

# استفاده از روش ترسیب شیمیایی فاز بخار برای لایه نشانی روتنیوم از پیش ماده $Ru_3(CO)_{12}$ بر روی کاتالیست $Co/Al_2O_3$ و بررسی عملکرد کاتالیست در واکنش فیشر تروپش

محمدجواد پرنیان، یدالله مرتضوی\*، علی طاهری نجف آبادی، عباسعلی خدادادی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه کاتالیست و مواد نانو ساختار

**چکیده:** در این پژوهش ارتقادهنده‌ی روتنیوم با روش ترسیب شیمیایی فاز بخار به کاتالیست کبالت بر پایه‌ی آلومینا افزوده شد. کاتالیست‌ها دارای ۱۵٪ وزنی کبالت بوده و به روش تلقیح تر ساخته شده‌اند. پیش ماده تری روتنیوم دود کاکربونیل ( $Ru_3(CO)_{12}$ ) برای این فرایند استفاده شد. برای بهینه نمودن فرایند ترسیب شیمیایی فاز بخار شرایط انجام این فرایند به طور کامل توسط IR و TGA بررسی شد و دمای مناسب برای ترسیب روتنیوم روی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا انتخاب شد. در اثر افزودن ارتقادهنده، احیا پذیری کاتالیست بهبود یافت که این موضوع با افزایش درصد تبدیل CO در واکنش فیشر تروپش تأیید شد. واکنش فیشر تروپش در دماهای ۲۴۰-۲۱۰ درجه سلسیوس و نسبت خوراک ۳ و ۲ و ۱  $H_2/CO$  صورت گرفت. نمونه ارتقاده شده، گزینش پذیری برای فراورده‌های سنگین هیدروکربنی را نسبت به کاتالیست مرجع بهبود داد. همچنین در تمام دماها و نسبت‌های خوراک گوناگون، عملکرد کاتالیست ارتقا داده شده از کاتالیست مرجع بدون ارتقا دهنده بهتر بود.

**واژه‌های کلیدی:** روش ترسیب شیمیایی فاز بخار، فرایند واکنش فیشر تروپش، کاتالیست کبالت، ارتقادهنده‌ی روتنیوم، تری روتنیوم دود کاکربونیل.

**KEY WORDS:** Chemical vapor deposition, Fischer-Tropsch synthesis, Cobalt catalyst, Promoter,  $Ru_3(CO)_{12}$ .

## مقدمه

کاتالیست‌های معمول برای این فرایند، کاتالیست‌های کبالت و آهن پایه‌دار می‌باشند. کاتالیست‌های کبالت فعال‌تر از کاتالیست‌های آهن هستند. همچنین غیر فعال شدن در کاتالیست‌های با فاز فعال کبالت کمتر رخ می‌دهد [۳].

به طور معمول پایه‌های غیر آلی مانند آلومینا، سیلیکا و تیتانیا با سطح ویژه بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرایند فیشر تروپش با کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا منجر به تولید آلکن‌های خطی

در واکنش فیشر تروپش، مخلوط کربن مونوکسید و هیدروژن طی یک واکنش کاتالیستی به مخلوطی از هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. در شرایط مناسب واکنشی، سنتز فیشر تروپش طیف گسترده‌ای از گازهای سبک و فراورده‌های میان تقطیر، شامل اولفین‌ها، پارافین‌ها و ترکیب‌های اکسیژن‌دار را تولید می‌کند. سوخت تولید شده با این روش، دارای کیفیت بسیار بالایی از نظر عدد ستان بالا و آلودگی کمتر می‌باشد [۱، ۲].

+E-mail: mortazav@ut.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

این پیش‌ماده به کاتالیست کبالت که از طرفی هم قابل کنترل باشد و هم امکان برهم‌کنش مؤثر فلز روتنیوم و کبالت را فراهم نماید، بسیار دارای اهمیت است. روش‌های گوناگونی برای افزودن ارتقادهنده به کاتالیست وجود دارد مانند روش تلقیح تر، تلقیح خشک و روش‌های نوین‌تر مانند ترسیب شیمیایی فاز بخار<sup>(۱)</sup>. بیشتر کاتالیست‌های کبالت ارتقادهنده شده با استفاده از روش تلقیح تر تهیه شده‌اند [۱۸-۱۰].

فرایند ترسیب شیمیایی فاز بخار (CVD)، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها برای تولید لایه‌ها، پوشش‌ها و ذره‌ها است. از این روش در شرایط متنوع، می‌توان برای پوشش دهی، تولید لایه‌های نازک و سنتز پودر، به ویژه نانو ذره‌ها استفاده کرد. سرعت واقعی رشد لایه، به وسیله عامل‌های سینتیکی چون نفوذ واکنشگرها بر فصل مشترک، واکنش‌های سطحی و سرانجام نفوذ فراورده‌های به خارج از سطح محدود می‌شود [۲۰، ۱۹]. همچنین روش ترسیب شیمیایی فاز بخار یکی از روش‌هایی است که امکان نشانیدن پیش‌ماده‌های گوناگون با دقت بالا و کنترل دقیق فرایند را فراهم می‌نماید.

*اسمیت و همکاران* [۲۱] چند نوع از پیش‌ماده‌های آلی فلزی روتنیوم را با فرایند ترسیب شیمیایی فاز بخار برای تولید فیلم خالص از روتنیوم مورد استفاده قرار دادند و فیلم به دست آمده از آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. پس از انجام این ارزیابی به این نتیجه رسیدند که فقط پیش‌ماده  $[Ru(C_5H_5)(CO)_2]_2$ ، فیلم مناسب کاربرد مورد نظر آن‌ها که در مبحث رسانایی الکتریکی بود را تولید می‌کند. فیلم خالص، رسانا و یکنواخت روتنیوم از این پیش‌ماده در شرایطی که در واکنش فاز گاز اکسیژن وجود داشته باشد، رشد می‌کند. بدون اکسیژن مقدار چشمگیری از کربن درون فیلم وارد می‌شود. فشار فرایند ترسیب شیمیایی فاز بخار در این کار، از  $10^{-8}$  تا ۱ میلی‌متر جیوه در طی فرایند بسته به پیش‌ماده متغیر بوده است. در مطالعه‌های دیگری پیش‌ماده‌های آلی فلزی مانند  $[Ru(acac)_3]$  [۲۳، ۲۴]،  $[Ru_3(CO)_{12}]$  [۲۲، ۲۵]،  $[Ru(C_5H_5)_2]$  [۲۶] و  $[Ru(CO)(tmhd)_2]$  [۲۷، ۲۸] استفاده شده‌اند و در این پژوهش‌ها به این نتیجه رسیده‌اند که خالص‌ترین فیلم فلزی، از پیش‌ماده  $Ru_3(CO)_{12}$  به دست آمده است، که باید توجه داشت به دلیل فشار بخار نسبتاً پایین آن، استفاده از این پیش‌ماده در کارهای تجربی و آزمایشگاهی محدود می‌باشد. بری<sup>(۲)</sup> و همکاران [۲۹]

با طول زنجیره بلند حتی در شرایط اتمسفری می‌شود [۵، ۴]. همچنین روی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا واکنش جابه‌جایی آب‌گاز که یکی از عامل‌های غیر فعال کننده کاتالیست است به میزان کم رخ می‌دهد [۴]. برای پایه آلومینا برهم‌کنش بین پایه و فاز فعال از دیگر پایه‌ها مانند سیلیکا و تیتانیا بیشتر است [۶]. تشکیل ترکیب غیر بازگشتی کبالت آلومینات در طی مرحله‌های آماده‌سازی و در زمان واکنش باعث می‌شود به دلیل خارج شدن قسمتی از فاز فعال از دسترس، فعالیت کاتالیستی کاهش یابد [۹-۱۵].

ارتقا دادن عملکرد کاتالیست در اثر افزودن فلز دومی به کاتالیست‌های کبالت بر پایه آلومینا در پژوهش‌های زیادی گزارش شده است [۹-۵]. افزودن ارتقادهنده باعث پراکندگی بهتر فاز فعال، بهبود پایداری طولانی‌تر، احیاءپذیری بیشتر و فعالیت بالاتر در سنتز فیشر-تروپش می‌شود [۳ و ۱۳].

روتنیوم، رنیوم و پلاتین [۱۶] ارتقادهنده‌های مرسوم برای افزودن به کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش می‌باشند. روتنیوم [۹، ۷] و رنیوم [۱۸، ۱۳] ارتقادهنده‌هایی هستند که باعث افزایش احیاءپذیری و همچنین بهبود فعالیت کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا می‌شوند. دلیل این موضوع هم به سرریز هیدروژن از روی ارتقادهنده‌های روتنیوم و رنیوم نسبت داده می‌شود که باعث بهبود احیاء اکسید کبالت می‌شود. افزودن روتنیوم همچنین از غیر فعال شدن کاتالیست کبالت در اثر رسوب کربن جلوگیری می‌کند و مقدار آن را از روش هیدروژن‌نالیز کاتالیستی ترکیب‌های رسوبی کربن کاهش می‌دهد [۱۷]. *واد*<sup>(۱)</sup> و همکاران [۱۵] اثر افزودن پلاتین و رنیوم به عنوان ارتقادهنده به کاتالیست  $Co/\gamma-Al_2O_3$  را مورد بررسی قرار دادند که نتیجه‌ها افزایش فعالیت را نشان داد، درحالی که گزینش‌پذیری فراورده‌های تغییر محسوسی نشان نداده است. آنها دلیل افزایش فعالیت را زیادت‌تر شدن حضور فاز فعال روی سطح پایه و پراکندگی بهتر و افزایش احیاءپذیری در اثر افزودن ارتقادهنده بیان نموده‌اند.

روتنیوم به عنوان یکی از بهترین ارتقادهنده‌های فرایند فیشر-تروپش مطرح است و استفاده از آن موجب بهبود چشمگیر کارایی کاتالیست می‌شود و از طرفی پیش‌ماده‌های روتنیوم بسیار گران‌قیمت است، در نتیجه یافتن روش مناسبی برای افزودن مؤثر

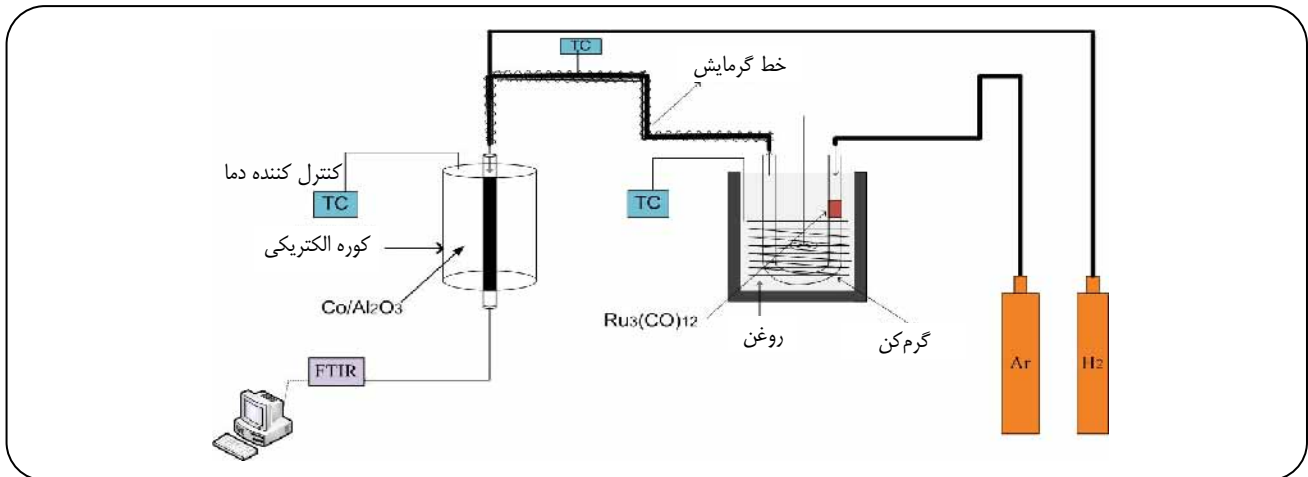
(۱) Vada

(۲) Chemical Vapor Deposition

(۳) acac: acetyl acetate

(۴) hfb: hexafluoro-2-butyne

(۵) A.D. Berry



شکل ۱- نمایی از سامانه لایه نشانی با روش ترسیب شیمیایی فاز بخار.

### سامانه آزمایشگاهی لایه نشانی شیمیایی فاز بخار CVD

شمای سامانه لایه نشانی با روش ترسیب شیمیایی فاز بخار در شکل ۱ نشان داده شده است. این سامانه شامل سیلندر گازهای حامل و واکنشگر، لوله‌های ویژه انتقال گاز، کنترل کننده‌های شدت جریان جرمی، راکتور و اتصالات، کوره‌های الکتریکی، ترموکوپل و کنترل کننده دما و دستگاه FT-IR می‌باشد. راکتور از دو قسمت تشکیل شده است، راکتور اول که در حمام روغن قرار داده شده است ویژه بارگذاری و تصعید پیش ماده روتنیوم بود و راکتور دوم که درون کوره الکتریکی قرار داده شده بود. ویژه بارگذاری کاتالیست و رخداد فرایند تجزیه پیش ماده روتنیوم بر سطح کاتالیست بود. پیش ماده تری روتنیوم دودکا کربونیل  $(Ru_3(CO)_{12})$  شرکت ALDRICH مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های گرمای این پیش ماده توسط تجزیه TGA/DTA بررسی شد.

گازهای حامل آرگون و واکنشگر هیدروژن از سیلندرهای مربوطه وارد کنترل کننده‌های جرمی شده تا توسط آن‌ها شدت جریان‌های ورودی به راکتور کنترل شود. پس از خروج از کنترل کننده‌های جرمی، گاز حامل با عبور از راکتور دارای پیش ماده روتنیوم در دمای مناسب، مقداری از آن را همراهی می‌کند و با گاز واکنشگر مخلوط شده و وارد محیط راکتور دارای کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا می‌شوند و در آنجا فرایند لایه نشانی صورت می‌گیرد. دمای راکتور دارای پیش ماده روتنیوم در فرایند همراهی گاز حامل نقش بسیار مهمی را بازی می‌کنند و دمای راکتور دارای کاتالیست،

از یک ماده فرار جایگزین دیگر به نام  $Ru(CO)_5$  به صورت موفقیت آمیز فیلمی تهیه کردند، البته این ماده به شدت به گرما و نور حساس می‌باشد. کروسبای<sup>(۱)</sup> و هانلی<sup>(۲)</sup> [۲۴] گزارش کرده‌اند که استفاده از ماده ناپایدار  $Ru(acac)_3$  منجر به آلوده شدن راکتور به فراورده‌های جانبی آلی می‌شود که شاید چند پاره‌هایی از لیگاندهای استیل استونات بوده‌اند. پاکانن<sup>(۳)</sup> و همکاران [۳۰] از روش GPID در راکتور بستر سیال برای تهیه کاتالیست‌های روتنیوم بر روی پایه‌های  $SiO_2$  و سیلیکاژل با استفاده از پیش ماده  $Ru_3(CO)_{12}$  استفاده نمودند.

### بخش تجربی

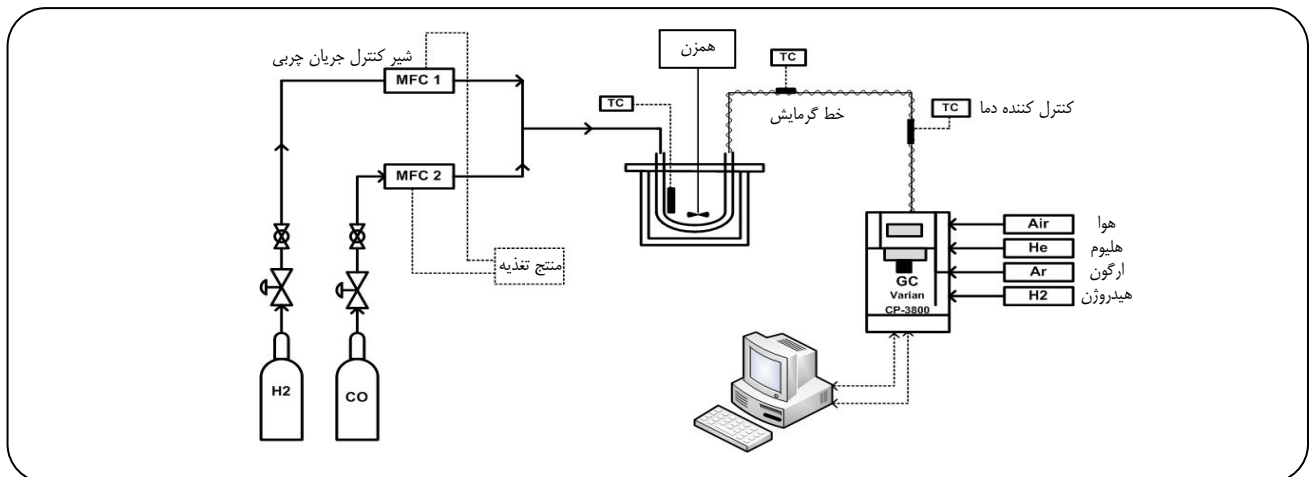
#### تهیه کاتالیست $Co/Al_2O_3$

کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا با روش تلقیح تر<sup>(۳)</sup>، تهیه شد. ابتدا پایه‌ی آلومینا (Sasol)، سطح ویژه  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم تخلخل  $0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و سپس محلول آبی پیش ماده با غلظت مشخص بر روی پایه تلقیح شد. پس از آن کاتالیست به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک شد و سرانجام در کوره و با شیب دمایی  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ، دما بالا برده شد و پس از رسیدن به دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت در این شرایط، کلسینه شد. برای تهیه محلول کبالت از پیش ماده‌ی کبالت شش آبه نترات MERCK CX-1810 استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست با روش‌های تعیین مشخصه BET، ICP، XRD، TPR و EXD مورد بررسی قرار گرفت.

(۱) Crosby

(۲) Pakkanen

(۳) Wet impregnation



شکل ۲- شمایی از سامانه آزمایشگاهی واکنش FTS در شرایط اتمسفری.

در اثر شکستن کمپلکس روتنیوم کربونیل، سه اتم روتنیوم و دوازده مولکول کربن مونوکسید ایجاد می‌شود، بنابراین در FT-IR پیک‌های مربوط به شناسایی پیوند مونوکسید را باید دید. به دلیل وجود تله پس از راکتور تجزیه، در صورتی پیک‌های پیوند کربن مونوکسید دیده می‌شود که تصعید رخ دهد و دمای مناسب روی سطح کاتالیستی باعث تجزیه کمپلکس شود.

نکته دیگر اینکه اگر کمپلکس روتنیوم در این فرایند شکسته شود افزون بر CO، هیدروکربن متان  $CH_4$  هم تولید می‌شود چون کربن مونوکسید به دست آمده از شکستن کمپلکس و هیدروژن که گاز واکنشگر بود، بر روی کاتالیست  $Co/Al_2O_3$  و همچنین روتنیوم لایه‌نشانی شده هیدروکربن تولید می‌کند. بنابراین با توجه به دمایی که این پیک‌ها در FT-IR شناسایی می‌شوند و با توجه به شدت آنها می‌توان دماهای بهینه برای دو راکتور را به دست آورد.

#### سامانه آزمایشگاهی واکنش FTS

در این بخش جزئیات سامانه آزمایشگاهی فرایند فیشر تروپش، برای آزمایش عملکردی در شرایط فشار اتمسفری ارائه شده است. سامانه استفاده شده برای آزمایش عملکرد در واکنش FTS در شکل ۲ نشان داده شده است. این سامانه را می‌توان به سه بخش خوراک‌دهی، راکتور و تجزیه تقسیم کرد.

در قسمت خوراک‌دهی با استفاده از کپسول‌های استاندارد آزمایشگاهی از گازهای  $H_2$  و CO، که دارای خلوص بسیار بالا می‌باشند و همچنین به‌کارگیری سامانه‌های کنترل جریان جرمی گازها، رگلاتورهای کاهش‌دهنده‌ی فشار و تله‌های ویژه‌ی اکسیژن در جریان گازها، جریان کنترل شده از گازهای  $H_2$  و CO

نقش مهمی در فرایند تجزیه پیش‌ماده منتقل شده و تشکیل روتنیوم بر سطح کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا بازی می‌کند. راکتور دارای پیش‌ماده روتنیوم درون حمام روغن و راکتور دارای کاتالیست درون کوره الکتریکی استوانه‌ای قرار گرفته‌اند که دمای آنها توسط ترموکوپل و کنترل کننده دما، کنترل می‌شود. پس از راکتور تجزیه، یک تله قرار داده شده است که  $Ru_3(CO)_{12}$  که تصعید شده اما در راکتور تجزیه، لایه نشانی نشده در آن به تله بیافتد و وارد دستگاه IR نشود و فقط پیوندهایی دیده شود که در اثر تجزیه پیش‌ماده روتنیوم باشند.

#### نشاندن نانو لایه روتنیوم با روش CVD بر روی کاتالیست

برای تهیه کاتالیست به روش ترسیب شیمیایی فاز بخار با استفاده از سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۱، ابتدا کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا و پیش‌ماده مورد نظر، طبق محاسبه‌های جرمی توزین و سپس هر کدام از آنها در راکتور ویژه‌ی خود بارگذاری شدند. برای اطمینان از خشک بودن سطح کاتالیست و خارج کردن رطوبت سطحی جذب شده و دیگر آلودگی‌ها به مدت یک ساعت، فرایند پاک‌سازی سطح با گاز بی اثر آرگون در دمای بالا انجام شد و سپس در حضور گاز هیدروژن در دمای  $400^\circ C$  کاتالیست احیا شد. در ادامه هر کدام از راکتورها در دمای مناسب که با عامل‌هایی چون نوع پیش‌ماده، میزان لایه نشانی روتنیوم و زمان فرایند متغیر هستند، تنظیم شد. گاز عبوری از راکتور دارای پیش‌ماده روتنیوم، با اشباع شدن از آن در دمای مناسب، پیش‌ماده را به سطح کاتالیست منتقل می‌نماید و در دمای مناسب فرایند تجزیه در آنجا رخ می‌دهد.

جدول ۱- مرحله‌های آزمایش عملکردی سنتز فیشر تروپیش هر یک از کاتالیست‌ها با میانگین زمان ماند ۲ ثانیه.

هدف آزمایش	شرایط عملیاتی		
	Set no.	دما (K)	نسبت خوراک (H <sub>2</sub> /CO)
اثر دما	۱	۴۹۳	۲٫۰
	۲	۵۱۳	۲٫۰
	۳	۵۰۳	۲٫۰
	۴	۴۸۳	۲٫۰
اثر نسبت خوراک (H <sub>2</sub> /CO)	۵	۴۹۳	۳٫۰
	۶	۴۹۳	۱٫۰

مرحله‌های بررسی کاتالیست‌های ساخته شده به شمار می‌آید. مجموعه‌ی آزمایش‌ها در این مرحله اطلاعاتی درباره‌ی تغییرهای سطح کاتالیست، میزان حضور فلز فعال بر روی کاتالیست، فازهای تشکیل شده و چگونگی تغییرهای آن در مرحله‌های تهیه و استفاده (پس از واکنش و یا در زمان واکنش) در اختیار می‌گذارد.

#### آزمون TGA/DTA

تجزیه وزن سنجی گرمایی برای اندازه‌گیری تغییرهای جرم نمونه در اثر اعمال گرما و همچنین بررسی آنتالپی این تغییرها می‌باشد. در تجزیه‌های TGA و DTA با بررسی انرژی‌هایی که برای تغییر فاز یا تجزیه ماده کمپلکس صرف می‌شود می‌توان به اطلاعاتی در مورد برنامه گرمایی و آنتالپی و جرم از دست رفته، دست یافت. برای انجام این آزمایش از دستگاه DTA-TGA 2960 استفاده شد. تجزیه وزن سنجی گرمایی تری روتنیوم دودکا کربونیل به این صورت انجام شد که ۱۰ میلی گرم از کمپلکس روتنیوم کربونیل درون دستگاه قرار داده شد و گاز بی اثر نیتروژن از روی آن عبور می‌کرد، دما از ۲۰ درجه سلسیوس تا دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با شیب دمایی ۵ °C/min افزایش یافت.

#### احیا با برنامه‌ریزی دمایی<sup>(۱)</sup>

احیا با برنامه‌ریزی دمایی (TPR)، جهت بررسی میزان احیای کاتالیست، تغییرهای فازهای اکسیدی و پایداری آن در شرایط دمایی متفاوت انجام شد. برای انجام این آزمایش از دستگاه Quantachrome CHEMBET 3000 استفاده شد. ابتدا ۰/۰۵ گرم از نمونه در سل دستگاه قرار داده شد. به مدت ۴ ساعت در جریان گاز آرگون خالص، از ترکیب‌های جذب شده عاری شد. دمای سل احیا تا ۳۵۰ درجه سلسیوس بالا برده شد و ۴ ساعت در این دما

برای استفاده در قسمت راکتور سامانه آزمایشگاهی فراهم شد. در قسمت راکتوری برای بررسی عملکرد کاتالیست در شرایط واکنش FTS از یک راکتور U شکل از جنس فولاد با قطر یک چهارم اینچ استفاده شد. مجموعه‌ی اصلی بستر کاتالیستی راکتور در درون یک حمام از یک مخلوط نمک مذاب قرار می‌گرفت. با توجه به پایین بودن فشار بخار نمک مذاب، امکان گرم کردن راکتور تا دمای ۴۰۰°C (در شرایط احیای کاتالیست) وجود داشت. در ضمن به علت مایع بودن بستر اطراف راکتور و وجود همزن، شرایط دمایی یکنواختی در تمامی بستر کاتالیست فراهم می‌شد. سامانه تجزیه خروجی راکتور یکی از مهم‌ترین قسمت‌های سامانه آزمایشگاهی واکنش FTS بود. سامانه تجزیه شامل یک دستگاه RGA پیشرفته‌ی مدل CP-3800 از شرکت Varian بود. این دستگاه افزون بر دارا بودن سامانه نمونه‌گیر گاز (در دمای قابل کنترل)، با استفاده از مجموعه‌ی مناسبی از ستون‌های پر شده و موئینه، تبدیل‌کننده کاتالیستی CO و CO<sub>2</sub> به متان و دو دکتور FID و TCD، که به صورت موازی عمل می‌کردند، جریان گاز خروجی از راکتور را تجزیه می‌کرد. خط لوله جریان خروجی از راکتور و ورودی به قسمت نمونه‌گیر دستگاه RGA، با استفاده از نوارهای گرمایی پیچیده شده به دور آن و سامانه کنترل دما، همواره ۵۰ درجه سلسیوس بالاتر از دمای راکتور، ثابت نگه داشته می‌شد. این عمل از میعان فرآورده‌های هیدروکربنی سنگین واکنش FTS در خط لوله انتقال جلوگیری می‌کرد. فرایند فیشر تروپیش در فشار اتمسفری انجام شد که شرایط عملیاتی گوناگون برای بررسی پارامتر دما و نسبت خوراک در جدول ۱ نشان داده شده است.

#### تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌ها

آزمایش‌های گوناگون تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌ها، از مهمترین

(۱) Temperature Programmed Reduction (TPR)

با دانسیته یکنواخت  $14.6 \text{ atoms/nm}^2$  می‌توان به دست آورد [۳۱، ۳۲].  
 $D = 96/d$  (۳)  
 که در معادله ۳،  $D$  درصد پراکندگی و  $d$  میانگین اندازه ذره کبالت فلزی می‌باشد [۳۱، ۳۲].

#### آزمون EDX<sup>(۱)</sup>

این فناوری روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. در این روش سطح نمونه توسط یک باریکه‌ی الکترونی، تحت بمباران قرار گرفته و با برخورد الکترون‌های این باریکه به الکترون‌های مربوط به اتم‌های نمونه تحت بررسی، برخی از این الکترون‌ها از جای خودشان خارج می‌شوند. با توجه به اینکه جای الکترون اتم‌ها نمی‌تواند خالی مانده و بایستی به حالت تعادل برسند، الکترون‌هایی از لایه‌های بالاتر اتمی به این جای خالی مهاجرت کرده و جای آن را پر می‌کنند. برای انجام این عمل الکترون‌های لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند، بایستی بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی لایه جدید رسیده و پایدار باشند که این انرژی به صورت اشعه ایکس منتشر می‌شود. مقدار انرژی آزاد شده به نوع لایه‌ها بستگی دارد، هم لایه‌ای که الکترون از آن جدا شده و هم لایه‌ای که الکترون به آن مهاجرت می‌کند. از طرفی اشعه ایکس اتم‌های هر عنصر مقدار انرژی منحصر به فردی در زمان انتقال از لایه‌ای به لایه دیگر اتمی از خودشان ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی موجود در اشعه ایکس آزاد شده در یک نمونه در زمان بمباران توسط اشعه الکترونی می‌توان نوع اتم موجود را مشخص نمود خروجی این آزمون طیف EDX است. طیف EDX فقط یک نمودار است که بر اساس دریافت انرژی ایکس از هر سطح انرژی رسم شده است هر یک از پیک‌ها نشان داده شده در این نمودار مختص یک اتم بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می‌باشند. برای این تجزیه از دستگاه (EDX-700Shimadzu) به منظور شناسایی عناصر کبالت و روتنیوم در کاتالیست‌های تهیه شده استفاده شد.

#### آزمون TEM

برای دیدن چگونگی برهم‌کنش کاتالیست ارتقاداده شده با روتنیوم از آزمون TEM با استفاده از دستگاه CM30 Philips operating at 250 keV استفاده شد.

قرار داده شد. بعد از سرد شدن سل احیا تا دمای محیط، با برقراری جریان ۷٪ هیدروژن در آرگون دما با شیب ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه از دمای محیط به دمای  $1000^\circ\text{C}$  برده شد. در این مدت مصرف هیدروژن در گاز خروجی از سل احیا، توسط یک آشکارساز TCD تعیین می‌شد.

#### آزمون BET

مساحت سطح ویژه نانوذره‌ها از روش جذب هم‌دمای تک نقطه‌ای نیتروژن توسط روش BET و با استفاده از دستگاه CHEMBET-3000 تعیین شد. قبل از آزمون BET، نمونه‌ها ( $0.1$  گرم) به مدت ۳ ساعت در دمای  $350^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس و تحت اتمسفر نیتروژن به منظور حذف آب و ترکیب‌های گازی جذب شده از محیط و نیز ترکیب‌های باقیمانده از مرحله سنتز و عملیات پس از آن، از روی سطح پاک‌سازی شدند.

#### آزمون XRD

پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی فاز بلوری و محاسبه اندازه متوسط بلورها مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پراش توسط یک دستگاه Xpert Philips با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  انجام شد. گستره زاویه روبش ( $2\theta$ ) از  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه، اندازه گام روبش  $0.06^\circ$  درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه بود. اندازه بلورها با استفاده از رابطه شرر<sup>(۱)</sup> (معادله (۱))، توسط اندازه‌گیری عرض تیزترین پیک در میانه آن محاسبه شد:

$$L = d_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

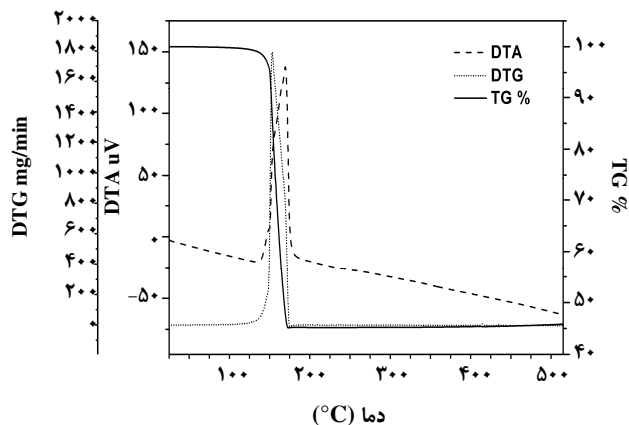
در این رابطه  $L$  اندازه متوسط بلور بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج تابش اشعه ایکس ( $1.5406 \text{ \AA}$  آنگستروم)،  $K$  برابر  $0.9$ ، و  $\beta$  عرض پیک در میانه ارتفاع آن است. فازهای کبالت در مقایسه با الگوهای پراش برای نمونه‌های استاندارد ارایه شده توسط JCPDS شناسایی شدند. برای تعیین اندازه ذره‌های کبالت فلزی از روی اندازه بلوری اکسید کبالت از معادله (۲) استفاده می‌شود [۳۱، ۳۲].

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \times d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (2)$$

همچنین میزان پراکندگی فاز فعال کبالت با استفاده از میانگین اندازه ذره‌های کبالت فلزی با فرض کروی بودن آنها

(1) Scherrer

(2) Energy Dispersive X ray

آزمون ICP<sup>(۱)</sup>

شکل ۳- تجزیه وزن سنجی گرمایی روتنیوم کربونیل.

دمای مناسب تصعید پیش ماده روتنیوم در فشار اتمسفر از برنامه دمایی پیشنهادی در شکل ۴ استفاده شد. برنامه ریزی دمایی به این صورت است که ابتدا دمای راکتور تجزیه که کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  یا پایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در آن قرار می‌گیرد در دمای  $140^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته شده است و در همین زمان راکتور دارای پیش ماده روتنیوم با شیب دمایی مشخص از دمای  $25^\circ\text{C}$  تا  $100^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد. پس از آن راکتور دارای پیش ماده روتنیوم در دمای  $100^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته می‌شود و راکتور دارای کاتالیست با شیب مشخص به دمای  $280^\circ\text{C}$  می‌رسد و مدت زمانی در همین دما باقی می‌ماند. این آزمایش یک بار برای کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  و یک بار برای پایه آلومینا انجام شد تا تأثیر حضور فاز فعال کبالت بر روی تجزیه کمپلکس روتنیوم کربونیل دیده شود. هدف از این برنامه ریزی دمایی یافتن دمای مناسب برای فرایند لایه نشانی و همچنین دیدن تفاوت تجزیه کمپلکس روتنیوم بر روی کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  و پایه آلومینا برای تری روتنیوم دودکا کربونیل می‌باشد.

در ابتدا بررسی برای پایه آلومینای تنها انجام شد و این پایه در راکتور ویژه تجزیه به مقدار مشخص بارگذاری شد که نتیجه بررسی تجزیه تری روتنیوم دودکا کربونیل بر روی آلومینا در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود آزاد شدن پیوند CO از دمای  $80^\circ\text{C}$  در راکتور تصعید آغاز شده است و مقدار آن با افزایش دمای راکتور تجزیه افزایش یافته که بیانگر تجزیه بیشتر پیش ماده روتنیوم در دمای بالاتر می‌باشد. همچنین پیوند CH هم دیده شد که به دلیل اینکه روتنیوم لایه نشانی شده خود کاتالیست

یکی از روش‌هایی که با استفاده از آن می‌توان مقدار عنصر مورد نظر را در نمونه اندازه‌گیری کرد، روش ICP-AES<sup>(۲)</sup> می‌باشد. در روش CVD می‌توان در آغاز فاز تشکیل شده در شرایط واکنش را توسط پراش اشعه ایکس یا EDX شناسایی کرده سپس با استفاده از یکی از روش‌های تعیین مقدار عنصر در نمونه مثل ICP مقدار عنصر مورد نظر را شناسایی کرده و آن را به فاز تشکیل شده نسبت داد. برای استفاده از روش ICP ابتدا می‌بایست نمونه به صورت محلول در آورده شود. برای آماده سازی محلول مورد نظر از هریک از نمونه‌ها، به تقریب  $0/2$  گرم از نمونه در  $20$  میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید  $48\%$  حل شد. سپس محلول به دست آمده را در یک بوتله‌ی تفلونی ریخته شد و در دمای  $300$  درجه سلیسیوس تا حد خشک شدن گرما داده شد. ماده‌ی به دست آمده دوباره در  $5$  میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید حل شده و محلول به دست آمده یک بالن پلی اتیلنی وارد شده و با آب به حجم  $50$  میلی لیتر رسانده شد. سپس تجزیه ICP بر روی نمونه انجام گرفت.

## نتیجه‌ها و بحث

## بررسی رفتار گرمایی تری روتنیوم دودکا کربونیل

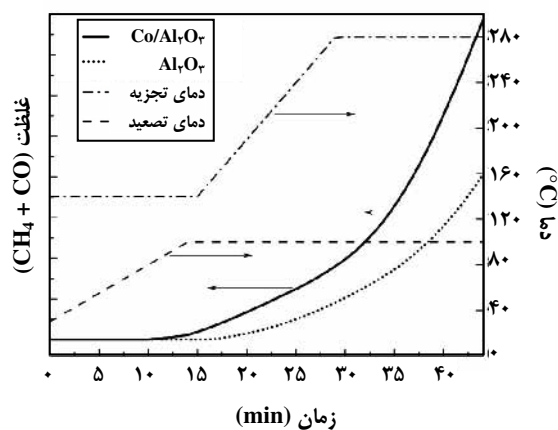
نتیجه به دست آمده از رفتار گرمایی کمپلکس روتنیوم کربونیل در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که نمودار TG به دست آمده نشان می‌دهد تصعید کمپلکس روتنیوم کربونیل از دمای تقریبی  $60^\circ\text{C}$  شروع می‌شود و از بازه‌ی دمایی  $140^\circ\text{C}$  فرایند تصعید و تجزیه با یکدیگر صورت می‌پذیرند و تا دمای  $175^\circ\text{C}$  ادامه می‌یابد و سرانجام در دماهای بالاتر از  $180^\circ\text{C}$  تجزیه به طور کامل انجام می‌شود. نتیجه‌های بررسی رفتار گرمایی دیفرانسیلی DTA نشان‌دهنده این موضوع است که پیک گرماده از دمای تقریبی  $140^\circ\text{C}$  شروع و در دمای  $170^\circ\text{C}$  نقطه عطف پیک می‌باشد و سرانجام در دمای  $180^\circ\text{C}$  به پایان می‌رسد که بیانگر فرایندهای تصعید و تجزیه در این بازه می‌باشد.

بررسی فرایند تجزیه  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  با استفاده از آزمون FT-IR

برای یافتن دمای مناسب برای شکستن ساختار پیش ماده روتنیوم بر روی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا که در واقع این مجموعه به عنوان پایه لایه‌نشانی مطرح است و همچنین یافتن

(۱) Induced Coupled Plasma

(۲) Atomic Emission Spectroscopy



شکل ۵ - مجموع مقادیرهای انتگرال گرفته شده پیک‌های پیوندهای C-H و C-O آزاد شده روی سطح کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  و پایه آلومینا در دماهای متفاوت تصعید و تجزیه

تری روتنیوم دودکا کربونیل است. برای تعیین دماهای دو راکتور با توجه به شکل ۸ دمای  $100^\circ\text{C}$  برای راکتور تصعید روتنیوم و دمای  $180^\circ\text{C}$  برای راکتور تجزیه با رویکرد برهم‌کنش بهتر روتنیوم و کبالت، مناسب می‌باشد.

#### تحلیل نتیجه‌های ICP و EDX

برای بررسی عناصر موجود در کاتالیست اولیه و کاتالیست لایه نشانی شده، EDX از نمونه‌ها گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، کاتالیست اولیه فقط دارای کبالت است، درحالی که کاتالیست لایه نشانی شده هم کبالت و هم روتنیوم دارد.

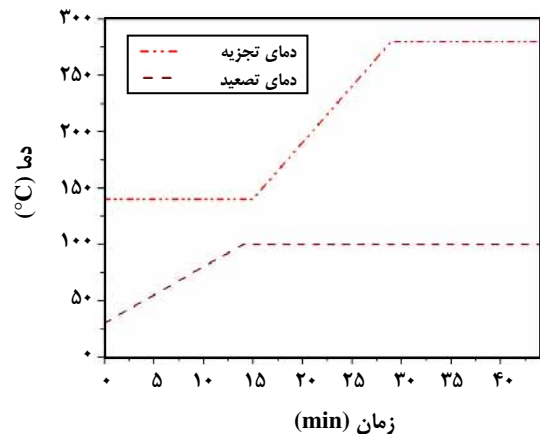
همچنین برای تعیین میزان هر یک از عناصر در کاتالیست ارتقاداده شده، ICP نشان‌دهنده حضور  $0.75\% \text{ Co}$  از روتنیوم بر روی کاتالیست می‌باشد.

#### تحلیل TEM

تصویر به دست آمده از TEM برای نمونه ارتقاداده شده با روتنیوم در شکل ۷ نشان داده شده است. با استفاده از فاصله صفحه‌های بلوری و تصویر SAED به دست آمده از این نمونه قرار گرفتن روتنیوم در کنار کبالت نشان داده شده است.

#### تجزیه BET

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون BET در جدول ۲



شکل ۴- برنامه ریزی دمایی برای یافتن دمای مناسب راکتورهای تصعید و تجزیه در فرآیند ترسیب شیمیایی فاز بخار

برای واکنش کربن مونوکسید و هیدروژن است تولید هیدروکربن شده است ولی میزان آن بسیار کم است که نشان از تجزیه کم  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  بر روی پایه آلومینا آن هم در دماهای بالا می‌باشد.

از طرفی در شکل ۵، تجزیه تری روتنیوم دودکا کربونیل بر روی کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  که در راکتور تجزیه بارگذاری شده است نیز نشان داده است. در این حالت دیده می‌شود که آزاد شدن پیوند CH و CO از دمای  $80^\circ\text{C}$  راکتور تصعید آغاز شده است و مقدار آن با افزایش دمای راکتور تجزیه افزایش یافته که بیانگر تجزیه بیشتر پیش ماده روتنیوم در دمای بالاتر می‌باشد. در این حالت پیوند CH هم از همان ابتدا مشخص است که دلیل آن نقش کاتالیستی کبالت برای واکنش بین هیدروژن و مونوکسید کربن است. شدت پیوندهای آزاد شده بر روی کاتالیست  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  بیشتر از پایه تنهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد که دلیل آن حضور کبالت است که در حقیقت می‌تواند به نقش آن برای کاتالیز کردن فرآیند تجزیه  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  نسبت داده شود. بنابراین لایه نشانی روتنیوم روی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا بیشتر از آلومینای تنهاست و این موضوع باعث برهم‌کنش بهتر روتنیوم و کبالت می‌شود.

برای یافتن دمای مناسب به منظور لایه‌نشانی بیشتر بر روی کبالت نسبت به پایه آلومینا، نمودار مجموع پیوند CH و CO، در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود آزادسازی پیوندها بر روی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا زودتر و در دمای پایین‌تری نسبت به پایه آلومینای تنها صورت می‌گیرد که به نوعی بیانگر خاصیت کاتالیستی کبالت برای تسریع تجزیه



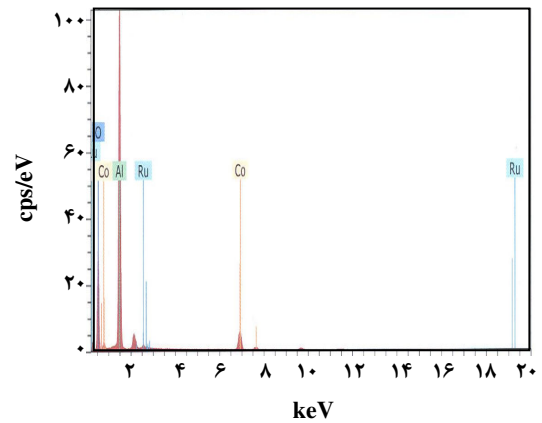
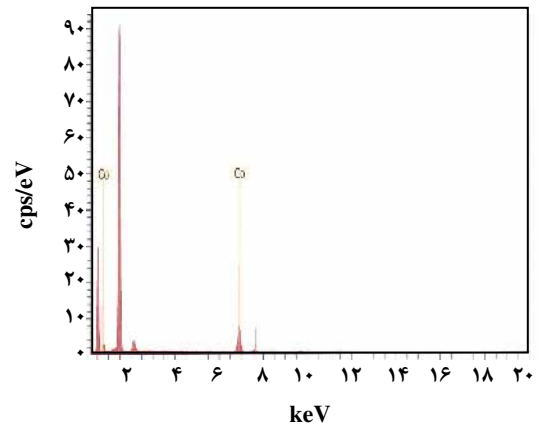
نشان داده شده است. همان گونه که از اطلاعات جدول ۲ دیده می‌شود، ابتدا در اثر تلقیح تر کبالت بر روی پایه آلومینا و خشک کردن و کلسینه کردن آن سطح کاتالیست به دست آمده  $138 \text{ m}^2/\text{g}$  گزارش شده است که نشان‌دهنده کاهش ۳۰ درصدی سطح پایه گاما آلومینا می‌باشد. پس از افزودن روتنیوم سطح کاتالیست ارتقاده شده افزایش یافته که به نحوی بیان کننده افزایش درصد پراکندگی فاز فعال کبالت و ریزتر شدن اندازه بلوری آن است که تأیید کننده این نتیجه‌ها، آزمون XRD می‌باشد که در نتیجه‌های آن هم، چنین روندی دیده می‌شود.

پژوهش‌های انجام شده توسط جاکوب و همکاران [۳۳] بر روی کاتالیست‌های کبالت با پایه‌های گوناگون (آلومینا، سیلیس و تیتانیا) و با مقدارها ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصدی از کبالت و همچنین همراه با نمونه‌های تقویت شده با ارتقادهنده‌های  $\text{Ru}$ ،  $\text{Pt}$ ،  $\text{Re}$ ،  $\text{K}$ ،  $\text{La}$  و  $\text{B}$  نشان داده‌اند که تغییر سطح به دست آمده از فرایند تلقیح و کلسیناسیون کبالت بر پایه آلومینا (با ۱۵ درصد وزنی) در بازه‌ی سطح  $162-154 \text{ m}^2/\text{g}$ ، تغییر ۲۷ درصدی را نشان می‌دهد که همانند با رفتار کاتالیست‌های ساخته شده در این پژوهش می‌باشد [۳۳]. نتیجه‌های همانندی نیز توسط دیگران در بررسی کاتالیست‌های کبالت بر پایه آلومینا و با درصد‌های گوناگون  $\text{Ru}$  (۲-۰ درصد وزنی)، تغییراتی در حدود  $180-123 \text{ m}^2/\text{g}$  را گزارش کرده‌اند که نشان‌دهنده تغییر ۳۲ درصدی در میزان سطح است [۳۴].

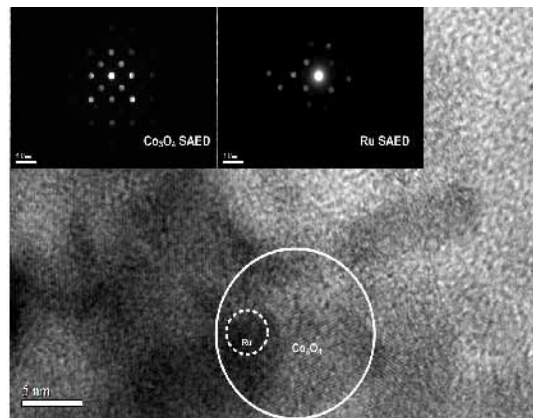
### تحلیل XRD

شکل ۸ نمودار مقایسه‌ای XRD را برای پایه آلومینا، کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا و کاتالیست لایه نشانی شده با روتنیوم نشان می‌دهد.

مطابق نتیجه‌های نشان داده شده در شکل ۸، برای پایه آلومینا پیک‌هایی در  $2\theta=47$  و  $39$ ،  $66/9$ ،  $46/1$  و  $20=47$  وجود دارد. پیک‌های کبالت اکسید در زاویه‌های  $37$ ،  $45$ ،  $59$  و  $65$  وجود دارد. تیزترین پیک در زاویه  $37$ ، پیکی است که از آن برای محاسبه اندازه متوسط بلور از رابطه شرر (رابطه ۱) استفاده می‌شود. طبق نتیجه‌های به دست آمده در اثر افزودن ارتقادهنده روتنیوم پیک تیز در  $37$  درجه پهن‌تر و کوچکتر می‌شود که نشان‌دهنده کوچکتر شدن اندازه بلوری ذره‌های اکسید کبالت می‌باشد. شدت پیک در زاویه  $37$  درجه برای کاتالیست بدون ارتقادهنده مقدار  $182$  گزارش شده و برای نمونه  $\text{CoRu}$  این مقدار به  $155$  رسیده است که به طور کامل بیان کننده کمتر شدن شدت پیک می‌باشد.



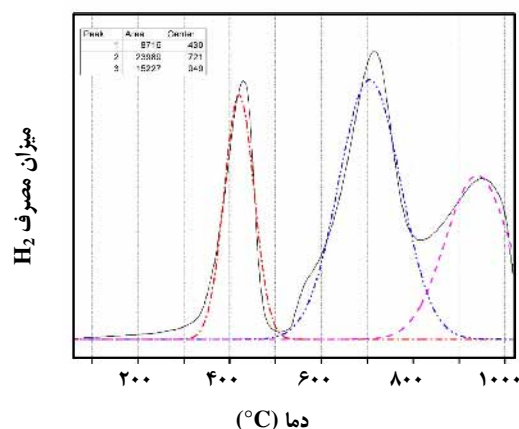
شکل ۶ - الگوی EDX برای کاتالیست ارتقاده نشده و کاتالیست ارتقاده شده.



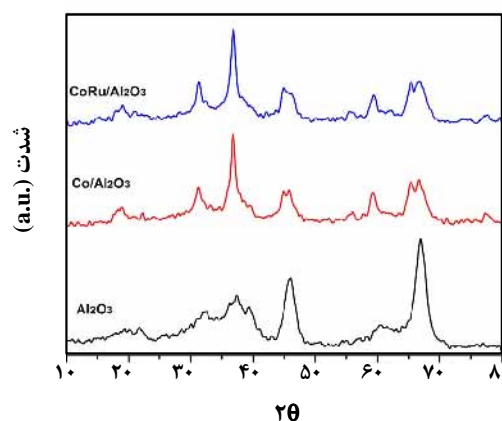
شکل ۷- تصویر TEM کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا ارتقا داده شده با روتنیوم.

جدول ۲- محاسبه اندازه کریستالی  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، اندازه کریستالی  $\text{Co}^0$  و پراکندگی و سطح ویژه کاتالیست‌ها.

Catalyst	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	۱۹۵	۱۳۸	۱۷۰
اندازه کریستالی $\text{Co}_3\text{O}_4$ (nm)	-	۱۵٫۸	۱۳
اندازه کریستال $\text{Co}^0$ (nm)	-	۱۱٫۹	۹٫۸
پراکندگی (%)	-	۸٫۱	۱۰
میزان مصرف هیدروژن در TPR	-	۴۵۵۴	۶۱۱۹



شکل ۹- نمونه TPR برای کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا.

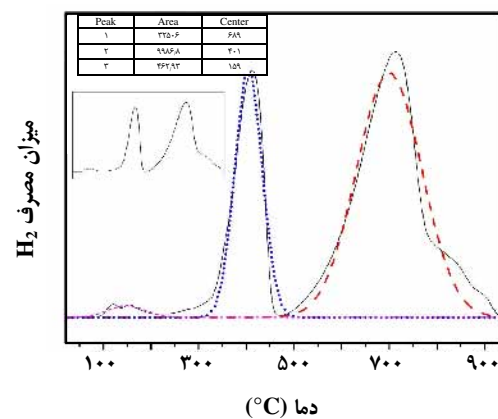
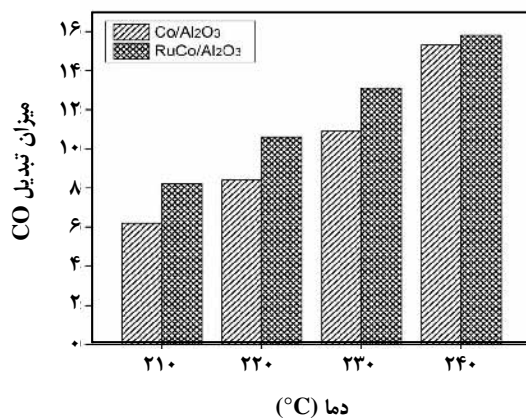
شکل ۸- الگوی XRD برای پایه آلومینا و کاتالیست  $\text{Ru-Co}/\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### احیا با برنامه‌ریزی دمایی

در شکل ۹ نتیجه تحلیل TPR برای کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا بدون ارتقادهنده نشان داده شده است. پیک اول در دمای ۴۳۰ درجه سلسیوس به بیشینه خود می‌رسد و پیک تیزی می‌باشد. پیک مجزا و پهن دوم را به تبدیل  $\text{CoO}$  به  $\text{Co}^0$  (کبالت فلزی) نسبت می‌دهند که از دمای ۵۰۰ درجه شروع و به ۸۰۰ درجه سلسیوس ختم می‌شود و در دمای تقریبی ۷۲۱ درجه سلسیوس به بیشینه خود می‌رسد. پیک سوم که در دماهای بالاتر از  $900^\circ\text{C}$  نشان داده شده است مربوط به تشکیل فاز احیاناپذیر کبالت آلومینات می‌باشد. میزان مصرف هیدروژن حین فرایند احیا با برنامه‌ریزی دمایی ۴۵۵۴ میکرومول به ازای هر گرم کاتالیست محاسبه شد.

شکل ۱۰ مربوط به نمونه کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا می‌باشد که روتنیوم بر روی آن نشسته است، پیک بسیار کوچک دوشاخه مجزا در دماهای پایین حدود ۱۶۰ درجه سلسیوس بیرون آمده است

همچنین پیک‌هایی که برای روتنیوم اکسید گزارش شده‌اند در زاویه‌های  $28/49$ ،  $59/35$  و  $55/6$  می‌باشند که به دلیل ریز بودن ذره‌های روتنیوم در این شکل به روشنی معلوم نمی‌باشند. همان‌گونه که از داده‌های جدول ۲ نتیجه می‌شود، در اثر افزودن ارتقادهنده روتنیوم، اندازه بلور کبالت برای نمونه دارای روتنیوم، حدود ۲۰٪ کاهش اندازه را نتیجه داده است. به طور کلی حضور ارتقادهنده Ru سبب افزایش کم درصد پراکندگی فلز کبالت و کاهش اندازه‌های بلور کبالت شده است. همین امر نقش Ru در جهت ایجاد شرایط مناسب برای افزایش احیاءپذیری این نوع کاتالیست‌ها را تأیید می‌کند [۹]. نتیجه‌های منتشر شده از پژوهش‌ها بر روی یک مجموعه از کاتالیست‌های کبالت بر پایه آلومینا، نشان‌دهنده نتیجه‌های همانندی است [۳۳]. این در حالی است که حسینی و همکاران از افزایش ۹۳ درصدی در میزان درصد پراکندگی و کاهش ۴۸ درصدی در اندازه بلور کبالت در نمونه‌های کاتالیست کبالت بر پایه آلومینای ارتقا یافته با Ru (۵/۰ درصد وزنی) گزارش داده‌اند [۳۴].



شکل ۱۱ - تأثیر دما روی میزان تبدیل کربن مونوکسید برای کاتالیست ارتقایافته و ارتقایافته.

شکل ۱۰ - نمونه TPR برای کاتالیست کبالت ارتقا داده شده بر پایه آلومینا.

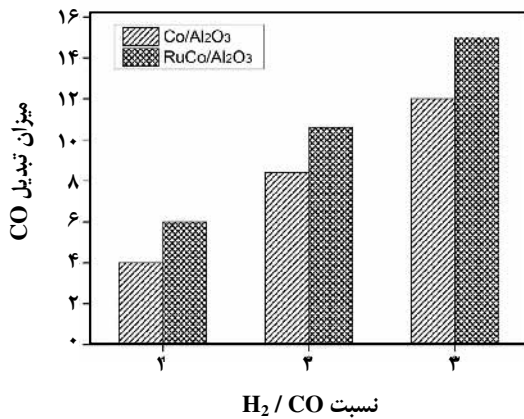
به طور یکسان در معرض شرایط مبنای واکنش FTS در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس و نسبت  $H_2/CO$  برابر ۲ قرار داده شده‌اند، سپس در معرض دماها و نسبت‌های  $H_2/CO$  بالاتر و پایین‌تر قرار گرفته‌اند که شرح آن در جدول ۱ ذکر شد.

برای بررسی تأثیر دما، کاتالیست‌ها در شرایط نسبت خوراک مبنای ۲ و دماهای ۲۱۰، ۲۲۰، ۲۳۰ و ۲۴۰ درجه سلسیوس مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۱۱ تأثیر تغییر دما بر میزان تبدیل کربن مونوکسید نشان داده شده است. نتیجه‌های آرایه شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهند که افزودن مقدار ۰/۰۵ درصد وزنی روتنیوم نسبت به کبالت به کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا باعث افزایشی ۲۷ درصدی در میزان درصد تبدیل CO در دمای مبنای ۲۲۰°C شده است. بهبود درصد تبدیل با ارتقادهنده‌ی روتنیوم و دیگر فلزهای گرانبها در بررسی‌های دیگران نیز به نوعی گزارش شده است. در بیشتر کارهایی که صورت گرفته [۳۶، ۳۰، ۹] تأثیر اصلی روتنیوم در افزایش میزان تبدیل کربن مونوکسید می‌باشد. به طور کلی در اثر افزایش دما میزان تبدیل CO افزایش می‌یابد و گزینش‌پذیری فراورده‌ها به سمت فراورده‌های سبک میل می‌کند. همان‌گونه که از شکل ۱۱ دیده می‌شود، در اثر افزایش دما میزان تبدیل CO افزایش یافته است و این روند افزایشی برای هر دو کاتالیست رخ داده است. نکته قابل توجه افزایش میزان تبدیل CO در هر دما برای کاتالیست ارتقاداده شده نسبت به کاتالیست بدون ارتقادهنده می‌باشد. در دمای ۲۴۰°C میزان تبدیل کاتالیست کبالت ارتقا داده شده ۹۰ درصد نسبت به کاتالیست کبالت بدون ارتقادهنده در دمای مبنای ۲۲۰°C افزایش داشته است.

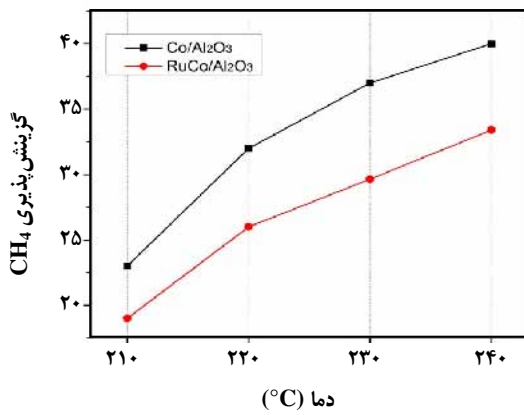
که در مقاله‌ها به روتنیوم نسبت داده شده است [۳۵]. در شکل ۱۰ نشان داده شده است که دمای پیک‌های احیا نسبت به کاتالیست مرجع به مقدار مشخصی کاهش یافته است و پیک مربوط به فاز احیاناپذیر کبالت آلومینات از بین رفته است که این نتیجه‌ها را به لایه‌نشانی روتنیوم بر روی کاتالیست و نقش ارتقادهنده‌ی آن می‌توان نسبت داد. همچنین دیده می‌شود میزان هیدروژن مصرفی افزایش چشمگیری داشته است که این مقادیر را می‌توان با استفاده از پیک احیای نقره اکسید و با هیدروژن مصرفی معادل نمود. مصرف هیدروژن در زمان احیای برنامه‌ریزی دمایی برای کاتالیست ارتقاداده شده ۶۱۱۹ میکرومول برای هر گرم کاتالیست محاسبه شد.

### سنتر فیشر تروپشی

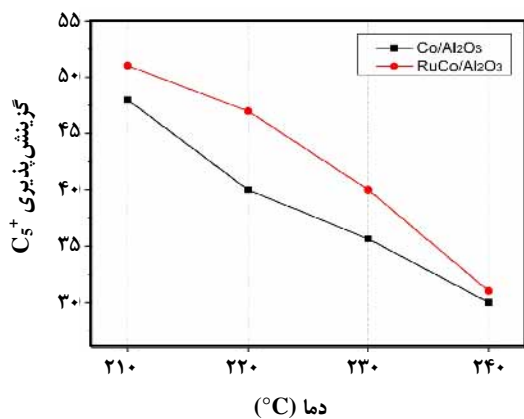
در این بخش نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های کبالت و کبالت ارتقایافته بر پایه آلومینا در دماهای گوناگون و نسبت خوراک مینا (نسبت مولی هیدروژن دو برابر کربن مونوکسید) و در نسبت‌های خوراک گوناگون و دمای مبنای ۲۲۰ درجه سلسیوس آرایه شده است و اثر افزودن ارتقادهنده روتنیوم بررسی شده است. اطلاعات گزینش‌پذیری فراورده‌های به دست آمده در سه برش اصلی متان،  $C_2-C_4$  و فراورده‌های سنگین  $C_5^+$  آرایه شده است. همچنین افزون بر آن نتیجه‌های مربوط به درصد تبدیل CO نیز آورده شده است. ابتدا تمام کاتالیست‌ها بعد از گذراندن شرایط یکسان احیا (با گاز خالص  $H_2$ )، در فشار اتمسفری و در دمای ۴۰۰°C و زمان اقامت ۲/۰ ثانیه،



شکل ۱۲- تأثیر نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در مخلوط خوراک ورودی روی میزان تبدیل کربن مونوکسید برای کاتالیست ارتقایافته و ارتقایافته.



شکل ۱۳- تأثیر دما روی گزینش پذیری فراورده‌ی ناخواسته متان برای کاتالیست ارتقاداده نشده و ارتقاداده شده.



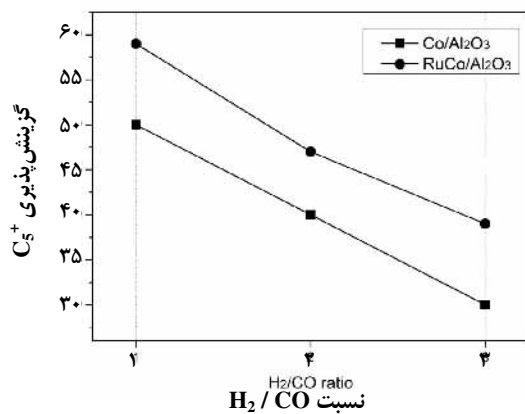
شکل ۱۴- تأثیر دما روی گزینش پذیری فراورده‌ی دلخواه C<sub>5</sub><sup>+</sup> برای کاتالیست ارتقاداده نشده و ارتقاداده شده.

این موضوع با میزان احیاءپذیری کاتالیست‌ها هم هماهنگی قابل قبولی دارد به طوری که افزودن ارتقادهنده، میزان احیاءپذیری بالاتر و در نتیجه میزان تبدیل CO بیشتری را نتیجه داده است. برای بررسی تأثیر نسبت مولی خوراک ورودی، کاتالیست‌ها در شرایط دمای مبنای ۲۲۰ درجه سلسیوس و نسبت‌های خوراک  $H_2/CO = 1.2, 3$  مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۱۲ تأثیر تغییر نسبت خوراک بر میزان تبدیل کربن مونوکسید نشان داده شده است.

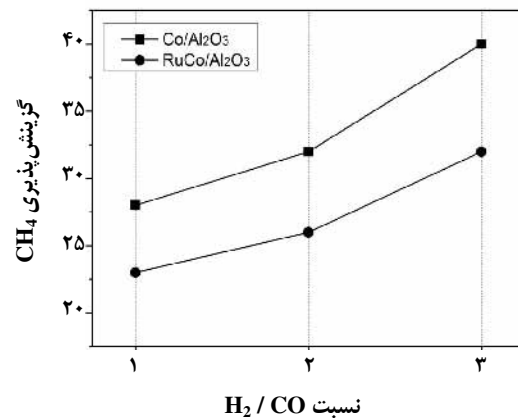
شکل ۱۲ نشان می‌دهد که با افزایش نسبت مقدار هیدروژن به کربن مونوکسید، درصد تبدیل افزایش می‌یابد. این افزایش میزان تبدیل برای کاتالیست بدون ارتقادهنده و کاتالیست ارتقا داده شده با روتنیوم صورت می‌گیرد و همچنین دیده می‌شود که تفاوت درصد تبدیل کاتالیست‌ها در نسبت خوراک غنی از هیدروژن بیش‌تر از زمانی است که نسبت هیدروژن در خوراک پایین‌تر باشد. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴، تأثیر تغییرهای دما بر گزینش‌پذیری فراورده‌های روی کاتالیست‌ها نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل ۱۳ معلوم است گزینش‌پذیری متان با افزایش دما برای کاتالیست‌ها افزایش یافته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که در تمام دماها گزینش‌پذیری متان در کاتالیست ارتقایافته کمتر از گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست بدون ارتقادهنده است و این عملکرد دلخواهی برای این کاتالیست‌ها محسوب می‌شود.

همان‌گونه که انتظار می‌رفت در اثر افزایش دما گزینش‌پذیری فراورده‌های سنگین کمتر می‌شود که در هر دو کاتالیست این موضوع نشان داده شده است (شکل ۱۴). در مورد بررسی کاتالیست دارای ارتقادهنده با کاتالیست بدون ارتقادهنده، در تمام دماها کاتالیست ارتقاداده شده گزینش‌پذیری فراورده‌های سنگین بالاتری نسبت به کاتالیست مرجع در همان دما دارد که نشان‌دهنده عملکرد مطلوب ارتقادهنده افزوده شده از این نظر هم می‌باشد. در مورد افزایش گزینش‌پذیری فراورده‌های سنگین C<sub>5</sub><sup>+</sup> در کاتالیست ارتقاداده شده باید بیان کرد چون نسبت اولفین به پارافین کاهش داشته است، بیان شود که اولفین‌ها درون ساختار کربنی بلند زنجیر رفته باشند و در سامانه تجزیه مجموع آنها جز فراورده‌های سنگین به حساب آید که باعث افزایش فراورده‌های C<sub>5</sub><sup>+</sup> می‌شود.

همچنین در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ تأثیر تغییر نسبت خوراک ورودی بر روی گزینش‌پذیری فراورده‌ها نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل ۱۵ مشخص است در اثر افزایش نسبت



شکل ۱۶- تأثیر نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در مخلوط خوراک ورودی روی گزینش پذیری فرآورده‌ی دلخواه C<sub>5</sub>+ برای کاتالیست ارتقا نیافته و ارتقا یافته.



شکل ۱۵- تأثیر نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در مخلوط خوراک ورودی روی گزینش پذیری فرآورده‌ی ناخواسته متان برای کاتالیست ارتقا نیافته و ارتقا یافته.

برای ترسیب روتنیوم بر کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا انتخاب شد. برای یافتن شرایط بهینه فرایند لایه نشانی، گاز خروجی از راکتور توسط IR تجزیه می‌شد. در اثر لایه نشانی روتنیوم، گروه‌های کربونیل آزاد شده در دمای تقریبی ۸۰°C دیده شد. آزمون‌های ICP و EDX مؤید حضور روتنیوم در کاتالیست لایه نشانی شده بودند. در اثر افزودن ارتقادهنده، سطح فعال کاتالیست افزایش داشت و اندازه بلوری کاهش یافته بود که بیانگر افزایش پراکندگی فاز فعال کاتالیستی و ریزتر شدن ذره‌های آن بود. در اثر افزودن ارتقادهنده، احیاء پذیری کاتالیست بهبود داشت که آزمایش فرایندی کاتالیست و افزایش میزان تبدیل CO تأیید کننده آن بود. میزان تبدیل کربن مونوکسید برای کاتالیست ارتقا داده شده نسبت به نمونه‌ی بدون روتنیوم در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس حدود ۴۰٪ بهبود نشان داد که دلیل آن برهم کنش مناسب روتنیوم با فاز فعال کبالت و کمک به احیاء پذیری بیشتر فاز فعال کاتالیستی می‌باشد. نمونه ارتقا یافته، گزینش پذیری برای فرآورده‌های سنگین هیدروکربنی را نسبت به کاتالیست بدون ارتقادهنده بهبود داد. همچنین در تمام دماهای مورد بررسی، تمام پارامترهای فرایندی کاتالیست‌های ارتقا یافته از کاتالیست مرجع بدون ارتقادهنده بهتر بود.

هیدروژن به کربن مونوکسید در مخلوط خوراک ورودی گزینش پذیری فرآورده‌های سبک که فرآورده‌ی ناخواسته فرایند است، افزایش می‌یابد و گزینش پذیری متان برای کاتالیست ارتقاداده شده در هر نسبت خوراکی کمتر از کاتالیست بدون ارتقادهنده است.

شکل ۱۶ تأثیر نسبت خوراک بر گزینش پذیری فرآورده‌های سنگین را نشان می‌دهد که در هر نسبتی از خوراک عملکرد کاتالیست ارتقاداده شده بهتر بوده است.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که بالا رفتن دمای واکنش یا افزایش نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در خوراک ورودی، ضمن افزایش گزینش پذیری فرآورده‌های سبک، سبب افزایش انجام واکنش‌های هیدروژناسیون و به دنبال آن، کاهش نسبت فرآورده‌های اولفینی به پارافینی و همچنین کاهش پارامتر  $\alpha$  می‌شود. این درحالی است که افزایش پشمگیری در میزان تبدیل CO ایجاد می‌شود.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش ارتقادهنده‌ی روتنیوم با روش ترسیب شیمیایی فاز بخار به کاتالیست کبالت بر پایه‌ی آلومینا افزوده شد. کاتالیست‌ها دارای ۱۵٪ وزنی کبالت بوده و به روش تلقیح تر ساخته شده‌اند. پیش ماده تری روتنیوم دود کاکربونیل ( $(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12})$ ) برای این فرایند انتخاب شد. برای بهینه بودن فرایند ترسیب شیمیایی فاز بخار شرایط انجام این فرایند به طور کامل توسط تجزیه IR و TGA مورد بررسی قرار گرفت و دمای مناسب

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۹/۱۱

## مراجع

- [1] Dry M E, The Fischer-Tropsch Process 1950-2000, *Catalysis Today*, **71**, p. 227 (2002).
- [2] Arne Dinse, Max Aigner, Markus Ulbrich, Effects of Mn Promotion on the Activity and Selectivity of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis*, **288**, p. 104 (2012).
- [3] Li S Z, Krishnamoorthy S, Li AW, Meitzner AW, Iglesia E, Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties, *Journal of Catalysis*, **206**, p. 202 (2002).
- [4] Chengchao Liu, Jinlin Li, Yuhua Zhang, Sufang Chen, Junjiang Zhu, Kongyong Liew, Fischer-Tropsch Synthesis Over Cobalt Catalysts Supported on Nanostructured Alumina with Various Morphologies, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, **363-364**, p. 335 (2012).
- [5] Ali Karimi, Ali Nakhaei Pour, Farshad Torabi, Behnam Hatami, Ahmad Tavasoli, Mohammad Reza Alaei, Mohammad Irani, Fischer-Tropsch Synthesis over Ruthenium-Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Different Reduction Procedures, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**, p. 503 (2010).
- [6] Jacobs G, Das T K, Zhang Y Q, Li J L, Racoillet G, Davis B H, Fischer-Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts, *Applied Catalysis A Gen*, **233**, p. 263 (2002).
- [7] Hosseini S A, Taeb A, Feyzi F, Yaripour, F. Fischer-Tropsch Synthesis over Ru Promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a CSTR, *Catalysis Communication*, **5**, p. 137 (2004).
- [8] Zhang J.L, Chen J.G, Ren J., Sun Y.H, Chemical Treatment of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Influence on the Properties of Co-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Applied Catalysis A Gen*, **243**, p. 121 (2003).
- [9] Sang-Hoon Song, Sang-Bong Lee, Jong Wook Bae, P.S. Sai Prasad, Ki-Won Jun, Influence of Ru Segregation on the Activity of Ru-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During FT Synthesis: A Comparison with That of Ru-Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *Catalysis Communications*, **9**, p. 2282 (2008).
- [۱۰] غلامرضا مرادی، محمد مهید بصیر و عباس طائب، تاثیر زیرکونیم روی مشخصات فیزیکی و عملکرد کاتالیست کبالت در سنتز فیشر- تروپش، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۲۲**(۲)، (۱۳۸۲).
- [11] Li Ch, Sun Q, Cao F, Ying W, Fang D, Pretreatment of Alumina and Its Influence on the Properties of Co/Alumina Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **16**, p. 308 (2007).
- [12] Shreyas Rane, Øyvind Borg, Jia Yang, Erling Rytter, Anders Holmen, Effect of Alumina Pphases on Hydrocarbon Selectivity in Fischer-Tropsch Synthesis, *Applied Catalysis A: General*, **388**, p. 160 (2010).
- [13] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels, *Chem Rev* 107(2007)1692-1744.

- [14] Tsubaki N., Sun S., Fujimoto K., Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis* **199**, p. 236 (2001).
- [15] Seon-Ju Park, Jong Wook Bae, Yun-Jo Lee, Kyoung-Su Ha, Ki-Won Jun, Prashant Karandikar, Deactivation Behaviors of Pt or Ru Promoted Co/P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts During Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis, *Catalysis Communications* **12**, p. 539 (2011).
- [16] Wenping Ma, Gary Jacobs, Robert A. Keogh, Dragomir B. Bukur, Burtron H. Davis, Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru Noble Metal Promoters on the Activity and Selectivity of a 25%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **437-438**, p. 1 (2012).
- [17] Li J.L., Zhan X.D., Zhang Y., Jacobs G., Das T., Davis B.H., Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Water on the Deactivation of Pt Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Applied Catalysis A: Gen*, **228**, p. 203 (2002).
- [18] Jacobs G., Patterson P.M., Zhang Y., Das T., Li J.L., Davis B.H., Fischer-Tropsch Synthesis: Deactivation of Noble Metal-Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Applied Catalysis A: Gen*, **233**, p. 215 (2002).
- [19] Jones A.C., Hitchman M.L., "Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications", Royal Society of Chemistry (2009).
- [20] Ohring M., "Materials Science of Thin Films (Second Edition)", Deposition and Structure, Elsevier, pp. 277-355, (2002).
- [21] Smith K.C., Sun Y.M., Mettlach N.R., Hance R.L., White J.M., Evaluation of Precursors for Chemical Vapor Deposition of Ruthenium, *Thin Solid Films*, **376**, p. 73 (2000).
- [22] Cai T., Song Z., Chang Z., Liu G., Rodriguez J.A., Hrbek J., Ru Nanoclusters Prepared by Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> Deposition on Au(111), *Surface Science*, **538**, p. 76 (2003).
- [23] Viguie J.C., Spitz J., Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures, *Journal of Electrochemical Society*, **122**, p. 585 (1975).
- [24] Rushworth S., Odedra R., Viswanathan P., Dosanjh S., Lealman I., Development and Characterisation of Improved Ruthenium Dopant Sources, *Journal of Crystal Growth*, **310**, p. 4712 (2008).
- [25] Xueying Zhao, Jan Hrbek, Jose' A. Rodriguez, The Decomposition and Chemistry of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> on TiO<sub>2</sub>(1 1 0) Studied with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption, *Surface Science*, **575**, p. 115 (2005).
- [26] Trent D.E., Paris B., Krause H.H., Vapor Deposition of Pure Ruthenium Metal from Ruthenocene, *Inorganic Chemistry*, **3**, p. 1057 (1964).
- [27] Kelly M. Thom, J.G. Ekerdt, Surface Chemistry of (2,4-Dimethylpentadienyl) (Ethylcyclopentadienyl) Ru on Polycrystalline Ta, *Surface Science*, **603**, p. 921 (2009).
- [28] Reui-san Chen, Ying-sheng Huang, Yao-lun Chen, Yun Chi, Preparation and Characterization of RuO<sub>2</sub> Thin Films from Ru(CO)<sub>2</sub>(tmhd)<sub>2</sub> by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, **413**, p. 85 (2002).
- [29] Berry A.D., Brown D.J., Kaplan R., Cukauskas E.J., Ru and Os Film Deposition from Metal Carbonyls, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **4**, p. 215 (1986).



- [30] Pakkanen Tapani A, Hirva Pipsa, Venalainen Tapani, Controlled Deposition from the Gas Phase of Surface Species on Amorphous Supports: Preparation of Ruthenium-Bipyridine Catalysts for 1-Hexene Hydroformylation and Water-Gas Shift Reaction, *Journal of Catalysis* **148**, p. 722 (1994).
- [31] Reuel R.C., Bartholomew C.H., The Stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation, *Journal of Catalysis*, **85**, p. 63 (1984).
- [32] Jones R.D., Bartholomew C.H., Improved Flow Technique for Measurement of Hydrogen Chemisorption on Metal Catalysts, *Applied Catalysis*, **39**, p. 77 (1988).
- [33] Jacobs G., Patterson P.M., Zhang Y., Das T., Li J., Davis B.H., Fischer-Tropsch Synthesis: Deactivation of Noble Metal-Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Applied Catalysis A:General*, **233**, p. 215 (2004).
- [34] Hosseini S.L., Taeb A., Feizi F., Yaripour F., Fischer-Tropsch Synthesis over Ru Promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a CSTR, *Catalysis Communication*, **5**, p. 137 (2004).
- [35] Sang-Hoon Song, Sang-Bong Lee, Jong Wook Bae, P.S. Sai Prasad, Ki-Won Jun, Influence of Ru Segregation on the Activity of Ru-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During FT Synthesis: A Comparison with that of Ru-Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *Catalysis Communications*, **9**, p. 2282 (2008).
- [36] Chengcheng Ma, Nan Yao, Qian Han, Xiaonian Li, Synthesis and Application of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported CoRu-Based Fischer-Tropsch Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, **191**, p. 534 (2012).
- [37] Farzad S., Haghtalab A., Rashidi A., Comprehensive Study of Nanostructured Supports with High Surface Area for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Energy Chemistry*, **22**, p. 573 (2013).
- [38] de la Osa A.R., De Lucas A., Romero A., Valverde J.L., Sánchez P., Performing the Best Composition of Supported Co/SiC Catalyst for Selective FTS Diesel Production, *Fuel*, **90**, p. 1935 (2011).
- [39] Bechara R., Balloy D., Vanhove D., Catalytic Properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System for Hydrocarbon Synthesis, *Applied Catalysis A: General*, **207**, p. 343 (2001).
- [40] Rohr F., Lindvag O.A., Holmen A., Blekkan E.A., Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts Supported on Zirconia-Modified Alumina, *Catalysis Today*, **58**, p. 247 (2000).
- [41] Sølvi Storsæter, Bård Tøtdal, John C. Walmsley, Bjørn Steinar Tanem, Anders Holmen, Characterization of Alumina-, Silica-, and Titania-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, **236**, p. 139 (2005).