

بررسی و مقایسه انواع پایه‌های مصرفی در ساخت کاتالیست‌های کبالت در سنتز فیشر - تروپش

سید احمد حسینی

گروه تحقیق و توسعه (D&R) بخش فرایند و تأسیسات جانبی، شرکت طراحی و مهندسی صنایع انرژی، تهران، ایران

پست الکترونیکی: Hosseini-a@eied.com

چکیده

در این مقاله بررسی انواع پایه‌های مورد استفاده در ساخت کاتالیست کبالت در فرایند فیشر-تروپش مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. کاتالیست‌های کبالت در فرایند سنتز فیشر-تروپش جهت تولید محصولات میان تقطیری نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نوع پایه مورد استفاده در ساخت کاتالیست کبالت بر میزان گزینش پذیری و حجم محصول تولیدی تأثیر به‌سزایی دارد. در انجام بررسی فوق سعی شد از مراجع متعدد و معتبر استفاده شده و در انتها مقایسه کوتاهی بین پایه‌های فوق در راکتورهای بستر ثابت و دوغابی و با استفاده از نتایج عملی انجام گرفت.

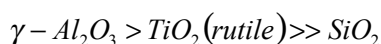
واژگان کلیدی: کاتالیست کبالت، فیشر-تروپش، راکتور بستر ثابت، دوغابی، پایه نیوبیا

مقدمه

VIB,II,III,IV,V مانند آلومینا، بوریا، سیلیکا، منیزیا، اکسید روی، تیتانیا و وانادیا نسبت به انواع دیگر ترجیح داده می‌شوند. در بعضی از موارد ترکیبی از این پایه‌ها مانند ترکیب سیلیکا - آلومینا مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پایه‌ها را می‌توان به صورت مصنوعی و یا طبیعی تهیه کرد. از جمله پایه‌های طبیعی مورد استفاده، پایه‌های خاک دیاتومه، کربن اکتیو، کک، ملکولارسیوو... هستند. در این مقاله به بررسی بعضی از پایه‌های مهم و پر مصرف مورد استفاده در ساخت کاتالیست کبالت در فرایند سنتز FT در سال‌های اخیر پرداخته می‌شود.

پایه گاما آلومینا

یکی از مهم‌ترین و پر مصرف‌ترین مواد برای ساخت کاتالیست کبالت پایه دار، گاما آلومینا است. این پایه نسبت به پایه‌های دیگر از مقاومت ساختاری بسیار خوبی برخوردار است که این مقاومت در مقایسه با پایه‌های دیگر را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



کاتالیست‌های مختلف بر مبنای کبالت، روتنیم، آهن و نیکل به عنوان کاتالیست‌های مصرفی در فرایند سنتز فیشر-تروپش طبقه بندی می‌شوند اما هر کدام طیف‌های مختلفی از محصولات را تولید می‌کنند. کاتالیست‌های آهن منجر به تولید هیدروکربن‌های با نقطه جوش پایین و الکل‌ها، کاتالیست‌های نیکل منجر به تولید محصولات هیدروکربنی با نقطه جوش بالا و محصولات اکسیژن دار و کاتالیست‌های روتنیم بیشتر تمایل به تشکیل محصولات پلی اتیلنی دارند. اما کاتالیست‌های کبالت در فرایند فیشر-تروپش برای تولید هیدروکربن‌های پارافینی خطی سنگین (واکس‌ها) با ترکیبات اکسیژن دار ناچیز می‌شوند. در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر قابلیت دسترسی خوب و قیمت تقریباً مناسب کبالت از مهم‌ترین مزایای آن است. [1]

برای رسیدن به فعالیت بهتر و سطح بالای در دسترس کاتالیست، بهتر است که فاز فعال کاتالیستی بر روی یک ماده خنثی اکسیدی پخش شود. از بین مواد خنثی مناسب برای ساخت کاتالیست ترکیبات گروه‌های

سطح ویژه بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ m²/g بسته به نوع شرایط واکنش و محیط تعلیق به دست می‌آید. نوع دیگر ترکیب سیلیکا، کایز لگهر یا خاک دیاتومه (۷۰ تا ۹۰٪ سیلیکا با اندازه خلل و فرج ۰/۲ تا ۰/۷ μm و مساحت سطح ۱۵ تا ۴۰۰ m²/g) است که به عنوان پایه کاتالیست نیکل در واکنش‌های صنعتی کاربرد دارد. [۷]

بر هم کنش بین پایه سیلیکا و فاز فعال فلزی شباهت بسیار زیادی با کاتالیست‌های پایه دار شده با آلومینا دارد. محققین مختلف نشان دادند که احیاء کاتالیست‌های کبالت پایه دار شده با سیلیکا در دو مرحله انجام می‌گیرد. در مرحله اول Co₃O₄ به CoO و سپس به Co در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰°C و در مرحله دوم با مصرف بالاتر گاز ۲H در دمای حدود ۱۶۰۰°C احیاء ترکیب Co₂SiO₄ انجام می‌گیرد [۸]. لاپیزویچ و همکارانش به بررسی تأثیر اندازه خلل و فرج سیلیکا بر روی کارایی کاتالیست‌ها پرداختند. مطابق این بررسی‌ها مشخص شد که درصد پخش کبالت بر روی پایه با تغییر در اندازه خلل و فرج تغییر خاصی نمی‌یابد. ولی میزان گزینش پذیری C₁ با افزایش اندازه خلل و فرج کاهش پیدا می‌کند. [۴]

تیتانیوم اکسید

تیتانیوم اکسیدهایی که جهت فرآیند کاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند عموماً به وسیله هیدرولیز آبی نمک‌های تیتانیوم اکسید و یا به وسیله هیدرولیز شعله‌ای TiCl₄ تهیه می‌شوند. این ماده به دو حالت بلوری روتیل^۶ و آناتاز^۷ یافت می‌شود که تشکیل هر کدام به شرایط دما و روش تهیه وابسته است. در فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن، به دلیل پایداری زیاد، فاز آناتاز بیشتر به عنوان پایه مصرف می‌شود. فاز روتیل مساحت سطح ویژه کمتری نسبت به آناتاز دارد. عموماً مساحت سطح تیتانیوم اکسید در حدود ۱۹۰ تا ۲۰۰ m²/g است. اختلاف بین پایه تیتانیوم با پایه‌های سیلیکا و آلومینا در موارد زیر است [۹]:

- سیلیکا و آلومینا عایق هستند در حالی که تیتانیوم اکسید یک ترکیب اکسیدی نیمه هادی است.

- گونه‌های Ti⁴⁺ در حضور یک عامل احیاء کننده‌ای نظیر هیدروژن جذب شده به Ti³⁺ احیاء می‌شوند.

پایه تیتانیوم اکسید به عنوان یک ترکیب اکسیدی که تحت شرایط رفتاری معین قادر به تحمل بر هم کنش‌های بین پایه و فلز فعال است، شناخته شده است. خواص SMSI^۸ بر روی کارایی کاتالیست تأثیرات مثبتی دارد [۱۰]. تا سال ۱۹۸۰ اکثر کاتالیست‌ها با پایه تیتانیوم اکسید تهیه می‌شدند اما پس از آن توجه بیشتری به پایه‌هایی نظیر سیلیکا و آلومینا شد. علت اصلی این مسئله مشکلاتی نظیر پایین بودن سطح ویژه پایه تیتانیوم اکسید در حالت روتیل، تشکیل سریع ترکیبات کبالت - تیتانات در طول فرآیند کلسیناسیون و عدم توزیع یکنواخت کاتالیست در

$Co/\gamma-Al_2O_3 > Co/SiO_2 > CO/TiO_2(rutile) \gg Co/TiO_2(anatase)$
که با افزایش بار کبالت بر روی پایه‌های فوق این مقاومت به صورت زیر تغییر می‌کند: [۲]

در اثر عملیات کلسیناسیون در دماهای بسیار بالا در کاتالیست کبالت، این ترکیب با فلز فعال کبالت وارد واکنش شده، فاز نامطلوب کبالت - آلومینا را تشکیل می‌دهد. این فاز برای واکنش سنتز فشر-تروپش نامناسب بوده، باید از تشکیل آن جلوگیری کرد. با افزایش تقویت کننده‌های مختلف، مانند روتینیم می‌توان از تشکیل چنین فازهایی جلوگیری به عمل آورد. [۳]

پایه گاما آلومینا به خاطر دارا بودن اسیدیته پائین، ایجاد قابلیت احیاء بالاتر و در نتیجه گزینش پذیری بهتر برای محصولات هیدروکربنی سنگین و گزینش پذیری پائین برای جزء C_۱ از اهمیت خاصی برخوردار است. [۴]

استفاده از این ترکیب به خاطر داشتن مقاومت ظاهری بسیار خوب در راکتورهای دو غایی بسیار مناسب است [۵]. این پایه در حالت‌های فازی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. اختلاف ساختارهای فوق در ساختمان بلورین آن‌ها است. این فازهای ساختاری را می‌توان به صورت $\rho, \tau, \theta, \kappa, \delta, \beta, \alpha$ تقسیم بندی کرد. رایج‌ترین روش ساخت پایه‌های کاتالیستی گاما - آلومینا به روش بوهمیت^۱ است. آلومینای به دست آمده از این روش دارای مساحت سطح بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ cm³/g و حجم خلل و فرج ۰/۱ تا ۱ cm³/g و شعاع خلل و فرج ۳ تا ۱۲ nm است. [۶]

سیلیکا

یکی دیگر از پایه‌های رایج در ساخت کاتالیست‌ها پایه سیلیکا است. این نوع پایه، نه تنها به عنوان یک فاز خنثی و ساکن به کار برده می‌شود بلکه به عنوان یک فاز پیوندی نیز وارد واکنش سنتز می‌شود. سیلیکا فاز آمورف، متخلخل و شکل نیمه هیدراته از سیلیکا است که از دو عنصر اکسیژن و سیلیکون ساخته می‌شود. سیلیکا به تنهایی فعالیت کاتالیستی ندارد و در حالت جامد ترکیبی به صورت O = Si = O در طبیعت وجود ندارد بلکه یک ساختار چهار وجهی را تشکیل می‌دهد. مطالعات نشان می‌دهد که در فشار اتمسفریک، سیلیکای بلوری در سه فرم اصلی زیر وجود دارد: [۷]

کوارتز پایدار در زیر دمای ۸۷۰°C

تری دیمیت^۳ پایدار در فاصله دمایی ۸۷۰°C تا ۱۴۷۰°C

کریستوبالیت^۴ پایدار از دمای ۱۴۷۰°C تا ۱۷۲۳°C

از جمله روش‌های متداول برای ساخت پایه سیلیکا روش رسوبی (واکنش متاسیلیکات با یک اسید رقیق در PH = ۷) یا روش سل - ژل (واکنش تترائیل اورتوسیلیکات حل شده در اتانول با اسید اگزالیک) است. پس از فرآیندهای خشک کردن و کلسیناسیون، ماده‌ای با مساحت

5- TiO2 6- Rutile 7- Anataze
8- Strong Metal Support Interactions

1- Bohmit 2- SiO2
3 - Tridymit 4 - Cristobalite

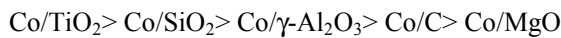
است [۱۲]. از جمله مشکلات اصلی پایه‌های زئولیتی در کاتالیست کبالت، امکان ترکیب اجزای کبالتی با سیلیکات موجود در زئولیت است که این مسأله باعث مشکل شدن عملیات احیاء کاتالیست می‌شود. انواع مختلفی از ترکیبات زئولیتی به عنوان پایه در ساخت کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. عمده‌ترین این ترکیبات عبارتند از ZSM-5، ZSM-11، ZSM-12، و ZSM-34. استفاده از ترکیبات فوق تأثیری بر روی میزان رشد زنجیر و گزینش پذیری C₁ ایجاد نکرد ولی استفاده از پایه ZSM-12 نسبت به انواع دیگر در میزان تبدیل CO بهترین جواب را داد [۱۲].

نیویا

از جمله پایه‌های دیگری که در فرآیند سنتز فیشر-تروپش مورد استفاده قرار گرفته است، پایه نیویا است، این پایه نخستین بار توسط اشمال^۲ و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت. محققین فوق با انجام آزمایشات TPR به این نتیجه رسیدند که دو پیک مجزا همانند کاتالیست‌های پایه‌دار شده با سیلیکا و آلومینا قابل مشاهده است. با انجام آزمایش کاتالیستی در شرایط ۲۲۰°C، H₂/CO=1/4 و فشار عملیاتی ۱۰ تا ۳ bar به این نتیجه رسیدند که میزان فعالیت کاتالیست به مرور زمان کاهش می‌یابد و انحرافات را از توزیع ASF نشان می‌دهد. علت این امر را می‌توان به برهم‌کنش‌های بسیار قوی بین پایه و فلز فعال در فشارهای بالا نسبت داد. نتایج نشان می‌دهند که میزان اجزای C₁₃₋₁₈ نسبت به C₅₋₁₂ در فشارهای بالاتر بیشتر است. این محققین علت این مسأله را به جذب مجدد زنجیرها در فشار بالاتر نسبت می‌دهند [۱۳].

بحث و نتیجه‌گیری

بارتولومئو^۳ و همکارانش از پایه‌های مختلف را برای بررسی گزینش پذیری، فعالیت و میزان پخش کبالت بر روی پایه استفاده کردند. در این مطالعه از روش تلقیح و با استفاده از آغازگر کبالت نیترات آزمایشات انجام گرفت پس از انجام آزمایشات راکتوری در شرایط اتمسفریک و دمای ۲۲۵°C مشخص شد که فعالیت کاتالیست با پایه‌های مختلف به صورت زیر تغییر پیدا می‌کند [۱۴]:



در هیچ یک از کاتالیست‌های ساخته شده فوق، احیاء به طور کامل انجام نگرفت. در کار دیگری که توسط بسل^۴ و همکارانش انجام گرفت، اثرات پایه‌های مختلف بر روی گزینش پذیری و میزان تبدیل مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از پایه‌های کایز لگهر^۵، سیلیکا، آلومینا، پایه‌های طبیعی (بنتونیت و موردنیت) و زئولیت ZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات فوق نشان داد که فعالیت کاتالیست‌ها با تغییر در نوع پایه تغییر چندانی نمی‌یابد. گزینش پذیری متان برای اکثر پایه‌ها تقریباً یکسان و

راکتورهای دوغابی نسبت می‌دهند. از طرفی پایه تیتانیوم اکسید به شکل آنتاز از مقاومت پایداری بسیار پایینی در راکتورهای دوغابی برخوردار است. به همین دلیل لازم است که پایه فوق به شکل روتیل تبدیل شود که از مقاومت بالایی برخوردار است. به هر صورت با تبدیل تیتانیوم اکسید از شکل آنتاز به صورت روتیل که در عملیات حرارتی دما بالا صورت می‌گیرد، کاهش بسیار زیادی در مساحت سطح پایه به حدود ۱۰ تا ۲۵۰ m²/g هستند. از طرفی پایه‌های تیتانیوم اکسید از حجم خلل و فرج بسیار پایینی (در حدود ۰/۱ تا ۰/۲ m³/g) نسبت به پایه‌های دیگر برخوردار هستند. این امر باعث کاهش توزیع فاز فعال کبالت بر روی پایه می‌شود که در نتیجه باعث محدود شدن میزان بار کبالت در کاتالیست نهایی شود. [۳] برای حل مشکلات فوق، کارهای بسیار زیادی انجام گرفت که از جمله آن‌ها افزایش ترکیبات اکسیدی معدنی مانند سیلیکا، آلومینا و زیرکونیا و ... به پایه تیتانیوم اکسید است. میزان اکسیدهای معدنی فوق در حدود ۴ تا ۶٪ و در اندازه میکرونی است. به این ترتیب پایه‌های با خلل و فرج بالاتر برای ساخت کاتالیست‌های کبالت به کار گرفته شدند. به خاطر مقاومت پایداری پایین، کاتالیست‌های ساخته شده با پایه‌های تیتانیوم اکسید اصلاح شده برای واکنش در راکتورهای بستر ثابت مفیدتر هستند [۴].

زئولیت‌ها

زئولیت‌ها، آلومینو - سیلیکات‌هایی با چارچوب ساختاری مشخص و منافذ معین هستند. زئولیت‌ها به دلایل مختلف نظیر دارا بودن منافذ مشخص و مساحت سطح بلوری بسیار بزرگ در مقایسه با پایه‌های معدنی در طراحی کاتالیزوری بسیار مناسب هستند. بهترین کاربرد صنعتی زئولیت‌ها در صنایع نفتی عبارتند از واکنش‌های کراکینگ، هیدروکراکینگ، ایزومری شدن، تفکیک ناهمگن و آلکیل دار کردن [۱۰]. زئولیت‌ها به علت داشتن اسیدیته بالا برای تولید مستقیم بنزین با درجه خلوص بالا از متانول بسیار مفید هستند. به خصوص زئولیت ZSM-5 در مواقعی که هدف به دست آوردن بنزین است، نسبت به پایه‌های دیگر بسیار مطلوب است، زیرا [۱۱]:
ساختمان خلل و فرج دار، گزینش پذیری اجزای شاخه‌دار را تسریع می‌کند.

پایه‌های با سطح اسیدی باعث انجام واکنش‌های الومریزاسیون، کراکینگ و آروماتیزاسیون می‌شوند.

در مقابل حرارت بالا مقاوم هستند

تحت شرایط واکنش فیشر-تروپش پایدار هستند.

با استفاده از ترکیبات زئولیتی در ساخت کاتالیست‌های کبالت، میزان تبدیل منوکسید کربن نسبت به پایه‌های دیگر افزایش چشمگیری می‌یابد. علت اصلی این مسأله در بالا بودن میزان خلل و فرج پایه زئولیت

1- NiO3
2- Schmal
3- Bartholemew
4- Bessel
5- kieselguhr

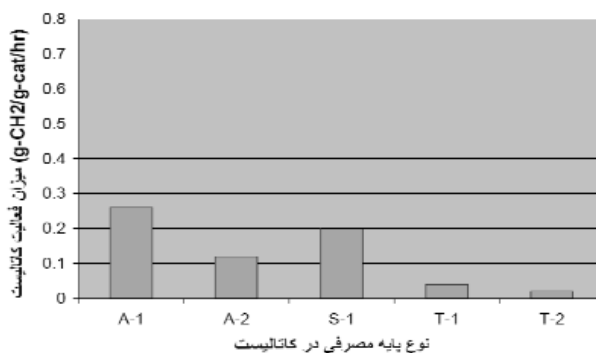
آلومینا به علت فعالیت نسبی بالاتر و استحکام و پایداری ساختاری عالی در مقایسه با پایه‌های دیگر از کاربرد گسترده‌ای در راکتورهای دوغابی برخوردار است. پایه‌های طبیعی مانند بنتونیت و... به علت داشتن ناخالصی‌ها و سطح ویژه پایین دارای کاربردهای محدودی هستند.

مراجع

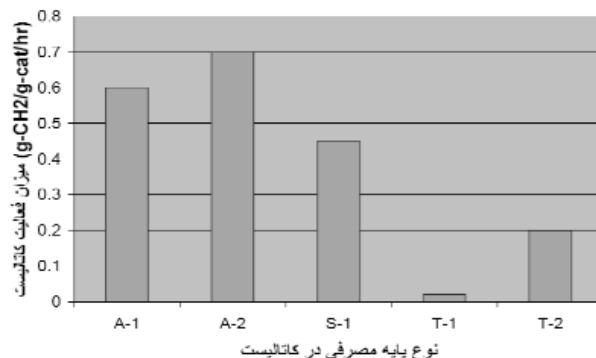
- [1]. Martin Kranm, PhD Thesis, Chem. Eng. Department, Ruhr - Universität Bochum, (1999).
- [2]. D. Wei, J. G. Goodwin, R. Oukaci, A. H. Singleton, Appl. Catalysis A: Gen., 210, (2001).
- [3]. H. Schulz, Appl. Catalyst A: Gen., 180, (1999).
- [4]. J. A. Lapszewicz, H. J. Loeh, J. R. Chipperfield, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 150, (1993).
- [5]. R. Oukaci, A. H. Singleton, J. G. Goodwin, Appl. Catalysis A: Gen., 186, (1999).
- [6]. F. Fischer, Brennstoff-chemie, Petroleum refiner, (1944).
- [7]. GEERLINGS JACOBUS JOHANNES COR; GOES MARINUS FRANCISCUS, WO Patent, No. 9700231, (1997).
- [8]. Mauldin; Charles H., Riley; Kenneth L., US Patent, No. 4992406, (1988).
- [9]. V. U. S. Rao, R. J. Gormley, Catal. Today, No. 6, Vol. 3, (1990).
- [10]. S. Bessel, in: M. H. Curry-Hyde and R. F. Howe (eds), Natural Gas Conversion, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [11]. C. A. Chanenchuk, I. C. Yates, C. N. Satterfield, Energy & Fuels, 5, (1991).
- [12]. S. Bessel, Appl. Catalysis A: Gen., 126, (1995).
- [13]. R. R. C. M. Silva, M. Schmal, R. Frety, J. A. Dalmon, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, (1993).
- [14]. R. C. Reuel, C. H. Bartholomew, J. Catal., 85, (1984).

بین ۱۷ تا ۲۶ درصد بود. بیشترین گزینش پذیری بر پایه مورد نیت به دست آمد [۱۰].

اوکاچی^۱ و همکارانش در بررسی کاتالیست‌های مختلف پایه‌دار در راکتورهای دوغابی و بستر ثابت به این نتیجه رسیدند که کاتالیست‌های پایه‌دار شده با آلومینا دارای بیشترین فعالیت و کاتالیست‌های پایه‌دار شده با تیتانیا دارای کمترین فعالیت هستند. نتیجه آزمایشات اوکاچی و همکارانش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- مقایسه کاتالیست‌های کبالت پایه‌دار شده با آلومینا، سیلیکا و تیتانیا در راکتورهای بستر ثابت در دمای ۲۰°C [۴]



شکل ۲- مقایسه کاتالیست‌های کبالت پایه‌دار شده با آلومینا، سیلیکا و تیتانیا در راکتورهای دوغابی در دمای ۲۰°C [۴]

مطابق اشکال فوق، کاتالیست‌های کبالت پایه‌دار با آلومینا دارای بالاترین فعالیت در راکتورهای دوغابی و بستر ثابت هستند. همان‌گونه که در اشکال بالا مشاهده می‌شود، میزان فعالیت در راکتورهای دوغابی نسبت به راکتورهای بستر ثابت بیشتر است که علت اصلی آن به بالاتر بوده انتقال جرم در راکتورهای دوغابی برمی‌گردد. پایه‌های تیتانیومی نسبت به انواع دیگر از فعالیت ضعیف تری برخوردار هستند. علت اصلی این مسأله در بالا شرح داده شده است.

پایه نیویبا با توجه به ناشناخته بودن هنوز در مراحل آزمایشگاهی قرار دارد و در صنعت مورد استفاده قرار نگرفته است.

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی پایه‌های مختلف، پایه گاما -