

SID



سرویس های
ویژه



سرویس ترجمه
تخصصی



کارگاه های
آموزشی



بلاگ
مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری
STES



فیلم های
آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی

کارگاه آنلاین
بررسی مقابله ای متون (مقدماتی)

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی
بین المللی و
ترند های جستجو

توسعه تجاری کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز

محسن بهمنی^{۱*}، سعید صاحب‌دل‌فر^۲

تهران، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، صندوق پستی ۱۴۳۵۸۸۴۷۱۱

m.bahmani@npc-rt.ir

چکیده

متانول یک محصول و ماده میانی بسیار مهم در صنایع شیمیایی است که در طی یک فرایند کاتالیستی از گاز سنتز تهیه می‌گردد. علی‌رغم آنکه کاتالیست سنتی بر اساس مس ارتقا داده شده برای بیش از سه دهه مورد استفاده تجاری بوده است هنوز علاقمندی برای بهبود کارایی آن وجود دارد. فرمولاسیونهای موجود این کاتالیست عمدتاً از سه روش بهبود شرایط ساخت، اصلاح روش ساخت و افزودن ارتقا دهنده‌ها در حال توسعه هستند تا از دیدگاه فرایند شیمیایی درصد تبدیل، گزینش‌پذیری و پایداری برتری برای کاتالیست ایجاد نمایند. نکته اصلی در پژوهش‌های کاتالیستی پایه، امکان افزایش مقیاس و تجاری نمودن آسان و بدون مشکل، پس از توسعه فرمولاسیون آزمایشگاهی می‌باشد. مراحل توسعه یک کاتالیست شامل تهیه، غربال کردن، بررسی سامانه واکنشی، سینتیک، آزمونهای طول عمر و افزایش مقیاس است. در روش سنتی این مراحل به صورت متوالی انجام می‌شوند، ولی در رویکردهای جدید به صورت مجتمع و همزمان انجام می‌شود. در توسعه کاتالیست سنتز متانول، جهت کاربرد صنعتی باید پارامترهای ساخت متعددی نظیر ترکیب درصد اجزا، شرایط رسوبگیری، پیرسازی، خشک کردن، عملیات حرارتی و تکلیس بهینه شوند. سه مورد اول برای رسیدن به ساختار بلوری مناسب است، در صورتی که شرایط دیگر در ریخت‌شناسی کاتالیست مهم است. علاوه بر اینها محدودیتهای دیگر از جمله حقوق مربوط به مالکیت معنوی، خواسته مشتری در به‌کارگیری امکانات موجود، راکتورها و وجود محدودیت در دما، فشار و جریان خوراک، باید در توسعه فرمولاسیون لحاظ گردد. همچنین توجه به ملاحظات زیست محیطی نه تنها در تولیدات و عملکرد فرایندی کاتالیستی، بلکه در اجزاء خود کاتالیست نیز بسیار مهم است. نهایتاً به عنوان آخرین معیار به ویژه زمانی که هدف توسعه صنعتی کاتالیست است، در طراحی یک فرمول جدید بایستی قابلیت تولید انبوه آن مورد توجه باشد.

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

۱- پژوهنده یک گروه پژوهش‌های کاتالیستی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

۲- رئیس گروه پژوهش‌های کاتالیستی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

۱- مقدمه

فناوری‌های کاتالیستی نقش حیاتی در توسعه اقتصادی دارند زیرا بر اساس تخمینهای به عمل آمده، کاتالیست‌ها به طور مستقیم و غیر مستقیم از طریق فرایندهای شیمیایی و محصولات ۲۰-۳۰٪، در تولید ناخالص ملی سهم دارند^[۱]. متانول یک ماده شیمیایی بسیار مهم است که در طی یک فرایند کاتالیستی از گاز سنتز تهیه می‌گردد. این ماده به طور وسیع در صنایع شیمیایی نظیر سنتز مواد آلی، رنگ، سوخت، پزشکی، داروسازی و صنایع دفاعی کاربرد دارد.

کاتالیست سنتز متانول به روش هم‌رسوبی تهیه می‌شود^[۲]. روش هم‌رسوبی یک از روشهای ساخت کاتالیست است که عموماً به تهیه یک جامد از یک محلول مایع، اطلاق می‌شود. در این روش محلولی از اجزاء سازنده کاتالیست با یک محلول دیگر که با محلول اجزاء سازنده تشکیل رسوب می‌دهد تیترا می‌گردد. برای تولید کاتالیزور باید از مواد شیمیایی مناسبی استفاده گردد زیرا در این مرحله است که به کاتالیزور، قابلیت کاتالیزوری داده می‌شود در واقع رسوب پیش‌ماده (precursor) ساختمانی کاتالیزور است زیرا همگنی اتمی (مناسب) آن، حتی اگر کامل هم نباشد اجازه می‌دهد که 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 دارای بافت لازم برای کاتالیزور نهایی است. البته بدیهی است که در یک زنجیره تولید هر واسطه حالت مقدم مرحله بعدی است ولی رسوب گیری باعث بوجود آمدن حالت مقدم اصلی می‌گردد بین معنی که نقش یا تصویر نهایی جامد نهایی را پدید می‌آورد^[۳]. در ساخت کاتالیست از مخلوط محلولهای نیتراهای مس، روی و آلومینیم به عنوان اجزای سازنده کاتالیست و محلول کربنات سدیم به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده می‌گردد.

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

۲- بهبود شرایط ساخت

اهم متغیرهای موثر در ساخت این کاتالیست در مرحله رسوب‌گیری عبارتند از ترکیب درصد اجزاء سازنده کاتالیست شامل نسبت Cu/Zn و درصد Al؛ سرعت دور همزن مکانیکی در طی رسوب‌گیری؛ دمای پیرسازی؛ زمان پیرسازی؛ سرعت افزایش محلول نیترا و غلظت محلولها البته در مراحل بعدی مانند خشک کردن و تکلیس نیز پارامترهای موثری نظیر زمان و دمای خشک کردن همچنین زمان، دما و سرعت رسیدن به دمای تکلیس وجود دارد و چون این پارامترها، با متغیرهای مرحله رسوب‌گیری که در بالا ذکر شد برهمکنشی^۳ ندارد لذا این متغیرها به‌طور جداگانه و روی کاتالیست بهینه حاصل از مرحله رسوب‌گیری می‌توانند مورد بررسی مورد بررسی قرار گیرند. برای بهینه سازی شرایط ساخت کاتالیست از روش طراحی آزمایشها استفاده شده است. روشهای طراحی آزمایشها را می‌توان در توسعه رفع مشکلات و در نتیجه بهبود عملکرد آن یا دست یافتن به فرآیندی که نسبت به منبع تغییرات خارجی فاقد حساسیت یا مقاوم (Robust) است استفاده کرد.

طراحی آزمایشها مطالعه و بررسی توأم چندین متغیر فرایند می‌باشد. با ترکیب چندین متغیر در یک مطالعه به جای انجام مطالعات مجزا برای هریک از آنها، تعداد آزمایشات مورد نیاز به میزان قابل توجهی کاهش یافته و در نتیجه درک بهتری برای فرایند حاصل می‌گردد. این دقیقاً نقطه مقابل روش بررسی یک عامل در هر زمان (One factor at a time) است که باعث محدود شدن

^۳ زمانی که اثر عامل A بستگی به سطح در نظر گرفته شده برای عامل B داشته باشد. (Interaction)

میزان آگاهی و به هدر رفتن داده‌ها می‌شود. به علاوه مطالعات یک عامل در هر زمان هیچ تضمینی را در مورد شناسایی اثرات خاص ناشی از ترکیب عاملها (حالتی که بعداً به عنوان اثر متقابل (Interaction effect) تعریف خواهد شد) فراهم نمی‌سازد. طراحی آزمایشها یکی از ابزارهای مهم در راستای بهبود فرایندهای تولید محسوب می‌شود. این ابزار کاربرد فراوانی در توسعه یک فرایند تولید دارد. کاربرد این فنون در مراحل اولیه توسعه فرایند می‌تواند بهبود بازده، کاهش تغییرات و انطباق بیشتر با مقادیر اسمی، کاهش زمان توسعه و کاهش هزینه‌ها را به همراه داشته باشد. همچنین می‌تواند نقش مهمی در فعالیت‌های طراحی مهندسی که شامل طراحی و توسعه محصولات جدید و بهبود محصولات موجود می‌گردد ایفا نماید [۱]. استفاده از طراحی آزمایشها می‌تواند تولید محصول را بهبود، عملکرد و قابلیت اطمینان آن را افزایش و قیمت محصول و زمان توسعه آن را کاهش دهد.

۲-۱- انتخاب طرح آزمایش

طرح آزمایش به مجموعه‌ای از آزمایشها یا آزمایش‌هایی (Trials) اشاره می‌کند که بایستی انجام شوند. در این مطالعه طرح شامل یک چهارم کلیه ترکیبهای ممکن برای سطوح عاملهای انتخاب شده می‌باشد. اگر کلیه طرح شامل کلیه سطوح عامل‌های انتخاب شده باشد به آن یک طرح عاملی کامل گفته می‌شود ولی در این مطالعه که فقط یک چهارم کلیه حالت‌ها آزمایش می‌گردد به آن روش یک چهارم عاملی گفته می‌شود. انتخاب طرح آزمایش و تصادفی سازی توسط نرم‌افزار آماری مینی‌تب (Minitab) انجام پذیرفته است که به قرار جدول ۱ است.

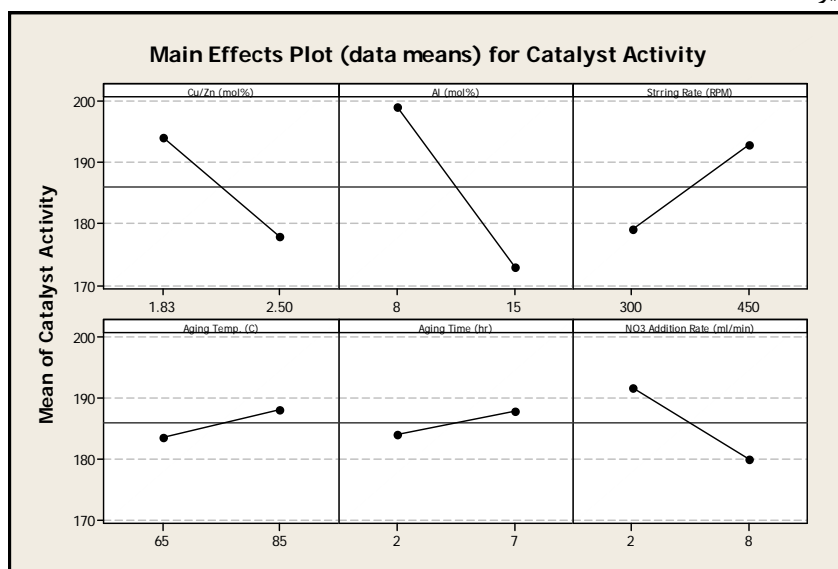
جدول ۱- طرح آزمایش برای ساخت کاتالیست سنتز متانول (شرایط ساخت کاتالیست‌ها) و فعالیت هر کدام بر حسب $g_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot Hr)$

	Standard Order	Cu/Zn (%wt)	%Al (%wt)	Stirring Rate (rpm)	AgeTemp (°C)	AgeTime (hr)	NO ₃ Rate (ml/min)	Average Activity*
1	MC-1	1.83	8	300	65	2	2	204.7
2	MC-2	2.5	8	300	65	7	2	195.0
3	MC-3	1.83	15	300	65	7	8	193.8
4	MC-4	2.5	15	300	65	2	8	124.0
5	MC-5	1.83	8	450	65	7	8	217.7
6	MC-6	2.5	8	450	65	2	8	134.6
7	MC-7	1.83	15	450	65	2	2	197.6
8	MC-8	2.5	15	450	65	7	2	202.0
9	MC-9	1.83	8	300	85	2	8	215.0
10	MC-10	2.5	8	300	85	7	8	194.5
11	MC-11	1.83	15	300	85	7	2	124.7
12	MC-12	2.5	15	300	85	2	2	179.9
13	MC-13	1.83	8	450	85	7	2	206.9
14	MC-14	2.5	8	450	85	2	2	224.2
15	MC-15	1.83	15	450	85	2	8	192.5
16	MC-16	2.5	15	450	85	7	8	173.9
17	51-8 Syntex (England)							210.0
18	C-79-5GL Sud Chemie (Germany)							218.6
19	CHM-Y KMT Co (Ukraine)							215.2

* Activity (space time yield): $g_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot Hr)$

۲-۲- اثرات اصلی

اثر اصلی (Main effect) به عنوان اختلاف بین میانگین پاسخ‌ها در سطح زیاد و میانگین پاسخ در سطح کم «یک عامل» تعریف می‌شود، نمودار اثرات اصلی برای مقایسه نحوه اثر (تاثیر مثبت یا منفی بر روی پاسخ) و قدرت‌های نسبی اثرات فاکتورهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد.



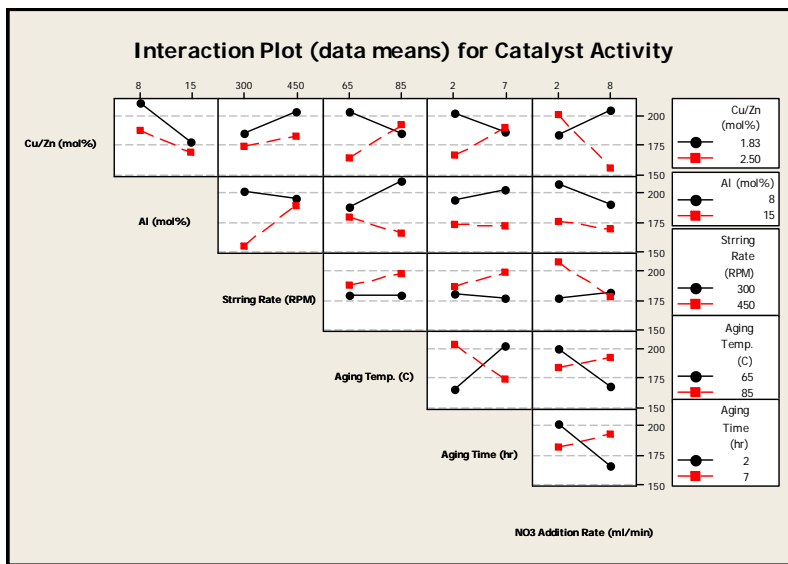
شکل ۱- اثرات اصلی متغیرها روی فعالیت کاتالیست

شکل ۱ نشان می‌دهد که متغیر دور هم‌زن و سرعت افزایش نیترات فلزات تاثیر مثبت روی فعالیت کاتالیست (پاسخ) که فاکتور نسبت مس به روی و زمان پیرسازی اثر منفی و قابل توجه روی فعالیت کاتالیست دارد. آیا نتایج همیشه اینگونه و به همین مقدار خواهند بود؟ آیا ترکیب خاصی از نسبت مس به روی و زمان پیرسازی وجود دارد که به ازای آن نتایج مورد انتظار ایجاد نشود؟ یک اثر متقابل (Interaction) زمانی ظاهر می‌شود که ترکیب خاصی از دو عامل تاثیر متفاوتی 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.

۲-۳- اثرات متقابل

اثر متقابل بین دو پارامتر (متغیر) یعنی متوسط پاسخ، به ازای تغییر یک فاکتور وقتی که مقدار فاکتور دوم ثابت نگه داشته می‌شود. اگر اثر متقابل معنادار باشد بایستی هر دو عامل به‌طور توأم جهت بهینه کردن فرایند در نظر گرفته شود. یک اثر متقابل بیشتر از مقداری که فقط از جمع اثرات اصلی می‌توان انتظار داشت پاسخ را کاهش یا افزایش می‌دهد. اگر اثری معنادار باشد آنگاه نمودار اثرات آن به مراتب اطلاعات بیشتری را در مقایسه با نمودار مربوط به عامل‌های مجزا فراهم می‌سازد چرا که وجود اثر متقابل به این معناست که آزمایش‌گر باید عاملها را به‌طور توأم ارزیابی نماید چرا که در هنگام حضور اثر

متقابل نحوه اثر یک متغیر در سطح پایین اثر دوم نسبت به سطح بالای آن متفاوت است و مثلاً ممکن 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 روی فعالیت کاتالیست

پس از تهیه مدل ارتباط بین فعالیتهای متغیرهای ساخت کاتالیست و انجام عملیات بهینه سازی به روش طراحی آزمایشها مشخص می شود در صورتی که کاتالیست تحت شرایط جدول ۲ ساخته شود ماکزیمم فعالیت را از خود نشان خواهد داد:

جدول ۲: مشخصات برترین کاتالیست پس از انجام عملیات بهینه سازی

Catalyst Name	Cu/Zn (%wt)	%Al (%wt)	Stirring Rate (rpm)	AgeTemp (°C)	AgeTime (hr)	NO ₃ Rate (ml/min)	Avarage Activity*	Activity (calculated)
MC-30	2.5	8	450	85	7	2	-	248.48

اگر شرایط این آزمایش را با کاتالیست MC-14 که فعالیت آن تست شده و از میان کاتالیستهای MC-1 تا MC-16 بهترین فعالیت را داشته است مقایسه کنیم مشاهده می شود که این دو کاتالیست تنها در زمان Aging متفاوتند یعنی زمان Aging کاتالیست MC-30 نسبت به کاتالیست MC-14 از ۲ ساعت به ۷ ساعت افزایش یافته است. این شباهت میزان اطمینان به درستی مدل و بهینه سازی انجام شده را افزایش می دهد. زیرا هماهنگی نزدیکی بین کاتالیست تست شده و کاتالیست محاسبه شده دارای بیشترین فعالیت، وجود دارد همچنین در تایید این مطلب، لازم به ذکر است مقالات متعددی در مورد اثر مثبت افزایش زمان پیرسازی روی فعالیت کاتالیست بحث نموده اند [۱] و [۲].

مقایسه شرایط ارایه شده در جدول فوق و نمودار مربوط به اثرات اصلی (شکل ۱) تطابق موجود را آشکار می سازد مطابق این نمودار کاهش درصد آلومینیم، افزایش سرعت همزن، کاهش سرعت رسوب گیری باعث افزایش چشمگیر فعالیت و افزایش زمان و دمای پیرسازی نیز باعث افزایش نسبی فعالیت می گردد. که سطحهای انتخاب شده برای این متغیرها با نحوه تاثیر آنها کاملاً مطابقت دارد ولی در مورد متغیر نسبت مس به روی با توجه به نمودار اثر اصلی، افزایش این نسبت، فعالیت را کاهش می دهد ولی چرا سطح مس به روی بیشتر، انتخاب شده است؟

علت بر می‌گردد به وجود اثرات متقابل بین متغیرها که در این کاتالیست مهم می‌باشد. همانطور که در شکل ۲ (نمودار نمایش اثرات متقابل) دیده می‌شود. افزایش متغیرهای زمان و دمای پیرسازی، وقتی که نسبت مولی $Cu/Zn=2.5$ است، باعث افزایش فعالیت می‌شود (در صورتی که افزایش همین متغیرها وقتی که نسبت مول مس به روی $1/83$ انتخاب می‌گردد باعث کاهش فعالیت می‌گردد). علاوه بر این اثر متقابل قابل توجهی بین متغیر نسبت مس به روی و سرعت رسوبگیری وجود دارد. در صورتی که نسبت $Cu/Zn=2.5$ انتخاب شود کاهش سرعت رسوبگیری از ۸ به ۲ میلی باعث افزایش فعالیت ولی در نسبت $Cu/Zn=1.83$ کاهش سرعت رسوبگیری باعث کاهش فعالیت می‌گردد. وجود این اثرات متقابل باعث می‌گردد که علی‌رغم آنکه بر اساس اثرات اصلی نسبت $Cu/Zn=1.83$ ظاهراً فعالیت بیشتری را باعث می‌شود ولی در واقع با توجه به وجود اثرات متقابل انتخاب این نسبت باعث کاهش فعالیت (توسط متغیرها زمان و دمای پیرسازی) می‌گردد و لذا در بهینه سازی توام متغیرها انتخاب سطح پایین این نسبت مناسب نیست. روش طراحی آزمایشها با مشخص نمودن اثرات متقابل یک روش قدرتمند در طراحی شرایط بهینه واکنش می‌باشد.

۳- بررسی ارتقا دهنده‌ها

برای بررسی اثر ارتقا دهنده‌ها کاتالیست‌های $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ، به روش هم‌رسوبی با اضافه کردن مقدار کمی Zr, Mg, Mn, Cr, Ba, Ce و W با استفاده از طراحی آزمایشها ($1/16$ full factorial) مطابق جدول ۳ تهیه گردیدند.

جدول ۳: طرح آزمایش انتخابی با استفاده از نرم افزار مینی تب

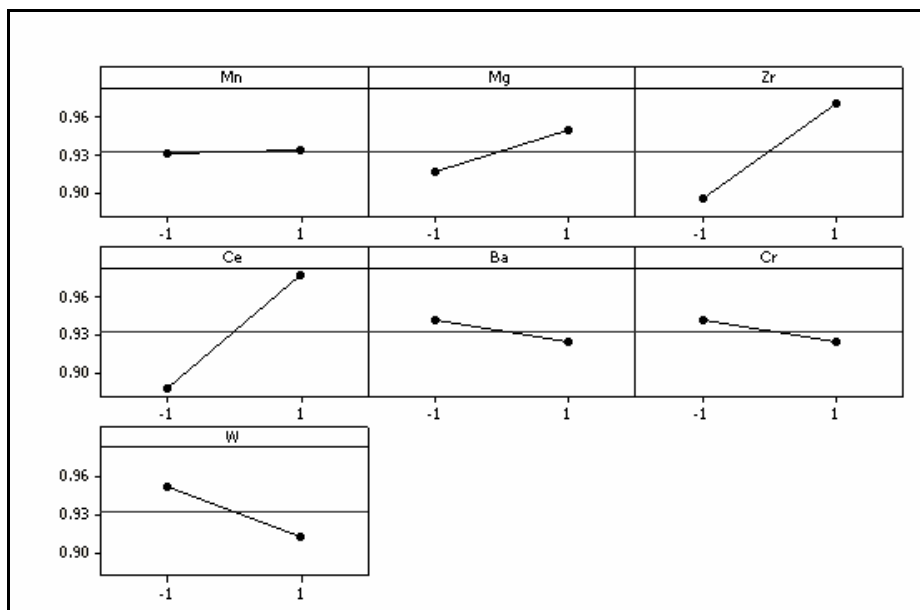
نام کاتالیست	تنگستن	کروم	باریم	سریم	زیرکونیوم	منیزیم	منگنز	STY
۱ کاتالیست A-Ce-Ba-Cr	-۱	+۱	+۱	+۱	-۱	-۱	-۱	۴۲۴/۰۵
۲ کاتالیست A-Mn-Cr-W	+۱	+۱	-۱	-۱	-۱	-۱	+۱	۵۷۳/۳۰
۳ کاتالیست A-Mg-Ba-W	+۱	-۱	+۱	-۱	-۱	+۱	-۱	۵۳۳/۶۷
۴ کاتالیست A-Mn-Mg-Ce	-۱	-۱	-۱	+۱	-۱	+۱	+۱	۴۹۷/۹۷
۵ کاتالیست A-Zr-Ce-W	+۱	-۱	-۱	+۱	+۱	-۱	-۱	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	۳۸۳/۴۷

(+۱) به معنی حضور ارتقادهنده و (-۱) به معنی عدم حضور آن است.

STY: MeOH Space time yield ($gr_{CH_3OH}/kg_{Cat}.hr$)

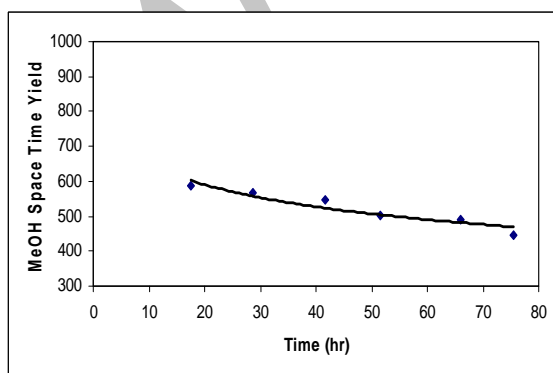
نتایج حاصل نشان می‌دهد اثر تمام ارتقادهنده‌های به کار برده به جز منگنز، بر پایداری کاتالیست معنادار هستند. سریم بیشترین اثر، و باریم و کروم کمترین اثر را بر روی پایداری کاتالیست $Cu/ZnO/Al_2O_3$ گذاشته‌اند. شکل ۳ چگونگی این اثرها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور ارتقادهنده‌های سریم، زیرکونیوم و منیزیم (به ترتیب میزان افزایش پایداری)

سبب پایداری بیشتر کاتالیست می‌گردد. در حالی که تنگستن، کروم و منگنز سبب کاهش پایداری کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ می‌شوند.

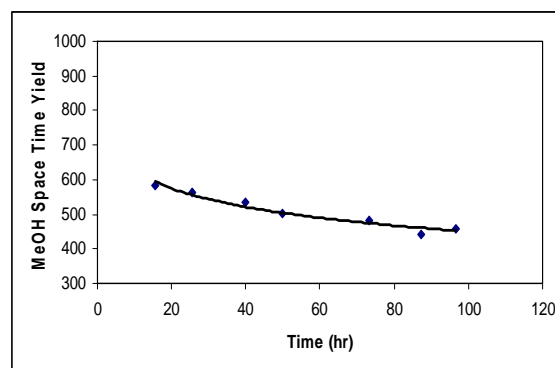


شکل ۳- اثر ارتقادهنده‌های مختلف بر روی پایداری کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

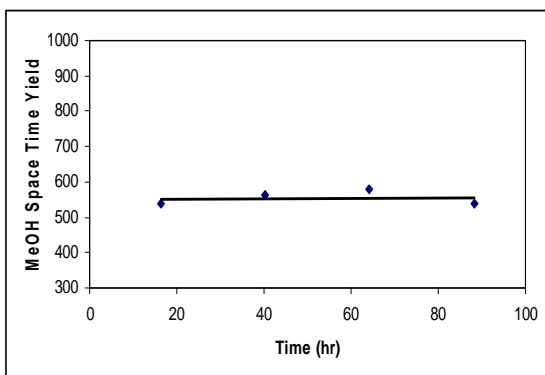
برای تایید نتایج حاصل از طراحی آزمایش‌ها، کاتالیست بدون ارتقادهنده و همچنین کاتالیست با ارتقادهنده منگنز، زیرکونیوم و منگنز-زیرکونیوم ساخته شد. این چهار کاتالیست ساخته شده در شرایط مشابه کاتالیست‌های ساخته شده قبلی مورد آزمون راکتوری قرار گرفت و نتایج آزمون راکتوری آنها در ادامه این فصل آورده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که این نتایج کاملاً بر نتایج حاصل از طراحی آزمایش‌ها منطبق است. به عبارتی افزودن ارتقادهنده منگنز در کاتالیست A-Mn تنها سبب افزایش فعالیت کاتالیست نسبت به کاتالیست بدون ارتقادهنده شده و تاثیری در پایداری کاتالیست نداشته است. در حالی که ارتقادهنده زیرکونیوم در کاتالیست A-Zr علاوه بر افزایش فعالیت کاتالیست، سبب افزایش پایداری نیز گردید. به همراه بودن دو ارتقادهنده زیرکونیوم و منگنز در کاتالیست A-Mn-Zr، علاوه بر اینکه پایداری کاتالیست را بهبود بخشیده، سبب بهتر شدن فعالیت کاتالیست نیز شد. (شکل ۴ تا ۷)



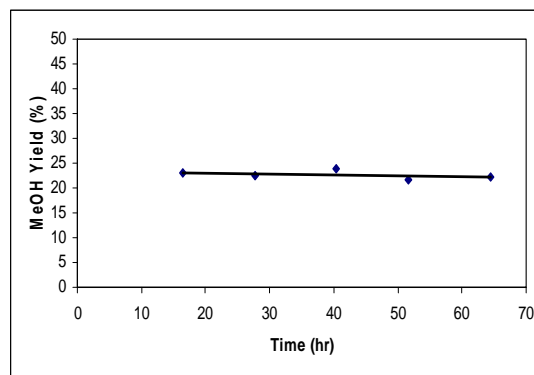
شکل ۵- نمودار Space time yield کاتالیست A-Mn



شکل ۴- نمودار Space time yield کاتالیست A

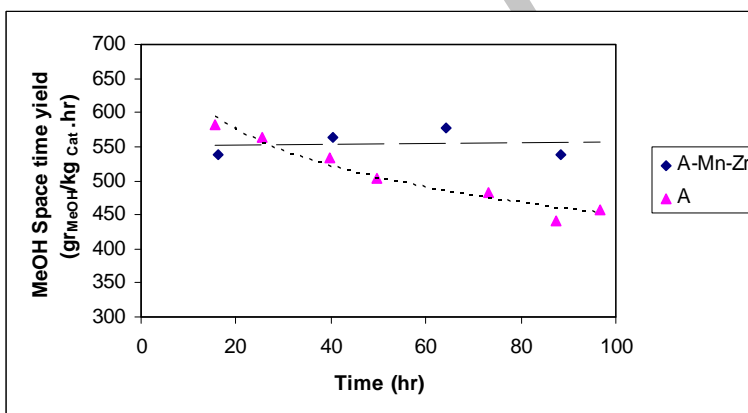


شکل ۷- نمودار Space time yield کاتالیست A-Zr-Mn



شکل ۶- نمودار Space time yield کاتالیست A-Zr

برای مقایسه بهتر کاتالیست بهینه (A-Mn-Zr) با کاتالیست بدون ارتقادهنده، Space time yield متانول برای این دو کاتالیست در کنار هم در شکل ۸ رسم شده‌اند. مشاهده می‌شود که کاتالیست بدون ارتقادهنده به سرعت غیرفعال می‌شود. در حالی که کاتالیست با ارتقادهنده‌های Mn و Zr، تقریباً فعالیت اولیه خود را حفظ می‌کند به صورتی که پس از گذشت مدت زمانی، فعالیتش از فعالیت کاتالیست بدون ارتقادهنده A بیشتر می‌گردد.

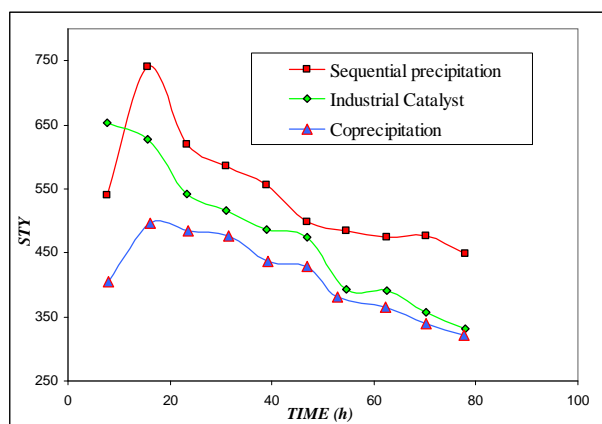


شکل ۸- Space time yield متانول برای کاتالیست بدون ارتقادهنده و کاتالیست بهینه

۴- بررسی تغییر شرایط ساخت: رسوب‌گیری مرحله‌ای

در روش معمول هم‌رسوبی، محلول نیترات فلزات سازنده کاتالیست به طور همزمان با محلول کربنات سدیم رسوب داده می‌شود. اما در رسوب‌گیری مرحله‌ای به دلیل نزدیک بودن شعاع اتمی مس و روی، در ابتدا روی و مس با هم رسوب داده شد و پس از گذشت مدتی از پیرسازی این دو جزء، محلول نیترات آلومینیم به همراه کربنات سدیم به پیش ساخت در حال به هم خوردن، اضافه شد تمام شرایط با کاتالیست تهیه شده به روش رسوب‌گیری معمولی یکسان بود تا تفاوت تنها در روش ساخت باشد. پس از شستشو، خشک کردن و تکلیس پیش‌ماده کاتالیست نهایی مورد آزمون‌های شناسایی و آزمون راکتوری قرار گرفتند. آزمون‌های شناسایی نشان

داد اندازه ذرات کاتالیست حاصل از رسوب‌گیری مرحله ای از اندازه ذرات کاتالیست هم‌رسوبی معمولی کمتر است. همچنین مساحت سطح آن نیز به مقدار قابل توجهی بیشتر از مساحت سطح کاتالیست هم‌رسوبی معمولی است. در واقع روش مرحله‌ای، کاتالیستی با اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح حدود دو برابر روش معمولی ایجاد نمود. فعالیت کاتالیست‌ها با استفاده از راکتور Fix-bed و با عبور هیدروژن، منوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن به نسبت مولی ۵/۵:۶/۵:۸۸ به مدت ۸۰ ساعت اندازه‌گیری شد. در شکل ۹ مقایسه STY دو کاتالیست فوق و کاتالیست صنعتی بر اساس زمان انجام شده است که کاتالیست مرحله‌ای نسبت به کاتالیست هم‌رسوبی معمولی و کاتالیست صنعتی STY بالاتری از خود نشان داده است.



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

۵- بحث و نتیجه‌گیری:

در این مطالعه برای توسعه کاتالیست‌های سنتز متانول، روش‌های بهبود شرایط ساخت، اصلاح روش ساخت و افزودن ارتقا دهنده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی از کاتالیست های $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به روش رسوب‌گیری در شرایط مختلف تهیه شدند. در این روش محلول آبی نیترات های مس، روی، آلومینیم و منیزیم و سدیم کربنات به طور همزمان به آب بدون یون اضافه شد. برای توسعه و بهینه‌سازی کاتالیست، اثر شش متغیر موثر بر کیفیت کاتالیست در طی فرایند رسوب‌گیری به روش طراحی آزمایش‌ها به‌طور همزمان بررسی شد. متغیرهای مهم و موثر در ساخت این کاتالیست در مرحله رسوب‌گیری عبارت از ترکیب درصد اجزاء سازنده کاتالیست شامل نسبت Cu/Zn و درصد Al ؛ سرعت دور همزن مکانیکی در طی رسوب‌گیری؛ دمای پیرسازی؛ زمان پیرسازی و سرعت رسوب‌گیری بودند که با توجه به اطلاعات موجود در مراجع علمی و نتایج به دست آمده مقادیر مناسبی برای هر یک از متغیرهای مورد نظر 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 ارتقادهنده‌های مختلف به کاتالیست اضافه گردید. کاتالیست‌های $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{MO}$ (MO_2 و یا MO_3) که در آن M ، عناصر Mg ، Mn ، Zr ، Ce ، Ba ، Cr و W می‌باشد، به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. و با بهینه‌سازی بهترین پروموتورها برای کاتالیست انتخاب شدند.

کلیه نمونه ساخته شده و همچنین سه نمونه صنعتی معتبر، هر کدام به مدت حدود یک هفته مورد آزمون راکتوری قرار گرفتند. و مشخص شد که کاتالیست‌های بهینه شده کارایی بهتری از کاتالیست‌های صنعتی از خود نشان می‌دهند.

علاوه بر موارد فوق کاتالیستهای دیگری با تغییر شرایط ساخت نظیر رسوب‌گیری مرحله‌ای ساخته شد و فعالیت آنها با کاتالیستهای ساخته شده به روش رسوب‌گیری معمولی مقایسه شدند و معلوم شد که کاتالیستی که از طریق رسوب‌گیری مرحله‌ای ساخته می‌شود کارایی بهتری از خویش نشان می‌دهد.

مراجع

-
- ⁱ I.A. Maxwell, in: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Eds.), "DRIVING FORCES FOR INNOVATION IN APPLIED CATALYSIS" Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 101, p. 1. (1996)
- ⁱⁱ Bart, J.C.J., Sneed, R.P.A. "Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited" *Catal. Today*, 2 (1987) 1.
- ⁱⁱⁱ Le Page, J. F., "Applied Heterogeneous Catalysis: Design, manufacture use of solid catalyst" ISBN 964-454-431-5
- ^{iv} Barrentine, Larry B., "An introduction to design of experiments", USA:ASQ (1999)
- ^v M. S. Spencer, *Catalysis letter* 66 (2000) 255-257
- ^{vi} Deren Fang, Zhongmin Liu, Shuanghe Meng, Ligang Wang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 14(2005)107-114.

Archive of SID

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی

توجه: بررسی مقاله ای متون (مقدماتی)

کارگاه آنلاین
بررسی مقابله ای متون (مقدماتی)

PROPOSAL
پروپوزال

توجه: پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

ISI
Scopus

توجه: آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو