



پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه سینتیک واکنش فیشر-تروپش بر روی کاتالیست کبالت-نیکل تهیه شده به روش تلقیح

استاد راهنما:

دکتر علی اکبر میرزایی

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

فاطمه دهنوی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور 1389

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه سینتیک واکنش فیشر_تروپش بر روی کاتالیست کبالت_نیکل تهیه شده به روش تلقیح، قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو فاطمه دهنوی تحت راهنمایی استاد پایان نامه آقای دکتر علی اکبر میرزایی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه 8 واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر علی اکبر میرزایی	
استاد مشاور:	دکتر علی ابراهیمی	
داور 1:	دکتر مصطفی حبیبی	
	خراسانی	
داور 2:	دکتر علیرضا نوروزی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر ابراهیم ملاشاهی	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب فاطمه دهنوی تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: فاطمه دهنوی

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادر ارجمندم که در
سایه سار وجودشان بالیده ام
صبوری چشمانشان و مهربانی
دستانشان را ارج می‌نهم

و به یگانه برادرم
و خواهران عزیزم
به امید سربلندی هرچه
بیشترشان

سپاسگزاری

شکر او را که بر من منت نهاد تا با پا نهادن در طریق علم قطره‌ای از دریای عظمت او را دریابم.

بدینوسیله مراتب سپاس و تشکر فراوان خود را از استاد بزرگوام جناب آقای دکتر علی اکبر میرزایی که در هدایت این پایان نامه از راهنمایی دلسوزانه و دقت نظر ایشان برخوردار بودم، ابراز می‌دارم.

از جناب آقای دکتر علی ابراهیمی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده گرفتند، سپاسگزارم.

با تشکر فراوان از جناب آقایان دکتر مصطفی حبیبی خراسانی و دکتر علیرضا نوروزی که داوری این پایان نامه را قبول زحمت نمودند.

و با تشکر و قدردانی از تمامی دوستان و همکارانم، سرکار خانم‌ها: مریم ارسلان‌فر، فهیمه کریمی و رویا حاجی‌علیزاده و جناب آقایان: اسماعیل رضازاده، اکبر زارع، مهدی صاحبی و مهدی فاطمی، که لطف و زحمات این بزرگواران را فراموش نخواهم کرد.

و با سپاس فراوان از خواهر عزیزم عادلہ دهنوی که همواره یاریگر من بوده است و از خداوند متعال پیروزی و موفقیت روز افزونش را خواهانم.

چکیده:

در این تحقیق کاتالیست $80\%Co/20\%Ni/90\%La_2O_3/1\%Cs$ به روش تلقیح خشک تهیه شد. سینتیک این کاتالیست در یک میکرو راکتور بستر ثابت بررسی شد. شرایط آزمایشگاهی مختلفی استفاده شد که عبارتند از: دمای $503/15-543/15$ کلوین، فشار راکتور 2-14 بار، نسبت‌های خوراک ورودی $H_2/CO = 1-3$ و سرعت فضایی $3600 h^{-1}$. سرعت مصرف CO توسط نرم‌افزار پلی‌م‌محاسبه شد. 34 مدل برای سنتز فیشر-تروپش ارائه شد که با داده‌های آزمایشگاهی فیت شدند. سرعت‌های بدست آمده از نرم‌افزار پلی‌م‌محاسبه و داده‌های تجربی به خوبی با هم مطابقت داشتند. ثابت سرعت برای واکنش فیشر-تروپش در حضور کاتالیست $Co/Ni/La_2O_3/Cs$ تعیین گردید و انرژی اکتیواسیون برای این فرآیند، برابر با $48/84 kJ/mol$ بدست آمد.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر تروپش - کاتالیست نیکل کبالت - تلقیح خشک - مدل سینتیکی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه‌ای بر صنعت فیشر - تروپش.....
2	1-1- مقدمه.....
2	2-1- تاریخچه سنتز فیشر - تروپش.....
3	3-1- سنتز فیشر - تروپش.....
4	4-1- کاتالیست.....
5	5-1- کاتالیست‌های سنتز فیشر - تروپش.....
6	6-1- اجزاء کاتالیست.....
6	1-6-1- اجزاء فعال.....
7	2-6-1- ساپورت.....
8	3-6-1- تقویت کننده.....
8	7-1- ویژگی‌های عمومی کاتالیست‌ها.....
8	1-7-1- فعالیت کاتالیست.....
9	2-7-1- گزینش پذیری.....
9	3-7-1- پایداری.....
10	8-1- عوامل مؤثر بر افت فعالیت کاتالیست.....
11	9-1- محصولات سنتز فیشر - تروپش.....
11	10-1- اثر شرایط فرایند بر توزیع محصولات.....
11	1-10-1- اثر دما.....
11	2-10-1- اثر فشارهای جزئی H_2 و CO
11	3-10-1- سرعت فضایی (GHSV).....
12	4-10-1- زمان جریان (TOS).....
12	5-10-1- ترکیب و احیاء کاتالیزور.....
13	11-1- هدف.....
14	فصل دوم: بررسی مکانیسم و سینتیک واکنش‌های فیشر - تروپش.....
15	1-2- مقدمه.....
15	2-2- مکانیسم سنتز فیشر - تروپش.....
16	3-2- مکانیسم‌های برتر سنتز فیشر - تروپش.....
17	1-3-2- مکانیسم کاربرد.....

182-3-2 مکانیسم انول.....
183-3-2 مکانیسم کاربرد- انول.....
194-3-2 مکانیسم موازی.....
224-2 مدل های سینتیکی واکنش های گاز- جامد.....
221-4-2 مدل های سینتیکی توانی (Power Low).....
232-4-2 مدل های سینتیکی (LHHW).....
243-4-2 مدل های سینتیکی (Elay-Rideal).....
245-2 معادله های سرعت بر اساس کاتالیست کبالت.....
26 فصل سوم: تست کاتالیست، تحلیل داده های آزمایشگاهی.....
	و بدست آوردن بهترین مدل سینتیکی
271-3 مقدمه.....
282-3 مشخصات کاتالیست.....
283-3 تهیه کاتالیست.....
284-3 تست های کاتالیستی.....
295-3 اجزاء تشکیل دهنده واحد آزمایشگاهی تست کاتالیست.....
316-3 شرح میکروراکتور آزمایشگاهی جهت تست کاتالیست.....
327-3 روش کلی تست کاتالیست ها در آزمایشگاه.....
338-3 داده های آزمایشگاهی.....
359-3 پیشنهاد مکانیسم های مختلف و بدست آوردن مدل های مربوطه.....
6010-3 نحوه تحلیل داده های جدول (2-3) و بحث و نتیجه گیری.....
6111-3 ضوابط و معیارهای آماری بکار گرفته شده برای رگرسیون غیرخطی.....
	با نرم افزار پلی مٹ جهت تعیین بهترین مدل
6312-3 تعیین مجهول های مدل های سینتیکی از روی داده های آزمایشگاهی.....
	و انتخاب بهترین مدل
7113-3 ارائه مدل به صورت سینتیک توانی.....
75 فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات.....
761-4 نتیجه گیری.....
772-4 پیشنهاداتی برای مطالعات آینده.....
79مراجع.....
83پیوست ها.....
84 پیوست (الف)- نحوه محاسبات انجام شده در پروژه.....
86 پیوست (ب)- آشنایی با نرم افزار پلی مٹ (Poly Math).....

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
21	جدول 2-1. واکنش‌های اساسی برای تشکیل هیدروکربن‌های خطی
24	جدول 2-2. عبارت‌های سینتیکی برای کاتالیست‌های کبالت، خلاصه شده بوسیله Zenaro و همکاران
32	جدول 3-1. شرایط احیاء کاتالیست‌های تهیه شده
33	جدول 3-2. داده‌های تجربی سرعت مصرف CO
58	جدول 3-3. معادلات بدست آمده از مکانیسم‌های مختلف
63	جدول 3-4. مقدار ضرایب بدست آمده از نرم افزار پلی‌م
65	جدول 3-5. نتایج حاصل از بررسی معادلات سینتیکی توسط نرم افزار
67	جدول 3-6. ثابت‌های سرعت بدست آمده در دماهای مختلف برای مدل (1-الف)
68	جدول 3-7. مقادیر پارامترهای بدست آمده از نرم افزار پلی‌م برای معادله (1-الف)
72	جدول 3-8. مقادیر پارامترهای بدست آمده از نرم افزار پلی‌م برای مدل توانی
72	جدول 3-9. ثابت‌های سرعت بدست آمده در دماهای مختلف برای مدل توانی

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
16	شکل 2-1. گونه‌های فرض شده و مشاهده شده به روی سطح کاتالیزور در طی سنتز FT که منجر به رشد زنجیر می‌شوند
17	
18	شکل 2-3. مراحل شروع، رشد و اختتام زنجیر بر پایه مکانیسم انول
19	شکل 2-4. مراحل شروع، رشد و اختتام زنجیر بر پایه مکانیسم کاربید-انول
22	شکل 2-5. واکنش‌های محتمل جذب مجدد اولفین‌ها
30	شکل 3-1. طرح میکرو راکتور مورد استفاده در آزمایشگاه
30	شکل 3-2. نمایی از سیستم راکتوری مورد استفاده در این تحقیق
31	شکل 3-3. دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده در این تحقیق
31	شکل 3-4. کوره مورد استفاده در این تحقیق
66	شکل 3-5. نتایج بدست آمده از نرم افزار پلی مٹ برای معادله‌ی (1-الف)
68	شکل 3-6. نمودار بررسی اثر دما بر روی ثابت سرعت واکنش در مدل (1-الف)
69	شکل 3-7. نمودار Nonlinear Graph برای مدل (1-الف)
69	شکل 3-8. نمودار Nonlinear Residuals برای مدل (1-الف)
70	شکل 3-9. نمودار Nonlinear Regression برای مدل (1-الف)
73	شکل 3-10. نمودار بررسی اثر دما بر روی ثابت سرعت واکنش در مدل توانی
73	شکل 3-11. نمودار Nonlinear Graph برای مدل توانی
74	شکل 3-12. نمودار Nonlinear Residuals برای مدل توانی
74	شکل 3-13. نمودار Nonlinear Regression برای مدل توانی

فهرست علائم

نشانه	علامت
وزن کاتالیست	W
درجه‌ی تبدیل گاز منوکسید کربن	x_{CO}
دبی مولی منوکسید کربن ورودی	F_{CO}^0
سرعت مصرف گاز منوکسید کربن	$-r_{CO}$
ثابت عمومی گازها	R
دما برحسب کلوین	T
دبی حجمی گازهای ورودی	ν_0
فشار کل وارد بر سیستم	P_t
فشار جزئی منوکسید کربن ورودی	P_{CO}^0
فشار جزئی هیدروژن ورودی	$P_{H_2}^0$
کربن جذب شده روی سطح کاتالیست	C_{ads}
هیدروژن جذب شده روی سطح کاتالیست	H_{ads}
منوکسید کربن جذب شده روی سطح کاتالیست	CO_{ads}
اکسیژن جذب شده روی سطح کاتالیست	O_{ads}
کربن واجذب شده از روی سطح کاتالیست	C_{des}
مکان کاتالیستی که در آن هیدروکربن‌ها می‌توانند تشکیل شوند	S
ثابت سرعت واکنش	k
ثابت تعادل جذب منوکسید کربن روی سطح کاتالیست	b
ثابت تعادل جذب هیدروژن روی سطح کاتالیست	c
کسر مکان‌های خالی	θ_S

کسر سطحی اشغال شده توسط گونه‌های جذب شده	θ_{iS}
انرژی فعالسازی	E_0
فرکانس برخورد (ضریب فراوانی برخورد)	k_0
کل سایت‌های فعال روی سطح یک گرم کاتالیست	C_V
راکتور بستر ثابت	FBR
تبدیل پایین	lc
راکتور تانک اختلاط پیوسته	$CSTR$
دتکتور یونیزاسیون شعله	FID
دتکتور هدایت گرمایی	TCD
دستگاه کنترل کننده جرم	MFC

فصل اول

مقدمه ای بر صنعت فیشر_تروپش

1-1- مقدمه

گاز سنتز، یک ماده خام ارزشمند با کاربرد بسیار گسترده برای ساخت تعداد زیادی از مواد شیمیایی است. امروزه تولید سوخت و مواد شیمیایی بطور برجسته‌ای بر پایه نفت خام قرار دارد. می‌دانیم که ذخایر متان و زغال‌سنگ در جهان بیشتر از نفت خام می‌باشد. تبدیل زغال‌سنگ و متان به گاز سنتز و سپس تبدیل آن به سوخت و فرآورده‌های شیمیایی، می‌تواند برای ذخایر در حال اتمام نفت و قیمت در حال افزایش آن سودمند باشد. تبدیل گاز سنتز به سوخت‌های مایع و بطور کلی هیدروکربن‌ها (سنتز فیشر- تروپش¹)، یک تکنولوژی شناخته شده از زغال یا گاز طبیعی می‌باشد. کاربرد این تکنولوژی در تولید اولفین‌های سبک از گاز طبیعی ایده بسیار خوبی است که از نظر موقعیت محلی و اقتصادی بسیار مهم و قابل توجه است. با توجه به اینکه کشور ما عظیم‌ترین منابع گازی دنیا را داراست، تبدیل گاز طبیعی به فرآورده‌های پتروشیمی، باعث ایجاد ارزش افزوده در محصولات و افزایش صادرات آن می‌شود [2،1].

1-2- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش

در سال 1897 برای اولین بار لوسانیچ (Losanitsch) و جوییتشیتش (Jovitschitsch)، با استفاده از روش تخلیه الکتریکی مخلوط گازهای H_2 و CO را به محصولات مایع هیدروکربنی تبدیل کردند، که در این فرآیند محصول فرمالدهید را به دست آوردند. در سال 1902 ساباتیئر (Sabatier) و همکارانش توانستند با هیدروژناسیون منوکسیدکربن با استفاده از کاتالیزور نیکل، متان را تهیه نمایند و بدین طریق راه برای مطالعات و تهیه‌ی هیدروکربن‌های مختلف از طریق شیمیایی گشوده شد. نخستین پژوهش‌ها بر روی سنتز هیدروکربن-هایی نظیر پارافین‌ها و اولفین‌ها در سال 1920 وقتی که فرانس فیشر و هانس تروپش اعلام نمودند که هیدروکربن‌ها را از گاز سنتز در فشار اتمسفری بر روی کاتالیست‌های آهن و کبالت سنتز نموده‌اند آغاز گردید [3]. در سال‌های اخیر علاقه زیادی در سنتز فیشر- تروپش (F-T) به‌خصوص برای تولید انتخابی مواد

¹Fischer –Tropsch Synthesis (FTS)

پتروشیمی نظیر اتیلن، پروپیلن و بوتیلن به طور مستقیم از گاز سنتزی دیده شده است و اهمیت اقتصادی این سنتز مورد توجه فراوان قرار گرفته است [5،4].

تنها واحد تجاری فیشر-تروپش که در حال حاضر کار می‌کند واحد مجموعه ساسول (Sasol) در شهر ساسولبرگ آفریقای جنوبی است. اولین واحد که اکنون به نام واحد ساسول I شناخته شده است در سال 1955 شروع به کار نمود. در حال حاضر سه واحد شامل واحدهای ساسول I و II و III وجود دارند که روزانه با تبدیل 90000 تن زغال سنگ به گاز 120000 بشکه سوخت مایع تولید می‌کنند که هم از تکنولوژی بستر ثابت (ساسول I) که از کاتالیست‌های آهن رسوب کرده بر روی ساپورت (Support) سیلیکا و تقویت شده توسط فلزات قلیائی استفاده می‌کند و هم از تکنولوژی بستر سیال، سینتول (Synthol) (ساسولهای I و II و III) که از کاتالیست‌های آهن ذوب شده استفاده می‌کند، در حال کار کردن هستند [6].

1-3- سنتز فیشر-تروپش

سنتز فیشر تروپش به فرآیندی گفته می‌شود که در آن گاز سنتز که مخلوطی از CO و H₂ است به محدوده وسیعی از هیدروکربن‌های با زنجیر بلند و ترکیبات اکسیژن‌دار تبدیل می‌شود [7]. منوکسیدکربن ورودی در تماس با کاتالیست ناهمگن جذب شده و تجزیه می‌شود و در طی هیدروژناسیون به منومر متیلن (CH₂) تبدیل می‌شود. تشکیل متیلن یک مرحله ضروری در سنتز فیشر-تروپش است. متیلن، محصول مراحل اضافه کردن هیدروژن می‌باشد که با جذب H₂ و CO دنبال می‌شود. اکسیژن با تشکیل H₂O از سطح جدا می‌شود. منومر CH₂ در سطح کاتالیست ناهمگن پلیمره شده و هیدروکربن‌هایی با محدوده وسیعی از طول زنجیر و گروه‌های عاملی را تولید می‌کند. به طور ساده می‌توان سنتز فیشر-تروپش را با معادله شیمیایی زیر نشان داد که در آن -CH₂- نشان دهنده یک قطعه از زنجیر است که روی کاتالیست‌های آهن، کبالت یا روتنیوم منجر به تولید محصول نهایی که در صورت عدم واکنش‌های ثانویه به طور عمده خطی هستند، می‌گردد.



رشد زنجیر با اضافه شدن مرحله‌ای یک قطعه یک کربنی (متیلن) حاصل از CO به انتهای زنجیر موجود (گروههای آلکیل) انجام می‌پذیرد. آلکیل می‌تواند هیدروژن β از دست دهد و α اولفین تولید کند یا هیدروژن بگیرد و نرمال پارافین تشکیل دهد یا در حالت خاص با وارد شدن CO در مسیر ختم زنجیر الکلها و با از دست دادن هیدروژن γ اولفین‌های داخلی تولید کند که این امر معمولاً در کاتالیست‌های بر پایه آهن که در دمای بالاتر کار می‌کنند رخ می‌دهد. سنتز F-T یک واکنش گرمازا است و باید به مسأله انتقال حرارت در راکتورهای سنتز F-T توجه کافی نمود. کاتالیست‌های فرآیند سنتز فیشر -تروپش عمدتاً به دو دسته کاتالیست‌های آهن و کاتالیست‌های کبالت تقسیم می‌شوند. البته در هر گروه از کاتالیست‌ها، پایه‌ها (Support) و ارتقاء دهنده های (Promoter) مختلف نیز مطرح هستند. اخیراً استفاده از کاتالیست‌های کبالت به دلیل فعالیت بالا و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین خطی و فعالیت ناچیز در واکنش رقابتی شیفت گاز-آب (Water - Gas Shift) و قیمت کمتر نسبت به فلزهایی نظیر روتنیوم مورد توجه جدی قرار گرفته است. لذا کاتالیست کبالت به عنوان یک کاتالیست مناسب برای سنتز فیشر -تروپش مطرح می‌باشد. با توجه به تفاسیر بالا، فرآیند فیشر -تروپش دورنمایی جدید برای صنعت نفت و پتروشیمی در جهان پیش بینی می‌کند بخصوص کشورهای در حال توسعه که وابستگی نفت در آنها نقش مهمی دارد، باید به تحقیق روی این مسأله توجه کافی داشته باشند.

1-4- کاتالیست

نقش کاتالیست در یک فرآیند شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر می‌باشد، افزایش سرعت رسیدن واکنش به حالت تعادل است بدون آنکه مصرف شود. هنگامی که کاتالیست به صورت محلول در محیط واکنش است، "کاتالیست همگن" و وقتی که کاتالیست فازی مجزا از فاز واکنش تشکیل می‌دهد، "کاتالیست ناهمگن" نامیده می‌شود.

در اکثر موارد کاتالیست ناهمگن، کاتالیست جامدی است که از تماس با آن واکنشگرهای گازی یا مایع، متحول می‌شوند و در نتیجه اغلب عبارت "کاتالیست تماسی" برای نامیدن کاتالیست ناهمگن به کار می‌رود [8،9].

1-5- کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش

کاتالیزور مسئله مهم و اساسی در واکنش فیشر-تروپش می‌باشد که با تغییر آن می‌توان گزینش‌پذیری محصول را افزایش داد. طراحی این کاتالیست‌ها در زمان‌های مختلف بسته به نوع هدف تغییر نموده است. و محصولات مورد نظر بر حسب نوع کاتالیزور بسیار متنوع می‌باشند. بنابراین اهمیت این کاتالیست‌ها روز افزون است و تحقیقات بسیاری برای پیشرفت در زمینه ایجاد کاتالیزورهای مطلوب در واکنش فیشر-تروپش صورت گرفته است. در زیر به برخی از ویژگی‌های کاتالیست‌های مهم و پرکاربرد در سنتز فیشر-تروپش اشاره می‌شود:

- کاتالیزورهای آهن: این کاتالیزورها فعالیت جابجایی آب-گاز بالایی دارند. همچنین نسبت به اولفین‌ها گزینش-پذیری بالایی را نشان می‌دهند و هنگامی که گاز سنتز با نسبت H_2/CO پایین تبدیل می‌شود، به صورت پایدار ظاهر می‌شوند [10].
- کاتالیزورهای کبالت: در سال 1936 در نخستین واحد فیشر-تروپش در کارخانه رور کمی (Ruhrchemie) به-کار برده شدند. این کاتالیزورها بیشترین محصول و بالاترین طول عمر را دارند و به طور عمده آلکان‌های خطی ایجاد می‌کنند. یک کاتالیزور کبالت رسوبی در جنگ جهانی دوم در آلمان به یک کاتالیزور استاندارد برای اهداف تجاری تبدیل شد. معایب این کاتالیزورها عبارتند از قیمت بالای کبالت و فعالیت جابجایی آب-گاز پایین آن. بنابراین کاتالیزورهای کبالت برای آن دسته از فرایندهای فیشر-تروپش که بر مبنای گاز طبیعی می‌باشند و به منظور تولید محصولات میان تقطیر و محصولات با وزن مولکولی بالا موفق می‌باشند. کاتالیزورهای کبالت بوسیله آب ممانعت نمی‌شوند، این امر منجر به درصد تبدیل بالای گاز سنتز می‌شود [11].
- کاتالیزورهای نیکل: کاتالیزورهای نیکل نیز نمونه‌ای از کاتالیزورهای فیشر-تروپش هستند که برای تولید هیدروکربن‌های با جرم مولکولی بالاتر به کار می‌روند. در فشارهای بالا، نیکل به فرم کربونیل نیکل در می‌آید. با افزایش دمای واکنش و در حضور نیکل گزینش‌پذیری متان نیز عمدتاً زیاد می‌شود [12].
- کاتالیزورهای روتنیوم: روتنیوم نیز به‌عنوان یک کاتالیزور فیشر-تروپش از نظر علمی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. این کاتالیزور به‌صورت یک فلز خالص و بدون هیچ تقویت‌کننده‌ای به‌عنوان کاتالیزور فیشر-تروپش عمل نمود. و در نتیجه ساده‌ترین فرایند کاتالیستی فیشر-تروپش محسوب شد. کاتالیزورهای روتنیوم

برای سنتز فیشر-تروپش بسیار فعال می‌باشند اما نسبت به کاتالیزورهای آهن و کبالت، گران هستند. در فشار-های نسبتاً پایین ($P < 100 \text{ bar}$)، روتنیوم متان زیادی تولید می‌کند در حالی که در دماهای پایین و فشارهای بالا نسبت به موم‌های با وزن مولکولی بالا گزینش‌پذیر است.

- فعالیت کاتالیزورهای Cr و Mo در ساسول بررسی شد اما معلوم شد که فعالیت آنها بسیار کمتر از آهن است [12].

1-6- اجزاء کاتالیست

هر چند برخی از کاتالیست‌ها تنها از یک جزء تشکیل شده‌اند اما اغلب آنها دارای سه جزء زیر می‌باشند:

- 1) اجزاء فعال
- 2) ساپورت یا حامل
- 3) تقویت کننده

1-6-1- اجزاء فعال

اجزاء فعال پاسخ‌گوی واکنش‌های شیمیایی اصلی هستند. انتخاب جزء فعال مرحله اول طراحی کاتالیست می‌باشد. هر چه آگاهی از مکانیسم کاتالیستی مواد مختلف بیشتر باشد، روش‌های انتخاب علمی‌تر می‌شود؛ اگرچه باز هم تجربی است.

از قدیم مرسوم بوده که اجزاء فعال بر اساس نوع هدایت الکتریکی آنها طبقه‌بندی شوند، علت اصلی طبقه‌بندی اجزاء فعال بر اساس نوع هدایت، سهولت آن است. هیچ ارتباطی بین هدایت الکتریکی و فعالیت کاتالیست به‌نظر نمی‌رسد؛ اما هر دو به آرایش الکترونی اتم بستگی دارند. فلزات، نیمه هادی‌ها یا عایق‌ها هر کدام پیش-زمینه‌های علمی و تئوری مفیدی در کسب مدل‌های کاتالیستی می‌باشند. در فلزات، همپوشانی باندهای انرژی الکترونی، انتقال الکترون را به مولکول‌های جذب شده تقویت می‌کند. واکنش‌های اکسیداسیون - احیاء یا انتقال بار مثل هیدروژناسیون، هیدرولیز و اکسیداسیون نتیجه این نوع عملکرد می‌باشند. تغییرات منظم آرایش الکترونی اتم، تمایل به جذب و کاتالیز کردن را توجیه می‌کند. که شباهت‌های موجود در گروه‌های جدول تناوبی دلیل منطقی آن است. سولفیدها و اکسیدهای نیمه‌رسانا دسته بزرگی از مواد

کاتالیستی را تشکیل می‌دهند. دادن یا گرفتن الکترون، فعالیت اکسیداسیون- احیاء را در این مواد ایجاد می‌کند؛ اما در مقایسه با فلزات پیکربندی سطحی پیچیده‌تری دارند. ساختمان هندسی پیچیده‌تر منجر به گزینش‌پذیری بیشتر نسبت به واکنش‌هایی مثل اکسیداسیون جزئی و همچنین نیتروژن‌زدایی می‌شود [13].

اجزاء فعال مرسوم در سنتز FT فلزات آهن، کبالت، نیکل و روتنیوم می‌باشند.

1-6-2- ساپورت

اصطلاح ساپورت یا حامل به موادی اطلاق می‌شود که قسمت بدنه کاتالیست را تشکیل می‌دهند و اجزاء فعال روی آن‌ها قرار می‌گیرند. ساپورت در اکثر مواقع اصلاً فعالیت کاتالیستی ندارد و انتخاب یک ساپورت صرفاً به عنوان بدنه نگهدارنده و به‌عنوان سطح پایدار برای ترکیبات فعال کاتالیست است و ممکن است برای جلوگیری از جمع شدن اسکلت کاتالیست و بالابردن قدرت فیزیکی آن مورد استفاده قرار بگیرد. علاوه بر این، دلایل زیر را هم می‌توان برای استفاده از ساپورت در ساخت کاتالیست بیان نمود:

- 1- دادن مساحت سطح بیشتری به عوامل فعال کاتالیست که خود دارای مساحت سطح پایینی می‌باشند.
- 2- افزایش دادن پایداری کاتالیست برای نگهداشتن کریستال‌های ریز ترکیبات فعال کاتالیست در جای خود به منظور جلوگیری از عمل کلوخه شدن.
- 3- افزایش فعالیت¹ و گزینش‌پذیری² ترکیبات فعال کاتالیست. در حالات خاصی ممکن است بین ساپورت و ترکیباتی که بر روی ساپورت نشسته‌اند ترکیب کمپلکسی بر روی سطح ایجاد شود که ترکیب اخیر خاصیت کاتالیستی بهتر از ماده فعال داشته باشد. مثال خوبی برای این حالت، کاتالیست کراکینگ از نوع آلومینا- سیلیکا و اکسید منگنز می‌باشد. زیرا با وجود اینکه اکسید منگنز و آلومینا اسیدی نیستند ولی ترکیبات کمپلکس تشکیل شده بر روی سطح این کاتالیست‌ها به شدت اسیدی هستند و خاصیت کاتالیستی کاملاً متفاوتی از هر یک از این ترکیبات، بصورت منفرد دارا می‌باشند.
- 4- بالابردن فعالیت سطح با افزایش سطح فعال
- 5- پایین آوردن احتمالی حساسیت در مقابل سموم با بالابردن سطح فعال
- 6- عامل کاتالیستی برای یکی از مکانیسم‌ها در مواقعی که مکانیسم دوگانه وجود دارد.

¹ activity

² selectivity

7- کمک نمودن در انتقال حرارت و جلوگیری از بالا رفتن حرارت در یک نقطه و در نتیجه ممانعت از عمل کلوخه شدن [14].

1-6-3- تقویت کننده

جذب شیمیایی هیدروژن و کربن منوکسید به شدت به وسیله دیگر گونه‌های جذب شده یا تقویت کننده- های کاتالیست تحت تأثیر قرار می‌گیرد. پتاسیم یک تقویت کننده شناخته شده در سنتز آمونیاک و سنتز فیشر - تروپش است که گمان می‌رود به ترتیب در این دو فرایند به تفکیک واکنش‌دهنده‌های CO و N₂ کمک می‌کند.

دانش تجربی درباره اثر تقویت‌کنندگی تعداد زیادی از عناصر موجود می‌باشد. زیرا برای توسعه سنتز کاتالیستی آمونیاک آهن تقریباً 8000 کاتالیزور با فرمولاسیون مختلف مورد بررسی قرار گرفته و تست شده‌اند. تحقیقات اخیر در علم سطح و شیمی تئوریتیکی منجر به درک کامل سریع تر این مطلب شده است که تقویت کننده چگونه عمل می‌کند. در عمل، تقویت کننده‌های فلزایی به صورت KOH یا K₂CO₃ در مرحله تهیه کاتالیزور وارد می‌شوند. [15].

1-7-7- ویژگی‌های عمومی کاتالیست‌ها

فعالیت، گزینش‌پذیری، پایداری و بازده از مهم‌ترین ویژگی‌های یک کاتالیزور محسوب می‌شوند که بایستی در انتخاب یک کاتالیست مد نظر قرار گیرند. با این حال خصوصیتی مانند مقاومت در برابر خوردگی، گرمای ویژه، هدایت حرارتی و امکان بازیافت و قیمت نیز از دیگر فاکتورهایی هستند که در انتخاب یک کاتالیزور مورد توجه می‌باشند [16].

1-7-1- فعالیت کاتالیست

به میزان توانایی کاتالیست برای تولید محصول از مواد اولیه فعالیت (Activity) کاتالیست می‌گویند. فعالیت را برحسب میزان تبدیل و یا مقدار ماده واکنشگر تبدیل شده به وزن یا حجم کاتالیست می‌توان تعریف کرد. فعالیت کاتالیست یک عامل خیلی مهم برای انتخاب یا رد آن، در یک فرایند کاتالیستی است، فعالیت زیاد کاتالیست باعث افزایش سرعت واکنش خواهد شد که این عامل خود منجر به بازدهی بالای واکنش و در