

# تهیه کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز

پژوهش‌نفت

سال هجدهم  
شماره ۵۸  
صفحه ۶۳-۵۵، ۱۳۸۷

محسن بهمنی\* و سعید صاحب‌دل‌فر

شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

m.bahmani@npc-rt.ir

معنوی، خواسته مشتری در به‌کارگیری امکانات موجود، راکتورها و وجود محدودیت در دما، فشار و جریان خوراک، باید در توسعه فرمولاسیون در نظر گرفت. توجه به ملاحظات زیست محیطی، نه تنها در تولیدات و عملکرد فرایندی کاتالیستی، در اجزای خود کاتالیست نیز بسیار مهم است. در نهایت در طراحی یک فرمول جدید، زمانی که هدف توسعه صنعتی کاتالیست است، باید به قابلیت تولید انبوه آن توجه کرد.

واژه‌های کلیدی: سنتز متانول، کاتالیست بر پایه مس، افزایش مقیاس، گاز سنتز

## مقدمه

فناوری‌های کاتالیستی نقش حیاتی در توسعه اقتصادی دارند و ۲۰-۳۰ درصد کاتالیست‌ها به طور مستقیم و غیر مستقیم، از طریق فرایندهای شیمیایی و محصولات، در تولید ناخالص ملی سهم دارند [۱]. متانول یک ماده شیمیایی بسیار مهم است که طی یک فرایند کاتالیستی از گاز سنتز تهیه می‌شود و در صنایع شیمیایی مانند سنتز مواد آلی، رنگ، سوخت، پزشکی، داروسازی و صنایع دفاعی کاربرد بسیار دارد. کاتالیست سنتز متانول به روش هم‌رسوبی تهیه می‌شود؛ یکی از روش‌های ساخت کاتالیست که عموماً

## چکیده

متانول یک محصول و ماده میانی بسیار مهم در صنایع شیمیایی است که با یک فرایند کاتالیستی از گاز سنتز تهیه می‌شود. علی‌رغم آنکه بیش از سه دهه از کاتالیست سنتی بر اساس مس ارتقا یافته استفاده تجاری شده است، هنوز برای بهبود کارایی آن تلاش می‌شود. فرمولاسیون‌های موجود این کاتالیست عمدتاً با سه روش بهبود شرایط ساخت، اصلاح روش ساخت و افزودن ارتقا دهنده‌ها در حال توسعه است تا از دیدگاه فرایند شیمیایی درصد تبدیل، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست ارتقا یابند. نکته اصلی پژوهش‌های کاتالیستی پایه امکان افزایش مقیاس و تجاری کردن آسان، پس از توسعه فرمولاسیون آزمایشگاهی، است. مراحل توسعه یک کاتالیست شامل تهیه، غربال کردن، بررسی سامانه واکنشی، سینتیک، آزمون‌های طول عمر و افزایش مقیاس‌اند که در روش سنتی متوالی ولی در رویکردهای جدید مجتمع و هم‌زمان انجام می‌شوند. در توسعه کاتالیست سنتز متانول، پارامترهای ساخت متعددی مانند ترکیب درصد اجزا، شرایط رسوب‌گیری، پیرسازی، خشک کردن، عملیات حرارتی و تکلیس برای کاربرد صنعتی باید بهینه شوند. سه پارامتر اول برای رسیدن به ساختار بلوری مناسب و شرایط دیگر در ریخت‌شناسی کاتالیست مهم‌اند. علاوه بر این‌ها محدودیت‌های دیگر را، از جمله حقوق مربوط به مالکیت

آزمایش‌ها می‌توان در رفع مشکلات و در نتیجه بهبود عملکرد یا دست یافتن به فرایندی استفاده کرد که به منبع تغییرات خارجی حساسیت ندارد یا مقاوم<sup>۳</sup> است.

با مطالعه و بررسی توأم چندین متغیر فرایند آزمایش‌ها طراحی می‌شوند. با ترکیب چندین متغیر در یک مطالعه، به جای انجام مطالعات مجزا برای هر یک از آن‌ها، تعداد آزمایش‌های لازم کاهش می‌یابند و در نتیجه درک بهتری برای فرایند به دست می‌آید. این دقیقاً نقطه مقابل روش بررسی یک عامل در هر زمان<sup>۴</sup> است که سبب محدود شدن مقدار آگاهی و به هدر رفتن داده‌ها می‌شود. به علاوه مطالعات یک عامل در هر زمان شناسایی اثرات خاص ناشی از ترکیب عامل‌ها (حالتی که بعداً به عنوان اثر متقابل<sup>۵</sup> تعریف خواهد شد) را اصلاً تضمین نمی‌کند. طراحی آزمایش‌ها یکی از ابزارهای مهم بهبود فرایندهای تولید است که کاربرد فراوانی در توسعه یک فرایند تولید دارد. کاربرد این فنون در مراحل اولیه توسعه فرایند می‌تواند باعث بهبود بازده، کاهش تغییرات و انطباق بیشتر با مقادیر اسمی، کاهش زمان توسعه و کاهش هزینه‌ها شود و نیز نقش مهمی در فعالیت‌های طراحی مهندسی، شامل طراحی و توسعه محصولات جدید و بهبود محصولات موجود، ایفا کند [۶]. استفاده از طراحی آزمایش‌ها می‌تواند تولید محصول را بهبود، عملکرد و قابلیت اطمینان آن را افزایش و قیمت و زمان توسعه آن را کاهش دهد.

### انتخاب طرح آزمایش

طرح آزمایش مجموعه‌ای از آزمایش‌ها یا آزمایش‌هایی<sup>۶</sup> است که باید انجام شوند. در این مطالعه، طرح شامل یک چهارم کلیه ترکیب‌های ممکن برای سطوح عامل‌های انتخاب شده است. اگر کلیه طرح شامل کلیه سطوح عامل‌های انتخاب شده باشد، به آن یک طرح عاملی کامل گفته می‌شود؛ ولی این مطالعه، که در آن فقط یک چهارم کلیه حالت‌ها آزمایش می‌شود، روش یک چهارم عاملی نامیده

به تهیه یک جامد از یک محلول مایع گفته می‌شود [۲]. در این روش محلولی از اجزای سازنده کاتالیست با یک محلول دیگر، که با آن رسوب تشکیل می‌دهد، تیترو می‌شود. برای تولید کاتالیزور باید از مواد شیمیایی مناسبی استفاده کرد زیرا در این مرحله کاتالیزور قابلیت خود را به دست می‌آورد. در واقع رسوب پیش‌ماده<sup>۱</sup> ساختمانی کاتالیزور است زیرا همگنی اتمی (مناسب) آن، حتی اگر کامل هم نباشد، اجازه می‌دهد ترکیب شیمیایی معین ماده کاتالیستی نهایی را به دست آورد. به عبارت دیگر رسوب حالت مقدم بافت کاتالیزور است چون، بالفعل یا بالقوه، در مقیاس میکروسکوپی بافت لازم را برای کاتالیزور نهایی دارد. البته بدیهی است که در یک زنجیره تولید هر واسطه حالت مقدم مرحله بعدی است ولی رسوب‌گیری باعث ایجاد حالت مقدم اصلی می‌شود؛ یعنی نقش یا تصویر جامد نهایی را پدید می‌آورد [۳]. در ساخت کاتالیست از مخلوط محلول‌های نیترات‌های مس، روی و آلومینیم به عنوان اجزای سازنده و محلول کربنات سدیم به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده می‌شود.

برای توسعه کاتالیست‌های سنتز متانول از سه روش بهبود شرایط ساخت، اصلاح فرمولاسیون و روش ساخت کاتالیست و افزایش ارتقا دهنده‌ها استفاده شده است.

### بهبود شرایط ساخت

مهم‌ترین متغیرهای مؤثر در ساخت این کاتالیست در مرحله رسوب‌گیری ترکیب درصد اجزای سازنده کاتالیست شامل نسبت Cu/Zn و درصد Al؛ سرعت دور همزن مکانیکی در طی رسوب‌گیری؛ دما و زمان پیرسازی؛ سرعت افزایش محلول نیترات و غلظت محلول‌ها هستند. البته در مراحل بعدی مانند خشک کردن و تکلیس نیز پارامترهای مؤثری مانند زمان و دمای خشک کردن و زمان، دما و سرعت رسیدن به دمای تکلیس هستند و چون این پارامترها با متغیرهای مرحله رسوب‌گیری برهمکنشی<sup>۲</sup> ندارند، جداگانه، و در کاتالیست بهینه حاصل از مرحله رسوب‌گیری، می‌توانند بررسی شوند. برای بهینه کردن شرایط ساخت کاتالیست از روش طراحی آزمایش‌ها استفاده شده است. از روش‌های طراحی

1. Precursor

۲. زمانی که اثر عامل A به سطح در نظر گرفته شده به عامل B بستگی داشته باشد (Interaction)

3. Robust

4. One Factor at a Time

5. Interaction Effect

6. Trials

جدول ۱- طرح آزمایش برای ساخت کاتالیست سنتز متانول (شرایط ساخت کاتالیست‌ها) و فعالیت هرکدام بر حسب  $gr_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot hr)$  در فشار ۱۸ بار

نام کاتالیست	نسبت مولی Cu/Zn	درصد مولی Al	دور همزن (rpm)	دمای پیرسازی ( $^{\circ}C$ )	زمان پیرسازی (hr)	سرعت افزایش نیترات (ml/min)	عملکرد کاتالیست*
MC-1	۱/۸۳	۸	۳۰۰	۶۵	۲	۲	۲۰۴/۷
MC-2	۲/۵	۸	۳۰۰	۶۵	۷	۲	۱۹۵/۰
MC-3	۱/۸۳	۱۵	۳۰۰	۶۵	۷	۸	۱۹۳/۸
MC-4	۲/۵	۱۵	۳۰۰	۶۵	۲	۸	۱۲۴/۰
MC-5	۱/۸۳	۸	۴۵۰	۶۵	۷	۸	۲۱۷/۷
MC-6	۲/۵	۸	۴۵۰	۶۵	۲	۸	۱۳۴/۶
MC-7	۱/۸۳	۱۵	۴۵۰	۶۵	۲	۲	۱۹۷/۶
MC-8	۲/۵	۱۵	۴۵۰	۶۵	۷	۲	۲۰۲/۰
MC-9	۱/۸۳	۸	۳۰۰	۸۵	۲	۸	۲۱۵/۰
MC-10	۲/۵	۸	۳۰۰	۸۵	۷	۸	۱۹۴/۵
MC-11	۱/۸۳	۱۵	۳۰۰	۸۵	۷	۲	۱۲۴/۷
MC-12	۲/۵	۱۵	۳۰۰	۸۵	۲	۲	۱۷۹/۹
MC-13	۱/۸۳	۸	۴۵۰	۸۵	۷	۲	۲۰۶/۹
MC-14	۲/۵	۸	۴۵۰	۸۵	۲	۲	۲۲۴/۲
MC-15	۱/۸۳	۱۵	۴۵۰	۸۵	۲	۸	۱۹۲/۵
MC-16	۲/۵	۱۵	۴۵۰	۸۵	۷	۸	۱۷۳/۹
۱۷	کاتالیست تجاری سنتز متانول شرکت Syntex (انگلیس)						
۱۸	کاتالیست تجاری سنتز متانول شرکت Sud Cheime (آلمان)						
۱۹	کاتالیست تجاری سنتز متانول شرکت KMT (انگلیس)						

\* بر اساس نتایج آزمون راکتوری بر حسب بازده فضا-زمان کاتالیست،  $gr_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot hr)$

آن نتایج قابل انتظار ایجاد نشوند؟ یک اثر متقابل<sup>۳</sup> زمانی ظاهر می‌شود که ترکیب خاصی از دو عامل تأثیری متفاوت را در مشاهده فقط اثرات اصلی نشان دهد. یک اثر متقابل نصف اختلاف بین اثر A در سطح زیاد B و اثر A در سطح کم B تعریف می‌شود.

#### اثرات متقابل

اثر متقابل بین دو پارامتر (متغیر) یعنی متوسط پاسخ، به‌ازای تغییر یک فاکتور وقتی که مقدار فاکتور دوم ثابت نگه داشته می‌شود. اگر اثر متقابل معنادار باشد، باید هر دو عامل را برای بهینه کردن فرایند در نظر گرفت. یک اثر متقابل بیشتر از مقداری که فقط از جمع اثرات اصلی می‌توان انتظار داشت پاسخ را کاهش یا افزایش می‌دهد.

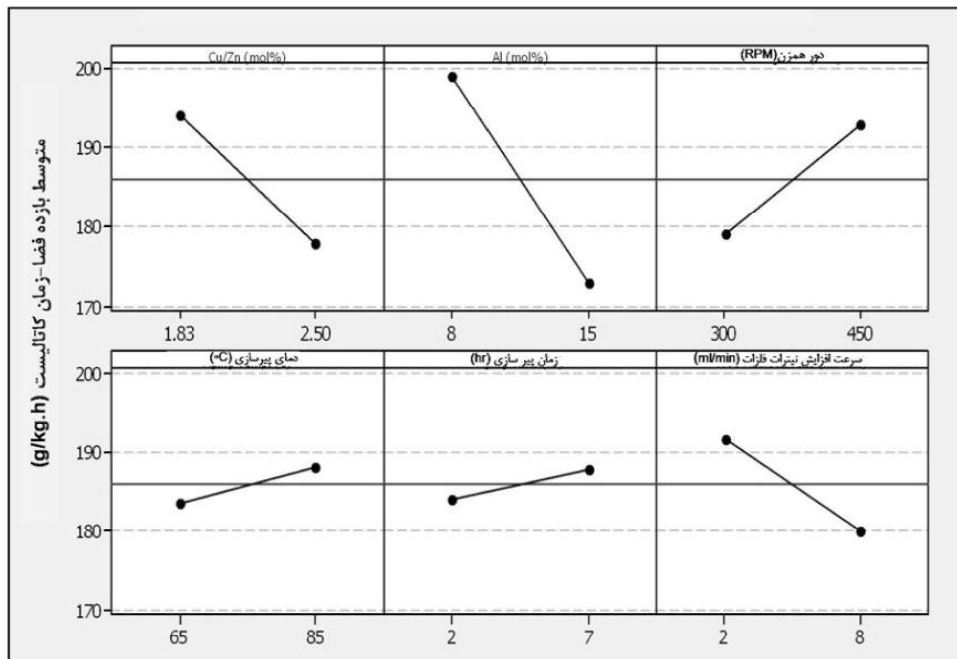
1. Minitab
2. Main Effect
3. Interaction

می‌شود. انتخاب طرح آزمایش و تصادفی سازی با نرم‌افزار آماری مینی‌تب<sup>۱</sup> انجام شده است (جدول ۱).

#### اثرات اصلی

اثر اصلی<sup>۲</sup> اختلاف میانگین پاسخ‌ها در سطح زیاد و میانگین پاسخ در سطح کم «یک عامل» است. از نمودار اثرات اصلی برای مقایسه نحوه اثر (تأثیر مثبت یا منفی بر پاسخ) و قدرت‌های نسبی اثرات عوامل مختلف استفاده می‌شود (شکل ۱).

متغیرهای دور هم‌زن و سرعت افزایش نیترات فلزات تأثیری مثبت بر فعالیت کاتالیست (پاسخ) و عامل‌های نسبت مس به روی و زمان پیرسازی اثر منفی و قابل توجه بر فعالیت کاتالیست دارند (شکل ۱). آیا نتایج همیشه این‌گونه و به همین مقدار خواهند بود؟ آیا ترکیب خاصی از نسبت مس به روی و زمان پیرسازی هست که به ازای

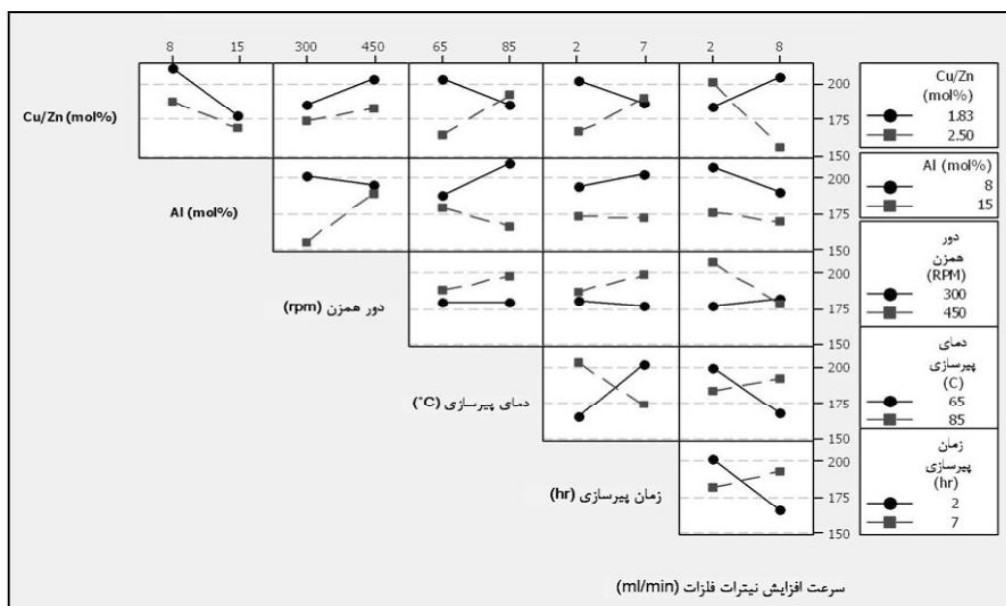


شکل ۱- اثرات اصلی متغیرها بر فعالیت کاتالیست

پس از تهیه مدل، ارتباط فعالیت و متغیرهای ساخت کاتالیست و انجام عملیات بهینه‌سازی به روش طراحی آزمایش‌ها مشخص می‌شود. اگر کاتالیست با شرایط جدول ۲ ساخته شود، ماکزیمم فعالیت را از خود نشان خواهد داد.

با مقایسه شرایط این آزمایش با کاتالیست MC-14، که فعالیت آن آزموده شده و از میان کاتالیست‌های MC-1 تا MC-16 بهترین فعالیت را داشته است، دیده می‌شود که

اگر اثری معنا دار باشد، نمودار اثرات آن اطلاعات بیشتری را از نمودار مربوط به عامل‌های مجزا فراهم می‌کند زیرا وجود اثر متقابل به این معناست که آزمایشگر باید عامل‌ها را با هم ارزیابی کند چون در هنگام حضور اثر متقابل، نحوه اثر یک متغیر در سطح پایین اثر دوم با سطح بالای آن متفاوت است و مثلاً ممکن است اثر متغیر روی مقدار پاسخ، در سطح پایین متغیر دوم، مثبت و در سطح بالای آن منفی باشد (شکل ۲).



شکل ۲- اثرات متقابل متغیرها بر فعالیت کاتالیست

جدول ۲- مشخصات برترین کاتالیست پس از انجام عملیات بهینه‌سازی

نام کاتالیست	نسبت مولی Cu/Zn	درصد مولی Al	دور همزن (rpm)	دمای پیرسازی (°C)	زمان پیرسازی (hr)	سرعت افزایش نیترات (ml/min)	عملکرد کاتالیست	عملکرد کاتالیست (محاسباتی)
MC-30	۲/۵	۸	۴۵۰	۸۵	۷	۲	-	۲۴۸/۴۸

باعث افزایش فعالیت می‌شود در صورتی که افزایش همین متغیرها، وقتی که نسبت مول مس به روی  $1/83$  انتخاب شود، باعث کاهش فعالیت می‌شود. علاوه بر این متغیر نسبت مس به روی و سرعت رسوب‌گیری اثر متقابل قابل توجهی دارند. اگر نسبت  $Cu/Zn=2/5$  انتخاب شود، کاهش سرعت رسوب‌گیری از ۸ به ۲ میلی‌لیتر باعث افزایش فعالیت ولی، در نسبت  $Cu/Zn=1/83$ ، کاهش سرعت رسوب‌گیری باعث کاهش فعالیت می‌شود. بر اساس اثرات اصلی نسبت  $Cu/Zn=1/83$ ، فعالیت باید افزایش یابد ولی در واقع اثرات متقابل باعث می‌شوند انتخاب این نسبت موجب کاهش فعالیت (با متغیرهای زمان و دمای پیرسازی) شود؛ لذا در بهینه‌سازی توأم متغیرها، انتخاب سطح پایین این نسبت مناسب نیست. آزمایش‌ها با مشخص کردن اثرات متقابل یک روش قدرتمند در شرایط بهینه واکنش طراحی می‌شوند.

### بررسی ارتقا دهنده‌ها

برای بررسی اثر ارتقادهنده‌ها، کاتالیست‌های  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  با اضافه کردن مقدار کمی  $W, Mn, Mg, Zr, Cr, Ba, Ce$  با استفاده از روش طراحی آزمایش  $1/16$  عاملی کامل به روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند (جدول ۳).

جدول ۳- طرح آزمایش انتخابی با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب و بازده کاتالیست حاصل در فشار ۵۰ بار

نام کاتالیست	تنگستن	کروم	باریم	سرب	زیرکونیوم	منیزیم	منگنز	عملکرد کاتالیست*
۱ کاتالیست A-Ce-Ba-Cr	-۱	+۱	+۱	+۱	-۱	-۱	-۱	۴۲۴/۰۵
۲ کاتالیست A-Mn-Cr-W	+۱	+۱	-۱	-۱	-۱	-۱	+۱	۵۷۳/۳۰
۳ کاتالیست A-Mg-Ba-W	+۱	-۱	+۱	-۱	-۱	+۱	-۱	۵۳۳/۶۷
۴ کاتالیست A-Mn-Mg-Ce	-۱	-۱	-۱	+۱	-۱	+۱	+۱	۴۹۷/۹۷
۵ کاتالیست A-Zr-Ce-W	+۱	-۱	-۱	+۱	+۱	-۱	-۱	۴۲۹/۵۰
۶ کاتالیست A-Zr-Ba-Mn	-۱	-۱	+۱	-۱	+۱	-۱	+۱	۶۶۴/۸۳
۷ کاتالیست A-Mg-Zr-Cr	-۱	+۱	-۱	-۱	+۱	+۱	-۱	۵۷۴/۱۰
۸ کاتالیست A-Mn-Mg-Zr-Ba-Ce-W-Cr	+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	۲۸۳/۴۷

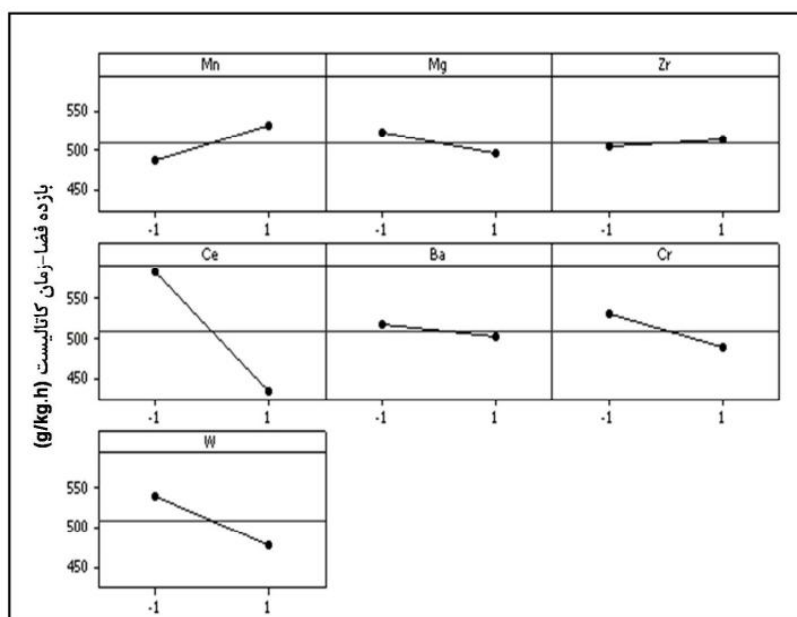
(+) به معنی حضور ارتقادهنده و (-) به معنی عدم حضور آن است.

\* بر اساس بازده فضا-زمان کاتالیست  $gr_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot hr)$

این دو کاتالیست تنها در زمان Aging متفاوت‌اند؛ یعنی زمان Aging کاتالیست MC-30، نسبت به کاتالیست MC-14، از ۲ ساعت به ۷ ساعت افزایش یافته است. این شباهت اطمینان به درستی مدل و بهینه‌سازی را افزایش می‌دهد؛ زیرا کاتالیست آزمایش شده و کاتالیست محاسبه شده دارای بیشترین فعالیت هماهنگی نزدیکی دارند. اثر مثبت افزایش زمان پیرسازی بر فعالیت کاتالیست در مقالات متعددی بررسی شده است [۵ و ۶].

مقایسه شرایط جدول ۲ و نمودار اثرات اصلی (شکل ۱) تطابق موجود را آشکار می‌کند. مطابق این نمودار کاهش درصد آلومینیم، افزایش سرعت همزن و کاهش سرعت رسوب‌گیری باعث افزایش چشمگیر فعالیت و افزایش زمان و دمای پیرسازی نیز باعث افزایش نسبی فعالیت می‌شود و سطح‌های انتخاب شده برای این متغیرها با نحوه تأثیر آن‌ها کاملاً مطابقت دارند ولی برای متغیر نسبت مس به روی، با توجه به نمودار اثر اصلی، افزایش این نسبت فعالیت را کاهش می‌دهد.

ولی چرا سطح مس به روی بیشتر انتخاب شده است؟ دلیل آن وجود اثرات متقابل متغیرهاست که در این کاتالیست مهم است (شکل ۲). افزایش متغیرهای زمان و دمای پیرسازی، وقتی که نسبت مولی  $Cu/Zn=2/5$  است،



شکل ۳- اثر ارتقادهنده‌های مختلف بر روی پایداری کاتالیست  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

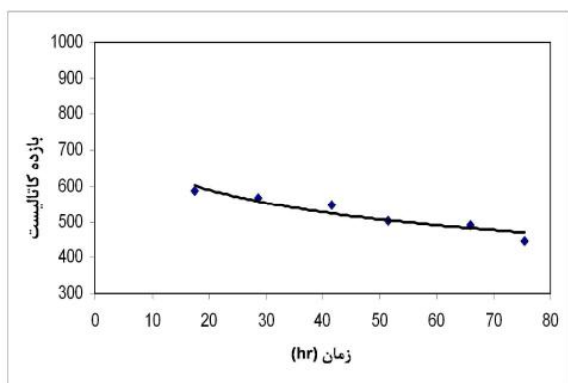
قبلی آزمون راکتوری شدند که نتایج آن در ادامه آورده شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که این نتایج کاملاً بر نتایج حاصل از طراحی آزمایش‌ها منطبق‌اند.

به عبارتی افزودن ارتقادهنده منگنز در کاتالیست A-Mn تنها سبب فعالیت بیشتر کاتالیست از کاتالیست بدون ارتقادهنده شده و تأثیری در پایداری کاتالیست نداشته است؛ در حالی که ارتقادهنده زیرکونیوم در کاتالیست A-Zr، علاوه بر افزایش فعالیت کاتالیست، سبب افزایش پایداری نیز شد. همراه بودن دو ارتقادهنده زیرکونیوم و منگنز در کاتالیست A-Mn-Zr، علاوه بر بهبود پایداری کاتالیست، سبب بهتر شدن فعالیت کاتالیست نیز شد (شکل‌های ۴ تا ۷).

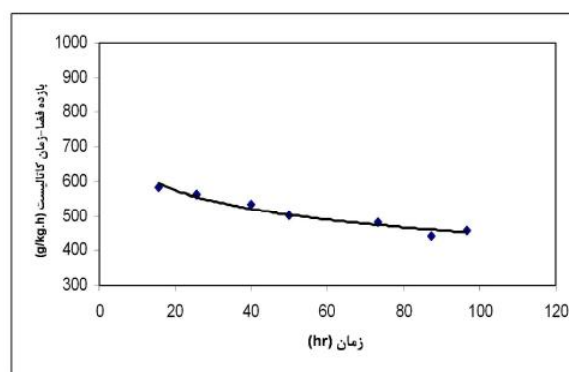
نتایج نشان می‌دهند اثر تمام ارتقادهنده‌های به کار رفته، به جز منگنز، بر پایداری کاتالیست معنادار است. سریم بیشترین اثر و باریم و کروم کمترین اثر را بر پایداری کاتالیست  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  گذاشته‌اند (شکل ۳).

حضور ارتقا دهنده‌های سریم، زیرکونیوم و منیزیم (به ترتیب میزان افزایش پایداری) سبب پایداری بیشتر کاتالیست می‌شود در حالی که تنگستن، کروم و منگنز سبب کاهش پایداری کاتالیست  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  می‌شوند.

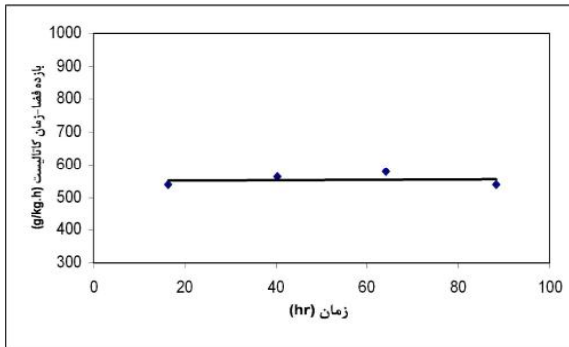
برای تأیید نتایج طراحی آزمایش‌ها، کاتالیست‌های بدون ارتقادهنده و همچنین کاتالیست‌های با ارتقادهنده منگنز، زیرکونیوم و منگنز-زیرکونیوم ساخته شدند. این چهار کاتالیست در شرایط مشابه کاتالیست‌های ساخته شده



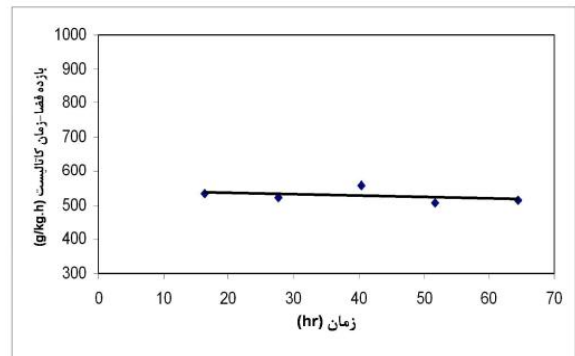
شکل ۵- نمودار بازده فضا- زمان کاتالیست A-Mn



شکل ۴- نمودار بازده فضا- زمان کاتالیست A



شکل ۷- نمودار بازده فضا- زمان کاتالیست A-Zr-Mn



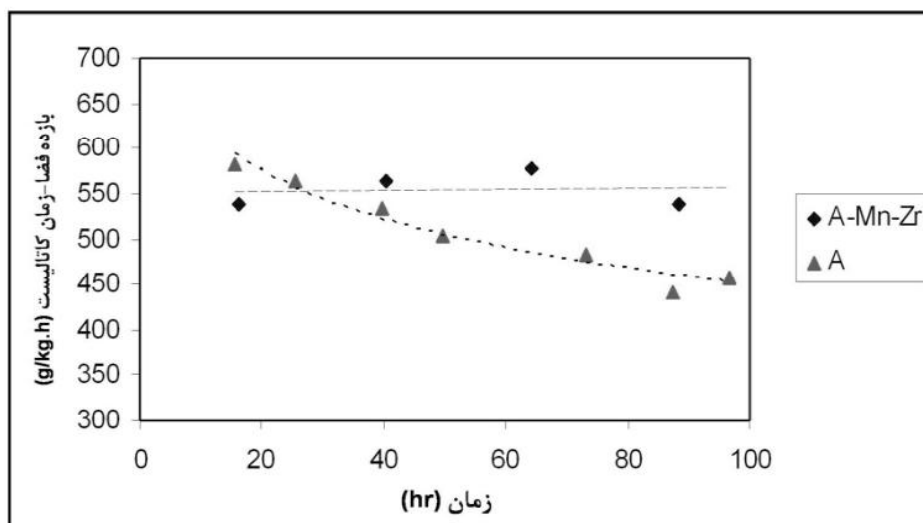
شکل ۶- نمودار بازده فضا- زمان کاتالیست A-Zr

جزء، محلول نیترات آلومینیم به همراه کربنات سدیم به پیش ساخت در حال به هم خوردن اضافه می شوند. تمام شرایط با کاتالیست تهیه شده به روش رسوب گیری معمولی یکسان اند و تفاوت تنها در روش ساخت است. پس از شستشو، خشک کردن و تکلیس، آزمون های شناسایی و آزمون راکتوری برای پیش ماده کاتالیست نهایی انجام شدند. آزمون های شناسایی نشان دادند اندازه ذرات کاتالیست حاصل از رسوب گیری مرحله ای از اندازه ذرات کاتالیست هم رسوبی معمولی کمتر و مساحت سطح آن نیز بسیار بیشتر از سطح کاتالیست هم رسوبی معمولی است. در واقع روش مرحله ای کاتالیستی با ذرات کوچکتر و مساحت سطحی حدود دو برابر روش معمولی ایجاد کرد. فعالیت کاتالیست ها با استفاده از راکتور Fix-bed و با عبور هیدروژن، مونوکسید کربن و دی اکسید کربن به نسبت مولی ۵/۵:۶/۵:۸۸ در مدت ۸۰ ساعت اندازه گیری شد.

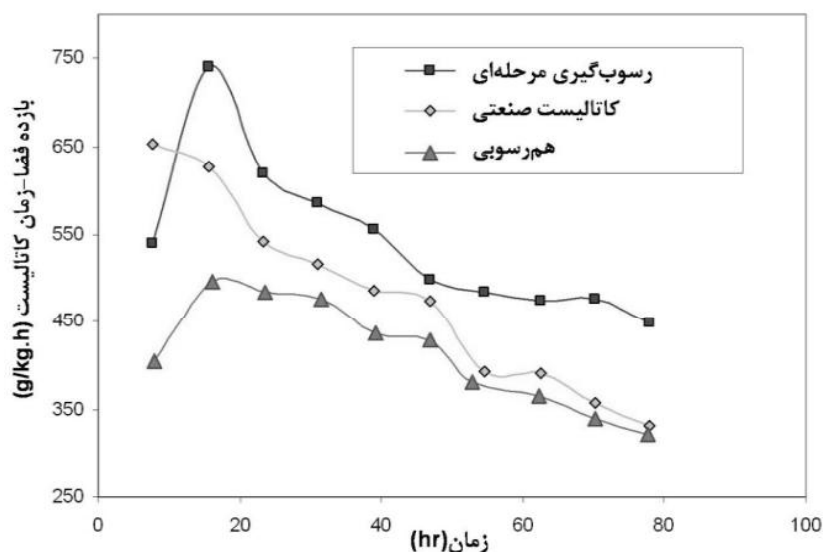
برای مقایسه بهتر کاتالیست بهینه (A-Mn-Zr) با کاتالیست بدون ارتقادهنده، Space time yield متانول برای این دو کاتالیست در کنار هم رسم شده است (شکل ۸). کاتالیست بدون ارتقادهنده به سرعت غیرفعال می شود در حالی که کاتالیست با ارتقادهنده های Mn و Zr تقریباً فعالیت اولیه خود را حفظ می کند به صورتی که پس از گذشت مدتی فعالیتش از فعالیت کاتالیست بدون ارتقادهنده A بیشتر می شود.

**بررسی تغییر شرایط ساخت: رسوب گیری مرحله ای**

در روش معمول هم رسوبی، محلول نیترات فلزات سازنده کاتالیست همزمان با محلول کربنات سدیم رسوب داده می شود. اما در رسوب گیری مرحله ای، به دلیل نزدیک بودن شعاع اتمی مس و روی، ابتدا روی و مس با هم رسوب می کنند؛ پس از گذشت مدتی از پیرسازی این دو



شکل ۸- Space time yield متانول برای کاتالیست بدون ارتقادهنده و کاتالیست بهینه



شکل ۹- مقایسه سه رسوب‌گیری معمولی، رسوب‌گیری مرحله‌ای و کاتالیست صنعتی

هستند که با توجه به اطلاعات موجود در مراجع علمی و نتایج به دست آمده مقادیر مناسبی برای هر یک از این متغیرها انتخاب و بهینه شدند.

همچنین در این مطالعه، برای افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، با استفاده از طراحی آزمایش‌ها، ارتقا دهنده‌های مختلف به کاتالیست اضافه شدند. کاتالیست‌های  $(\text{MO}_2)$  و  $(\text{MO}_3)$   $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{MO}$  که در آن‌ها M عناصر  $\text{Cr}$ ،  $\text{Ba}$ ،  $\text{Ce}$ ،  $\text{Zr}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Mn}$  و  $\text{W}$  است، به روش هم‌رسوبی ساخته و با بهینه‌سازی بهترین ارتقادهنده‌ها برای کاتالیست انتخاب شدند.

همه نمونه ساخته شده و همچنین سه نمونه صنعتی معتبر حدود یک هفته در راکتوری آزمایش شدند و مشخص شد که کاتالیست‌های بهینه شده کارایی بهتری از کاتالیست‌های صنعتی نشان می‌دهند.

علاوه بر این مسائل، کاتالیست‌های دیگری با تغییر شرایط ساخت مانند رسوب‌گیری مرحله‌ای ساخته و فعالیت آن‌ها با کاتالیست‌های ساخته شده به روش رسوب‌گیری معمولی مقایسه شدند و معلوم شد کاتالیستی که با رسوب‌گیری مرحله‌ای ساخته می‌شود کارایی بهتری دارد.

در شکل ۹، STY این دو کاتالیست و کاتالیست صنعتی بر اساس زمان مقایسه شده است که کاتالیست مرحله‌ای از کاتالیست هم‌رسوبی معمولی و کاتالیست صنعتی STY بالاتری را نشان داده است.

### بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای توسعه کاتالیست‌های سنتز متانول، از روش‌های بهبود شرایط ساخت، اصلاح روش ساخت و افزودن ارتقا دهنده‌ها استفاده شد. نمونه‌هایی از کاتالیست‌های  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  به روش رسوب‌گیری در شرایط مختلف تهیه شدند. در این روش محلول آبی نیترات‌های مس، روی، آلومینیم و منیزیم و کربنات سدیم هم‌زمان به آب بدون یون اضافه شدند. برای توسعه و بهینه‌سازی کاتالیست، اثر شش متغیر مؤثر بر کیفیت کاتالیست در طی فرایند رسوب‌گیری، به روش طراحی آزمایش‌ها، هم‌زمان بررسی شد. متغیرهای مهم و مؤثر در ساخت این کاتالیست در مرحله رسوب‌گیری ترکیب درصد اجزای سازنده کاتالیست شامل نسبت  $\text{Cu/Zn}$  و درصد  $\text{Al}$ ، سرعت دور همزن مکانیکی در طی رسوب‌گیری، دما و زمان پیرسازی و سرعت رسوب‌گیری



## منابع

- [1] Maxwell I.A., Hightower J.W., Delgass W.N., Iglesia E. & Bell A.T. (Eds.), "Driving forces for innovation in applied catalysis", *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101, pp. 1, 1996.
- [2] Bart J.C.J. & Sneed R.P.A. "Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited", *Catal. Today*, No. 2, pp. 1, 1987.
- [3] Le Page J.F. "Applied Hetrogeneous Catalysis: Design, manufacture use of solid catalyst", ISBN 964-454-431-5
- [4] Barrentine L.B. "An introduction to design of experiments", USA:ASQ, 1999.
- [5] Spencer M.S., *Catalysis letter* 66, pp. 255-257, 2000.
- [6] Fang D., Shuanghe Meng Zh.L. & Wang L., *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 14, pp. 107–114, 2005.