیل دهند. زمانی که درجه ی اشباعیت کافی باشد ذرات به صورت همگن هسته گذاری می کنند. بعد از هسته گذاری بخار فوق اشباع باقیمانده به وسیله ی متراکم شدن و یا واکنش مولکولهای فاز بخار با نانوذرات ایجاد شده باعث رشد ذرات می شوند. بنابر این برای تولید ذرات کوچک باید اقدامات زیر را انجام داد :

- 1) تولید بخار فوق اشباع از ماده ی مذکور که به موجب آن هسته گذاری مناسبی صورت پذیرد.
- 2) سپس باید سیستم را خاوش کرد تا از رشد ذرات جلوگیری بشود. این کار توسط برداشتن منبع تولید بخار فوق اشباع و یا کاهش سنتیک ذرات امکان پذیر است در خیلی از مواقع این مرحله بسیار سریع در حد میلی ثانیه صورت می پذیرد. اولین بار که ذرات در فاز گاز تشکیل می شوند تحت سرعتی متناسب با مقدار غلظت شان شروع به تجمع می کنند [1].

5- روش فاز بخار با استفاده از پیش ساز مایع

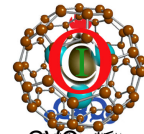
یکی از روش های به دست آوردن فوق اشباعیت مورد نیاز به منظور ایجاد هسته گذاری همگن و یکنواخت ذرات، استفاده از پیش ماده های ترکیبات کئوردینانسیون حرارت داده شده و فوق اشباعیت در فاز گاز را به وجود می آورند.

5-1- ساخت شیمیایی بخار (CVS)

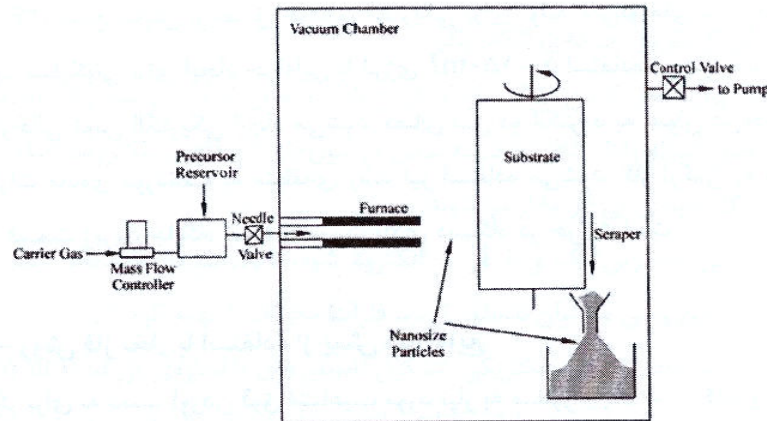
طی این روش ماده های فاز بخار به درون راکتور دیواره داغ تحت شرایطی فرستاده می شود که تمایل به هسته گذاری ذرات در فاز بخار، بیش از استقرار یک فیلم بر روی دیواره باشد. این روش را تراکم بخار شیمیایی (CVC) می نامند که با روش (CVD) که فرایندی است جهت جایگزین کردن فیلم های جامد نازک بر روی سطوح بسیار متفاوت است. این روش برای تولید محدوده ی گسترده ای از مواد قابل استفاده است. همچنین از همان پیش ماده های CVD در فرایند CVC جهت تولید نانوذرات می توان استفاده کرد. پیش ماده مذکور می تواند جامد یا گاز یا مایع در شرایط معمولی باشد. طرح شماتیک

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



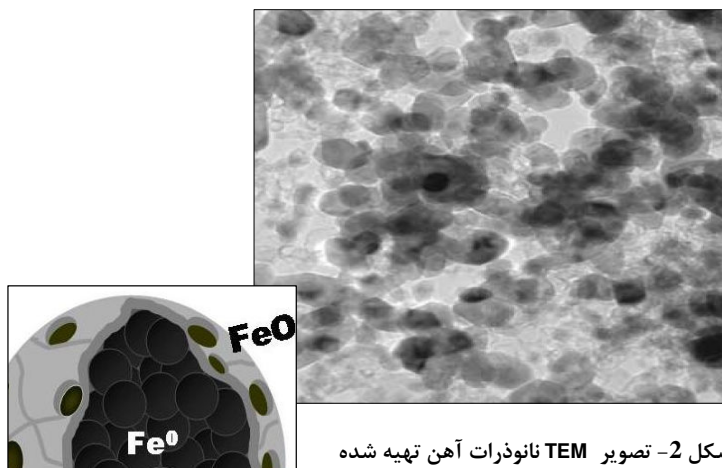
دستگاه CVC در (شکل- 1) آورده شده است معمولاً از ترکیبات آلی - فلزی به عنوان پیش ماده های این فرایند استفاده می شود. چرا که این ترکیبات در دسترس بوده و در دماهای پایین گرماکافت می شوند [1].



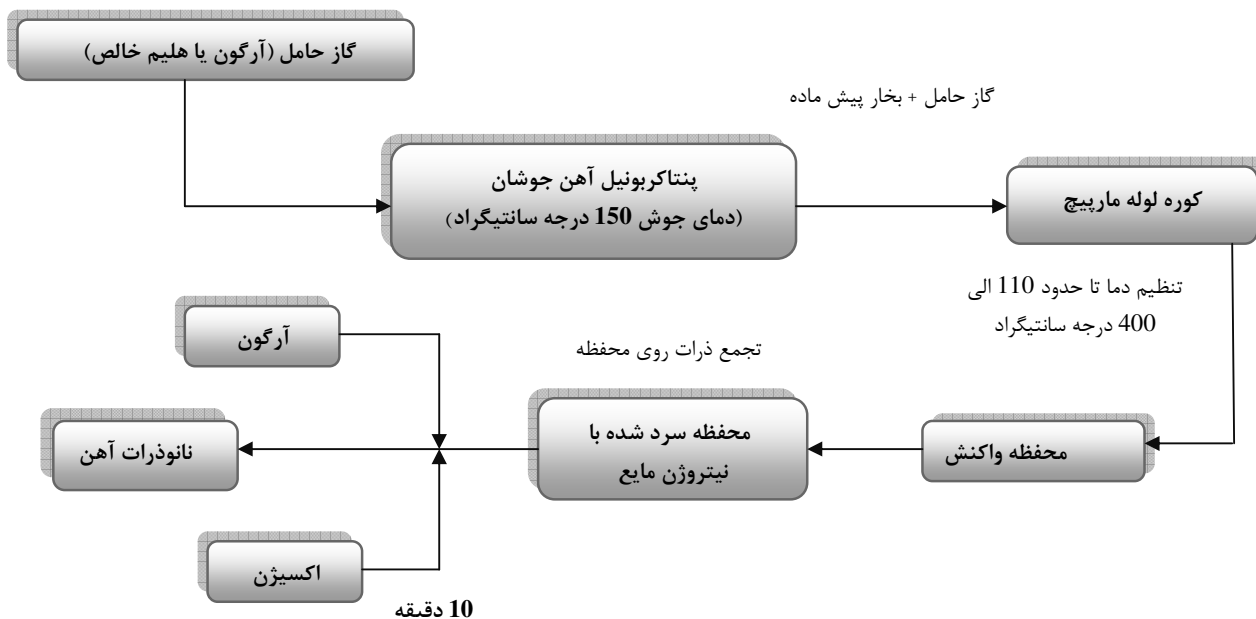
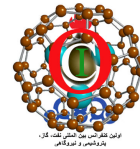
شکل 1- طرح شماتیکی از دستگاه معمولی CVC

6- تهیه ی نانوکاتالیست های آهن به روش تراکم بخار شیمیایی (CVC)

برای ساخت نانوذرات آهن از گاز حامل یا گاز هلیوم خالص استفاده می شود. گاز حامل از میان پنتاکربونیل جوشان عبور داده می شود و به این ترتیب بخار اشباع از آهن به وجود می آید. دمای بهینه برای پنتاکربونیل آهن 150 درجه سانتیگراد می باشد. جریانی از گاز حامل و بخار پیش ماده از میان یک کوره ی لوله ای مارپیچ عبور می کند تا به محفظه انجام واکنش برسد. آزمایش با کنترل دمای کوره مارپیچ بین 110 الی 400 درجه سانتیگراد تنظیم می شود. تمام ذرات به خوبی بر روی محفظه ی سرد شده با نیتروژن مایع می نشینند. به این ترتیب می توان آنها را جمع آوری کرد. جهت جمع آوری نانوذرات گاز حاوی آرگون به کمک مقدار کمی اکسیژن برای مدت 10 دقیقه با فشار 1 kg/cm^2 در طی یک فرایند بی اثر سازی عبور داده می شوند که در طول این فرایند نانوذرات به آرامی اکسید می شوند. شکل- 3 طرح شماتیک تهیه ی نانوکاتالیست های آهن به روش تراکم بخار شیمیایی (CVC) را نشان می دهد.

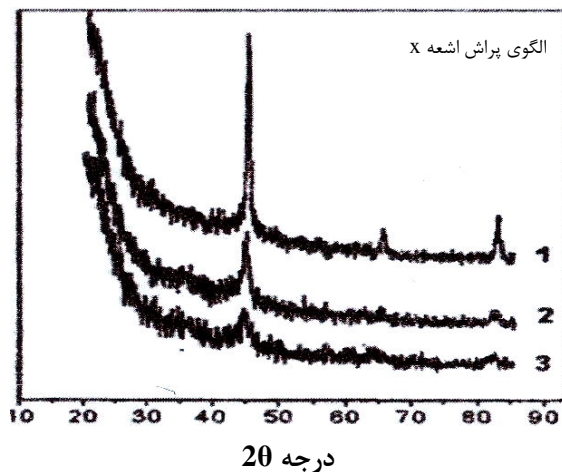


شکل 2- تصویر TEM نانوذرات آهن تهیه شده

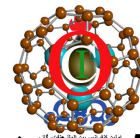


شکل 3- طرح شماتیک تولید نانوذرات آهن ویژه تولید کاتالیست آهن

شکل 2- تصویر TEM نانوذرات آهن سنتز شده را نشان می دهد این تصویر نشان دهنده ی هسته ی تیره با پوسته ی روشن و کروی شکل است. هسته از جنس فلز و پوسته شامل اکسید فلزی است ضخامت پوسته در حدود 5 نانومتر است. برای بررسی بیشتر اثر دمای شکستن (تفکیک) بر روی اندازه ی ذرات ، واکنش در دمای گرماکافت مختلف بین 400 الی 1100 درجه سانتیگراد در گاز آرگون به عنوان گاز حامل انجام می شود در حالی که بقیه شرایط برای آنها یکسان در نظر گرفته می شود. شکل 4- الگوی XRD نمونه هایی که در دماهای مختلف تشکیل شده اند را نشان می دهد این الگو نشان دهنده ی کریستالی بودن نانوذرات آهن ساخته شده می باشد مشاهده می شود که با افزایش دمای تفکیک شدت پیک افزایش پیدا می کند و عرض آن کم می شود.



شکل 4- الگوی تفرق اشعه X برای نانوذرات آهن ساخته شده
 (1) 19 نانومتر (2) 12 نانومتر (3) 8 نانومتر



7- معرفی فرایند فیشر - تروپس

سنتز فیشر- تروپس فرایندی است که طی آن گاز سنتز (مخلوط مونوکسید کربن و هیدروژن) حاصل از گاز طبیعی یا زغال سنگ به هیدروکربن های خطی و محصولات اکسیژن دار تبدیل می گردد. محصولات بدست آمده با توجه به شرایط عملیاتی و نوع کاتالیزور به کار رفته متفاوت است و ممکن است از C1 تا C60 باشد این فرایند توسط دو دانشمند آلمانی به نام های فرانز فیشر و هانس تروپس در سال 1920 ابداع گردید [8].

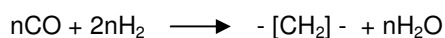


Hans Tropsch



Franz Fischer

سنتز فیشر - تروپس روشی برای تولید هیدروکربن های سنگین از گاز سنتز می باشد به عبارت دیگر می توان گفت که واکنش فیشر تروپس از طریق یک نوع پلیمریزاسیون احیایی مونوکسید کربن و هیدروژن، هیدروکربن های خطی، الفین ها و الکل های مختلف را تولید می کند خوارک واکنش فیشر تروپس گاز سنتز می باشد و با توجه به منابع تهیه آن (زغال سنگ یا گاز طبیعی) می تواند نسبت های مختلفی از H_2/CO را دارا باشد. در سنتز فیشر تروپس مونوکسید کربن و هیدروژن پس از جذب بر سطح کاتالیزور ناهمگن تجزیه می گردند. از برخورد بین اتم های جذب شده بر روی سطح کاتالیزور مونومر CH_2 تولید می شود که در اثر واکنش پلیمریزاسیون می تواند محدوده وسیعی از هیدروکربن ها را تولید کند. به طور ساده می توان سنتز فیشر تروپس را با معادله کلی به صورت زیر نشان داد



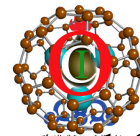
در طی واکنش سنتز فیشر تروپس علاوه بر واکنش های اصلی واکنش های ثانوی نظیر هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون نیز رخ می دهد. میزان انجام واکنش های جانبی به نوع کاتالیزورهای مصرفی بستگی دارد [8].

8- معرفی نانو کاتالیست آهن سنتز فیشر - تروپس

کاتالیزور و نانو کاتالیزورهای آهن به عنوان یکی از کاتالیست های مهم در سنتز فیشر تروپس شناخته می شود. این کاتالیزور نخستین بار توسط فیشر و تروپس مورد استفاده قرار گرفت. یکی از مشخصات واکنش های سنتز فیشر تروپس با استفاده از کاتالیزورهای نانو آهن واکنش جابجایی آب-گاز است این واکنش در حالیکه مونوکسید کربن را هدر می دهد، آب را مصرف می کند. آب عامل مهمی در تبدیل آهن فلزی به اکسید آهن غیر فعال در سنتز فیشر تروپس است. در ضمن نسبت H_2/CO گاز سنتز مورد نیاز برای این کاتالیزور کمتر از این نسبت برای کاتالیزور کبالت است ولی قیمت کمتر، دسترسی ساده تر و گزینش پذیری ذاتی بالاتر نسبت به الفین ها و اکسیژن دارها از مزایای این کاتالیزور است [8].

9- تقویت کننده های مختلف بکار برده شده در کاتالیست آهن

در حال حاضر از تقویت کننده های مختلفی در کاتالیست آهن استفاده می شود که در زیر به انواع آن و ویژگی های آنها خواهیم پرداخت.



9-1- تقویت کننده پتاسیم در کاتالیست آهن

حضور پتاسیم جذب مونوکسید کربن را افزایش می دهد در حالیکه جذب هیدروژن را ضعیف می کند. این امر سبب کاهش هیدروژناسیون گونه های هیدروکربن واقع در سطح تشکیل شده طی فرایند فیشر تروپس می شود. به علاوه پایان زنجیر و جدا شدن از سطح بوسیله هیدروژناسیون آسان می گردد. از این رو افزایش پتاسیم باعث رشد زنجیر و بازده محصولات با وزن مولکولی بالا می شود [9].

9-2- تقویت کننده مس در کاتالیست آهن

مس برای آسان نمودن احیاء یک کاتالیزور فعال استفاده می شود. اثر تقویت کنندگی آن به مراتب بیشتر از پتاسیم می باشد ولی واکنش جابجایی آب-گاز را به کندی انجام می دهد. مس احیاء آهن و زمان مورد نیاز برای بدست آوردن حالت پایدار در سنتز فیشر- تروپس را آسان می کند. متوسط وزن مولکولی هیدروکربن ها در حضور مس افزایش می یابد [8].

9-3- تقویت کننده منگنز در کاتالیست آهن

کاتالیزورهای آهن با تقویت کننده منگنز گزینش پذیری بالاتر برای آلکینها و تولید متان کمتر را نتیجه می دهند. Iton و همکارانش جزئیات کاتالیزور بسیار ریز آهن- اکسید منگنز را مورد بررسی قرار دادند آنها از ذرات بسیار ریز کاتالیزور به منظور افزایش سطح تماس گاز- مایع- جامد در راکتور دوغابی استفاده کردند نتایج نشان داد که گزینش پذیری آلکین ها بالا و تولید متان کم است [10].

9-4- تقویت کننده مس و پتاسیم در کاتالیست آهن

از مقایسه تقویت کننده مس و پتاسیم در کاتالیست آهن در راکتور مشاهده می شود که کاتالیست آهن با تقویت کننده پتاسیم گزینش پذیری بالا نسبت به محصولات در محدوده بنزین دارد در حالی که کاتالیست آهن با تقویت کننده مس عمدتاً سوخت دیزل و واکس تولید می کند این تفاوت در توزیع محصولات با استفاده از شرایط عملیاتی متفاوت فرایند حاصل می شود [11].

10- غیر فعال شدن کاتالیزورهای آهن

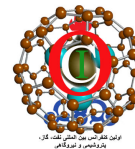
عواملی که باعث کم شدن فعالیت کاتالیزور و کاهش فعالیت آن با زمان می شوند حضور پیش ماده های مومی و یا آروماتیکی کک در حفره های کاتالیزور سم های همراه خوراک همچون H_2S و ترکیبات آلی گوگردی، کلوخه ای شدن هیدروترمال، اکسید شدن کربید فعال به فاز غیر فعال مگنتیت و رسوب کربن هستند. اما سهم عمده ی غیر فعال کننده های مختلف تا اندازه ی زیادی به دمای انجام سنتز فیشر تروپس بستگی دارد بنابراین وجود نانوذرات در کاتالیست های آهن یکی از مهمترین مواردی خواهد بود که مانع غیرفعال شدن سریع کاتالیست می گردد [1].

نتیجه گیری

به طور کلی در این مقاله ما در ابتدا نگاهی کلی داشتیم بر روند تغییراتی که فناوری نانو بر کاتالیست های صنعتی داشته و در ادامه انواع روشهای تولید کاتالیست های آهن از جمله روش های دما پایین، همجوشی و بدون پایه را بررسی کردیم سپس روش تراکم بخار شیمیایی CVC را برای تولید نانوکاتالیست های آهن ارائه دادیم که جدیدترین روش برای تولید این نانوکاتالیست هاست سپس به بررسی فرایند فیشر تروپس پرداخته و نقش نانوکاتالیست های آهن در این فرایند را بررسی کردیم و تقویت کننده های کاتالیست را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدیم که وجود نانوذرات در کاتالیست مانع مهم غیرفعال شدن سریع کاتالیست می شود.

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



منابع

- [1] همدانیان، مسعود، "نانوکاتالیست"، جلد اول، تهران، علم و دانش، 1388.
- [2] Trondheim Norway (1996).
- [3] R.B. Anderson.
- [4] I.Heioyuki, 'Appl.Catalysis A,96(1993)125.
- [5] M.E. Dry catal.sci. & Tech.159(1981).
- [6] W.Partenheimer.catalysis Today 23(1995)111.
- [7] B. Jager Catalysis Today 23(1995)17.
- [8] مهروی، بیتا، "فرایند تبدیل گاز به مایع و سنتز فیشر ترابیس"، چاپ اول، انتشارات شرکت ملی صنایع پتروشیمی، 1383.
- [9] D.J. Schank pf catal,156(1995)85.
- [10] Canadian Journal of Chemical Eng,Vol74,(1996).
- [11] B. Jager Catalysis Today 23(1995)17.