

تأثیر اندازه ذرات بر عملکرد کاتالیست مولیبدن دی سولفید قلیایی موثر در تولید اتانول و الکل‌های سنگین از گاز سنتز

صبا کریمی، احمد توسلی

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۷/۲۹ پذیرش: ۹۴/۶/۱۵

چکیده

کاتالیست‌های مولیبدن قلیایی با درصدهای مختلف مولیبدن شامل ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی و نسبت مولیبدن به پتاسیم ۱/۸۷۵ روی پایه نانو لوله کربنی جهت بررسی عملکرد کاتالیست با تغییر اندازه ذرات مولیبدن به روش تلقیح سنتز شدند. کاتالیست‌ها در 330°C و ۱۸ بار بعد از سولفیداسیون و احیا، در حضور هیدروژن و مونوکسیدکربن (با نسبت ۲ به ۱)، در فرآیند سنتز الکل‌ها مورد تست قرار گرفتند. محصولات گازی و مایع جمع آوری شده و توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شدند. کاتالیست‌ها با روش‌های مختلف شامل BET، TPR، XRD، H_2 -Chemisorption و TEM ویژگی‌سنجی شدند. در کاتالیست با اندازه ذرات کوچک‌تر اکسید Mo-k بیش‌تری تولید شده و احیای آن با توجه به نتایج TPR در دمای پائین‌تر انجام می‌شود. با افزایش درصد وزنی مولیبدن و در نتیجه افزایش اندازه ذرات از حدود ۳ به ۹/۲ نانومتر بر اساس داده‌های TEM و H_2 -Chemisorption، گزینش‌پذیری متانول از ۵٪ به ۲۶٪ افزایش یافته و گزینش‌پذیری اتانول از ۹۵٪ به ۷۴٪ کاهش می‌یابد و نتایج نشان‌دهنده تأثیر اندازه ذرات مولیبدن بر عملکرد کاتالیست است.

کلمات کلیدی: مولیبدن، اندازه ذرات، گزینش‌پذیری، اتانول

مقدمه

تولید اتانول و الکل‌های سنگین‌تر از گاز سنتز و استفاده از آن به‌عنوان افزاینده سوخت جهت بالابردن عدد اکتان بنزین و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی مورد توجه می‌باشد [۱]. جهت تولید اتانول و الکل‌های سنگین از گاز سنتز کاتالیست‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند و مهم‌ترین کاتالیست‌های هتروژن مورد استفاده عبارت‌اند از: (۱) کاتالیست‌های رودیم (Rh) (۲) کاتالیست‌های فیشر تروپش اصلاح شده شامل کاتالیست‌های کبالت، نیکل و آهن (Ni, Fe, Co) (۳) کاتالیست‌های مس (Cu) (۴) کاتالیست‌های

مولیبیدن (Mo) [۵-۲]. کاتالیست‌های بر پایه Rh عملکرد کاتالیستی خوبی را نشان می‌دهند اما با توجه به گران قیمت بودن آن در صنایع به شکل گسترده مورد توجه قرار نگرفتند. کاتالیست‌های اصلاح شده فیشر-تروپش مقادیر بالا هیدروکربن تولید کرده و بازده الکل بالایی را از خود نشان نداده‌اند و کاتالیست‌های مسدر سنتز متانول مورد توجه می‌باشند. کاتالیست مولیبیدن دی‌سولفید قلیایی با توجه به فعالیت بالا در واکنش شیفت آب گاز و همچنین مقاومت قابل توجه در برابر مسموم شدن به وسیله گوگرد توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۱۰-۶]. کاتالیست مولیبیدن زمانی که بدون قلیا مورد استفاده قرار می‌گیرد مقادیر قابل توجهی هیدروکربن را به عنوان محصول تولید می‌کند و در صورتی که قلیا به آن اضافه شود تولید الکل‌ها افزایش یافته و تولید هیدروکربن کاهش می‌یابد [۱۱-۱۲].

تغییرات فعالیت کاتالیست (Activity) و تغییرات میزان محصولات تولید شده در واحد زمان و واحد جرم کاتالیست با تغییر اندازه ذرات فلز فعال برای برخی از کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال در فرآیند فیشر تروپش بر پایه فلز کبالت، فعالیت و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین‌تر در کاتالیست‌های دارای ذرات کبالت کوچک‌تر افزایش می‌یابد و اندازه ذرات در محدوده ۸-۶ نانومتر به عنوان اندازه ذرات بهینه در نظر گرفته شده است [۱۳]. در کارهای قبلی فرآیند تهیه اتانول و الکل‌های سنگین‌تر با استفاده از کاتالیست مولیبیدن قلیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفته و فعالیت کاتالیست و گزینش‌پذیری محصولات مختلف گزارش شده است [۱۴].

در این تحقیق با سنتز کاتالیست‌های با اندازه ذرات متفاوت روند تغییرات فعالیت کاتالیست و گزینش‌پذیری محصولات مختلف شامل متان، متانول، اتانول و الکل‌های سنگین‌تر به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرد. تغییرات خواص فیزیکی شیمیایی کاتالیست‌ها با تغییر اندازه ذرات مولیبیدن بر اساس تست‌های ویژگی‌سنجی کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد و در نهایت با توجه به این اطلاعات و داده‌های حاصل از تست‌های راکتوری تغییرات فعالیت و گزینش‌پذیری مورد تحلیل قرار می‌گیرد. تعیین محدوده بهینه اندازه ذرات مولیبیدن به عنوان فلز اصلی جهت دستیابی به بالاترین فعالیت کاتالیست و مناسب‌ترین محدوده گزینش‌پذیری محصولات از اهداف تحقیق می‌باشد.

بخش آزمایشگاهی

آماده‌سازی کاتالیست

نانولوله‌های کربنی چند دیواره (خریداری شده از شرکت نوترینو و دارای خواص ذکر شده در جدول شماره ۱) به عنوان پایه در ساخت کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از استفاده از آن‌ها به عنوان پایه کاتالیزور در محلول اسیدنیتریک ۳۰ درصد و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت رفلکس قرار گرفته و سپس با آبدیونیزه شست‌وشو داده شده و در نهایت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد. پیش‌ماده‌های مورد استفاده در ساخت کاتالیست شامل مولیبیدن از نمک آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merk 99.0%) و پتاسیم از نمک پتاسیم کربنات K_2CO_3 فراهم شده و مورد استفاده قرار گرفته است. جهت تهیه کاتالیست‌ها شامل ۵، ۱۰، ۲/۵، ۱۰،

۱۵، ۲۰ درصد وزنی مولیبدن و مقادیر ثابت مولیبدن به پتاسیم برابر با ۱/۸۷۵، محلول شامل پیش‌ماده‌های مورد نظر تهیه شده و بر پایه نانولوله کربنی با استفاده از روش تلقیح قرار داده شد و کاتالیست‌های سنتز شده با عنوان C1 تا C5 نام‌گذاری شدند. کاتالیست‌های در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شده و سپس مرحله کلسیناسیون با حضور جریان گاز آرگون در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲ ساعت انجام شد.

جدول ۱. ویژگی‌سنجی نانولوله‌های کربنی

درصد فلز	میانگین قطر حفره‌ها Å	حجم کل حفره‌ها ml/ gr	سطح ویژه (BET) m^2/gr	نمونه
۰/۶	۹۱/۶۲	۰/۴۸	۲۰۹	نانولوله کربنی
۰	۹۴/۱۲	۰/۵۹	۲۵۲/۶	نانولوله کربنی اسید شوئی شده

تجزیه عنصری

تعیین کمی مقادیر عناصر موجود در نمونه‌های کاتالیستی ساخته شده، با استفاده از روش ICP-OES انجام گرفت. از دستگاه Varian VISTA-MPX و استانداردهای موجود برای اندازه‌گیری فلزات در کاتالیزورها استفاده گردید.

پراش اشعه ایکس (Xray Diffraction)

فازها و اندازه ذرات کریستال‌های موجود در نمونه‌های کاتالیستی با روش XRD و با استفاده از دیفرکتومتر تجزیه‌ای اشعه X از نوع فیلیپس و با لامپ Co/K α با مقادیر 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه تعیین شدند. فرمول دبی-شرر ($d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$) که در آن $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ مقدار ثابت، λ طول موج اشعه X و β عرض پیک در محل نصف ارتفاع پیک را نشان می‌دهد) در مقدار $2\theta = 43/3$ مربوط به پیک‌های MoO₃ جهت تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار گرفت.

میکروسکوپ الکترونی (TEM)

ساختار و مورفولوژی پایه و کاتالیست‌های ساخته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی (TEM) بررسی شد. جهت انجام TEM نمونه‌ها به وسیله التراسونیک در اتانول پراکنده شدند و سپس سوسپانسیون ایجاد شده جهت تصویر برداری روی یک توری مسی که پوشش کربنی بر روی آن قرار گرفته است، قرار می‌گیرد. مطالعات TEM به وسیله میکروسکوپ الکترونی فیلیپس 100 kv - CM20 که به وسیله اسپکترومتر NARON و یک دتکتور ژرمانیم مجهز شده‌اند، انجام شد.

کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR)

به منظور مطالعه قابلیت کاهش گونه‌های فلزی در کاتالیست‌ها، از دی‌گرام‌های H₂ - TPR استفاده می‌شود. ابتدا نمونه‌های کاتالیستی کلسینه شده در جریانی از گاز هلیوم در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به منظور جداسازی مقادیر کم آب و گازهایی که ممکن است در کاتالیست وجود داشته باشد قرار می‌گیرند و سپس تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود. به دنبال این مرحله کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی، با استفاده از ترکیب ۵ درصد هیدروژن در آرگون برای کاتالیست‌ها در فشار اتمسفری و در شدت جریان ۴۰ ml/min و با استفاده از دستگاه میکرومتریکس ۲۹۰۰ که دارای دکتور رسانش حرارتی TCD و برنامه خطی افزایش دما تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، انجام می‌شود.

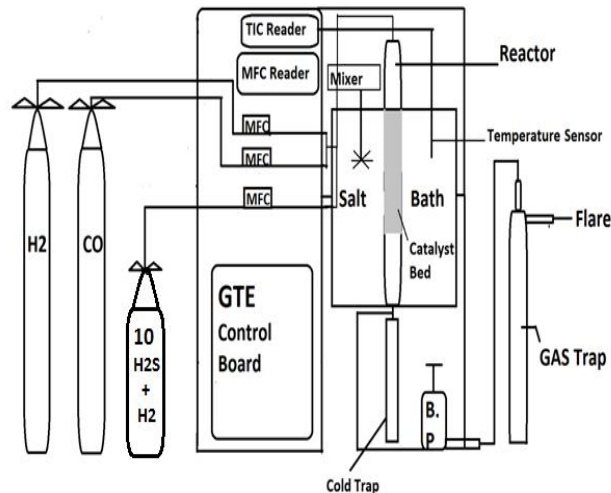
جذب شیمیایی هیدروژن (H₂-Chemisorption)

مقدار هیدروژن جذب شیمیایی شده به وسیله دستگاه میکرومتریکس TPD - TPR 2900 انجام شد. ابتدا نمونه‌های کاتالیستی کلسینه شده در جریانی از گاز آرگون در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به منظور از بین بردن مقادیر آب باقی‌مانده قرار گرفته و سپس با یک برنامه دمایی و به شکل خطی با سرعت ۱۰ °C/min تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند و نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان گاز هیدروژن احیا شدند و سپس تا دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خنک شدند. جهت از بین بردن مقادیر هیدروژن که به صورت فیزیکی جذب شده‌اند جریان گاز هیدروژن به مدت نیم ساعت، با جریانی از آرگون جایگزین می‌شود. سپس بازجذب برنامه‌ریزی شده دمایی نمونه‌ها به وسیله افزایش خطی به صورت ۴۰ °C/min تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت جریان گاز آرگون انجام می‌شود. طیف‌های TPD جهت آنالیز چگونگی پراکندگی ذرات مولیبدن و تعیین متوسط اندازه ذرات به دست آمده، انجام می‌شود.

تست راکتوری

سنتر اتانول و الکل‌های سنگین‌تر در راکتور بستر ثابت از جنس استیل زنگ نزن ۳۱۶ به طول ۴۵ سانتی‌متر و قطر ۳/۸ اینچ انجام شد. کاتالیست‌ها به مقدار ۰/۵ گرم و پس از رقیق نمودن به وسیله ۴ الی ۵ برابر سیلیکون کاربید در راکتور بارگذاری شدند. دمای راکتور به وسیله یک کنترل کننده دما از نوع PID کنترل شده و مخلوط گازهای خوراک شامل مونوکسیدکربن و هیدروژن به وسیله کنترل‌کننده‌های جرمی از نوع Brooks 5850/s تنظیم و به داخل راکتور هدایت شدند. کاتالیست‌های بارگذاری شده در ابتدا در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار ۱۸ بار تحت فرآیند سولفیداسیون و احیا به وسیله عبور مخلوط ۱۰ درصد مولی هیدروژن سولفید در هیدروژن به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. بعد از فرآیند سولفیداسیون، جریان گاز خوراک شامل هیدروژن و مونوکسیدکربن (H₂/CO) با نسبت ۲ به ۱ در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۸ بار به داخل راکتور وارد شد. تست‌های راکتوری به مدت ۲۴ ساعت ادامه داشته و محصولات گازی تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد شده و قسمتی از محصولات به شکل گازی شامل ترکیبی از

مونوکسیدکربن، هیدروژن، متان و دی‌اکسیدکربن در فواصل زمانی معین از خروجی راکتور نمونه‌برداری شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شده و مورد آنالیز قرار گرفتند و قسمت دیگر محصولات به شکل مایع درآمد و در تریپ جمع‌آوری شدند. محصولات مایع شامل متانول، اتانول و الکل‌های سنگین‌تر پس از اتمام تست راکتوری استخراج شده و از ستون کاپیلاری جهت آنالیز کیفی و کمی محصولات مایع استفاده شد. نمای شماتیک از سیستم تست راکتوری در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمای شماتیک دستگاه تست راکتوری

بحث و نتایج

خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست

تجزیه عنصری و مقادیر مولیبدن و پتاسیم کاتالیست‌های کلسینه شده به وسیله تست ICP آنالیز شده و در جدول شماره ۲، آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر مولیبدن و پتاسیم موردنظر در ساخت کاتالیست تقریباً به صورت کامل روی پایه قرار گرفته و مقدار اندک تفاوت را می‌توان به ویژگی‌های ساختاری پیش‌ماده‌ها نسبت داد.

جدول ۲. نتایج تجزیه عنصری کاتالیست‌ها

کاتالیست	مقدار بارگذاری مورد نظر مولیبدن (%/وزنی)	مقدار بارگذاری مورد نظر پتاسیم (%/وزنی)	مقدار اندازه‌گیری شده مولیبدن (%/وزنی)	مقدار اندازه‌گیری شده پتاسیم (%/وزنی)
C1	۲/۵	۱/۳۳	۲/۵	۱/۳۳
C2	۵	۲/۶۷	۴/۳۷	۲/۱۹
C3	۱۰	۵/۳۳	۱۰	۵
C4	۱۵	۸	۱۵	۷/۷
C5	۲۰	۱۰/۶۷	۲۰	۹/۸

اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)

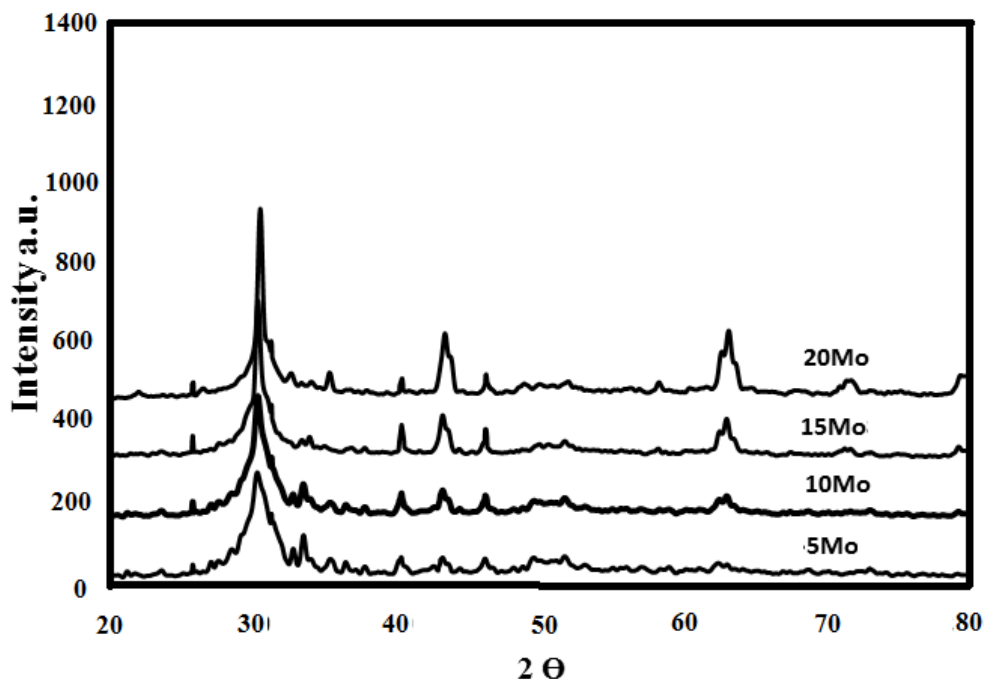
نتایج مربوط به اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست‌های کلسینه شده در جدول ۳ آورده شده است. نتایج مربوط به سطح BET کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که در کاتالیست‌های کلسینه شده با افزایش درصد فلز فعال سطح ویژه اندازه‌گیری شده به دلیل انسداد خلل و فرج کاهش پیدا می‌کند. کاتالیست C1 دارای ۳/۷۵ درصد وزنی MoO_3 و ۲/۰۰۴ درصد K_2O می‌باشد و با توجه به این که پایه‌های نانولوله کربنی تنها توزیع کننده ذرات در سطح می‌باشند و سطح ویژه آن با توجه به جدول ۱ مقدار ۲۵۲/۹۵ بوده و بنابراین سطح ویژه کاتالیست باید از رابطه $۰/۹۴ * ۲۵۲/۵۹$ مقدار ۲۳۷/۴۴ به دست می‌دهد که مقدار اندازه‌گیری شده که برابر با ۲۱۲/۱۶ می‌باشد، کمتر بوده و این اختلاف نشان‌دهنده انسداد خلل و فرج در پایه می‌باشد.

جدول ۳. نتایج تست BET کاتالیست‌ها

کاتالیست	BET Surface area(m ² /gr)	Total pore volume(ml/gr)	Average pore diameter(A ^o)
C1	۲۱۲/۱۶	۰/۵۲	۱۱۹
C2	۱۹۱/۳	۰/۴۶	۱۲۴
C3	۱۵۲/۵	۰/۴۴	۱۲۷
C4	۱۳۶/۱	۰/۴۲	۱۲۹
C5	۱۲۷/۴	۰/۴۰	۱۳۲

تعیین فازهای کریستالی (XRD)

با توجه به نتایج XRD در شکل ۲ شدت پیک‌های MoO_3 با افزایش درصد وزنی مولیبدن افزایش پیدا می‌کند و این روند نشان‌دهنده افزایش میانگین اندازه کریستال‌های فلز فعال در نتیجه افزایش درصد فلز در کاتالیست می‌باشد. با استفاده از فرمول دبی-شرر میانگین اندازه کریستال‌های مولیبدن در $2\theta = 43/3$ به دست آمدند و نتایج در جدول ۴ آورده شده‌اند. با افزایش درصد فلز فعال از ۲/۵ به ۲۰ درصد میانگین اندازه کریستال‌ها از ۳/۵ به ۹/۱ افزایش پیدا می‌کند. در الگوهای XRD پیک‌های با شدت‌های ضعیف در مقادیر 2θ برابر با ۲۵/۸، ۳۱/۳، ۴۰/۴ و ۴۶/۳ وجود دارند که می‌توان به ساختارهای کریستالی $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ، K_2MoO_4 ، $\text{KM}_2\text{O}_7\text{O}_{20}$ ، KM_4O_6 و $\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$ نسبت داد.



شکل ۲. الگوی XRD کاتالیست‌ها

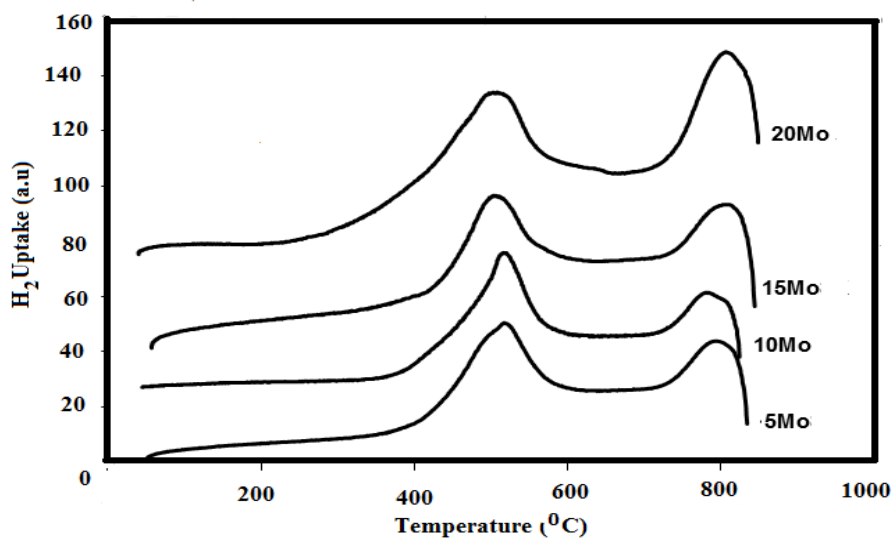
جدول ۴. اندازه کریستال‌های محاسبه شده بر اساس نتایج XRD

کاتالیست	d_p (nm) (XRD)
C1	۳/۵
C2	۴/۱
C3	۵/۴
C4	۷/۵
C5	۹/۱

کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR)

تست کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) جهت بررسی نحوه کاهش کاتالیست‌های کلسینه شده، انجام شد و نتایج در شکل ۳ آورده شده است. کاهش گونه‌های کاتالیستی از دو مرحله تشکیل شده است که مرحله اول را می‌توان به فرآیند احیای Mo^{6+} به Mo^{4+} نسبت داد و پیک دوم نشان‌دهنده تبدیل Mo^{4+} به Mo^0 فلزی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش درصد وزنی فلز مولیبدن دمای کاهش مربوط به پیک اول در نمودار TPR از ۵۱۸ به ۵۰۴ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد و این در حالی می‌باشد که پیک دوم از ۷۸۲ به ۸۰۴ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش درصد فلز فعال مولیبدن از ۲/۵ تا ۱۵، به دلیل تشکیل اکسید فلزی مخلوط Mo-k ساختارهای مناسبی جهت کاهش ایجاد می‌شوند و باعث

کاهش دمای احیای مرحله اول و در نتیجه سهولت فرآیند کاهش می‌شود. افزایش درصد فلز فعال از ۱۵ به ۲۰ درصد، دمای کاهش مربوط به مرحله دوم را به ۸۰۷ درجه سانتی‌گراد می‌رساند که در واقع نشان‌دهنده سخت شدن فرآیند کاهش می‌باشد و آن را می‌توان به افزایش میزان MoO_3 که در داده‌های XRD نیز نشان داده شده‌است، نسبت داد.



شکل ۳. الگوی TPR کاتالیست‌ها

جذب شیمیایی هیدروژن (H_2 - Chemisorption)

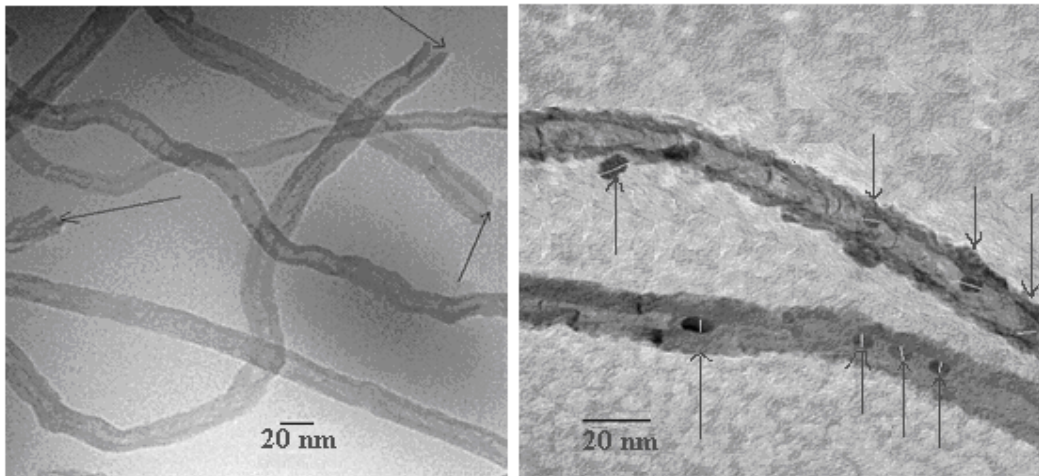
نتایج جذب شیمیایی هیدروژن در سطح کاتالیست‌ها در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج با افزایش درصد مولیبدن در کاتالیست مقدار هیدروژن جذب شده افزایش می‌یابد و با افزایش میزان مولیبدن از ۲/۵ به ۲۰ درصد وزنی، درصد پراکندگی از ۷۹/۲ به ۴۴/۱ کاهش پیدا می‌کند و همچنین اندازه ذرات مولیبدن در جدول گزارش شده است و نتایج نشان‌دهنده هماهنگی نتایج با داده‌های حاصل از آنالیز XRD می‌باشد.

جدول ۵. نتایج جذب شیمیایی هیدروژن (H_2 - Chemisorption)

کاتالیست	$\mu\text{mol H}_2$ desorbed/gr cat	% Dispersion	d_p (nm)
C1	۱۷۵	۷۹/۲	۳
C2	۱۹۹	۷۶/۴	۴/۵
C3	۳۴۶	۶۶/۴	۵/۵
C4	۳۹۹	۵۱/۱	۷/۵
C5	۴۵۹	۴۴/۱	۹/۲

نتایج تست TEM

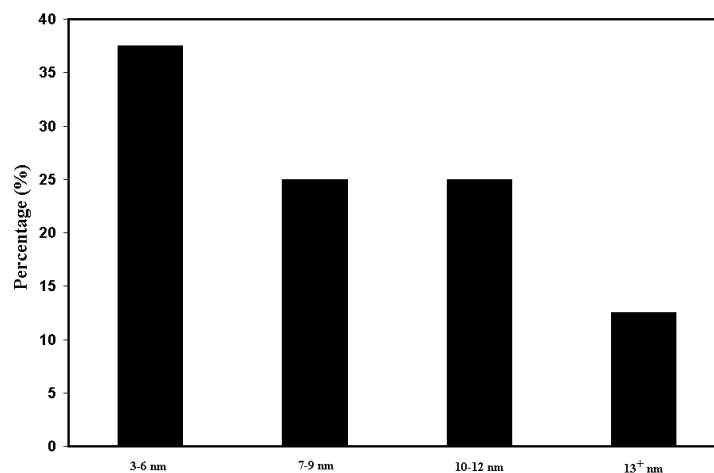
تصاویر TEM پایه عامل دار شده و کاتالیست ($15\text{Mo}_8\text{K/C4CNT}$) در شکل ۴ آورده شده است. در شکل a فلش‌ها جهت نشان دادن سرهای باز شده نانولوله‌ها، در نتیجه اسیدشویی ایجاد شده و امکان ورود ذرات فلز به داخل نانوله‌ها را فراهم می‌آورد، نشان می‌دهد. فلش‌ها در شکل b ذرات مولیبدن روی دیواره خارجی نانولوله‌های کربنی و یا در داخل نانولوله‌ها را نشان می‌دهند. با توجه به تصویر ذرات مولیبدن به صورت یکنواخت داخل نانولوله‌های کربنی و روی دیواره نانولوله‌ها نیز ذرات قرار گرفته‌اند. اندازه ذرات داخل نانولوله‌های کربنی بین ۳-۹ نانومتر بوده و ذرات روی دیواره خارجی نانولوله‌های کربنی تا اندازه ۱۶ نانومتر رشد می‌کنند. شکل ۵ نمودار توزیع ذرات را نشان می‌دهد که بر اساس داده‌های به دست آمده از تصاویر TEM رسم شده است. با توجه به نمودار متوسط اندازه ذرات در کاتالیست، $7/1$ نانومتر می‌باشد.



(a)

(b)

شکل ۴. (a) تصویر TEM پایه عامل دار شده (b) تصویر TEM کاتالیست C4



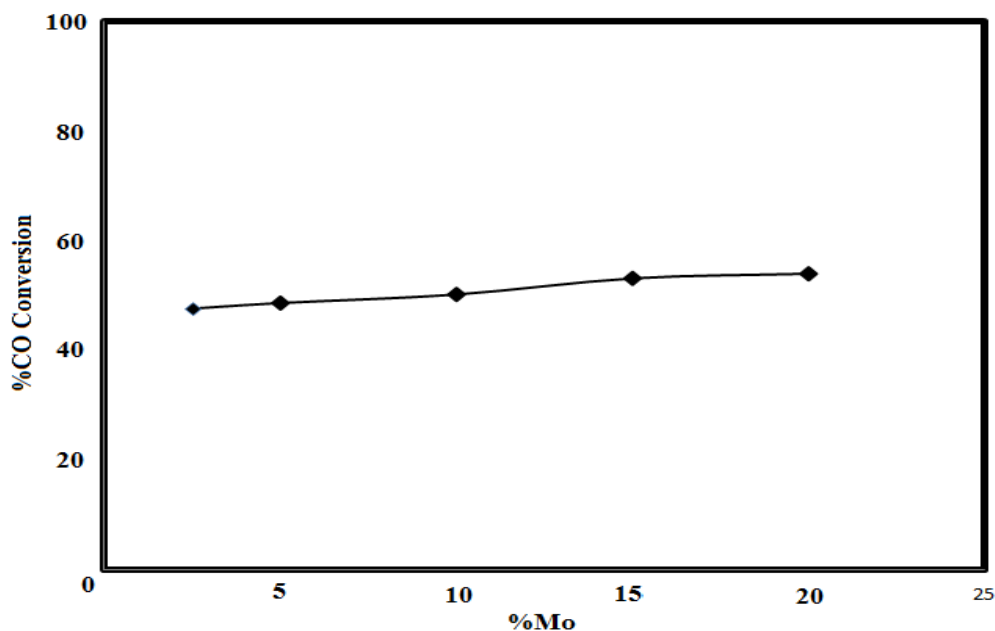
شکل ۵. توزیع اندازه ذرات کاتالیست C4

فعالیت کاتالیستی

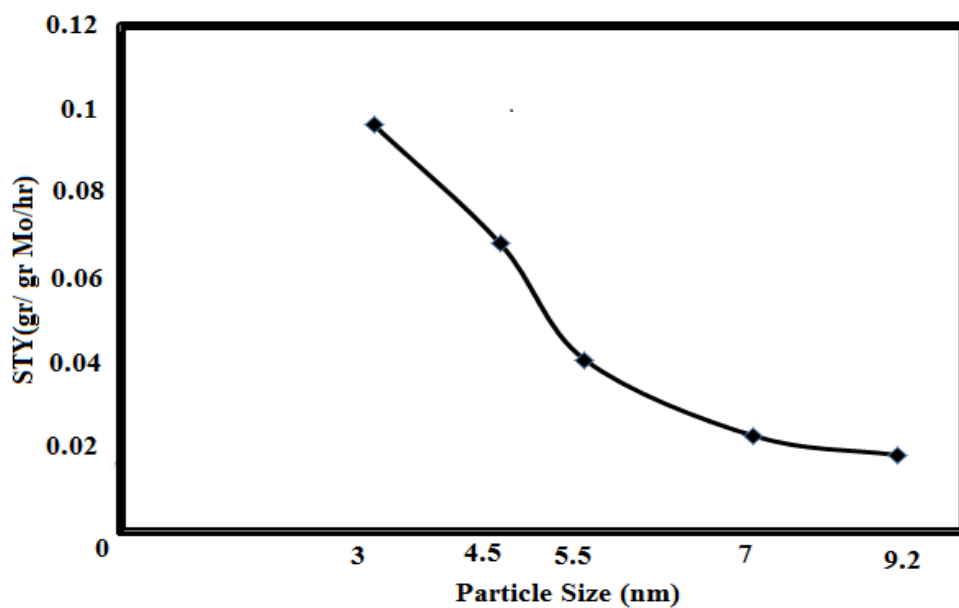
سنتز الکل‌ها در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۸ بار و با نسبت $H_2/CO=2$ به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محصولات گازی از قسمت خروجی راکتور بعد از شیر کنترل‌کننده فشار، در بازه زمانی مشخص نمونه‌گیری شده و به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق شدند. آنالیز نمونه‌ها نشان داد که قسمت عمده محصولات گازی تولید شده شامل متان بوده و علاوه بر متان گازهای مونوکسیدکربن، هیدروژن و دی‌اکسیدکربن نیز در مقادیر کم‌تر موجود می‌باشند.

تغییرات درصد تبدیل مونوکسیدکربن در نتیجه تغییر درصد وزنی فلز مولیبدن در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به نتایج با افزایش درصد وزنی مولیبدن، درصد تبدیل مونوکسیدکربن از ۴۷/۷ به ۵۴/۴ افزایش پیدا می‌کند. بر اساس داده‌های TPR مشاهده می‌شود میزان احیای Mo^{6+} به Mo^{4+} فلزی در کاتالیست‌ها در نتیجه افزایش میزان مولیبدن در کاتالیست، افزایش پیدا می‌کند و در واقع افزایش فلز فعال موجود در کاتالیست تعداد سطوح فعال کاتالیستی را افزایش داده و به این ترتیب درصد تبدیل مونوکسیدکربن افزایش پیدا می‌کند.

STY به عنوان مقدار گرم محصول تولید شده بر گرم کاتالیست بر واحد زمان (برحسب ساعت) تعریف می‌شود. با اندازه‌گیری مقادیر STY مشاهده شد که در کاتالیست‌های ساخته شده به روش تلقیح، زمانی که اندازه ذرات فلز فعال کاهش پیدا می‌کند، STY الکل افزایش پیدا می‌کند. نتایج مربوط به مقدار کل الکل تولید شده در واحد جرم کاتالیست و در واحد زمان در شکل ۷ آورده شده است. میزان کل الکل تولید شده در واحد جرم فلز فعال در واحد زمان با افزایش درصد وزنی مولیبدن از ۲/۵ به ۲۰ از ۰/۰۹۶ به ۰/۰۱۸ کاهش پیدا می‌کند. داده‌های حاصل از جذب شیمیایی هیدروژن نشان می‌دهند که با کاهش درصد وزنی مولیبدن، میزان پراکندگی مولیبدن در کاتالیست افزایش پیدا می‌کند، در کاتالیست ۲/۵ درصد وزنی مولیبدن پراکندگی (دیسپرسیون) ۷۹/۲ درصد را نشان می‌دهد و با افزایش درصد وزنی مولیبدن و بزرگ شدن اندازه ذرات مولیبدن درصد پراکندگی فلز فعال بر روی پایه کم‌تر شده و به ۴۴/۱ کاهش پیدا می‌کند. میزان الکل تولید شده با افزایش پراکندگی فلز فعال بر روی سطح کاتالیست افزایش می‌یابد. داده‌های TPR نشان می‌دهند که در کاتالیست با اندازه ذرات کوچکتر، احیای کاتالیست در دمای پایین‌تر و راحت‌تر انجام می‌شود در این کاتالیست اکسید Mo-K به میزان بیشتری وجود داشته که بعد از سولفیداسیون به Mo-K-S تبدیل می‌شوند که در واقع سایت‌های فعال کاتالیستی جهت تولید الکل می‌باشند و به این ترتیب مشاهده می‌شود که بیشترین مقادیر الکل در کاتالیست C1 گزارش شده است و با افزایش درصد وزنی مولیبدن و کاهش سایت‌های کاتالیستی که مناسب برای تولید الکل هستند، میزان الکل تولید شده کاهش پیدا می‌کند.



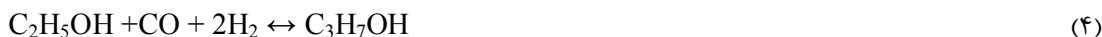
شکل ۶. تغییرات درصد تبدیل مونوکسیدکربن با تغییر درصد وزنی مولیبدن



شکل ۷. تغییرات STY الکل با تغییر اندازه ذرات مولیبدن

به طور کلی مجموعه واکنش‌های مونوکسیدکربن و هیدروژن جهت تولید اتانول و الکل‌های سنگین را می‌توان به وسیله معادلات زیر ارائه نمود:



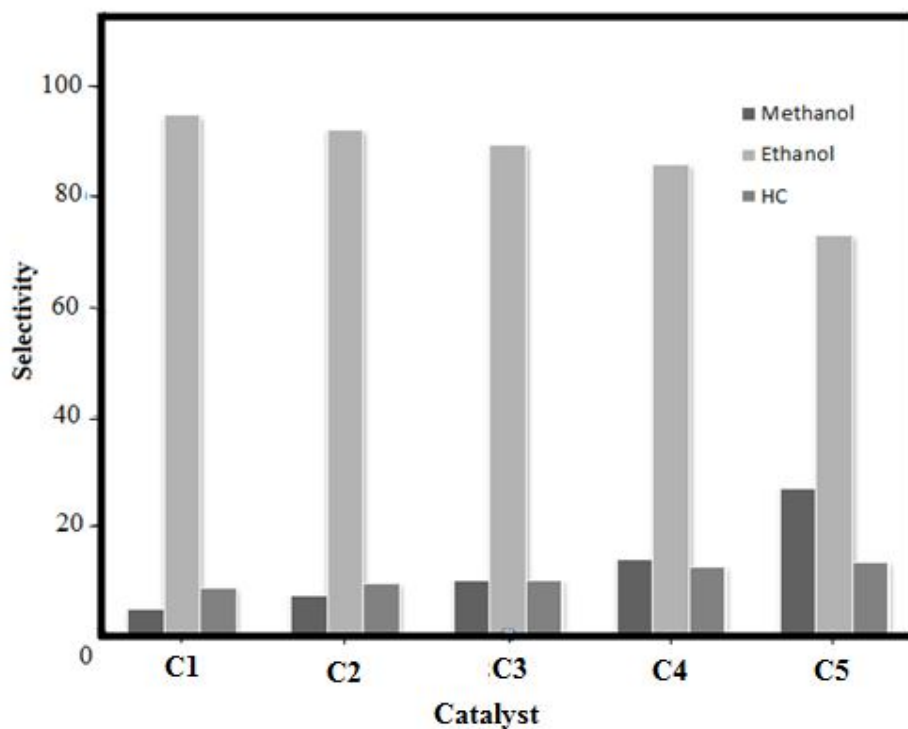


یکی از هیدروکربن تولید شده در فرآیند تولید الکل از گاز سنتز، متان می‌باشد و تغییرات گزینش‌پذیری آن بر حسب اندازه ذرات در شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش اندازه ذره از ۳ نانومتر به ۹/۲ نانومتر، گزینش‌پذیری از ۸/۵ درصد به ۱۳/۳ درصد افزایش پیدا می‌کند. براساس طیف‌های XRD با افزایش درصد وزنی مولیبدن، فاز MoO_3 در کاتالیست افزایش پیدا می‌کند و بعد از سولفیداسیون MoS_2 بیش‌تری وجود خواهد داشت و از طرف دیگر میزان Mo-K-O که بعد از سولفیداسیون به Mo-K-S تبدیل می‌شوند کم شده و به این ترتیب شرایط جهت تولید متان فراهم شده و میزان متان افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه گزینش‌پذیری متان با افزایش اندازه ذرات روند صعودی را نشان می‌دهد. افزایش اندازه ذرات باعث کاهش Mo-K-O می‌شود و به این ترتیب در کاتالیست C1 تعداد سایت‌های اکسید مولیبدن قلیایی که مسئول تشکیل اتانول و الکل‌های سنگین می‌باشند بیش‌تر بوده و گزینش‌پذیری بیش‌تر الکل را می‌توان انتظار داشت.

گزینش‌پذیری محصولات مایع مورد نظر شامل متانول و اتانول با استفاده از داده‌های تجربی به دست آمده از تست‌های راکتوری مورد محاسبه قرار گرفته و نتایج در شکل ۸ ارائه شده‌اند. با توجه به مجموع واکنش‌های کلی ارائه شده در معادلات شماره ۱ تا ۵ جهت سنتز اتانول و الکل‌های سنگین از متانول، که در مراحل آغازی تولید شده است و گاز سنتز به عنوان واکنش‌دهنده استفاده می‌شود. سایت‌های قلیایی در کاتالیست فرآیند هیدروژناسیون را کاهش داده و مسیر انجام واکنش را به سمت الحاق زنجیره‌ای مونوکسیدکربن هدایت می‌کنند [۱۴]. تولید متانول که ساده‌ترین الکل موجود می‌باشد نتیجه هیدروژناسیون مونوکسید کربن می‌باشد و سپس در ادامه تولید اتانول و الکل‌های سنگین‌تر در نتیجه الحاق مونوکسید کربن و هیدروژناسیون متانول که در واقع محصول مرحله قبل می‌باشد انجام می‌شود. با توجه به مجموعه واکنش‌های زنجیره‌ای در فرآیند تولید اتانول و الکل‌های سنگین می‌توان روند تغییرات گزینش‌پذیری محصولات را توجیه نمود.

در کاتالیست C1 که اندازه ذرات مولیبدن ۳ نانومتر می‌باشد. گزینش‌پذیری متانول ۴/۷۳ درصد به دست آمده است و این مقدار با افزایش درصد وزنی مولیبدن و در نتیجه افزایش اندازه ذرات مولیبدن تا افزایش پیدا می‌کند و به ۲۶/۷۳ درصد می‌رسد. گزینش‌پذیری اتانول در C1 ۹۵/۲۷ درصد می‌باشد و سپس این مقدار به ۷۳/۲۷ درصد می‌رسد. داده‌های TPR نشان می‌دهند که در کاتالیست‌های با درصدهای وزنی مختلف مولیبدن دمای کاهش به ویژه در مورد پیک دوم کاهشی با افزایش درصد وزنی مولیبدن افزایش پیدا می‌کند و نتایج XRD نشان می‌دهد که وجود سایت‌های اکسید مولیبدن غیر قلیایی که در واقع بعد از سولفیداسیون سایت‌های MoS_2 ، مناسب جهت تولید هیدروکربن‌ها، باعث سخت‌تر شدن فرآیند احیا می‌شوند. با کاهش سایت‌های قلیایی مجموعه واکنش‌های زنجیری جهت تولید اتانول و الکل‌های سنگین به سمت فرآیند هیدروژناسیون پیش‌رفته و به این ترتیب محصولات شامل متان و متانول که نتیجه این فرآیند

می‌باشند افزایش پیدا می‌کنند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، با کاهش اندازه ذرات، سایت‌های قلیایی Mo-K-O افزایش پیدا می‌کنند، این سایت‌های قلیایی با جلوگیری از انجام فرآیند هیدروژناسیون، الحاق مونوکسیدکربن را سرعت داده و انجام واکنش زنجیره‌ای جهت تولید الکل را مطلوب می‌کنند. بنابراین گزینش‌پذیری اتانول که نتیجه فرآیند الحاق مونوکسیدکربن به متانول می‌باشد، با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سایت‌های اکسید مولیبدن قلیایی افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۸. تغییرات گزینش‌پذیری محصولات

نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های مولیبدن پتاسیم بر پایه نانولوله‌های کربنی با روش تلقیح و با تغییر درصد وزنی مولیبدن ساخته شده و مورد تست راکتوری جهت سنتز اتانول و الکل‌های سنگین‌تر از گاز سنتز قرار گرفتند. با توجه به داده‌های حاصل از TEM و جذب شیمیایی هیدروژن اندازه ذرات مولیبدن با افزایش درصد وزنی آن در کاتالیست افزایش پیدا می‌کند. میزان فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها با اندازه ذرات مختلف متفاوت بوده و می‌توان گفت فعالیت کاتالیست تابعی از اندازه ذرات فلز فعال می‌باشد. کاتالیست دارای اندازه ذرات ۳ نانومتر بالاترین گزینش‌پذیری اتانول ۹۵ درصد را نشان داده و کاتالیست دارای اندازه ذرات ۹/۲ نانومتر با ۵ درصد مولیبدن کم‌ترین گزینش‌پذیری را برای اتانول داشته است. بنابراین در این کاتالیست‌ها با تغییر اندازه ذرات ساختار و ویژگی‌های کاتالیست متفاوت بوده و نسبت دلخواه گزینش‌پذیری محصولات را می‌توان از طریق کنترل ساختار کاتالیست و اندازه ذرات فلز فعال به‌دست آورد.

منابع

1. Surisetty V.R, Dalai A.K, Kozinski J. Alcohols as alternative fuels: An overview, ApplCatal A: Genvol.404,2010, pp1-11
2. SurisettyV.R., Dalai A.K., KozinskiJ., Influence of porous characteristics of the carbon support on alkali-modified trimetallic Co–Rh–Mo sulfided catalysts for higher alcohols synthesis from synthesis gasAppl. Catal., A: Gen. vol.393 ,2011, pp50–58.
3. Abdelsayed V, Shekhawat D, Poston J. A, Spivey J, Synthesis and Characterization of Rh-based Pyrochlores for Higher Alcohol Synthesis, Catal. Today vol.207, 2013, pp 65–73.
4. SurisettyV.R., Dalai A.K., Kozinski J, Effect of Rh promoter on MWCNT-supported alkali-modified MoS₂ catalysts for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation, Appl. Catal., A: Gen. vol.381,2010, pp282–288.
5. Wu.X, Guo Y, Zhou J, Lin G, Dong X, Zhang H, Co-decorated carbon nanotubes as a promoter of Co–Mo–K oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas. Appl. Catal., A: Gen. vol.340 , 2008, pp 87–97
6. Wang J, Xie J, Huang Y, Chen B, Lin G, Zhang H, An efficient Ni–Mo–K sulfide catalyst doped with CNTs for conversion of syngas to ethanol and higher alcohols, Appl. Catal., A: Gen. vol. 468 ,2013, pp 44–51.
7. Fang Y, Liu Y, Zhang L, LaFeO₃-supported nano Co-Cu catalysts for higher alcohol synthesis from syngas, Appl. Catal., A: Gen. vol.397,2011,pp183–191
8. AnderssonR, BoutonnetM, JäråsS, Correlation patterns and effect of syngas conversion level for product selectivity to alcohols and hydrocarbons over molybdenum sulfide based catalysts, Appl. Catal., A: Gen. vol.417-418,2012,pp119–128
9. Subramani Vand Santosh K.A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol, Energy Fuels, vol22, 2008,pp 814–839
10. Jackson GR, Mahajan D Method for production of mixed alcohols from synthesis gas. U.S. Patent 6,248,796, 2001
11. Ma. Ch, Li H , Lin G, Zhang H, Ni-decorated carbon nanotube-promoted Ni–Mo–K catalyst for highly efficient synthesis of higher alcohols from syngas, App Catal B: Environ ,vol 100 ,2010,pp245–253
12. ZamanS,J. Smith K, A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics, Catal Rev: Sci and Eng, vol 54, 2012,pp 41-132
13. Bezemer G. L, Bitter J, Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported CatalystsJ Am. Chem. Soc,vol.128,2006, pp39-56.
14. TavasoliA , KarimiS, DavariM, Nasrollahi N, NematianT, Enhancement of MoO₃–K₂O/CNTs nanocatalyst activity and selectivity in higher alcohols synthesis using microemulsion technique,J of Indust and EngChem, vol.20, 2014,pp674-681.