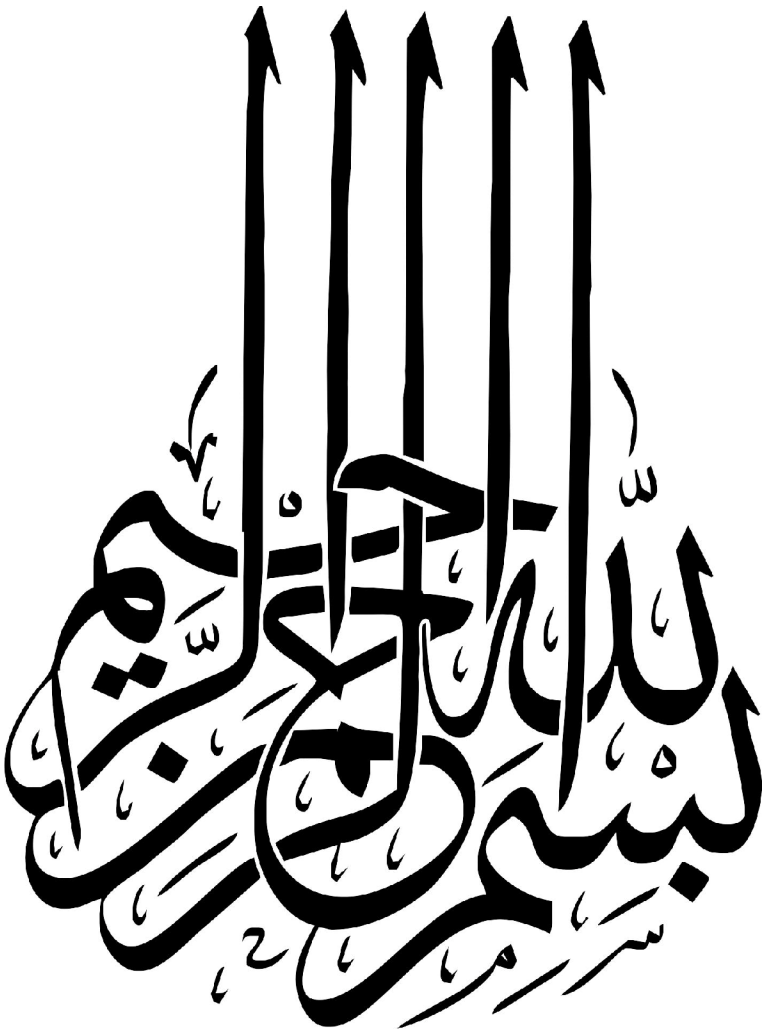
بسم الله الرحمن الرحيم

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه دکتری رشته ی شیمی کاربردی

عنوان پایان نامه:

تهیه کاتالیست های بر پایه ی آهن و کبالت و کاربرد آن ها برای تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن ها

اساتید راهنما:

دکتر محمد مهدی خدایی

دکتر مصطفی فیضی

نگارش:

جهانگیر شاهمرادی

اسفندماه ۱۳۹۱

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه دکتری رشته ی شیمی کاربردی

نام دانشجو:

جهانگیر شاهمرادی

تحت عنوان:

تهیه کاتالیست های بر پایه ی آهن و کبالت و کاربرد آن ها برای تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن ها

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۲/۲۳ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنما	دکتر محمد مهدی خدایی	با مرتبه ی علمی استاد	امضاء
۲- استاد راهنما	دکتر مصطفی فیضی	با مرتبه ی علمی استادیار	امضاء
۳- استاد داور خارج گروه	دکتر مسعود رحیمی	با مرتبه ی علمی استاد	امضاء
۴- استاد داور داخل گروه	دکتر محمد جوشقانی	با مرتبه ی علمی استاد	امضاء
۵- استاد داور داخل گروه	دکتر محسن ایراندوست	با مرتبه ی علمی دانشیار	امضاء
۶- استاد داور داخل گروه	دکتر علی اکبر زینتی زاده	با مرتبه ی علمی استادیار	امضاء

Razi University

Faculty of Chemistry

PhD Thesis

Preparation and application of Fe and Co-based catalysts for conversion of synthesis gas to hydrocarbons

By:
Jahangir Shahmoradi

Evaluated and approved by thesis committee:

Supervisor: Dr. Mohammad Mehdi Khodaei

Supervisor: Dr. Mostafa Feizi

External Examiner: Dr. Masoud Rahimi

Internal Examiner: Dr. Mohammad Joshaghani

Internal Examiner: Dr. Mohsen Irandust

Internal Examiner: Dr. Ali Akbar Zinati Zadeh

March 2013

Razi University

Faculty of Chemistry

PhD Thesis

Title of the thesis:

Preparation and application of Fe and Co-based catalysts for conversion of synthesis gas to hydrocarbons

Supervisor:
Dr. Mohammad Mehdi Khodaei
Dr. Mostafa Feizi

By:
Jahangir Shahmoradi

March 2013

فهرست

فصل اول **صفحه**

۱-۱- تاریخچه ۲
۱-۲- مکانیسم سنتز فیشر- تروپش ۳
۱-۳- اجزاء کاتالیست ۸
۱-۳-۱- اجزاء فعال ۸
۱-۳-۲- محمل ۹
۱-۳-۲-۱- کاتالیست‌های محمل شده ۱۱
۱-۳-۳- تقویت کننده‌ها ۱۲
۱-۳-۳-۱- تقویت کننده‌های قلیایی ۱۳
۱-۴- عوامل قابل تغییر در آزمون کاتالیست ۱۳
۱-۴-۱-اثر دما ۱۳
۱-۴-۲- اثر فشار ۱۴
۱-۴-۳- اثر ترکیب گاز سنتز(نسبتH_2/CO) ۱۴
۱-۴-۴- سرعت فضایی ۱۴
۱-۵- خواص و مشخصات کاتالیست صنعتی ۱۷
۱-۵-۱- فعالیت ۱۷
۱- ۵-۲- گزینش پذیری ۱۸
۱-۵-۳- پایداری ۱۸
۱-۵-۴- مقاومت مکانیکی ۱۸
۱-۵-۵- مشخصات حرارتی ۱۹
۱-۵- ۶- امکان بازیافت ۱۹
۱- ۶- غیر فعال شدن کاتالیست ها ۱۹
۱-۶-۱- مسموم شدن ۲۰
۱-۶-۱-۱- مسموم شدن دایمی و موقت ۲۲
۱-۶-۱-۲- مسموم شدن گزینشی و غیرگزینشی ۲۲
۱-۶-۲- کلوخه شدن ۲۳

۱-۷- چند مثال کاربردی از عملکرد کاتالیست های ناهمگن در صنعت ۲۴
۱-۸- جذب شیمیایی در سطوح فلزات ۲۵
۱-۹- معادلات ایزوترم ۲۶
۱-۹-۱- ایزوترم جذب لانگمیر ۲۷
۱-۹-۲- ایزوترم جذب فرندلیش ۲۹
۱-۹-۳- ایزوترم BET ۲۹
۱-۱۰- اهداف پروژه ۳۰
فصل دوم **۳۵**
۲-۱- مقدمه ۳۳
۲-۲- تهیه نانوکاتالیست‌ها ۳۳
۲-۲-۱- اصول کلی تهیه نانوکاتالیست ها به روش همرسوبی ۳۳
۲-۲-۱-۱- رسوب‌گیری ۳۴
۲-۲-۱-۲- ته نشینی و صاف کردن ۳۵
۲-۲-۱-۳- شستشوی رسوب ۳۵
۲-۲-۱-۴- خشک کردن ۳۵
۲-۲-۱-۵- کلسیناسیون ۳۶
۲-۲-۲- ساخت کاتالیست با روش‌های مرطوب ۳۷
۲-۲-۲-۱-فرایند تلقیح (بارور سازی) ۳۷
۲-۲-۲-۲- تلقیح مرطوب یا تر ۳۷
۲-۲-۲-۳- تلقیح خشک ۳۸
۲-۲-۲-۴- تلقیح متوالی یا پی در پی ۳۸
۲-۲-۲-۵- تلقیح همزمان ۳۹
فصل سوم **۴۰**
۳-۱- واحد آزمایشگاهی آزمون کاتالیست ۴۱
۳-۲- خواص و مشخصات کاتالیست ۴۲
۳-۲-۱- تهیه‌ی نانو کاتالیست‌های ارتقاء یافته آهن حاوی فلز دوم ۴۴
۳-۲-۲- تعیین درصد وزنی بهینه از آهن و منگنز ۴۵
۳-۲-۳- اثر زمان کلسیناسیون بر عملکرد نانوکاتالیست ۴۶
۳-۲-۴- اثر سرعت گرم شدن در کلسیناسیون بر عملکرد نانوکاتالیست ۴۷

۳-۲-۵- اثر دمای کلسیناسیون بر عملکرد نانوکاتالیست ۴۹
۳-۲-۶- بررسی اثر تقویت کننده بر عملکرد نانوکاتالیست ۵۰
۳-۳- بررسی شرایط عملیاتی بر عملکرد نانوکاتالیست ۵۲
۳-۳-۱- بررسی اثر سرعت فضایی (GHSV) بر عملکرد کاتالیست ۵۲
۳-۳-۲- بررسی اثر دمای واکنش بر عملکرد ۵۳
۳-۴- تهیه‌ی نانو کاتالیست‌های آهن با بررسی نسبت‌های وزنی مختلف از آهن نسبت به محمل ZSM-5 ۵۴
۳-۴-۱- شناسایی پیش‌ساز نانوکاتالیست آهن محمل شده برروی ZSM-5 ۵۵
۳-۴-۱-۱- شناسایی کاتالیست‌های قبل از آزمون راکتوری ۵۸
۳-۴-۱-۲- شناسایی کاتالیست‌های تهیه شده بعد از آزمون راکتوری ۶۱
۳-۵- نتیجه گیری ۶۳

فصل چهارم **۶۵**

۴-۱- تهیه‌ی نانوکاتالیست‌های آهن-نیکل با بررسی نسبت‌های وزنی مختلف از آهن-نیکل نسبت به محمل آلومینا ۶۶
۴-۲- بررسی اثر مقدار آهن-نیکل بر عملکرد نانوکاتالیست ۶۶
۴-۲-۱- شناسایی پیش‌ساز کاتالیست آهن-نیکل محمل شده برروی آلومینا ۶۸
۴-۲-۲- تهیه کاتالیست‌های ارتقاء یافته توسط K_2S و $(NH_4)_2S$ ۷۱
۴-۲-۲-۱- شناسایی پیش‌سازها و کاتالیست‌های ارتقا یافته توسط K_2S و $(NH_4)_2S$ ۷۲
۴-۲-۳- تعیین درصد وزنی بهینه از K_2S ۷۶
۴-۲-۴- بررسی اثر دمای واکنش بر عملکرد کاتالیست ۷۷
۴-۲-۵- بررسی اثر فشار کل راکتور بر عملکرد کاتالیست در شرایط بهینه راکتوری ۷۸
۴-۳- نتیجه گیری ۸۰

فصل پنجم **۸۲**

۵-۱- تهیه نانوکاتالیست‌های کبالت ساپورت شده ۸۲
۵-۲- اثر ساپورت‌های مختلف بر فعالیت کاتالیتیکی نانوکاتالیست‌های کبالت ۸۲
۵-۳- بررسی اثر مقدار کبالت بر عملکرد نانوکاتالیست ۸۴
۵-۴- شناسایی سری پیش‌سازها و کاتالیست‌های کبالت با ساپورت‌های مختلف ۸۵
۵-۵- بررسی اثر تقویت کننده های مختلف و مقادیر آنها بر عملکرد نانوکاتالیست کبالت ساپورت شده بر روی تِیتان ۸۷
۵-۵-۱- محدودیت‌های ترمودینامیکی ۸۹
۵-۶- بررسی و تعیین مشخصات پیش ساز نانوکاتالیست‌های تقویت شده با مقادیر مختلف از فلز روی ۹۶

۵-۷- بررسی و تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌های تقویت شده با مقادیر مختلف از فلز روی..... ۹۹
۵-۸- بررسی اندازه ذرات نانوکاتالیست‌های تقویت شده با Zn به کمک تکنیک XRD..... ۱۰۱
۵-۹- بررسی اثر نوع جو کلسیناسیون بر عملکرد کاتالیست..... ۱۰۳
۵-۱۰- اثر زمان کلسیناسیون بر عملکرد کاتالیست..... ۱۰۴
۵-۱۱- بررسی اثر GHSV خوراک بر عملکرد کاتالیست $40\%wt\ Co/TiO_2$ حاوی $6\%wt\ Zn$..... ۱۰۶
۵-۱۲- بررسی اثر دمای واکنش بر عملکرد کاتالیست..... ۱۰۷
۵-۱۳- بررسی اثر فشار بر عملکرد کاتالیست $40wt\%Co/TiO_2$ حاوی $6\%wt\ Zn$..... ۱۰۸
۵-۱۴- تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌های کبالت تقویت شده با مقادیر مختلف از فلز روی (بعد از واکنش)..... ۱۱۰
۵-۱۵- نتیجه گیری کلی..... ۱۱۳
فصل ششم **۱۱۴**
۶-۱- نتیجه گیری..... ۱۱۵
۶-۲- دستاوردهای حاصل تحقیق..... ۱۱۶
۶-۳- پیشنهادات..... ۱۱۷
پیوست **۱۱۸**
مقدمه..... ۱۱۹
پ-۱- کاربرد دستگاه کاتاتست ساخته شده..... ۱۱۹
پ-۲- مشخصات دستگاه کاتاتست..... ۱۲۰

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل(۱-۱) مکانیسم کاربید پیشنهاد شده توسط فیشر و تروپش[۷] ۴

شکل (۱-۲) فعالیت فلزات مختلف در سنتز فیشر – تروپش بر حسب موقعیت آن‌ها در جدول تناوبی[۱۰] ۴

شکل (۱-۳) مکانیسم هیدروکسی کاربن [۷].....۵

شکل (۱-۴) مسیرهای رشد زنجیر و واکنش‌های ثانویه اولفین‌ها در سنتز فیشر – تروپش [۱۲] ۷

شکل (۱-۵) اثر زمان بازداری برروی گزینش‌پذیری C_5^+ متانn- بوتان، ۱- بوتن [۵۱] ۱۵

شکل (۱-۶) نمودار توزیع فلوری- شولز- هرینگتن- آندرسون[۵۲]. ۱۶

شکل (۱-۷) مدلی برای مسموم شدن یک سطح فلزی کاتالیستی توسط اتم های گوگرد [۵۸] ۲۲

شکل (۲-۱) دستگاه مورد استفاده در تهیه کاتالیست‌ها به روش تلقیح مرطوب[۱۰] ۳۸

شکل (۳-۱) شمای سامانه‌ی آزمایشگاهی برای بررسی عملکردکاتالیست ها و نانوکاتالیست‌ها ۴۱

شکل (۳-۲) نمودار داده‌های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت‌های وزنی مختلف از آهن ۴۳

شکل (۳-۳) منحنی مربوط به اثر نسبت‌های وزنی مختلف از آهن بر فعالیت کاتالیست ۴۴

شکل (۳-۴) نمودارهای مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت درصدهای وزنی مختلف از آهن و منگنز ۴۶

شکل (۳-۵) نمودار اثر کاتالیست‌های با نسبت درصدهای وزنی مختلف از آهن و منگنز بر فعالیت کاتالیست...۴۶

شکل (۳-۶) نمودارعملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در زمان‌های کلسیناسیون متفاوت ۴۷

شکل (۳-۷) عملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در سرعت‌های گرم شدن متفاوت بر فعالیت کاتالیست ۴۸

شکل (۳-۸) عملکرد نانوکاتالیست های ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در سرعت‌های گرم شدن متفاوت ۴۸

شکل (۳-۹) نمودارعملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در دماهای کلسیناسیون مختلف بر فعالیت کاتالیست ۴۹

شکل (۳-۱۰) نمودار مربوط به اثر نانوکاتالیست حاوی تقویت کننده‌های مختلف بر فعالیت کاتالیست ۵۰
شکل (۳-۱۱) نمودار مربوط به اثر مقادیر مختلف از پتاسیم بر فعالیت نانوکاتالیست..... ۵۱
شکل (۳-۱۲) نمودارهای مربوط به عملکرد نانوکاتالیست حاوی مقادیر مختلف از پتاسیم ۵۲
شکل (۳-۱۳) نمودارهای مربوط به اثر سرعت‌های فضایی مختلف بر نانوکاتالیست..... ۵۳
شکل (۳-۱۴) نمودارهای مربوط به عملکرد نانوکاتالیست بهینه در سرعت‌های فضایی مختلف ۵۳
شکل (۳-۱۵) نمودار های مربوط به عملکرد نانوکاتالیست بهینه در دماهای مختلف..... ۵۴
شکل (۳-۱۶) نمودار های مربوط به عملکرد نانوکاتالیست بهینه در دماهای مختلف..... ۵۴
شکل(۳-۱۷) طیف XRD مربوط به پیش‌ساز کاتالیست حاوی ۸٪ وزنی از آهن..... ۵۵
شکل (۳-۱۸) نمودارهای TGA/DSC پیش‌ساز حاوی ۸ درصد وزنی آهن..... ۵۶
شکل (۳-۱۹) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش‌سازها با درصدهای مختلف از آهن..... ۵۷
شکل (۳-۲۰) نتایج اندازه گیری‌های قطر حفرات پیش‌سازها با درصدهای مختلف از آهن ۵۷
شکل (۳-۲۱) نتایج اندازه گیری‌های حجم حفرات پیش‌سازها با درصدهای مختلف از آهن ۵۷
شکل (۳-۲۲) منحنی تغییرات سطح ویژه‌ی کاتالیست‌های قبل از آزمون با درصدهای وزنی مختلف از آهن.... ۵۸
شکل (۳-۲۳) منحنی تغییرات قطر حفرات کاتالیست‌های قبل از آزمون با درصدهای وزنی مختلف از آهن..... ۵۹
شکل (۳-۲۴) منحنی تغییرات حجم حفرات کاتالیست‌های قبل از آزمون با درصدهای وزنی مختلف از آهن ... ۵۹
شکل (۳-۲۵) طیف XRD برای کاتالیست‌های قبل از آزمون با درصدهای وزنی مختلف از آهن ۶۰
شکل (۳-۲۶) منحنی مربوط به اندازه‌ی ذرات کاتالیست‌ها با درصدهای وزنی مختلف از آهن ۶۱
شکل (۳-۲۷) طیف XRD مربوط به کاتالیست حاوی ۸٪ وزن آهن بعد از آزمون راکتوری ۶۲
شکل (۳-۲۸) منحنی تغییرات قطر حفرات کاتالیست‌های بعد از آزمون با درصدهای مختلف ازآهن..... ۶۲
شکل (۳-۲۹) منحنی تغییرات سطح ویژه کاتالیست‌های بعد از آزمون با درصدهای مختلف از آهن ۶۳
شکل (۳-۳۰) منحنی تغییرات حجم حفرات کاتالیست‌های بعد از آزمون با درصدهای مختلف از آهن ۶۳
شکل (۴-۱) اثر مقادیر مختلف آهن-نیکل (بر حسب درصد وزنی آلومینا) بر فعالیت ۶۷
شکل (۴-۲) نمودارهای عملکرد کاتالیست های با مقادیر مختلف آهن-نیکل (بر حسب درصد وزنی آلومینا) ... ۶۷

شکل (۴-۳) منحنی‌های TGA/DSC پیش‌ساز حاوی ۱۶ درصد وزنی از آهن-نیکل..... ۶۸
شکل (۴-۴) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش‌سازهای، کاتالیست‌های با درصدهای مختلف از آهن-نیکل ۶۹
شکل (۴-۵) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه کاتالیست های قبل از تست راکتوری با درصدهای مختلف از آهن-نیکل..... ۷۰
شکل (۴-۶) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه کاتالیست های بعد از تست راکتوری با درصدهای مختلف از آهن-نیکل..... ۷۰
شکل (۴-۷) داده‌های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های ارتقا یافته توسط K_2S و$(NH_4)_2S$..... ۷۲
شکل (۴-۸) طیف XRD مربوط به کاتالیست بدون تقویت کننده و حاوی تقویت کننده K_2S ۷۲
شکل (۴-۹) نمودار اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش کاتالیست‌های ارتقا نیافته و ارتقا یافته..... ۷۳
شکل (۴-۱۰) نمودار اندازه گیری‌های حجم حفره پیش کاتالیست‌های ارتقا نیافته و ارتقا یافته ۷۳
شکل (۴-۱۱) نمودار اندازه گیری‌های متوسط اندازه حفرات پیش کاتالیست‌های ارتقا نیافته و ارتقا یافته ۷۴
شکل (۴-۱۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a) پیش‌ساز ،(b) کاتالیست قبل از تست و (c) کاتالیست بعد از تست ۷۵
شکل (۴-۱۳) طیف XRD مربوط به کاتالیست $16wt.\%Fe\text{-}Ni/Al_2O_3$و ارتقا یافته توسط K_2S(0.10 wt.%) بعد از واکنش..... ۷۵
شکل(۴-۱۴) نمودارهای مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت درصدهای وزنی مختلف از K_2S ۷۶
شکل (۴-۱۵) نمودار مربوط به اثر نسبت درصدهای وزنی مختلف از K_2S بر فعالیت کاتالیست ۷۷
شکل (۴-۱۶) نمودار مربوط به اثر دما بر فعالیت کاتالیست بهینه..... ۷۸
شکل (۴-۱۷) نمودار مربوط به عملکرد کاتالیست بهینه در دماهای مختلف ۷۸
شکل (۴-۱۸) نمودار مربوط به اثر فشارهای کل مختلف بر فعالیت کاتالیست بهینه..... ۷۹
شکل (۴-۱۹) نمودار های عملکرد کاتالیست بهینه در فشارهای کل مختلف..... ۸۰
شکل (۵-۱) نمودار اثر ساپورت‌های مختلف برفعالیت کاتالیست ۸۳
شکل (۵-۲) نمودارهای عملکرد کاتالیست‌های با ساپورت های مختلف ۸۳
شکل (۵-۳) اثر مقادیر مختلف کبالت بر فعالیت کاتالیست ۸۵

شکل (۵-۴) نمودارهای عملکرد کاتالیست‌های با مقادیر مختلف کبالت (بر حسب درصد وزنی) ۸۵
شکل (۵-۵) طیف XRD و فازهای شناسایی شده برای کاتالیست کبالت با ساپورت‌های متفاوت ۸۶
شکل (۵-۶) طیف XRD و فازهای شناسایی شده برای پیش ساز کاتالیست کبالت با ساپورت TiO_2 ..... ۸۶
شکل (۵-۷) طیف XRD مربوط به کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 ..... ۸۷
شکل (۵-۸) طیف XRD مربوط به کاتالیست بعد از تست حاوی ۴۰wt.%Co/TiO_2 ..... ۸۷
شکل (۵-۹) نمودار اثر کاتالیست مقادیر مختلف از تقویت‌کننده پتاسیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ بر فعالیت کاتالیست ۴۰ wt%Co/TiO_2 ..... ۸۹
شکل (۵-۱۰) نمودارهای عملکرد کاتالیست ۴۰wt% Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت کننده پتاسیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۰
شکل (۵-۱۱) نمودارتغییرات فعالیت کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده سریم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۱
شکل (۵-۱۲) نمودار عملکرد کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده سریم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۱
شکل (۵-۱۳) نمودار تغییرات فعالیت کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده لیتیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۲
شکل (۵-۱۴) نمودارهای عملکرد کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده لیتیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۲
شکل (۵-۱۵) نمودار تغییرات کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روی (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۳
شکل (۵-۱۶) نمودارهای عملکرد کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روی (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۴
شکل (۵-۱۷) نمودارتغییرات فعالیت کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روبیدیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۵
شکل (۵-۱۸) نمودارهای عملکرد کاتالیست ۴۰wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روبیدیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^{o}C ۲۲۰ ..... ۹۵

شکل (۵-۱۹) طیف XRD مربوط به پیش ساز کاتالیست‌های ۴۰wt.%Co/TiO_2 حاوی مقادیر مختلف فلز روی ۹۶

شکل (۵-۲۰) نمودار اثر مقادیر مختلف Zn (بر حسب درصد وزنی) برسطح ویژه کاتالیست در پیش سازها ۹۷

شکل (۵-۲۱) نمودار اثر مقادیر مختلف Zn (بر حسب درصد وزنی) بر حجم حفرات کاتالیست در پیش سازها. ۹۷

شکل (۵-۲۲) ترموگرام TGA مربوط به پیش ساز کاتالیست حاوی 6%wt Zn ۹۸

شکل (۵-۲۳) طیف XRD مربوط به کاتالیستهای ۴۰ wt% CO/TiO_2 حاوی مقادیر مختلف فلز روی ۹۹

شکل (۵-۲۴) نمودار مربوط به اندازگیری های سطح ویژه کاتالیست ها با مقادیر مختلف Zn ۱۰۰

شکل(۵-۲۵) نمودار مربوط به اندازگیری‌های قطر حفرات کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn ۱۰۰

شکل (۵-۲۶) نمودار مربوط به اندازگیریهای حجم حفرات کاتالیست ها با مقادیر مختلف Zn..... ۱۰۱

شکل (۵-۲۷) توزیع اندازه قطر حفره‌ها مربوط به کاتالیست‌های ۴۰wt.% Co/TiO_2 و کاتالیست حاوی ۶ Zn %wt ۱۰۱

شکل (۵-۲۸) (a) نحوه تاثیر تقویت کننده روی بر میزان پخش ذرات کبالت و (b) نحوه هیدروژناسیون و یا دهیدروژناسیون محصولات مربوط به کاتالیست‌های ۴۰wt.% Co/TiO_2 و کاتالیست حاوی ۶ %wt Zn ۱۰۲

شکل (۵-۲۹) منحنی TPR کاتالیست (a) ۴۰wt.%Co/TiO_2 و (b) کاتالیست حاوی ۴۰ wt. %Co/TiO_2 تقویت شده با روی ۱۰۲

شکل (۵-۳۰) عملکرد کاتالیست حاوی ۴۰ wt.%Co/TiO_2 تقویت‌شده با ۶٪ روی کلسینه‌شده در جوهای مختلف در زمان ۶ ساعت، سرعت گرم شدن ۳ $^{o}Cmin^{-1}$ و دمای ۶۰۰ $^{\circ}C$ ($H_2/CO=2/1$ ، $T=220^{o}C$ و $P=1bar$) ۱۰۴

شکل (۵-۳۱) نمودار اثر زمان‌های کلسیناسیون متفاوت بر عملکرد کاتالیست بهینه ۱۰۵

شکل (۵-۳۲) نمودارهای عملکرد کاتالیست بهینه تهیه شده در زمان‌های کلسیناسیون متفاوت ۱۰۵

شکل (۵-۳۳) نمودار اثر GHSV های مختلف بر فعالیت کاتالیست بهینه ۱۰۶

شکل (۵-۳۴) نمودارهای مربوط به عملکرد کاتالیست بهینه در GHSV های مختلف ۱۰۷

شکل (۵-۳۵) اثر دماهای مختلف بر فعالیت کاتالیست ۱۰۸

شکل (۵-۳۶) نمودارهای مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای مختلف ۱۰۸

شکل (۵-۳۷) نمودار اثر فشارهای مختلف برکاتالیست حاوی 6%wt Zn..... ۱۰۹

شکل (۵-۳۸) نمودارهای مربوط به عملکرد کاتالیست حاوی 6%wt Zn در فشارهای مختلف ۱۰۹
شکل (۵-۳۹) طیف XRD برای کاتالیست‌های بعد از تست با درصدهای وزنی مختلف از فلز روی ۱۱۰
شکل (۵-۴۰) طیف XRD و فازهای شناسایی‌شده برای کاتالیست بعد از تست تقویت‌شده با ۶ درصد وزنی از روی ۱۱۱
شکل (۵-۴۱) نمودارهای مربوط به اندازگیری‌های سطح کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn ۱۱۲
شکل (۵-۴۲) نمودار مربوط به اندازگیری‌های قطر حفرات کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn ۱۱۳
شکل (۵-۴۳) نمودار مربوط به اندازگیری‌های حجم حفرات کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn ۱۱۳
شکل (پ-۱) رگلاتورهای استیلی ۱۲۱
شکل (پ-۲) دستگاه Back pressure regulator ۱۲۱
شکل (پ-۳) Pressure transmitter ۱۲۲
شکل (پ-۴) Relief valve ۱۲۲
شکل (پ-۵) سیستم Double checking ۱۲۳
شکل (پ-۶) کوره الکتریکی تیوبی-عمودی ۱۲۴
شکل (پ-۷) کنترل کننده های جرمی (MFC) ۱۲۵
شکل (پ-۸) کنترل پانل چهار کاناله ۱۲۶
شکل (پ-۹) شیرهای یکطرفه ۱۲۶
شکل (پ-۱۰) محفظه های اختلاط ۱۲۷
شکل (پ-۱۱) تله گاز - مایع ۱۲۷
شکل (پ-۱۲) شیرهای توپی ۱۲۸
شکل (پ-۱۳) فیلترهای جداکننده ذرات معلق موجود در گازهای خوراک ۱۲۸
شکل (پ-۱۴) تصویر دستگاه کاتاتست ساخته شده ۱۲۹

فهرست جدول

عنوان صفحه

جدول(۱-۱) انواع محمل‌های اکسیدی با نقطه ذوب بالا[۲۴] ۱۰
جدول (۱-۲) نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست‌های آهن محمل شده[۱۹] ۱۱
جدول(۱-۳) انواع مکانیسم های غیرفعال شدن کاتالیست ها [۵۸] ۲۰
جدول(۱-۴) انواع سم کاتالیست ها در فرآیندهای مهم صنعتی [۵۷] ۲۳
جدول(۳-۱) داده‌های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت‌های وزنی مختلف از آهن ۴۳
جدول(۳-۲) داده‌های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با فلزات مختلف ۴۵
جدول(۳-۳) داده های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت درصدهای وزنی مختلف از آهن و منگنز ۴۵
جدول(۳-۴) عملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در زمان‌های کلسیناسیون متفاوت ۴۷
جدول (۳-۵) عملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در سرعت‌های گرم شدن متفاوت ۴۸
جدول (۳-۶) عملکرد نانوکاتالیست ٪۳۰Mn/ ٪۷۰ Fe تهیه شده در دماهای کلسیناسیون مختلف ۴۹
جدول(۳-۷) نتایج مربوط به عملکرد نانوکاتالیست حاوی تقویت کننده‌های مختلف ۵۰
جدول(۳-۸) نتایج مربوط به عملکرد نانوکاتالیست حاوی مقادیر مختلف از پتاسیم ۵۱
جدول(۳-۹) نتایج مربوط به عملکرد نانوکاتالیست بهینه در سرعت‌های فضایی مختلف ۵۲
جدول(۳-۱۰) نتایج مربوط به عملکرد نانوکاتالیست بهینه در دماهای مختلف ۵۴
جدول(۳-۱۱) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش‌سازها با درصدهای مختلف از آهن ۵۶
جدول(۳-۱۲) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه‌ی کاتالیست‌های قبل از آزمون با درصدهای وزنی مختلف از آهن ۵۸
جدول(۳-۱۳) نتایج مربوط به اندازه‌ی ذرات کاتالیست‌ها با درصدهای وزنی مختلف از آهن ۶۱

جدول(۳-۱۴) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه کاتالیست‌های بعد از آزمون با درصدهای مختلف از آهن ۶۲
جدول(۳-۱۵) شرایط ساخت کاتالیست بهینه شده آهن-منگنز ۶۴
جدول(۳-۱۶) شرایط عملیاتی بهینه برای کاتالیست آهن-منگنز ۶۴
جدول (۴-۱) عملکرد کاتالیست‌های با مقادیر مختلف آهن-نیکل(بر حسب درصد وزنی آلومینا) ۶۷
جدول (۴-۲) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش‌سازها، کاتالیست‌های قبل و بعد از تست راکتوری با درصدهای مختلف از آهن-نیکل ۶۹
جدول (۴-۳) نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه پیش کاتالیست‌های ارتقا نیافته و ارتقا یافته ۷۳
جدول (۴-۴) داده های مربوط به عملکرد کاتالیست‌های با نسبت درصدهای وزنی مختلف از K_2S ۷۶
جدول (۴-۵) نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست بهینه در دماهای مختلف ۷۷
جدول (۴-۶) بررسی عملکرد کاتالیست بهینه در فشارهای کل مختلف ۷۹
جدول (۴-۷) شرایط ساخت کاتالیست بهینه شده آهن-نیکل ۸۰
جدول (۴-۸) شرایط عملیاتی بهینه برای کاتالیست آهن-نیکل ۸۱
جدول (۵-۱) عملکرد کاتالیست با ساپورت های مختلف ۸۲
جدول (۵-۲) عملکرد کاتالیست‌های با مقادیر مختلف کبالت (بر حسب درصد وزنی) ۸۴
جدول (۵-۳)عملکرد کاتالیست 40 wt% Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت کننده پتاسیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^oC ۲۲۰ ..... ۸۹
جدول (۵-۴) عملکرد کاتالیست 40 wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت کننده سریم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^oC ۲۲۰ ..... ۹۰
جدول (۵-۵) عملکرد کاتالیست 40 wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت کننده لیتیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^oC ۲۲۰ ..... ۹۱
جدول (۵-۶) عملکرد کاتالیست 40 wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روی (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^oC ۲۲۰ ..... ۹۳
جدول (۵-۷) عملکرد کاتالیست 40 wt.%Co/TiO_2 با مقادیر مختلف از تقویت‌کننده روبیدیم (بر حسب درصد وزنی) در دمای ^oC ۲۲۰ ..... ۹۴

جدول (۵-۸) نتایج مربوط به اندازگیری‌های سطح پیش سازها با مقادیر مختلف Zn ۹۷
جدول (۵-۹) نتایج مربوط به اندازگیری های سطح کاتالیست ها با مقادیر مختلف Zn ۱۰۰
جدول (۵-۱۰) نتایج مربوط به اندازه ذرات کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn (بر حسب درصد وزنی) ۱۰۲
جدول (۵-۱۱) عملکرد کاتالیست حاوی 40 wt.%Co/TiO_2 تقویت شده با ۶٪ وزنی از Zn در زمان‌های کلسیناسیون متفاوت ۱۰۵
جدول (۵-۱۲) نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست بهینه در GHSV های مختلف ۱۰۶
جدول (۵-۱۳) نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای مختلف ۱۰۷
جدول (۵-۱۴) نتایج مربوط به عملکرد کاتالیست حاوی 6%wt Zn در فشارهای مختلف ۱۰۹
جدول (۵-۱۵) نتایج مربوط به اندازگیری‌های سطح کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف Zn ۱۱۲

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، دو دسته از کاتالیست های دو فلزی حاوی مخلوط اکسیدی از آهن- منگنز و آهن - نیکل و نیز کاتالیست ارتقاء یافته تک فلزی کبالت به روش های هم رسوبی و تلقیح تهیه شدند. تمامی کاتالیست های تهیه شده برای تولید اولفین های سبک در آزمایشگاه توسط دستگاه تست کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این پروژه ضمن شناسایی و آنالیز کلیه پیش سازها و کاتالیست ها قبل و بعد از آزمون های راکتوری توسط روش هایی مانند XRD,TGA/DSC,BET,TPR اثر شرایط تهیه و همچنین اثر شرایط عملیاتی مانند دمای واکنش، فشار واکنش، نسبت های مولی خوراک، GHSV و شرایط کلسیناسیون برای دستیابی به شرایط بهینه تولید اولفین های سبک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که در مورد کاتالیست های آهن - منگنز ساپورت شده بر روی زئولیت ZSM-5 که به روش تلقیح سنتز شده بود. نسبت ۷۰٪ آهن و ۳۰٪ منگنز تقویت شده با ۲ درصد وزنی از پتاسیم، فعالیت و گزینش پذیری بالایی برای تولید اولفین های سبک (۵۳/۱٪) دارد. شرایط عملیاتی بهینه برای این کاتالیست عبارت بود از نسبت $H_2/CO=2/1$,$GHSV=2600h^{-1}$، دما ۲۷۰°C و فشار یک بار.

در سری کاتالیست های دو فلزی آهن - نیکل تهیه شده به روش هم رسوبی کاتالیست حاوی-16wt%Fe Ni/AL_2O_3 که توسط ۰/۱۵ درصد پتاسیم سولفید ارتقاء داده شده بود، در شرایط عملیاتی $GHSV=3000h^{-1}$ $H_2/CO=2/1$,[1] و دمای ۳۴۰° C و فشار ۱ بار بالاترین گزینش پذیری را نسبت به اولفین های سبک از خود نشان داد.

همچنین در این کار تحقیقاتی کاتالیست کبالت ساپورت شده بر روی TiO_2 که به روش هم رسوبی تهیه گردید مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج نشان داد کاتالیست حاوی ۴۰ $wt\%Co/TiO_2$ که با ۶ wt% روی تقویت شده بود به عنوان کاتالیست بهینه برای تولید هیدروکربن ها خصوصاً اولفین های سبک می باشد.

کلمات کلیدی: آهن- منگنز، آهن- نیکل، اولفین های سبک، شرایط عملیاتی، روش فیشر تروپش، عملکرد کاتالیست.