

سنتز و به کارگیری نانو کاتالیزور Pt-Re/Al₂O₃ مؤثر در فرایند رفورمینگ، نفتا

مهديه راضی اسرمی^۱، احمد توسلی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: ۹۲/۶/۷ پذیرش: ۹۲/۹/۲۰

چکیده

اثر روش سنتز نانو کاتالیست در خواص شیمی-فیزیکی و عملکرد نانو کاتالیست دوفلزی پلاتین-رنیم بر پایه آلومینا بررسی شد. نمونه‌های نانو کاتالیست با استفاده از روش میکروامولسیون سنتز شده و کارایی آن‌ها با کاتالیست ساخته شده به روش تلقیح در رفورمینگ نرمال هپتان، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر مقایسه شد. خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌ها با روش‌های جذب و واجذب نیتروژن، آی‌سی‌پی و احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (تی‌پی‌آر) تعیین شد. نتایج حاصل از تی‌پی‌آر نشان داد که استفاده از روش میکروامولسیون در ساخت کاتالیست سبب برهم‌کنش قوی‌تر ذرات فلزی با پایه می‌شود. همچنین، استفاده از روش میکروامولسیون باعث افزایش پراکندگی و کاهش اندازه ذرات می‌شود. در کاتالیست سنتزی به روش میکروامولسیون فعالیت کاتالیست از ۲۶ به ۵۰ درصد افزایش یافت. به علاوه گزینش‌پذیری بنزن از ۳/۱۵ به ۹/۶۱، تولوئن از ۲/۳۴ به ۶/۰۷ و متیل سیکلو هگزان از ۲/۳ به ۸/۰۴ افزایش یافت و همچنین، گزینش‌پذیری متان از ۲/۴ به ۱/۰۵ کاهش یافت.

کلمات کلیدی: نفتا رفورمینگ، پلاتین، رنیم، آلومینا، میکروامولسیون

مقدمه

آن در فرایندهای تیمار با هیدروژن، از قبیل سولفورزدایی و تا حد زیادی برای تولید مواد آروماتیک و مواد واسطه با ارزش استفاده شده در تولید نایلون، پلاستیک، لاستیک‌ها و الیاف پلی‌استر استفاده می‌شود [۳].

بسیاری از واکنش‌های مهم هیدروکربن‌ها، مثل شکست پارافین‌ها و ایزومری شدن، به وسیله موادی با خواص اسیدی کاتالیز می‌شود. کاتالیست‌های رفورمینگ نفتا از دو عامل اسیدی و فلزی تشکیل شده است. عامل اسیدی به طور معمول به وسیله آلومینای کلره (Al₂O₃-Cl) فراهم می‌شود و عامل

رفورمینگ نفتا تأمین‌کننده اصلی بنزین و هیدروژن در پالایشگاه است [۱]. این فرایند، برای تبدیل هیدروکربن‌های خطی به ترکیبات شاخه‌دار، برای افزایش عدد اکتان بنزین به کار می‌رود. عدد اکتان مهم‌ترین شاخص کیفی بنزین و مقیاسی برای نشان دادن مقاومت سوخت در مقابل احتراق خودبه‌خودی است که آرام‌سوزی سوخت و عدم ضربه‌زدن در حین احتراق را به بخش‌های داخلی موتور نشان می‌دهد [۲]. هیدروژن یک محصول جانبی فرایند رفورمینگ است که از

* tavassolia@khayam.ut.ac.ir

مزیت اصلی استفاده از میکروامولسیون w/o به عنوان محیط واکنش این است که می توان اندازه و شکل قطرات آب را با تغییر دما و ترکیب میکروامولسیون تغییر داد [۱۳-۱۶].

در این تحقیق، با توجه به اهمیت پراکندگی بالای فلز فعال و در نتیجه افزایش فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور بر واحد وزن فلز فعال، کاتالست دوفلزی پلاتین-رنیم بر پایه آلومینای عامل دار شده به روش میکروامولسیون ساخته شد. اثر میزان پراکندگی و اندازه ذرات در فعالیت نانوکاتالست و بازده محصولات بررسی شده و روش تهیه نانو کاتالست بهینه شد.

روش انجام آزمایش آماده سازی نانو کاتالست عامل دار کردن پایه

ابتدا آلومینای کروی به صورت پودر درآورده شده و سپس به وسیله الک صاف شد. چهار گرم آلومینا در محلول ۰/۲ مولار HCl (۱/۵ میلی لیتر بر گرم) غوطه ور شد و به مدت یک ساعت بدون حرکت در دمای اتاق قرار گرفت. پس از آن برای از بین رفتن ناخالصی ها و رطوبت، آلومینای کلره تحت فرایند کلسینه شدن قرار گرفت. عمل کلسیناسیون به مدت سه ساعت در دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد انجام شد.

تهیه نانو کاتالست به روش میکروامولسیون

برای سنتز نانوکاتالست، از نمک های H_2PtCl_6 و $HReO_4$ به عنوان پیش ماده فلزی استفاده شد. همه نمونه های نانوکاتالست با درصد وزنی ثابت ۰/۳ درصد از هر دو فلز تهیه شد. برای ایجاد محیط میکروامولسیون معکوس، از تریتون ایکس ۱۰۰ به عنوان سورفاکتانت غیر یونی و هگزان به عنوان فاز آلی و در دمای محیط استفاده شد. نسبت مولی آب به سورفاکتانت در نانوکاتالست های مختلف از ۰/۳ تا یک تغییر داده شد. پس از افزودن سورفاکتانت به محلول در حال هم زدن، یک محلول شفاف به دست آمد. سپس عامل احیا کننده سدیم بورهیدرید به محلول اضافه شد. بعد از نیم ساعت، پایه آلومینای کلره به محلول اضافه و سپس برای از هم پاشیدن جداره مایسل ها،

فلزی با پراکندگی ذرات پلاتین روی پایه مهیا می شود [۴]. در کاتالست های دوعاملی، عامل فلزی هیدروکربن های اشباع شده را هیدروژن زدایی کرده و ترکیبات الفینی با واکنش پذیری بیشتر تولید می کند [۵]. خواص کاتالیزور پلاتین می تواند به وسیله افزودن فلزات دیگر مثل $[1]Re$ ، $[2]In$ ، $[3]Sn$ و $[4]Ge$ بهبود یابد. کاتالست دوفلزی پلاتین-رنیم اولین کاتالست دوفلزی بود که به ثبت رسید. حضور رنیم سبب افزایش مقاومت کاتالست در برابر تشکیل کک و بالا رفتن پایداری فلز بر روی پایه می شود [۹]. رنیم با افزایش مقاومت کاتالست در برابر تشکیل کک منجر به کوتاه تر شدن چرخه بازسازی کاتالست شده و امکان انجام عملیات را در فشارهای پایین تر فراهم می کند [۱۰].

با توجه به توضیحات ذکر شده، فرایند رفورمینگ نفتا نقش مهمی در صنعت ایفا می کند. از آنجایی که کاتالست ها نقش کلیدی در فرایند نفتا رفورمینگ دارند، بنابراین، در سنتز کاتالستی با کارایی بالا رقابت وجود دارد. از طرف دیگر، فلزات اصلی تشکیل دهنده این کاتالیزورها فلزات گران بهای پلاتین و رنیم است و به علت قیمت بالا و محدودیت دسترسی به این فلزات، برای کاهش هزینه های این فرایند، یافتن راهی برای بهبود و ارتقای کارایی و افزایش طول عمر کاتالست امری ضروری است. فعالیت کاتالیزور به شدت تحت تأثیر روش آماده سازی آن قرار می گیرد به طوری که برای رسیدن به فعالیت کاتالیزوری بالا لازم است، فاز فعال کاتالست به خوبی بر روی پایه پراکنده شود [۱۱].

روش مرسوم سنتز کاتالست روش تلقیح است که در این روش ذرات فعال فلزی به صورت متراکم و توده ای روی پایه قرار می گیرند [۱۲]. برای مقابله با این مشکل، روش مناسب استفاده از روش میکروامولسیون در سنتز کاتالست است. میکروامولسیون یک مخلوط ماکروسکوپی همگن است که از نظر ترمودینامیکی پایدار است. این مخلوط از سه فاز آبی، آلی و سورفاکتانت تشکیل شده است. میکروامولسیون آب در روغن (w/o) متشکل از نانوقطرات آب است که در فاز آلی پراکنده شده است و با لایه ای از سورفاکتانت تثبیت می شود.

شده است- قرار داده شدند. سپس تصویربرداری با استفاده از دستگاه فلیپس (CM 20 (100 kV) انجام گرفت.

احیای برنامه‌ریزی شده دمایی

نمودار احیای برنامه‌ریزی شده دمایی بیان‌کننده میزان احیای عوامل فلزی و درجه برهم‌کنش فلز-فلز و فلز-پایه است. این تست با استفاده از دستگاه ۲۹۰۰ Micromeritics TPD-TPR، مجهز به یک آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) انجام شد. قبل از عملیات احیا، برای حذف آب موجود در نانوکاتالیست، نمونه در شرایط ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان گاز آرگون به مدت یک ساعت خشک شد. سپس دمای سیستم تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان هیدروژن افزایش داده شد.

تعیین مساحت و توزیع اندازه حفرات

مساحت سطح، توزیع اندازه حفرات و قطر حفرات با استفاده از تکنیک جذب و واجذب نیتروژن به وسیله دستگاه TriStarII3020 شرکت Micromeritics اندازه‌گیری شد. قبل از انجام آنالیز، نمونه‌ها در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، برای چهار ساعت، تحت خلأ گاززدایی شدند.

سیستم تست رآکتوری

سیستم تست رآکتوری از یک رآکتور به طول ۵۰ سانتیمتر و به قطر ۳/۸ اینچ ساخته شده است. رآکتور در داخل یک کوره استوانه‌ای قرار می‌گیرد و دمای آن توسط یک کنترل‌کننده دمایی از نوع پی‌آی‌دی کنترل می‌شود. خوراک گازی از طریق یک کنترل‌کننده جرمی جریان (MFC)، از بالای رآکتور به رآکتور وارد می‌شود. از یک پمپ HPLC برای تزریق خوراک مایع استفاده می‌شود. محصولات خروجی از رآکتور به همراه خوراک واکنش نداده وارد یک مبدل شده و تا دمای محیط سرد می‌شوند. سپس خروجی رآکتور به مخزن جمع‌آوری محصولات وارد شده و محصولات مایع در آن جمع‌آوری و محصولات گازی از بالای آن به خط فلر وارد می‌شوند.

محلول تتراهیدروفران با سرعت ۰/۳ میلی‌لیتر در دقیقه به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در حال هم‌زدن در دمای محیط قرار گرفته و سپس فیلتر شد. ترکیب روی کاغذ صافی به مدت دو ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت کلسینه شد (جدول ۱).

تهیه کاتالیست به روش تلقیح

در این روش میزان بارگذاری فلز فعال معادل روش قبل انتخاب شد. برای نشان دادن ذرات فلزی پلاتین و رنیم، به ترتیب از محلول آبی نمک‌های H_2PtCl_6 و $HReO_4$ استفاده شد. پایه آلومینای کلره به محلول افزوده شده و مخلوط دوغابی در حال هم‌زدن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا زمانی که آب محلول تبخیر شود. سنتز کاتالیست در دمای محیط انجام شد. کاتالیست به مدت دو ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده است. در نهایت، کاتالیست در دمای ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت کلسینه شد (جدول ۱).

شناسایی کاتالیست

تعیین میزان فلزات و کلر

میزان فلزات بارگذاری شده با استفاده از تست ICP-AES (پلاسمای جفت‌شده القایی اسپکتروسکوپی نشر اتمی)، پس از حل کردن نانو کاتالیست در محلول اسیدی، با استفاده از دستگاه Varian VISTA-MPX اندازه‌گیری شد. محتوای کلر موجود در پایه به وسیله روش ولهارد-کارپنتر اندازه‌گیری شد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی تی‌ای‌ام

مورفولوژی کاتالیست ساخته‌شده به روش تلقیح (C_1) و نیز یک نمونه کاتالیست ساخته‌شده به روش میکروامولسیون (C_6) به وسیله تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی تی‌ای‌ام مطالعه شد. نمونه‌های کاتالیست با استفاده از دستگاه اولتراسونیک در اتانول پراکنده شده و روی یک گرید مسی - که با کربن پوشانده

جدول ۱: ترکیب عنصری کاتالیست‌های ساخته شده

کاتالیست	روش آماده‌سازی	نسبت آب به سورفکتانت	درصد پلاتین (%wt)	درصد رنیم (%wt)	درصد کلر (%)
C _۱	تلقیح	-	۰/۲۹	۰/۲۹۲	۰/۷۸
C _۲	میکروامولسیون	۱	۰/۲۵۸	۰/۲۸۵	۰/۴۴
C _۳	میکروامولسیون	۰/۷۲	۰/۲۴۰	۰/۲۸۲	۰/۴۵
C _۴	میکروامولسیون	۰/۶۶	۰/۲۵۵	۰/۲۷۲	۰/۵۸
C _۵	میکروامولسیون	۰/۵	۰/۲۷۲	۰/۲۸۸	۰/۵۲
C _۶	میکروامولسیون	۰/۳	۰/۲۶۷	۰/۲۷۲	۰/۴۳

روش تست

مقدار کلر از مقدار پیش‌بینی شده اندکی کمتر است. این مسئله می‌تواند به علت واکنش کلر موجود روی سطح با احیاکننده سدیم بورهیدرید و تشکیل نمک نامحلول باشد.

همچنین، جدول (۱) نتایج تست آی‌سی‌پی را برای نانوکاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. مقادیر فلز اندازه‌گیری شده، با استفاده از روش آی‌سی‌پی، در کاتالیست تلقیح نزدیک به مقدار پیش‌بینی شده است، اما در نانوکاتالیست‌های ساخته‌شده به روش میکروامولسیون مقدار فلز از میزان مورد انتظار کمی کمتر است. این اختلاف می‌تواند به علت چسبیدن فلز به جداره ظرف و مخلوط نشدن همه محتوای فلز در روش میکروامولسیون باشد.

نتایج مساحت سطح و توزیع حفرات برای پایه کلره و کاتالیست‌های ساخته‌شده به روش‌های مختلف در جدول (۲) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که مساحت سطح بی‌ای‌تی برای کاتالیست‌ها بعد از بارگذاری ذرات فلزی بر روی پایه، از $212/40 \text{ m}^2/\text{g}$ برای پایه خالص به مقدار $180 \text{ m}^2/\text{g}$ برای کاتالیست تلقیح کاهش یافته است. این کاهش مساحت نیز در نانوکاتالیست‌های ساخته‌شده به روش میکروامولسیون دیده می‌شود. کم شدن مساحت سطح بی‌ای‌تی مربوط به قرار گرفتن ذرات فلزی بر روی پایه و پر کردن حفرات پایه است. اما این کاهش در کاتالیست C_۱ که به روش تلقیح سنتز شده است، بیشتر از نانوکاتالیست‌های ساخته‌شده به روش میکروامولسیون است که می‌تواند مربوط به درشت‌تر بودن اندازه ذرات فلزی

فعالیت و گزینش‌پذیری نانوکاتالیست با استفاده از رفرمینگ نرمال هپتان ارزیابی شد که از نرمال هپتان به عنوان مدلی از نفتا استفاده شده است. بدین منظور، در هر آزمایش یک گرم نانوکاتالیست در رآکتور بستر ثابت، در مقیاس آزمایشگاهی قرار داده شد. در ابتدای فرایند، نانوکاتالیست در حضور جریان هیدروژن با سرعت ۶۰ میلی‌لیتر در دقیقه و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر احیا شد. سپس جریان خوراک با نسبت نرمال هپتان به هیدروژن (۱:۷/۵) به رآکتور تزریق شد. واکنش به مدت شش ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر انجام شد. محصولات گازی واکنش به صورت مستقیم، هر نیم ساعت یکبار، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شدند. پس از اتمام واکنش محصول مایع جمع‌آوری شده به دستگاه کروماتوگرافی تزریق و آنالیز شد.

نتایج و بحث

بررسی خواص شیمی-فیزیکی کاتالیست‌های Pt-Re/Al₂O₃

نتایج اندازه‌گیری میزان کلر پایه، با استفاده از روش ولهارد، در جدول (۱) آورده شده است. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، مقدار کلر اندازه‌گیری شده برای نانوکاتالیست ساخته‌شده به روش تلقیح نزدیک به مقدار پیش‌بینی شده است، اما در نانوکاتالیست‌های ساخته‌شده به روش میکروامولسیون

جدول ۲: خواص بافتی کاتالیست و پایه خالص

کاتالیست	روش آماده سازی	مساحت سطح BET (m ^۲ /gr)	حجم حفرات (cm ^۳ /gr)	قطر حفرات (Å)
C _۱	تلقیح	۱۸۰/۲۳	۰/۳۷	۷۷/۱
C _۲	میکرومولسیون	۱۹۸/۱۵	۰/۴۰	۷۹/۲
C _۳	میکرومولسیون	۱۹۹/۱۷	۰/۴۲	۸۲/۸
C _۴	میکرومولسیون	۲۰۲/۶۱	۰/۴۳	۸۵/۳
C _۵	میکرومولسیون	۲۰۴/۷۳	۰/۴۲	۸۹/۴
C _۶	میکرومولسیون	۲۰۹/۴۳	۰/۴۷	۹۱/۹
پایه آلومینا	----	۲۱۲/۴۰	۰/۵۲	۹۹/۸

در روش تلقیح نسبت به روش میکرومولسیون باشد. زیرا با کوچکتر شدن اندازه ذرات فلزی احتمال مسدود شدن حفرات پایه کاهش می یابد. کاهش مساحت سطح از ۲۰۹/۴۳ m^۲/g در نانوکاتالیست C_۶ با کمترین میزان محتوای آب در محلول میکرومولسیون به میزان ۱۸۰/۲۳ m^۲/g در کاتالیست C_۱ که به روش تلقیح ساخته شده مؤید این امر است.

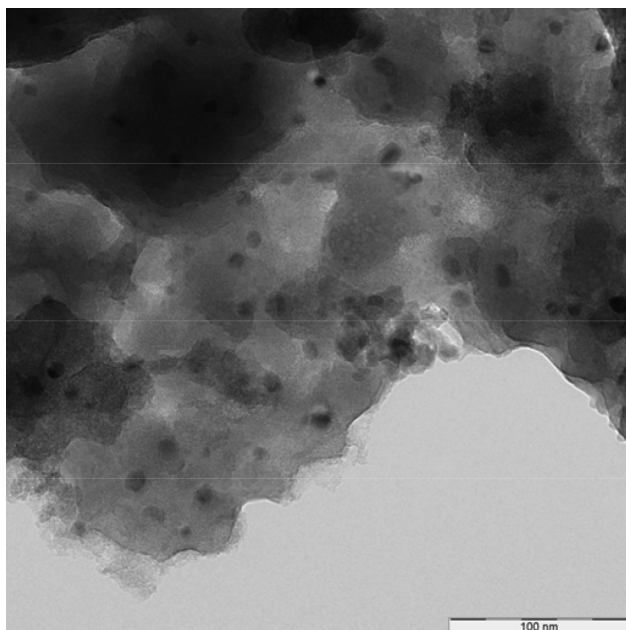
در نانوکاتالیست های C_۲ تا C_۶، به تدریج محتوای آب استفاده شده در محلول میکرومولسیون کاهش داده شده است. این امر باعث کاهش اندازه ذرات فلزی می شود که افزایش مساحت سطح بی ای تی از مقدار ۱۹۸/۱۵ m^۲/g به ۲۰۹/۴۳ m^۲/g مؤید این امر است. زیرا احتمال مسدود شدن حفرات پایه کاهش می یابد. در جدول (۲) مشاهده می شود که حجم متوسط حفرات پایه از مقدار ۰/۳۷ cm^۳/g در کاتالیست C_۱ به ۰/۵۲ cm^۳/g در نانوکاتالیست C_۶ با کمترین محتوای آب یا کمترین نسبت w/s (سورفکتانت/آب) افزایش می یابد. این مسئله نیز تأیید می کند که با تغییر روش از تلقیح به میکرومولسیون اندازه ذرات کاهش و میزان پراکندگی ذرات فلزی روی پایه افزایش می یابد. به همین دلیل، حجم حفرات در نانوکاتالیست ساخته شده به روش میکرومولسیون بیشتر از روش تلقیح است.

در نانوکاتالیست های ساخته شده به روش میکرومولسیون، با کاهش محتوای آب محلول میکرومولسیون، حجم حفرات از ۳/۱ نانومتر است.

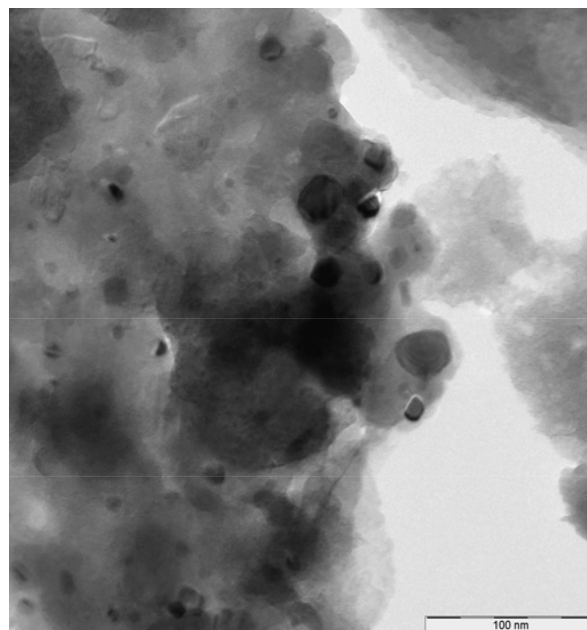
در روش تلقیح نسبت به روش میکرومولسیون باشد. زیرا با کوچکتر شدن اندازه ذرات فلزی احتمال مسدود شدن حفرات پایه کاهش می یابد. کاهش مساحت سطح از ۲۰۹/۴۳ m^۲/g در نانوکاتالیست C_۶ با کمترین میزان محتوای آب در محلول میکرومولسیون به میزان ۱۸۰/۲۳ m^۲/g در کاتالیست C_۱ که به روش تلقیح ساخته شده مؤید این امر است.

در نانوکاتالیست های C_۲ تا C_۶، به تدریج محتوای آب استفاده شده در محلول میکرومولسیون کاهش داده شده است. این امر باعث کاهش اندازه ذرات فلزی می شود که افزایش مساحت سطح بی ای تی از مقدار ۱۹۸/۱۵ m^۲/g به ۲۰۹/۴۳ m^۲/g مؤید این امر است. زیرا احتمال مسدود شدن حفرات پایه کاهش می یابد. در جدول (۲) مشاهده می شود که حجم متوسط حفرات پایه از مقدار ۰/۳۷ cm^۳/g در کاتالیست C_۱ به ۰/۵۲ cm^۳/g در نانوکاتالیست C_۶ با کمترین محتوای آب یا کمترین نسبت w/s (سورفکتانت/آب) افزایش می یابد. این مسئله نیز تأیید می کند که با تغییر روش از تلقیح به میکرومولسیون اندازه ذرات کاهش و میزان پراکندگی ذرات فلزی روی پایه افزایش می یابد. به همین دلیل، حجم حفرات در نانوکاتالیست ساخته شده به روش میکرومولسیون بیشتر از روش تلقیح است.

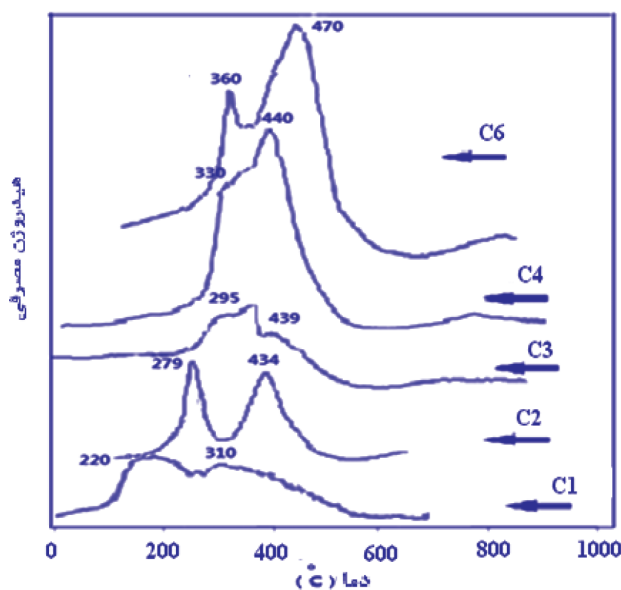
در نانوکاتالیست های ساخته شده به روش میکرومولسیون، با کاهش محتوای آب محلول میکرومولسیون، حجم حفرات از ۳/۱ نانومتر است.



شکل 1b. تصویر تی‌ای‌ام کاتالیست ساخته‌شده به روش میکرومولسیون (C_۶)



شکل 1a. تصویر تی‌ای‌ام کاتالیست ساخته‌شده به روش تلقیح (C_۱)



شکل ۲: الگوی تی‌پی‌آر برای کاتالیست‌های دوفلزی Pt-Re/Al₂O₃ سانتی‌گراد در کاتالیست شماره C_۱ (که به روش تلقیح سنتز شد) به ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد در نانوکاتالیست شماره C_۶ (که به روش میکرومولسیون ساخته شده است) افزایش یافته است. این افزایش دمای احیا به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر ذرات فلزی با پایه است، زیرا با تغییر روش سنتز از تلقیح به میکرومولسیون

این تصاویر نشان می‌دهد، متوسط اندازه ذرات در کاتالیست ساخته‌شده به روش میکرومولسیون به میزان ۵۸ درصد کاهش یافته است. کاهش اندازه ذرات سبب افزایش پراکندگی فلز فعال شده و سبب می‌شود سطح فعال کاتالیست افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. شایسته ذکر است، در تعیین متوسط اندازه ذرات آورده‌شده در بالا، از پنج تصویر تی‌ای‌ام مختلف از هر نمونه، معدل‌گیری شده است.

شکل (۲) طیف تی‌پی‌آر را برای نانوکاتالیست‌های دوفلزی پلاتین-رنیم ساخته‌شده به روش میکرومولسیون و تلقیح نشان می‌دهد.

برای کاتالیست ساخته‌شده به روش تلقیح، یک پیک در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که مربوط به احیای گونه Pt (IV) و اکسی‌کلر (PtCl_xO_y) به Pt فلزی است که برهم‌کنش نسبتاً ضعیفی با پایه دارد [۳]. پیک مشاهده‌شده در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به احیای اکسید رنیم است که با پایه برهم‌کنش دارد و نیز می‌تواند مربوط به احیای اکسید پلاتینی باشد که در مجاورت رنیم قرار دارد. در شکل (۲) مشاهده می‌شود، دمای احیای پلاتین از ۲۲۰ درجه

اندازه ذرات فلزی کاهش می‌یابد.

است که می‌تواند مربوط به ریزتر شدن اندازه ذرات باشد که سبب پراکندگی بیشتر ذرات و برهم‌کنش قوی‌تر آن‌ها با پایه می‌شود. در نتیجه، ذرات بیشتری در معرض احیا قرار گرفته و مصرف هیدروژن در فرایند احیا افزایش یافته است.

بررسی میزان کارایی کاتالیست‌های Pt-Re/Al₂O₃

در شکل (۳) نمودار فعالیت کاتالیست‌های سنتز شده آورده شده است. این کاملاً شناخته شده است که واکنش‌های مهم فرایند رفورمینگ بر روی دو عامل اسیدی و فلزی انجام می‌شود. عامل فلزی می‌تواند واکنش تک عاملی هیدروژن‌زدایی نفتن‌ها و نیز واکنش دو عاملی هیدروژن‌زدایی و تشکیل حلقه در پارافین‌ها، شاخه‌دار شدن و مهم‌تر از همه اسپیل اور هیدروژن را تحت تأثیر قرار دهد. طبق مطالعات، هرچه ذرات فلزی اندازه کوچکتر و پراکندگی بیشتری داشته باشند، نقش فعال‌تری ایفا می‌کنند [۱۸].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاتالیست C_۱ که به روش تلقیح سنتز شده است، کمترین میزان فعالیت را نشان می‌دهد و همچنین، از نانوکاتالیست شماره C_۲ تا C_۶ میزان فعالیت نانوکاتالیست افزایش می‌یابد. این افزایش مقدار فعالیت نانوکاتالیست به دلیل افزایش توزیع اندازه ذرات فلزی روی پایه است. زیرا با تغییر روش سنتز از تلقیح به میکرومولسیون اندازه ذرات فلزی کاهش یافته و پراکندگی ذرات روی پایه افزایش می‌یابد. این امر باعث می‌شود ذره فلزی نقش کاتالیزوری

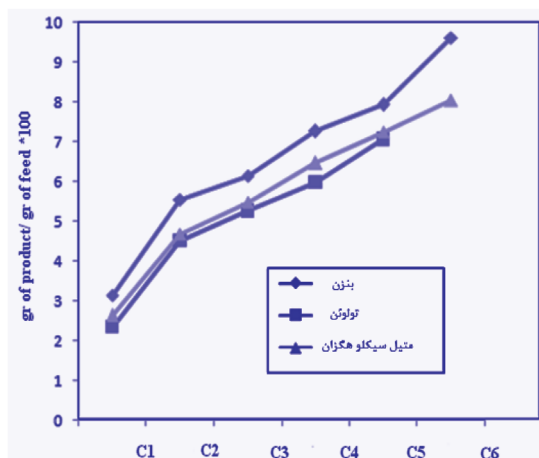
با ریزتر شدن اندازه ذرات فلزی و نیز افزایش پراکندگی ذرات روی پایه، میزان برهم‌کنش آن با پایه قوی‌تر شده و در نتیجه، فلزات در دمای بالاتری احیا می‌شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود از نانوکاتالیست‌های شماره C_۲ تا C_۶ که حجم آب محلول میکرومولسیون به تدریج کاهش می‌یابد، پیک‌های احیایی مربوط به فلز پلاتین از ۲۷۹ درجه سانتی‌گراد در نانوکاتالیست شماره C_۲ (که دارای بیشترین محتوای آب محلول میکرومولسیون است) به ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد در نانوکاتالیست شماره C_۶ (که کمترین محتوای آب را دارد) افزایش یافته است. این مسئله نیز به دلیل ریزتر شدن اندازه ذرات فلزی بر اثر کاهش محتوای آب در محلول میکرومولسیون است.

با کاهش اندازه ذرات و نیز افزایش میزان پراکندگی ذرات فلزی، برهم‌کنش ذرات فلزی با پایه قوی‌تر شده و در نتیجه، ذرات فلزی سخت‌تر احیا می‌شود. در مورد فلز رنیم این پدیده وجود دارد که افزایش دمای احیای فلز از ۴۳۴ درجه سانتی‌گراد در نانوکاتالیست شماره C_۲ به ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد در نانوکاتالیست شماره C_۶ افزایش یافته است. این مسئله نیز به برهم‌کنش قوی‌تر ذرات فلزی با پایه بر اثر ریزتر شدن اندازه ذرات ارتباط دارد که داده‌های افزایش مساحت سطح بی‌ای‌تی را نیز در جدول (۲) تأیید می‌کند.

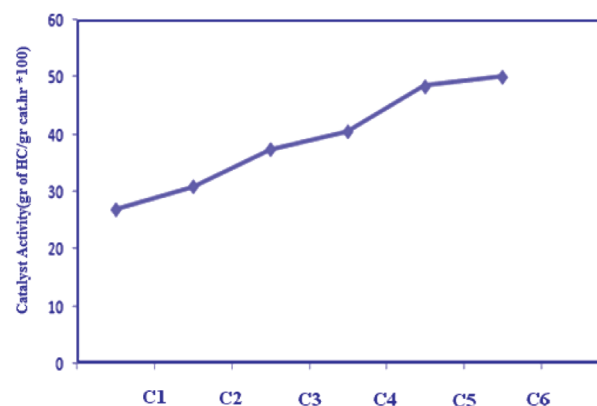
نتایج جدول (۳) نیز نشان می‌دهد، از کاتالیست C_۱ تا C_۶ میزان مصرف هیدروژن، برای هر دو فلز، به تدریج افزایش یافته

جدول ۳: نتایج تی‌پی‌آر کاتالیست و مقدار هیدروژن مصرفی (μ mol g⁻¹)

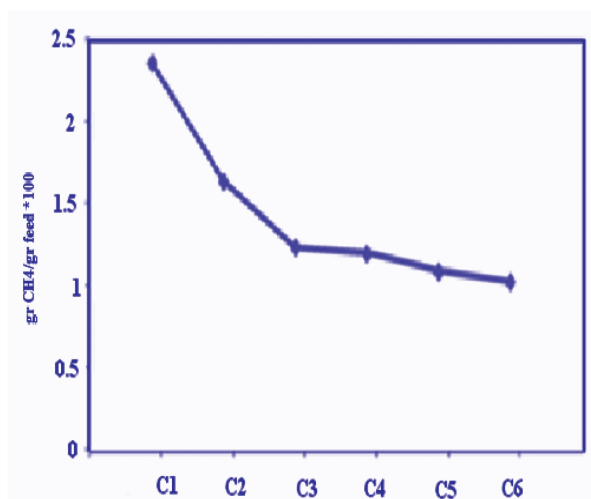
کاتالیست	پیک اول TPR Pt ⁺⁴ →Pt ⁰	پیک دوم TPR Re ⁺⁷ →Re ⁰	مساحت زیر سطح پیک اول	مساحت زیر سطح پیک دوم
C _۱	۲۲۰	۳۱۰	۱۰۷/۶	۸۸/۲
C _۲	۲۷۹	۴۳۴	۱۹۸/۸	۱۴۷/۸
C _۳	۲۹۵	۴۳۹	۲۱۸/۲	۱۵۰/۰
C _۴	۳۳۰	۴۴۰	۲۲۸/۳	۱۸۰/۸
C _۶	۳۶۰	۴۷۰	۲۳۸/۹	۱۹۸/۵



شکل ۴: نمودار بازده واکنش برای محصولات مایع



شکل ۳: فعالیت کاتالیست (گرم هیدروکربن برگرم کاتالیست بر ساعت) برای نمونه‌های کاتالیزوری



شکل ۵: بازده واکنش برای تولید متان برای کاتالیست‌های مختلف

می‌یابد [۱۹]. براساس شکل (۴) مشاهده می‌شود، از نانوکاتالیست C_p به نانوکاتالیست C_e که به تدریج اندازه ذرات فلزی کاهش می‌یابد، میزان بازده نانوکاتالیست برای تولید محصولات بنزن، تولون و متیل سیکلو هگزان به تدریج افزایش می‌یابد.

شکل (۵) بهره تولید گازهای سبک حاصل از واکنش را برای نانوکاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. از آنجایی که واکنش نامطلوب هیدروژنولیز یک واکنش حساس به ساختار است و هرچه اندازه ذرات فلزی بزرگتر باشد، احتمال انجام این واکنش بیشتر است، از این رو، تولید متان برای کاتالیزور

فعال‌تری ایفا کند. نمودار موجود در شکل (۳) مؤید این مسئله است.

از نانوکاتالیست C_p با بیشترین محتوای آب در محلول میکروامولسیون، تا نانوکاتالیست C_e با کمترین میزان محتوای آب در مخلوط میکروامولسیون، به تدریج اندازه ذرات فلزی کاهش می‌یابد. کاهش اندازه ذرات فلزی باعث افزایش فعالیت هر ذره می‌شود. در شکل (۳)، افزایش فعالیت نانوکاتالیست، با کاهش اندازه ذرات، به طور واضح نشان داده شده است.

در بین محصولات رفورمینگ، ترکیبات آروماتیک و شاخه‌دار جزء محصولات مفید و گازهای سبک جزء محصولات نامطلوب این فرایند به‌شمار می‌رود. بنزن و تولون از محصولات مهمی است که در فرایند رفورمینگ تولید می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، بازده کاتالیست نسبت به تولید محصولات مطلوب بنزن، تولون و متیل سیکلو هگزان، به طور چشمگیری از کاتالیست C_p به نانوکاتالیست C_e افزایش می‌یابد. به طوری که برای بنزن میزان بازده از کاتالیست C_p به نانوکاتالیست C_e به میزان ۱/۷ برابر افزایش می‌یابد، زیرا واکنش هیدروژن‌زدایی روی ذرات فلزی ریزتر و فعال‌تر انجام می‌شود. همچنین، با افزایش پراکندگی ذرات فلزی احتمال انجام واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و تولید محصولات آروماتیک افزایش

نتیجه‌گیری

سنتز کاتالیزورها به روش میکروامولسیون باعث کاهش اندازه ذرات فعال فلزی و افزایش پراکندگی ذرات نسبت به روش تلقیح می‌شود. این امر باعث افزایش فعالیت نانو کاتالیزور شده است. در نانو کاتالیزورهای ساخته شده به روش میکروامولسیون نیز، با کاهش محتوای آب موجود در محلول میکروامولسیون، به تدریج اندازه ذرات فلزی کاهش می‌یابد. کاهش اندازه ذره و افزایش پراکندگی ذرات فعال کاتالیزوری بر روی پایه باعث افزایش فعالیت نانو کاتالیزور می‌شود، به طوری که میزان فعالیت واکنش از ۲۶ درصد در کاتالیزور تلقیح به ۵۰ درصد در نانو کاتالیزور میکروامولسیون افزایش یافته است. کاهش اندازه ذرات باعث افزایش واکنش هیدروژن زدایی و در نتیجه، افزایش بازده تولید محصولات مطلوب آروماتیک مثل بنزن و تولوئن می‌شود. با کوچک تر شدن اندازه ذرات، حساسیت نانو کاتالیزور برای واکنش هیدروژن گرفت و تولید محصولات نامطلوب گازی کاهش می‌یابد.

تهیه شده به روش تلقیح بیشتر از سایر نانو کاتالیزورهاست. این شکل نشان می‌دهد، ساخت کاتالیزور به روش میکروامولسیون با کمترین نسبت آب به سورفکتانت سبب به حداقل رسیدن تولید متان می‌شود [۱۸].

داده‌های موجود در شکل‌های بالا نشان می‌دهد، استفاده از روش میکروامولسیون در تهیه کاتالیزورهای رفرمینگ نفتا نه تنها سبب افزایش فعالیت ویژه کاتالیزور می‌شود، بلکه سبب افزایش گزینش پذیری محصولات مطلوب در واکنش می‌شود. با توجه به این نتایج می‌توان نتیجه گرفت، با استفاده از این کاتالیزورها می‌توان بهره تولید واحدهای صنعتی را بدون تغییر اندازه راکتور تا حد زیادی بهبود داد. در یک نگاه دیگر می‌توان نتیجه گرفت، با استفاده از روش میکروامولسیون در تهیه نانو کاتالیزورهای رفرمینگ می‌توان بهره تولید محصول را بر واحد فلز فعال کاتالیزور افزایش داد. هر دو نگاه بالا سبب بهبود اقتصاد فرایند خواهد شد.

منابع

1. Mazzieri V.A., Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming, Applied Catalysis A: General, Vol.353, 2009, pp. 93-100.
2. Antos G.J., Catalytic naphtha reforming, CRC Press, Vol.100, 2004.
3. Carvalho L.S., Pt-Re-Ge/Al₂O₃ catalysts for n-octane reforming: Influence of the order of addition of the metal precursors, Applied Catalysis A: General, Vol.419-420, 2012, pp. 156-163.
4. D'Ippolito S.A., Catalytic Properties of Pt-Re/Al₂O₃ Naphtha-Reforming Catalysts Modified by Germanium Introduced by Redox Reaction at Different pH Values, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.48, 2009, pp. 3771-3778.
5. Contreras-Andrad I., Influence of the Synthesis Method on the Catalytic Behavior of Pt and PtSn/Al₂O₃ Reforming Catalyst, Energy & Fuels, Vol.23, 2009, pp. 3835-3841.
6. Viswanadham N., Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol.282, 2008, pp. 74-79.
7. Jahel A., Effect of indium in trimetallic Pt/Al₂O₃SnIn-Cl naphtha-reforming catalysts, Journal of Catalysis, Vol.272, 2010, pp. 275-286.
8. Mazzieri V.A., Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step, Applied Catalysis A: General, Vol.296, 2005, pp. 216-221.
9. Antos G.J., Catalytic naphtha reforming, science and technology Marcel Dekker Inc, 1995.
10. Boutzeloit M., Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Ir/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, Catalysis Communications, Vol.7, 2006, pp. 627-632.
11. Wang Z., Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods, Applied Catalysis A: General, Vol.239, 2003, pp. 87-94.

12. Doukkali M.E., Pt monometallic and bimetallic catalysts prepared by acid sol-gel method for liquid phase reforming of bioglycerol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.368, 2012, pp. 125–136.
13. Lisiecki I., Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.115, 1993, pp. 3887-3896.
14. Nanni A and Dei L., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles from W/O Microemulsions. *Langmuir*. Vol.19, 2002, pp. 933-938.
15. Kimijima K.i., Effects of the water content on the growth rate of AgCl nanoparticles in a reversed micelle system, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.286, 2005, pp. 520-525.
16. Pileni M.P., Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies, *Langmuir*, Vol.13, 1997, pp. 3266-3276.
17. Lisiecki I., Copper Metallic Particles Synthesized “in Situ” in Reverse Micelles: Influence of Various Parameters on the Size of the Particles, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.99, 1995, pp. 5077-5082.
18. Augustine S.M., On the mechanism for the platinum-catalyzed reduction of rhenium in $\text{PtRe}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Journal of Catalysis*, Vol.116, 1989, pp. 184-194.
19. Biloen P., The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.63, 1980, pp. 112-118.