

بهبود فعالیت و افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست واکنش تبدیل آب-گاز دما بالا

فرزاد حقیقی¹، مرتضی بقالها^{2*}، محسن بهمنی³

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترمو سینتیک و کاتالیست دانشگاه صنعتی شریف

² دانشیار دانشگاه صنعتی شریف دانشکده مهندسی شیمی و نفت

³ دکتری شیمی فیزیک، عضو گروه تحقیقاتی کاتالیست شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: 1397/12/06 پذیرش: 1398/07/13

چکیده

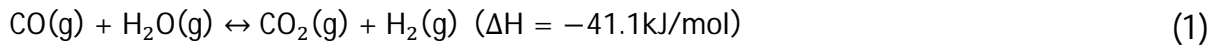
واکنش تبدیل آب-گاز به عنوان مرحله‌ای کلیدی در واحدهای صنعتی تولید هیدروژن به کار می‌رود. در این پژوهش کاتالیست‌های Fe/Cr/Cu که در واکنش تبدیل آب-گاز دما بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد، به منظور بهبود عملکرد به روش هم‌رسوبی و با پیش‌سازنده‌های سولفات ساخته شده‌اند و تمرکز اصلی بر تاثیر زمان پیرسازی بر فعالیت و مقاومت مکانیکی می‌باشد. کاتالیست‌های ساخته شده، تحت آزمون راکتوری (در دمای 360 °C و فشار 2 بار) و آزمون‌های تعیین مشخصات BET، XRD، TPR و سختی‌سنج قرص با نمونه‌های صنعتی مورد مقایسه قرار گرفتند. افزایش زمان پیرسازی، منجر به کاهش کلوخه شدن و سطح ویژه و افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست‌ها می‌گردد. کاتالیست‌های تهیه شده در زمان پیرسازی 180 و 270 دقیقه به ترتیب با میزان تبدیل 50/5٪ و 46/5٪ در انتهای واکنش و قدرت مکانیکی 4/46 kg/pellet و 4/53 kg/pellet نسبت به سایر نمونه‌ها و کاتالیست صنعتی، عملکرد مناسبی را نشان داده‌اند.

کلمات کلیدی: کاتالیست واکنش تبدیل آب-گاز، مقاومت مکانیکی، زمان پیرسازی، فعالیت کاتالیست

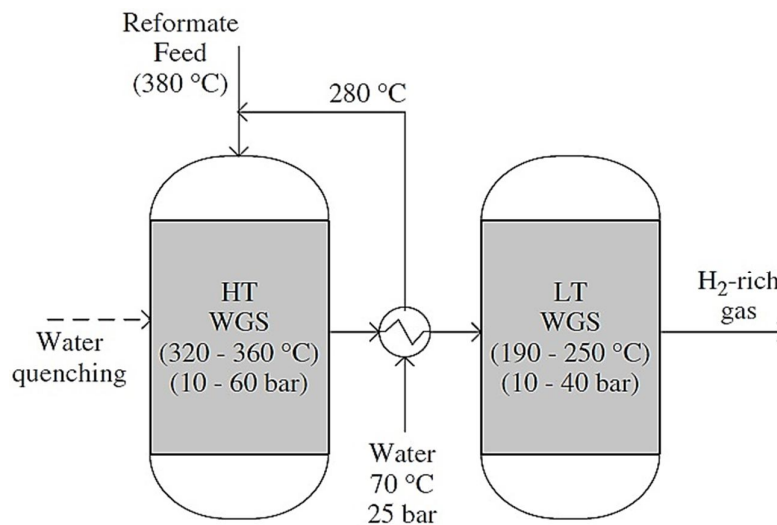
* baghalha@sharif.edu

1- مقدمه

واکنش تبدیل آب-گاز (واکنش 1) واکنشی تعادلی است که در آن از گاز سنتز به منظور خالص سازی گاز هیدروژن استفاده می شود [1]. گاز-آب در صنایع پالایشگاهی به طور گسترده ای جهت تولید موادی همچون آمونیاک، متانول و هیدروژن، به منظور استفاده در هیدروتريتينگ و شکست هیدروژنی برش های نفتی و دیگر فرآیندهای هیدروژناسیون در صنایع پالایشی نفت مورد استفاده قرار می گیرد. گاز-آب در اثر واکنش مواد هیدروکربنی همچون زغال سنگ، کک، گاز طبیعی، نفتا با بخار آب به دست می آید [2].



واکنش تبدیل آب گاز گرمازاست و ثابت تعادل واکنش با افزایش دما کاهش می یابد. از آنجاییکه اکثر واکنش های صنعتی با افزایش دما سرعت می یابند و در واقع دمای بالا، عاملی برای شروع واکنش است، واکنش تبدیل آب گاز نیز از نظر سینتیکی در دماهای بالا مطلوب است و از آنجاییکه واکنش موجود گرمازاست پس از نظر ترمودینامیکی، انجام واکنش در دماهای پایین مطلوب است [3]. جهت رفع تناقض ذکر شده، امروزه فرآیند صنعتی و تجاری تبدیل آب-گاز به صورت آدیاباتیک و در داخل دو راکتور (ابتدا خوراک وارد راکتور تبدیل دما بالا¹ (HTS) سپس به راکتور تبدیل دما پایین² (LTS) هدایت می شود) انجام می شود. راکتورهای دو مرحله ای غلظت CO را از 10-50 درصد وزنی در خوراک به حدود 0/3 درصد وزنی کاهش می دهند [4]. شکل 1 نمایی از راکتورهای دو مرحله ای واکنش تبدیل آب-گاز را نشان می دهد.



شکل 1. نمایی از راکتورهای واکنش تبدیل آب-گاز [5].

کاتالیست های آهن از ابتدایی ترین کاتالیست های تجاری استفاده شده در واکنش تبدیل آب-گاز می باشند. این کاتالیست ها در دمای تقریباً بالا (350-450 °C) واکنش می دهند، که به کاتالیست های دما بالا (HTS) معروف می باشند. در کاتالیست های اکسید آهن، بطور معمول از اکسید کروم بعنوان ارتقادهنده استفاده می شود. اکسید کروم باعث افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست آهن می شود [5]. اکسید مس نیز در مقادیر حدود 2-5 درصد وزنی به

1- High Temperature Step
2- Low Temperature Step

کاتالیست افزوده می‌شود و سبب کاهش انرژی فعالسازی واکنش می‌گردد [6].

کاتالیست‌های واکنش تبدیل آب-گاز پیش از استفاده در راکتور، نیاز به یک مرحله فعالسازی دارند که طی آن اکسید آهن از هماتیت³ به مگنتیت⁴ تغییر فاز می‌دهد [7]. احیا توسط گازهای فرایندی صورت گرفته و به طور معمول در طی احیا، کاهش قدرت مکانیکی کاتالیست مشاهده می‌گردد [8]. این روزها در صنعت، به دلیل صرفه اقتصادی و افزایش سرعت (استفاده از راکتوری کوچک‌تر)، فشار عملیاتی واکنش شیفت را افزایش داده‌اند. این اقدام نیز باعث می‌شود که کاتالیست‌های اکسید آهن/اکسید کروم، به سرعت قدرت مکانیکی خود را از دست داده و خرد شدن کاتالیست را درون راکتور، شاهد باشیم [9].

از عوامل موثر بر مقاومت مکانیکی کاتالیست، شرایط تکلیس کاتالیست می‌باشد که طبق پژوهش‌های صورت گرفته مقداری بهینه برای سرعت افزایش دما و حد بالای دمای تکلیس و مدت زمان قرارگیری کاتالیست در شرایط بیشینه دما محاسبه شده است [10]. دیگر عوامل موثر بر مقاومت مکانیکی کاتالیست شرایط احیا کاتالیست می‌باشد که طبق مطالعات صورت گرفته، مقداری بهینه برای پارامترهایی همچون دمای احیا (بیشینه دمایی که احیا به صورت کامل صورت می‌گیرد)، سرعت افزایش دما و نسبت بخار آب به گاز در خوراک ورودی، با استفاده از تابع توزیع وایبول⁵، به دست آمده است [11]. عامل دیگر موثر بر فعالیت و مقاومت مکانیکی کاتالیست، شرایط شکل‌دهی به کاتالیست است که طبق مطالعات صورت گرفته افزایش فشار قرص‌زنی کاتالیست، سبب بالاتر رفتن مقاومت مکانیکی کاتالیست می‌گردد اما این افزایش فشار، باعث کاهش سطح ویژه و حجم تخلخل‌های کاتالیست می‌گردد که کم شدن فعالیت کاتالیست را نتیجه می‌دهد [12].

یکی از آسان‌ترین و بهترین شیوه‌های افزایش قوای مکانیکی کاتالیست، افزودن ارتقادهنده‌هایی به کاتالیست در حین ساخت آن می‌باشد. به طور معمول جهت ارتقا کاتالیست‌ها از بایندهای غیرآلی همچون سیمان پرتلند، سیمان آلومینا و یا از کلسیم آلومینات‌ها استفاده می‌کنند که استفاده از سیمان با این که مقاومت مکانیکی کاتالیست را بالا می‌برد اما باعث افت شدید فعالیت کاتالیست نیز می‌گردد [13]. در پژوهش صورت گرفته اثر زمان پیرسازی کاتالیست بر فعالیت و مقاومت مکانیکی کاتالیست بررسی شده است و مقداری بهینه برای این زمان، محاسبه شده است.

مواد و روش‌های آزمایشگاهی

تهیه کاتالیست

به منظور تهیه کاتالیست‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ از روش هم‌رسوبی محلول‌های پیش‌سازنده $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در محلول رسوب‌دهنده NaOH استفاده شده است. در حین رسوب‌گیری دما در حدود 60°C تنظیم شده و پس از ثابت شدن pH در مقداری مشخص، افزودن مواد پیش‌سازنده به محلول رسوب‌دهنده متوقف شده و پیرسازی کاتالیست آغاز می‌شود. نمونه در زمان‌های مختلف از راکتور گرفته شده و پس از شست‌وشو و فیلتر کردن رسوبات، کیک حاصله برای مدت 12 ساعت در دمای 110°C خشک می‌گردد و سپس در دمای 400°C درون کوره در حضور جریان هوا مورد تکلیس قرار می‌گیرد.

3- Fe_2O_3

4- Fe_3O_4

5- Weibull distribution function

کاتالیست‌ها در 8 زمان پیرسازی 0، 90، 180، 270، 360، 480 دقیقه، 22 و 29 ساعت تهیه شده و به ترتیب به صورت HTS-0، HTS-90m، HTS-180m، HTS-270m، HTS-360m، HTS-480m، HTS-22h و HTS-29h نامگذاری شده‌اند. به منظور مقایسه کاتالیست‌ها از نمونه صنعتی کاتالیست Fe/Cr/Cu ساخت شرکت Sud-Chemie استفاده شده است که به صورت HTS-Comm نامگذاری کرده‌ایم.

تعیین مشخصات کاتالیست

جهت تعیین ایزوترم‌های جذب، سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات کاتالیست‌ها از آنالیز BET صورت گرفته در دستگاه NOVA Quantachrome 2200 استفاده شده است. عمل پیش تصفیه کاتالیست، پیش از آنالیز BET، توسط جریانی از نیتروژن خالص و در دمای 120°C به مدت 2 ساعت انجام می‌شود. تعیین نوع ساختار و میزان بلورینگی کاتالیست‌ها، توسط دستگاه پراش سنجی اشعه ایکس⁶ (XRD)، مدل Inel-Equinox 3000 صورت گرفته است. جهت تعیین احیاپذیری نمونه‌ها در دماهای مختلف از آزمون احیا برنامه‌ریزی شده دمایی⁷ (TPR) در دستگاه Belcat-Type A استفاده شده است. جریان گاز احیاکننده (مخلوط هیدروژن و آرگون) با دبی 50 mL/min (STP) از روی نمونه عبور کرده و دمای راکتور کوارتز U شکل با نرخ 8°C/min از دمای محیط تا دمای 900°C افزایش می‌یابد و میزان احیاپذیری نمونه در هر دما ثبت می‌شود. تعیین میزان مقاومت مکانیکی نمونه‌های تهیه شده نیز توسط دستگاه سختی‌سنج قرص، ساخت شرکت ایرانی نوین شیمی یار (طبق استاندارد D-4179) صورت گرفته است.

دستگاه آزمایشگاهی و آنالیز محصولات

آزمون راکتوری نمونه‌های تهیه شده، درون راکتوری لوله‌ای بستر ثابت از جنس تیتانیوم با قطر داخلی 1 cm، در فشار 2 bar و دمای 360°C صورت گرفته است. پس از بارگذاری $1/5\text{ gr}$ کاتالیست شکل‌دهی شده ($25 < \text{مش} < 16$) به همراه مقداری سیلیسیم کاربید درون راکتور، آن را تحت جریانی از گازهای احیاکننده (مخلوط H_2 و CO) قرار داده و طی آن، کاتالیست به فاز فعال خود ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) تبدیل می‌شود. سیلیسیم کاربید سبب ایجاد رژیم جریانی توسعه یافته و حرکت یکنواخت گازها و همچنین توزیع یکنواخت حرارت، درون راکتور می‌گردد. جریان گاز خشک که حاوی $13/5\%$ حجمی CO و مخلوطی از گازهای فرایندی شامل H_2 ، N_2 و CO_2 بوده پس از عبور از جریان سنج‌های جرمی⁸ (MFC)، در پیش‌گرم‌کن با بخار آب ($0/5 = \frac{\text{بخار}}{\text{گاز خشک}}$) مخلوط شده و سپس وارد راکتور می‌شود. به منظور بررسی ترکیب گاز خروجی راکتور، از دستگاه کروماتوگراف گازی Agilent/HP 6890N استفاده شده است. دستگاه بصورت تزریق هم‌زمان عمل کرده و مجهز به دو شناساگر آشکارساز هدایت حرارتی⁹ (TCD) و آشکارساز یونیزاسیون شعله¹⁰ (FID) می‌باشد. شکل 2، نمودار جریانی فرایند دستگاه آزمون راکتوری کاتالیست را نشان می‌دهد.

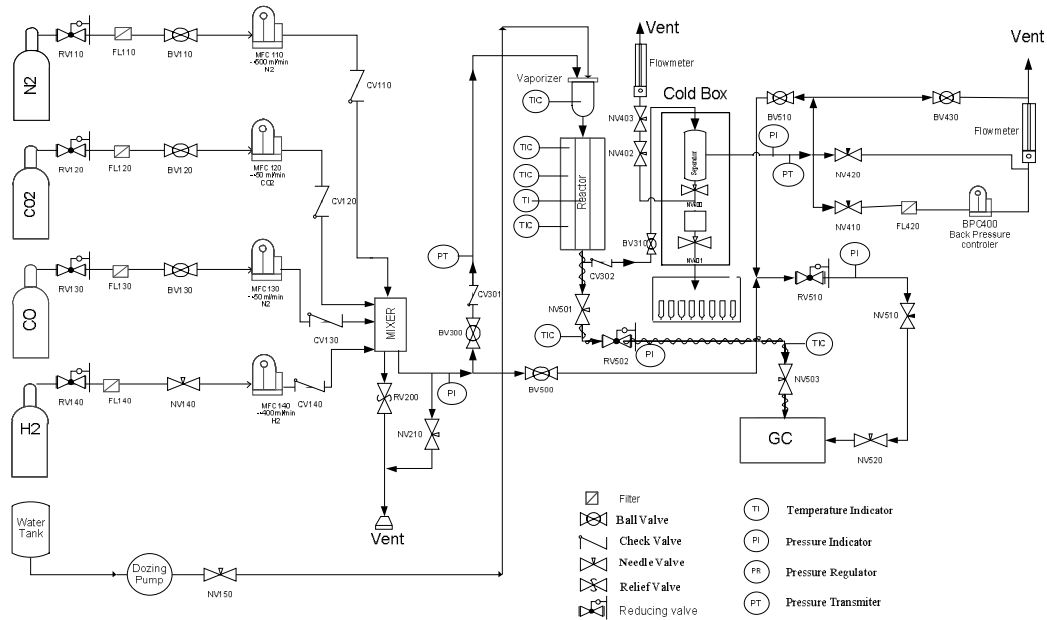
6- X-Ray diffraction

7- Temperature programmed reduction

8- Mass Flow Controller

9- Thermal Conductivity Detector

10- Flame Ionization Detector



شکل 2. دیاگرام جریان فرایند Set-up مورد استفاده جهت آزمون راکتوری کاتالیست

نتایج و بحث

تعیین مشخصات کاتالیست

پس از انجام آزمون BET، مقادیر سطح ویژه، حجم تخلخل‌ها و متوسط قطر تخلخل‌های کاتالیست‌های تهیه شده (پس از تکلیس) و کاتالیست صنعتی، اندازه‌گیری شد و جدول 1 مقادیر این اعداد را نشان می‌دهد. نتایج آزمون BET نشان می‌دهد که افزایش زمان پیرسازی کاتالیست، سبب کاهش سطح ویژه کاتالیست می‌گردد. به طوریکه کاتالیست HTS-0 بالاترین سطح ویژه را داراست که می‌تواند به دلیل آمورف بودن این کاتالیست و عدم تشکیل فاز کریستالی باشد [14]. کاتالیست HTS-29h نیز کمترین سطح ویژه را به خود اختصاص داده و بیانگر این واقعیت است که ادامه دادن پیرسازی کاتالیست منجر به تبدیل فاز آمورف به فاز کریستالی می‌گردد.

با توجه به جدول 1، مقادیر پایین حجم تخلخل و متوسط اندازه تخلخل‌های کاتالیست HTS-0 نشان می‌دهد که پیرسازی، باعث رشد اندازه حفرات کاتالیست تا 270 دقیقه می‌شود و پس از آن روند کاهشی اندازه حفرات را شاهد هستیم. بالا رفتن سطح ویژه کاتالیست‌های تهیه شده نسبت به نمونه‌های صنعتی، ناشی از افزایش تخلخل (افزایش حفرات و کاهش شعاع آن‌ها) و یا کوچکتر بودن اندازه ذرات آن‌ها می‌باشد.

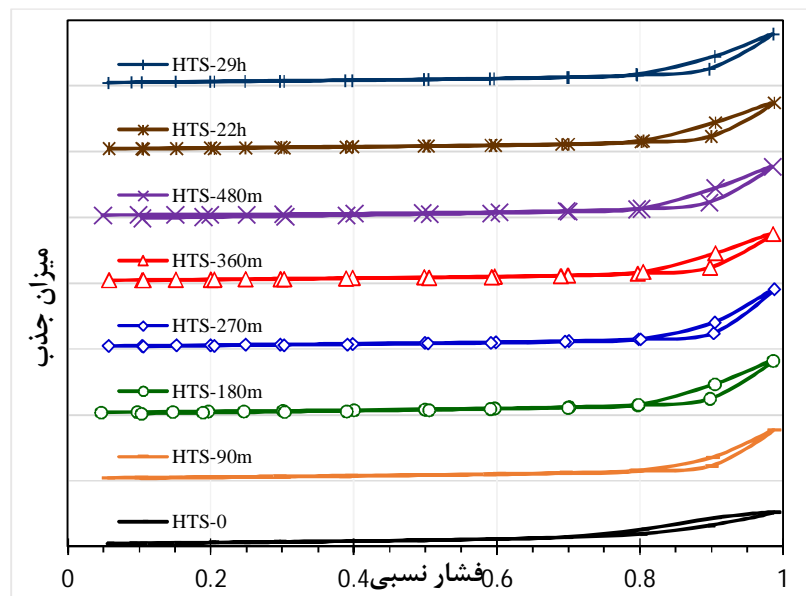
شکل 3، ایزوترم جذب کاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. با مقایسه این ایزوترم‌ها با الگوهای ایزوترم که توسط لئوفانتی و همکاران¹¹ بررسی شده است و با دقت در حلقه پسماند¹² نمونه‌ها، نتیجه گرفته که کاتالیست HTS-0، از تخلخل‌هایی مکعبی شکل (دارای گوشه) در اندازه‌های متفاوت تشکیل شده و دیگر کاتالیست‌های ساخته شده، دارای کانال‌های استوانه‌ای شکل بوده که از لخته شدن ذرات کروی به وجود آمده‌اند و بیشتر تخلخل‌ها، اندازه و شکلی یکسان دارند [15].

11- Leofanti et al

12- Hysteresis loop

جدول 1. نتایج آزمون BET نمونه‌های تهیه شده و نمونه صنعتی

نمونه‌ها	سطح ویژه (m ² /gr)	حجم تخلخل‌ها (cm ³ /gr)	متوسط قطر تخلخل‌ها (nm)
HTS-0	46/79	0/16	14
HTS-90m	44/38	0/24	22
HTS-180m	44/61	0/25	25
HTS-270m	44/29	0/24	24
HTS-360m	44/62	0/23	21
HTS-480m	43/99	0/23	21
HTS-22h	42/34	0/23	20
HTS-29h	41/03	0/23	20
HTS-Comm	41/92	0/26	25



شکل 3. ایزوترم جذب نمونه‌های تهیه شده

اندازه ذرات کریستالی کاتالیست‌های تهیه شده و نمونه صنعتی که توسط اطلاعات آنالیز XRD محاسبه شده است. در سه حالت پیش از تکلیس¹³ (p)، پس از تکلیس¹⁴ (f) و پس از آزمون راکتوری¹⁵ (u) در جدول 2 نشان داده شده است. محاسبه اندازه ذرات کاتالیست توسط رابطه شرر صورت گرفته است. خانه‌های خالی جدول به دلیل عدم طیف‌گیری از آن نمونه می‌باشد. ستون آخر جدول 2 بیانگر بلورینگی نسبی¹⁶ بوده که میزان افزایش بلورینگی کاتالیست مستعمل (u) را نسبت به کاتالیست تازه (f) نشان می‌دهد. جهت محاسبه بلورینگی نسبی، درصد افزایش

13- Precursor

14- Fresh

15- Used

16 -Relative crystallinity

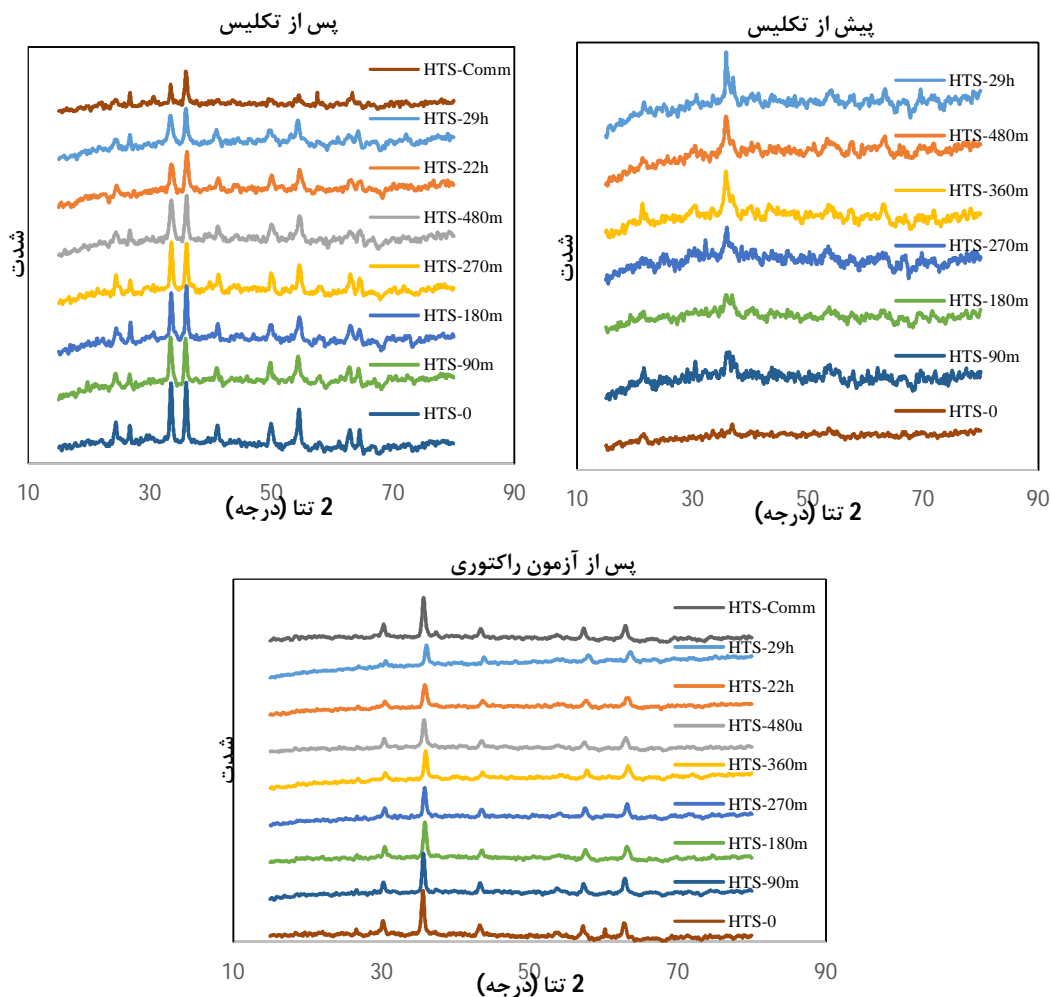
شدت پیک کاتالیست مستعمل، نسبت به کاتالیست تازه (مبنا) اندازه‌گیری شده است.

جدول 2. نتایج آزمون XRD نمونه‌های تهیه شده و نمونه صنعتی

نمونه‌ها	d ^p (nm)	d ^f (nm)	d ^u (nm)	افزایش بلورینگی (%)
HTS-0	آمورف	25/67	42/4	101
HTS-90m	آمورف	24/89	30/39	89
HTS-180m	آمورف	24/52	29/44	91
HTS-270m	12/45	24/51	24/88	86
HTS-360m	13/04	-	24/68	-
HTS-480m	13/05	24/73	24/81	81
HTS-22h	-	24/81	24/82	71
HTS-29h	13/68	24/87	24/88	63
HTS-Comm	-	23/61	30/42	80

با توجه به جدول فوق و در تطابق با نتایج آنالیز BET، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان پیرسازی تا 270 دقیقه، اندازه ذرات کریستالی کوچکتر شده و پس از آن، با بالا رفتن زمان پیرسازی تا 29 ساعت، افزایش اندازه ذرات کریستالی کاتالیست مشاهده می‌شود. در حقیقت در حین پیرسازی، ابتدا بدلیل تغییر فاز اندازه ذرات کوچک می‌شود در ادامه سرعت رشد ذرات بزرگ‌تر، بیشتر از ذرات کوچکتر بوده و در صورتی که پیرسازی هم‌چنان ادامه پیدا کند، ذرات کوچک‌تر، پایداری خود را از دست می‌دهند و با یکدیگر یکی شده و رشد کرده و ذرات بزرگتری را ایجاد می‌کنند. همچنین دلیل کاهش سطح ویژه کاتالیست‌ها با افزایش زمان پیرسازی، رشد کریستال‌ها می‌باشد [16]. نکته قابل توجه دیگر، افزایش اندازه ذرات کاتالیست پس از تکلیس و حین آزمون راکتوری بوده که بدلیل کلوخه شدن نسبی ذرات می‌باشد [17].

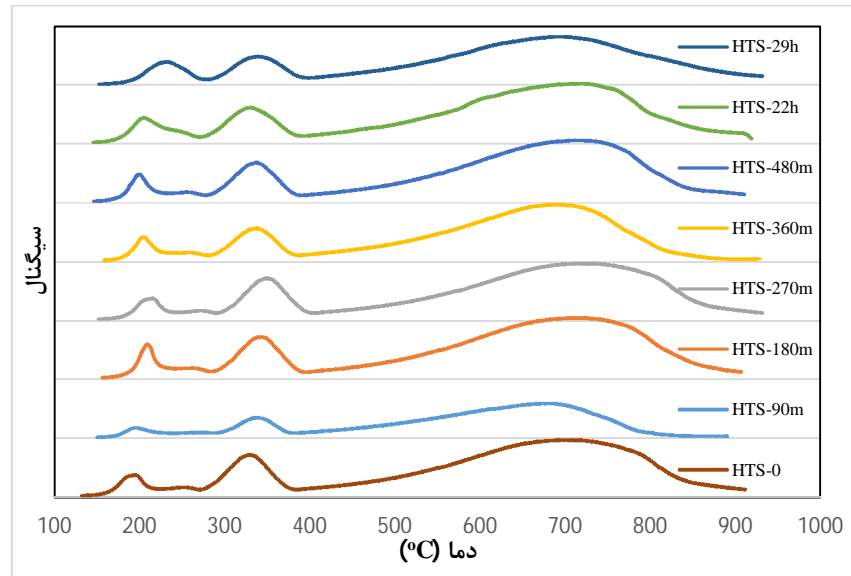
الگوی XRD کاتالیست‌ها در شکل 4 نشان می‌دهد که پیش از تکلیس، بخش عمده‌ای از کاتالیست بصورت آمورف بوده و پس از تکلیس، حالت کریستال به خود می‌گیرد. همچنین میزان افزایش شدت پیک‌ها (بلورینگی) حین تکلیس و آزمون راکتوری با بالا رفتن زمان پیرسازی، کاهش یافته است و در حقیقت کلوخه شدن کاتالیست کمتر رخ داده است. عدم مشاهده پیک مجزایی برای مس در طیف XRD نمونه‌های تهیه شده به دلیل کم بودن مقدار این ماده در کاتالیست بوده است. وضعیتی مشابه مس را برای کروم نیز شاهد هستیم که دلیل آن قرارگیری کروم درون شبکه مگنتیت و عدم تشکیل فاز مستقل بوده و همچنین ممکن است که کروم حین پیرسازی کاتالیست تولید فاز آمورف کند [18].



شکل 4. طیف XRD نمونه‌های تهیه شده و نمونه صنعتی

نتایج آزمون TPR نمونه‌های تهیه شده در شکل 5، نشان داده شده است. محل وقوع بیشینه دمای TPR از نمونه‌ای به نمونه دیگر متفاوت است که بستگی به اندازه ذرات و دیگر عواملی همچون سرعت افزایش دما دارد [19]. افزایش زمان پیرسازی کاتالیست، از 0 تا 270 دقیقه باعث افزایش دمای احیا شده و در زمان‌های پیرسازی 360 دقیقه تا 29 ساعت، کم شدن دمای احیا را شاهد هستیم. در حقیقت کاهش اندازه ذرات کاتالیست، دمای احیا را افزایش می‌دهد و هرچه ذرات کاتالیست بزرگتر باشد، احیا در دماهای پایین‌تری بوقوع می‌پیوندد و احیایپذیری آن‌ها آسان‌تر است.

با بررسی مقادیر هیدروژن مورد نیاز جهت احیا اکسیدهای آهن و اکسید مس و مقایسه با سطح زیر پیک‌های آنالیز TPR و یا مقادیر گزارش شده از مصرف هیدروژن حین آنالیز TPR، به این نتیجه رسیده که پیک اول مربوط به احیا CuO و Fe_2O_3 به ترتیب به Cu و Fe_3O_4 بوده، پیک دوم مربوط به احیا Fe_2O_3 باقی‌مانده به Fe_3O_4 و FeO می‌باشد و در پیک سوم، Fe_3O_4 باقی‌مانده به FeO احیا شده و آهن فلزی نیز به صورت نسبی رخ می‌دهد. در حقیقت هرکدام از پیک‌هایی که آنالیز TPR، در اختیار ما قرار می‌دهد از هم‌پوشانی دو پیک به دست آمده است.



شکل 5. نتایج آنالیز TPR نمونه‌های تهیه شده

به منظور مقایسه مقاومت مکانیکی نمونه‌های تهیه شده و نمونه صنعتی و از آنجاییکه کاتالیست صنعتی بصورت قرص‌هایی با قطر و ارتفاع 6 میلی‌متر بوده جهت قرص‌زنی نمونه‌های تهیه شده نیز از دای به قطر 6 میلی‌متر استفاده شده است. جدول 3، مقادیر مقاومت مکانیکی کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد.

جدول 3. مقاومت مکانیکی نمونه‌های تهیه شده و نمونه صنعتی

نمونه	قدرت مکانیکی (kg/pellet)	نمونه	قدرت مکانیکی (kg/pellet)
HTS-0	2/73	HTS-480m	4/68
HTS-90m	4/12	HTS-22h	5/11
HTS-180m	4/46	HTS-29h	5/55
HTS-270m	4/53	HTS-Comm	3/91
HTS-360m	4/54		

با توجه به جدول 3، افزایش قدرت مکانیکی کاتالیست را با افزایش زمان پیرسازی کاتالیست نتیجه گرفته و همچنین کاتالیست‌های تهیه شده در زمان‌های پیرسازی بالای 90 دقیقه در مقایسه با نمونه صنعتی از مقاومت مکانیکی مناسبی برخوردارند.

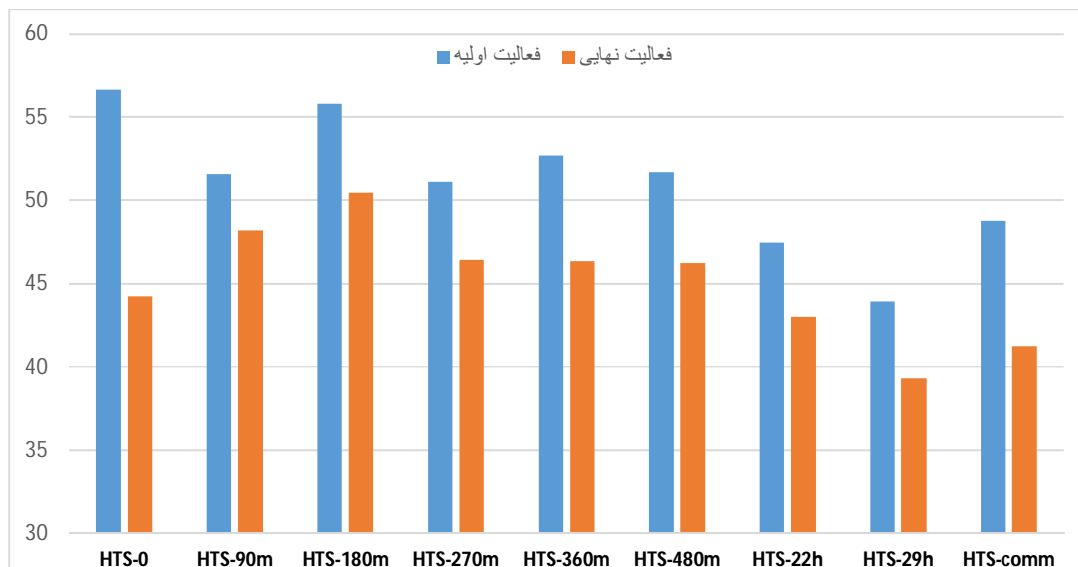
آزمون راکتوری

میزان تبدیل CO در ابتدا و پس از گذشت 96 ساعت از شروع آزمون راکتوری تحت شرایط عملیاتی ذکر شده، در شکل 6 نشان داده شده است. جهت محاسبه میزان تبدیل CO از رابطه 2 استفاده شده که در آن CO_{in} و CO_{out} به ترتیب میزان کربن مونواکسید در ورودی و خروجی راکتور می‌باشد.

$$CO\ Conversion\ \% = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

میزان تبدیل CO در ابتدای واکنش نشان می‌دهد که کاتالیست‌های تهیه شده در زمان‌های پیرسازی پایین، به دلیل بالاتر بودن سطح ویژه آن‌ها، میزان تبدیل بالاتری دارند. اما این کاتالیست‌ها از آنجاییکه مقاومت مکانیکی چندان

بالایی نداشته، در حین آزمون راکتوری براحتی کلوخه شده و فعالیت خود را از دست می‌دهند به طوریکه کاتالیست HTS-0 حدود 22٪ افت فعالیت داشته در حالیکه این مقدار برای کاتالیست HTS-22h حدود 9/4٪ است. از دیگر عوامل کاهش فعالیت کاتالیست، کک گرفتگی حین آزمون راکتوری می‌باشد.



شکل 6. میزان تبدیل CO در ابتدا و پس از گذشت 96 ساعت از آغاز واکنش

مقایسه میزان تبدیل‌ها کاتالیست‌های تهیه شده با نمونه صنعتی در انتهای واکنش نشان می‌دهد که کاتالیست‌های تهیه شده از فعالیت مناسبی برخوردارند بطوریکه نمونه HTS-180m و HTS-270m به ترتیب با میزان تبدیل نهایی 50/5 و 46/5 درصد و افت فعالیت 9/6 و 11/3 درصد، در مقایسه با HTS-Comm با میزان تبدیل و افت فعالیت 41/2 و 15/5 درصد از فعالیت بسیار بالا و افت فعالیت کمی برخوردار است. افزایش زمان پیرسازی کاتالیست هرچند که افت فعالیت کاتالیستی حین انجام واکنش را به دلیل بالابردن مقاومت آن در برابر کلوخه شدن افزایش می‌دهد اما به دلیل پایین بودن سطح ویژه کاتالیست‌های تهیه شده در زمان‌های پیرسازی بالا، عدم فعالیت مناسب و همچنین افزایش هزینه‌های ساخت (زمان بر بودن ساخت کاتالیست)، مقادیر 180 و 270 دقیقه به عنوان بهترین زمان‌های پیرسازی انتخاب شده است.

نتیجه‌گیری

یکی از مشکلات واکنش تبدیل آب-گاز دما بالا، که به منظور خالص‌سازی هیدروژن به کار می‌رود، پایین بودن مقاومت مکانیکی کاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش می‌باشد که در این پژوهش با بهینه کردن مدت زمان پیرسازی، به مقاومت مکانیکی و فعالیت کاتالیستی مطلوب دست یافته‌ایم. نتایج نشان می‌دهد که افزایش زمان پیرسازی از 0 تا 29 ساعت، سبب کاهش سطح ویژه و افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست می‌گردد. همچنین اندازه ذرات کاتالیست تا زمان پیرسازی 270 دقیقه روند کاهشی داشته و پس از آن روند افزایشی به خود می‌گیرند که این کوچک شدن اندازه ذرات کاتالیست، باعث بالا رفتن دمای احیا کاتالیست می‌شود. نتایج آزمون XRD حاکی از آن است که میزان کلوخه شدن ذرات کاتالیستی حین آزمون راکتوری با افزایش زمان پیرسازی، کاهش یافته است. آزمون راکتوری کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که افزایش زمان پیرسازی باعث کاهش فعالیت ابتدایی کاتالیست و میزان افت فعالیت

کاتالیست (بالا رفتن پایداری) می‌شود. کاتالیست‌های HTS-180m و HTS-270m به ترتیب با میزان تبدیل 50/5٪ و 46/5٪ در انتهای واکنش و قدرت مکانیکی 4/46 kg/pellet و 4/53 kg/pellet نسبت به نمونه صنعتی به ترتیب 18/3 و 11/2 درصد افزایش فعالیت و 12/3 و 13/7 درصد افزایش مقاومت را نشان می‌دهند و به این ترتیب زمان‌های پیرسازی 180 و 270 دقیقه، به عنوان بهترین زمان‌ها جهت پیرسازی کاتالیست واکنش تبدیل آب-گاز دما بالا انتخاب شده است.

منابع

- [1] Callaghan, Caitlin A. "Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A microkinetic and graph theoretic approach". Diss. Naval Undersea Warfare Center, 2006.
- [2] Ratnasamy C. Wagner J.P. "Water Gas Shift Catalysis". Catalysis Reviews, Vol. 51, 2009, pp. 325-440.
- [3] Sunggyu, Lee. "Encyclopedia of chemical processing. Edn. 3. Vol. I.", 2005: 31-3.
- [4] RJ Smith B., Loganathan M., Shantha M.S., (2010), a review of water-gas shift reaction kinetics, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 8, pp. 2-32.
- [5] Mendes, D., et al. "The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review." Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 5.1, 2010, pp. 111-137.
- [6] Zhu, Minghui, and Israel E. Wachs. "Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review." ACS Catalysis 6.2, 2015, pp. 722-732.
- [7] Scariot, Morgana, et al. "An investigation of the activation process of high temperature shift catalyst." Catalysis Today 133, 2008, pp. 174-180.
- [8] Rhodes, C., Hutchings, G.J. and Ward, A.M. "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary". Catalysis Today. Vol. 23, 1995, pp. 43-58.
- [9] Li, Yongdan, et al. "Effect of abnormal treatment on the mechanical strength of iron-based high-temperature shift catalyst." Applied Catalysis A: General 133.2, 1995, pp. 293-304.
- [10] Li, Yongdan, et al. "The possibility of increasing the mechanical strength of Fe-based commercial WGS catalysts Factors analysis in the calcination process." Catalysis Today 30.1, 1996, pp. 49-57.
- [11] Li, Yongdan, and Liu Chang. "Optimizing the mechanical strength of Fe-based commercial high-temperature water-gas shift catalyst in a reduction process." Industrial & engineering chemistry research 35.11, 1996, pp. 4050-4057.
- [12] Li, Yongdan, Jiusheng Zhao, and Liu Chang. "Factors analysis for mechanical strength in pelleting process of Fe-based high temperature shift catalyst." Studies in Surface Science and Catalysis 63, 1991, pp. 145-153.
- [13] Yakerson, V. I., and E. Z. Golosman. "Scientific bases for the preparation of new cement containing catalysts." Studies in Surface Science and Catalysis 91, 1995, pp. 879-884.
- [14] Na, Hyun-Suk, et al. "The effect of preparation method on Fe/Al/Cu oxide-based catalyst performance for high temperature water gas shift reaction using simulated waste-derived synthesis gas." International Journal of Hydrogen Energy 40.36, 2015, pp. 12268-12274.
- [15] Leofanti, G., et al. "Surface area and pore texture of catalysts." Catalysis Today 41.1, 1998, pp.207-219.

- [16] Meshkani, Fereshteh, Mehran Rezaei, and Mohammad Jafarbegloo. "Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ powder by a modified urea hydrolysis method: A highly active and stable catalyst for high temperature water gas shift reaction." *Materials Research Bulletin* 64, 2015, pp. 418-424.
- [17] Maroño, M., et al. "Performance of Fe–Cr based WGS catalysts prepared by co-precipitation and oxi-precipitation methods." *international journal of hydrogen energy* 34.21, 2009, pp. 8921-8928.
- [18] Dufour, J., et al. "Effect of the precursor on the activity of high temperature water gas shift catalysts." *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18, 2013, pp. 7647-7653.
- [19] Meshkani, Fereshteh, and Mehran Rezaei. "A facile method for preparation of iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.5, 2014, pp. 3297-3302.