

فصل اول : متانول، روش‌های تولید آن

از گاز سنتز و کاتالیست‌های مورد

استفاده

1-1- مقدمه

متانول (متیل الکل، CH_3OH) در دمای محیط، مایعی خنثی و بدون رنگ با بویی ملایم می‌باشد. این ماده، بسیار سمی است به طوری که قورت دادن یا استنشاق آن می‌تواند باعث کوری یا مرگ شود. متانول با نام الکل چوب یا جوهر چوب نیز شناخته می‌شود. الکل چوب واقعی، که متانول ترکیب اصلی آن است، از تقطیر چوب به دست می‌آید و همچنین در محصولات تقطیر شده اسید pyroligneous نیز یافت می‌شود. الکل چوب به جز زمانی که به شدت خالص سازی شده است، دارای بوی تند می‌باشد. عامل اصلی این بوی تند، وجود استون، اسید استیک و آلایل الکل می‌باشد.

در سال 1661، Robert Boyle، گزارش کرد که توانسته متیل الکل را به صورت ماده خنثی کشف کند، اما نام و نشان آن ثبت نشد [1]. در سال 1834 نام و نشان متانول توسط Dumas Pé ligot به ثبت رسید [1]. به مدت یک قرن، متانول به صورت تجاری از طریق pyroligneous به دست آمده از تقطیر چوب تولید می‌گشت. در سال 1923 برای اولین بار متانول، از سنتز هیدروژن و مونوکسید کربن به دست آمد. این فرایند به تدریج جایگزین روش تقطیر چوب شد. به طوری که امروزه الکل چوب در حدود 0/003% تولید متانول را به خود اختصاص داده است [1].

تشکیل متانول از گاز سنتز از طریق واکنش‌های زیر انجام می‌گیرد:



علاوه بر این واکنش‌ها، واکنش جابجایی آب-گاز¹ نیز به صورت زیر در سطح کاتالیست انجام می‌گیرد:



آزمایش‌ها نشان می‌دهند که متانول می‌تواند از هیدروژناسیون مونوکسید کربن و همچنین دی‌اکسید کربن تولید شود. انتخاب‌پذیری متانول توسط مخلوط گازی CO/H_2 بیش از 99 درصد است. تنها محصولات دیگر تولید شده مقدار کمی آب و CO_2 می‌باشند [3]. البته نوع و میزان محصولات جانبی علاوه

1- Water gas shift reaction

بر نوع خوراک گازی، به نوع کاتالیست، زمان ماند در بستر کاتالیست و دما نیز بستگی دارد. واکنش‌های جانبی که به مقدار بسیار کم ممکن است در سنتز متانول از مونوکسیدکربن و هیدروژن انجام گیرند عبارت اند از [1]:



سرعت ذاتی¹ هیدروژناسیون CO_2 به مراتب بیشتر از هیدروژناسیون CO است. متانول، آب و CO محصولات اصلی توسط واکنش CO_2/H_2 است. مونوکسیدکربن تولید شده توسط واکنش جابجایی آب-گاز ایجاد می‌شود. منظور از سرعت ذاتی، سرعت تولید متانول در تبدیل دیفرانسیلی می‌باشد. به عبارتی سرعت تبدیل گاز سنتز به متانول به طوری که اثر محصولات حذف شده باشند. اندازه‌گیری سرعت‌های ذاتی CO_2/H_2 نشان می‌دهد که هیدروژناسیون CO_2 ، چهار برابر سریع‌تر از واکنش جابجایی آب-گاز است [2]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهند که مخلوط با نسبت مناسب CO و CO_2 ، نه تنها بازده متانول را افزایش می‌دهد بلکه انرژی اکتیواسیون واکنش را هم کاهش می‌دهد. نکته جالب این است که حضور CO_2 می‌تواند مکان‌های مس فعال در کاتالیست $Cu/ZnO/Al_2O_3$ را در حالت اکسیداسیون نگه دارد و همچنین از احیا بیش از حد جز ZnO جلوگیری کند [3].

1-Intrinsic rate

سرعت تشکیل متانول تابعی از فشار عملیاتی، دمای عملیاتی، ترکیب گاز سنتز و سرعت جریان برگشتی می‌باشد. به طوری که با افزایش فشار، سرعت تشکیل متانول افزایش می‌یابد. افزایش دما، تا زمانی واکنش به نقطه تعادل نرسیده باشد، سبب افزایش سرعت تشکیل متانول می‌گردد اما زمانی که واکنش به نقطه تعادل رسید، افزایش دما سبب کاهش سرعت تولید متانول می‌شود. سرعت تشکیل متانول با غلظت هیدروژن در گاز سنتز متناسب است در حالی که اثر غلظت گازهای مونوکسید کربن و دی اکسید کربن بسیار کم است. افزایش جریان بازگشتی، سبب تولید میزان بیشتری از متانول می‌گردد به ویژه زمانی که کاتالیست زیاد عمر کرده باشد.

همانطور که گفته شد، این واکنش گرمازا است و کاتالیستی که این واکنش را کاتالیز می‌کند باید علاوه بر داشتن فعالیت بالا، انتخاب پذیری خوب، مقاومت حرارتی بالایی نیز باید داشته باشد.

1-2- خصوصیات متانول

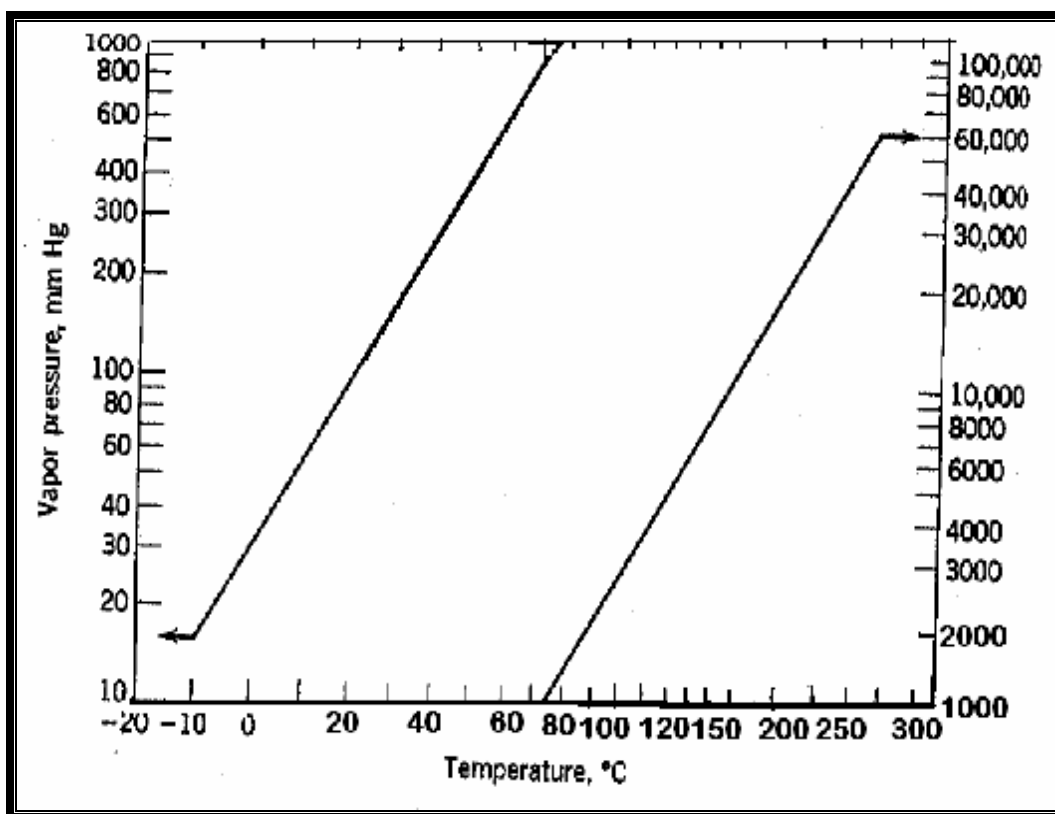
خصوصیات فیزیکی متانول در جدول 1-1 داده شده است. شکل 1-1 نیز، فشار بخار متانول خالص را بین 10 و 240°C به صورت لگاریتمی نسبت به دما نشان می‌دهد [1].

جدول 1-1- خصوصیات فیزیکی متانول

مقدار خصوصیت فیزیکی	خصوصیت فیزیکی (واحد)
-97/8	نقطه انجماد (°C)
64/7	نقطه جوش در 760mmHg (°C)
در °C 15: 0/79609 در °C 30: 0/78208	دانسیته (g/mlit)
در °C 20: 1/3287	ضریب شکست
در °C 15: 0/6405 در °C 20: 0/5945 در °C 25: 0/5525 در °C 30: 0/5142	ویسکوزیته (cP)
240/0	دمای بحرانی (°C)
78/5	فشار بحرانی (atm)

مقدار خصوصیت فیزیکی	خصوصیت فیزیکی (واحد)
در °C 15: 22/99 در °C 20: 22/55 در °C 30: 21/69	کشش سطحی (dyn/cm)
در CS ₂ : تقریباً 35/0 در C ₆ H ₁₄ : 34/50 در C ₆ H ₁₂ : 46/05	دمای انحلال بحرانی ¹ (°C)
در °C 0-3: 0/565-0/575 در °C 5-10: 0/579-0/587 در °C 15-20: 0/594-0/600 در °C 25-30: 0/605-0/609 در °C 35-40: 0/613-0/616	گرمای ویژه در حالت مایع (Cal/g)
در °C 0: 10/27 در °C 25: 10/76 در °C 100: 12/20 در °C 200: 14/04	گرمای ویژه در حالت بخار (Cal/g.mol)
در °C 64/7: 8430	گرمای تبخیر (Cal/mol)
در °C 25: -173650	گرمای احتراق مایع ناخالص (Cal/mol)
مایع در °C 25: -57036 بخار در °C 25: -48100	گرمای تشکیل (Cal/mol)
Open Cup: 16/0 Closed Cup: 12/0	Flash point (°C)
حد پایینی (بالاتر از °C 21): 6/7 حد بالایی (بالاتر از °C 60): 36	محدوده اشتعال پذیری در هوای خشک (vol%)
در فشار اتمسفری: 385	دمای احتراق در هوا (°C)

1 - Crit. Soln. temp.



شکل 1-1- فشار بخار متیل الکل.

خصوصیات فیزیکی مخلوط آب- متانول نیز برای شناسایی متانول بسیار مهم است. چرا که این ماده عموماً به صورت محلول آبی به کار برده می‌شود. برخی از نتایج مطالعات این سیستم که توسط Carr و Riddick انجام شده در جدول 2-1 و 3-1 آورده شده است [1]. تقریباً بیش از 110 ماده مانند استون، بنزن، تولوئن، گزیلن، کربن دی سولفاید، نرمال هگزان، استیرن¹ و کلروفرم با متانول تشکیل مخلوط با نقطه جوش ثابت می‌سازند.

1 - Styrene

جدول 1-2- نسبت دانسیته و ترکیب مخلوط متانول و آب

دانسیته	درصد حجمی متانول	درصد وزنی متانول
0/99708	0/00	0
0/9804	12/46	10
0/9649	24/53	20
0/9492	36/20	30
0/9316	47/37	40
0/9122	57/98	50
0/8910	67/96	60
0/8675	77/19	70
0/8424	85/66	80
0/8158	93/33	90
0/7867	100/00	100

جدول 1-3- ویسکوزیته مخلوط‌های آب - متانول در دمای 25 °C

ویسکوزیته cP	درصد وزنی متانول	ویسکوزیته cP	درصد وزنی متانول
1/427	60	0/894	0
1/234	70	1/178	10
1/025	80	1/419	20
0/788	90	1/581	30
0/557	100	1/671	40
—	—	1/577	50

متانول به عنوان اولین عضو از سری الکل‌های آلیفاتیک مونو هیدریک می‌باشد. این ماده را می‌توان از مشتقات هیدروکسی متان و یا از مشتقات الکیلی آب دانست. به طوری که شباهتهایی به آب و متان در آن وجود دارد. این ماده بسیار واکنش پذیر است و می‌تواند بسته به شرایط، به عنوان اسید یا باز به کار برده

شود. توانایی آن در تشکیل پیوند هیدروژن به این ماده اجازه می‌دهد که کمپلس‌هایی با برخی ترکیبات آلی و غیر آلی تشکیل دهد [1].

3-1- کاربردهای متانول

از متانول، بیشتر به عنوان ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی مختلف استفاده می‌گردد. چرا که این ماده می‌تواند در واکنش‌های بسیاری شرکت کند. علت این امر را می‌توان وجود عامل هیدروکسید، نداشتن عامل بازدارنده استری گروه متیل و همچنین حضور گروه CH_2OH - دانست. مهم‌ترین این مواد شیمیایی فرمالدئید می‌باشد. تولید فرمالدئید از متانول توسط فرایند کاتالیستی در دمایی حدود 635°C بر روی کاتالیست نقره مطابق واکنش‌های زیر انجام می‌گیرد:



یکی دیگر از کاربردهای متانول، واکنش با مونوکسید کربن در دمای در حدود 350°C و فشار 700 اتمسفر بر روی کاتالیست کربونیل کبالت برای تولید اسیداستیک می‌باشد:



متانول به مقدار زیادی به عنوان تولید کننده انرژی و یا به عنوان افزودنی به سوخت‌ها استفاده می‌شود. چرا که این ماده بدون ایجاد کردن آلاینده‌های معلق مانند NO_x ، SO_x و خاکستر سوخته می‌شود و همچنین زمانی که به صورت مخلوط با بنزین به کار برده می‌شود، تولید CO کمتر می‌گردد.

یکی دیگر از مصارف متانول، تولید متیل ترسیو بوتیل اتر¹ (MTBE) می‌باشد. این ماده به بنزین بدون سرب افزوده می‌شود تا عدد اکتان آن را بالا ببرد. جالب است که بدانید متانول را می‌توان از طریق فرایند تبدیل متانول به بنزین (MTG)²، به بنزین با عدد اکتان بالا تبدیل کرد. خلاصه ای از کاربردهای متانول در جدول 4-1 آورده شده است [1 و 4 و 5 و 6].

1- Methyl tertiary butyl ether

2 - Mobil methanol to gasoline

جدول 1-4- کاربردهای متانول

کاربردهای انرژی زای متانول (6 درصد)
به عنوان افزودنی در بنزین (1-2%)
سوخت موتور (1%)
تولید متیل ترسیو بوتیل اتر (4%)
به عنوان مواد خام برای سوخت سنتزی
کاربردهای غیر انرژی زای متانول (94 درصد)
تولید فرمالدئید (52%)
تولید اسید استیک (6%)
تولید دی متیل ترفتالیک ¹ (4%)
تولید متیل هالید ² (4%)
تولید متیل آمین (4%)
تولید متیل متاکریلات ³ (4%)
به عنوان حلال (8%)
مابقی (8%)

1-4- کاتالیست‌های سنتز متانول از گاز سنتز

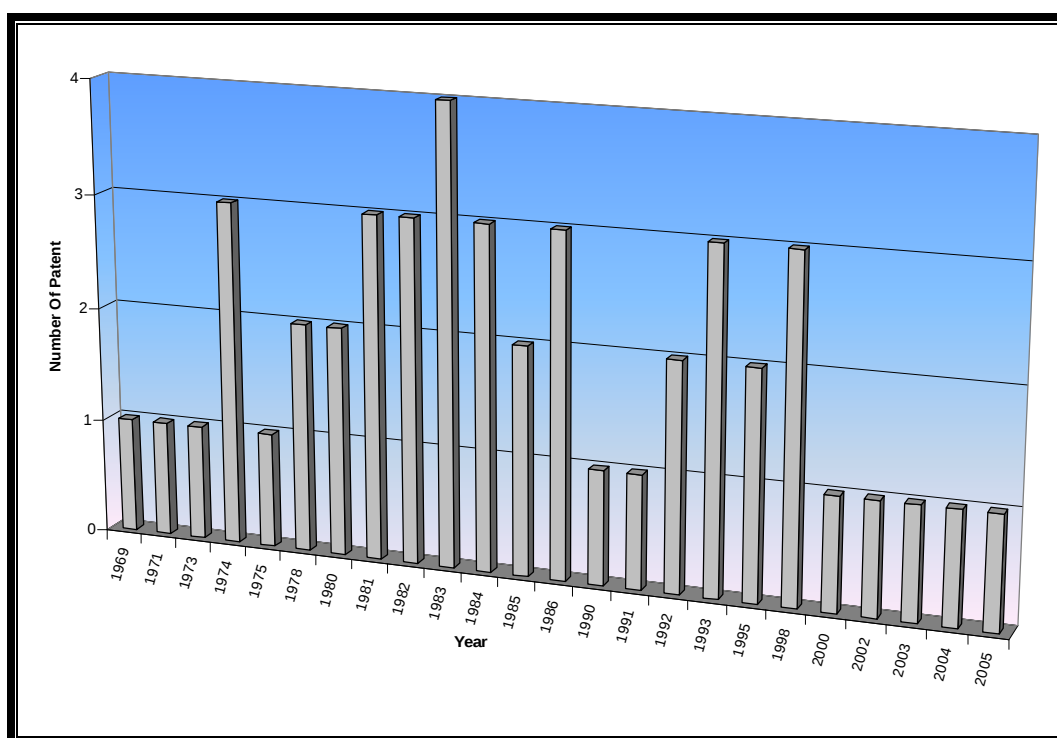
بعد از موفقیت فرایند Haber-Bosch برای تولید آمونیاک از نیتروژن در سال 1913، BASF نیز موفق شد تا متانول را از سنتز مونوکسید کربن و هیدروژن در فشار بالا تهیه کند. این فرایند در سال 1923 به وسیله کاتالیست اکسید روی/ کروم در جهان مطرح شد. این کاتالیست فعالیت نسبتاً پایینی داشت. در ضمن به دلیل دمای مورد نیاز، میزان متانول در تعادل زمانی مناسب می‌شد که واکنش سنتز متانول در فشار بسیار بالا انجام می‌گرفت. با این وجود این کاتالیست تا اواسط دهه 1960 به عنوان کاتالیست پایه برای سنتز متانول باقی ماند. سرانجام کاتالیست مس/اکسید روی/آلومینا در فشار پایین توسط ICI معرفی شد و امروزه این کاتالیست تولید متانول را در جهان تحت کنترل خود دارد [7].

1- Dimethyl terephthalate

2 - Methyl halides

3 - Methyl methacrylate

از زمان معرفی کاتالیست با پایه مس، پیشرفت‌های کوچک زیادی در روش تهیه این کاتالیست پیشنهاد شده است. تعدادی از این پیشنهادات به صورت پتنت به چاپ رسیده است. شکل 1-2 تعداد پتنت‌های به چاپ رسیده درباره کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز را نشان می‌دهد. انجمن‌های مختلفی این پتنت‌ها را به ثبت رسانده‌اند ولیکن بیشترین پتنت‌ها متعلق به انجمن Mitsubishi Gas Chemical Company می‌باشد. در ادامه این گزارش به بررسی کاتالیست‌های سنتز متانول از گاز سنتز پرداخته خواهد شد.



شکل 1-2- تعداد پتنت‌های به چاپ رسیده درباره سنتز متانول از گاز سنتز.

بررسی پتنت‌ها نشان می‌دهد که پنج نوع کاتالیست مختلف برای واکنش تولید متانول از گاز سنتز به

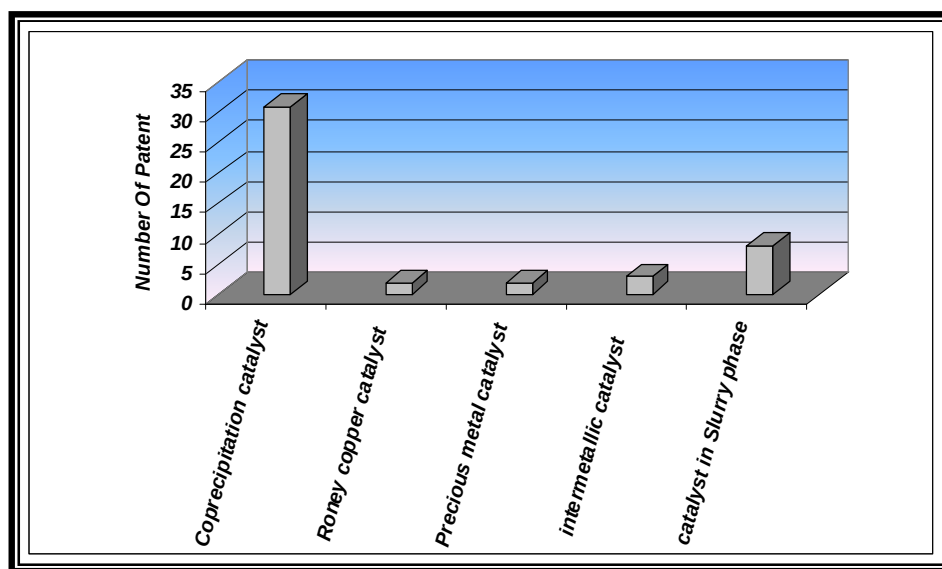
ثبت رسیده است. این کاتالیست‌ها عبارت‌اند از:

- کاتالیست‌های مس رانی¹
- کاتالیست‌های ترکیبات بین فلزی²

1-Roney Copper Catalysts

2- Intermetallic

- کاتالیست‌های فلزات قیمتی¹
 - کاتالیست‌های سنتز متانول در فاز دوغابی²
 - کاتالیست‌های هم‌رسوبی مس/اکسید روی/آلومینا
- همانطور که در شکل 1-3 مشاهده می‌شود، بیشترین تعداد پتنت‌ها متعلق به کاتالیست هم‌رسوبی مس/اکسید روی/آلومینا می‌باشد. امروزه در صنعت نیز از این کاتالیست بیشتر استفاده می‌شود. به همین دلیل در این گزارش، بیشترین مباحث، مربوط به بررسی کاتالیست‌های هم‌رسوبی اکسید مس/اکسید روی/آلومینا است.



شکل 1-3- تعداد پتنت‌های به چاپ رسیده برای کاتالیست‌های مختلف سنتز متانول.

1-4-1- کاتالیست‌های مس رانی

کاتالیست رانی، مس رانی و Cu-Zn رانی، برای اولین بار توسط Wain Wright در سال 1978 به عنوان کاتالیست برای تولید متانول از گاز سنتز گزارش شد [7]. تحقیقات اخیر Wain Wright و Trim بر روی سنتز متانول و واکنش‌های انتقالی آب-گاز از گاز سنتز نشان می‌دهد که استخراج جامد³ قلیایی

1- Precious metal catalyst

2- Slurry

3- Leaching

آلیاژ مس/روی/آلومینیوم برای تولید کاتالیست رانی مس ارتقا یافته توسط Zn، منجر به تولید مخلوط بسیار عالی از ترکیبات می‌شود و در نتیجه فعالیت بالایی برای سنتز متانول در اثر بهبود سطح و تخلخل کاتالیست ایجاد می‌گردد.

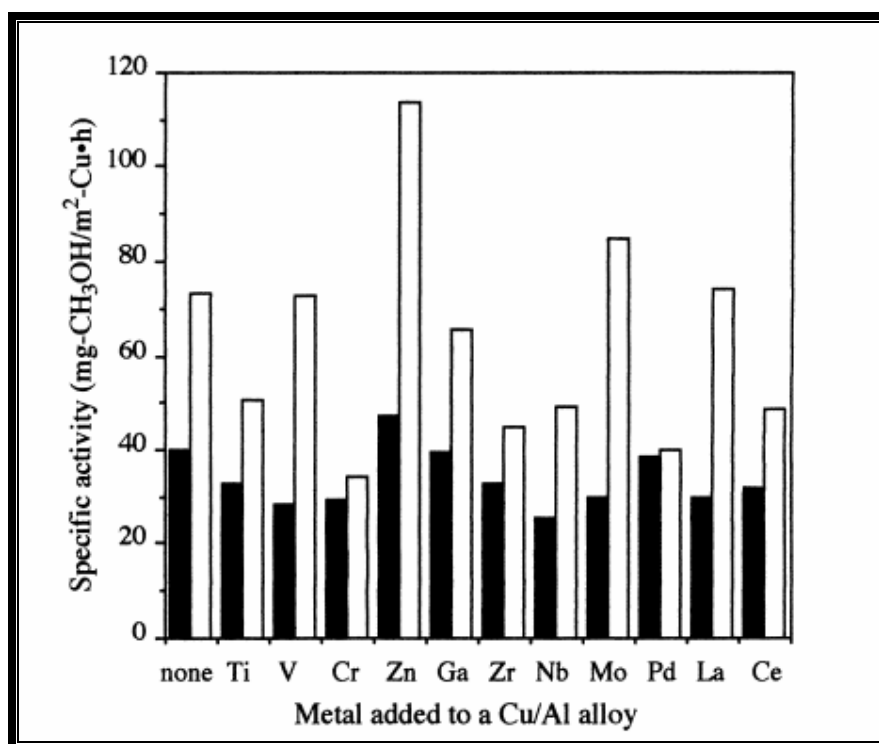
برای تهیه این نوع کاتالیست، آلیاژی از مس/روی/آلومینیوم به وسیله هیدروکسید سدیم یا محلول هیدروکسید سدیم/زینکات سدیم¹ استخراج می‌شود. استخراج جامد توسط زینکات، رسوب روی بر روی کاتالیست باقی می‌گذارد. تجربه نشان داده است که استخراج آلیاژ در محلول هیدروکسید سدیم/زینکات سدیم سبب می‌شود که مواد دارای خاصیت کاتالیستی، غلظت بیشتر و توزیع بهتری از اکسید روی نسبت به زمانی که استخراج توسط هیدروکسید سدیم انجام گیرد، داشته باشند. در ضمن اینکه سطح مس نیز افزایش می‌یابد. افزایش سطح مس می‌تواند مربوط به تشکیل ذرات کوچکتر مس باشد که خود آن هم به دلیل سرعت کمتر استخراج جامد (به خاطر حضور زینکات) می‌باشد. در نتیجه کاتالیست دارای سطح ویژه و فعالیت بالاتری خواهد بود. کاتالیست رانی تهیه شده، بعد از عمل استخراج جامد، باید توسط آب مقطر شسته شود تا سدیم از کاتالیست به طور کامل حذف گردد. برای جلوگیری از دوباره اکسید شدن ذرات فلز، بهتر است کاتالیست در آب تقطیر شده نگهداری شود.

این محصولات فعال و انتخاب‌پذیر هستند ولی به طور کل فعالیت آنها به ترکیب آلیاژ و شرایط استخراج جامد (نوع، غلظت و سرعت افزودن محلول استخراج کننده، مدت زمان استخراج، دما و غیره) بستگی دارد. برای مثال بهترین دما برای استخراج جامد آلیاژ بین 293 و 333 درجه کلوین است. به طوری که بیشترین سطح مربوط به کاتالیستی است که در دمای 333 K استخراج شده است. به عبارت دیگر، زمانی که دما از 293 به 333 درجه کلوین افزایش می‌یابد، فعالیت و فعالیت ویژه کاتالیست زیادتر می‌گردد. چرا که با افزایش دما از 293 تا 333 K، میزان فلز روی رسوب کرده بر روی سطح کاتالیست بیشتر می‌گردد در حالی که با افزایش دما به بیش از 333 K، فعالیت کاتالیست و سطح مس آن به شدت کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان پیوند بسیار قوی بین مس و روی در دمای بالا دانست که به شدت بر پراکندگی مس تاثیرگذار است.

شکل 1-4، اثر افزودن فلزات مختلف به آلیاژ Cu/Al را بر فعالیت ویژه کاتالیست در واکنش سنتز متانول نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌کنید، فلز روی هم در زمانی که استخراج جامد به وسیله

1 - Sodium zincate ($\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$)

هیدروکسید سدیم و هم زمانی که استخراج جامد توسط محلول هیدروکسید سدیم/زینکات سدیم انجام گرفته، بالاترین فعالیت ویژه را دارد [7 و 8 و 9 و 10].



شکل 1-4- اثر فلز اضافه شده به آلیاژ Cu/Al بر فعالیت ویژه سنتز متانول در کاتالیست‌های رانی استخراج شده توسط محلول آبی NaOH (20%) و زینکات سدیم (NaOH + Sodium zincate). شرایط استخراج جامد 313 K در N₂ و شرایط واکنش 523 K، 5 MPa، SV=18000 hr⁻¹ و H₂/CO₂=3.

استخراج فاز CuAl₂ توسط هیدروکسید سدیم باعث باقی ماندن مس به صورت اسفنج می‌شود که دارای مقدار کمی آلومینا می‌باشد و استخراج فاز Cu(Zn)Al₂ توسط هیدروکسید سدیم نیز سبب باقی ماندن مس که دارای مقداری آلومینا و اکسید روی می‌باشد، می‌گردد. انواع گروه‌های آلومینیوم/روی عاری از مس، به شدت در سیستم سه تایی محلول هستند مگر زمانی که میزان روی زیاد باشد که همین سبب تشکیل یک ساختار متخلخل در کاتالیست مس رانی می‌گردد.

مطالعات نشان می‌دهند که حضور مقدار کمی روی در آلیاژ (حدود 10 درصد کاتالیست) نه تنها سبب بهبود زیادی در فعالیت کاتالیست می‌شود بلکه به شدت پایداری کاتالیست را افزایش می‌دهد. بهترین محدوده ترکیبات آلیاژ 30-36 درصد مس، 50 درصد آلومینیوم و 14-20 درصد روی می‌باشد. آزمایش‌ها

نشان داده‌اند که فعالیت کاتالیست با افزایش زمان استخراج، افزایش می‌یابد. چرا که روی و آلومینیوم بیشتری از آلیاژ حذف می‌شود. به عبارت دیگر با افزایش زمان استخراج، سطح ویژه کاتالیست افزایش می‌یابد. طبق مطالعات انجام شده، کاتالیست با ترکیبات 75-90 درصد مس، 4-8 درصد آلومینیوم و 7-15 درصد روی بهترین بازده را برای تولید متانول نشان داده است [7].

1-4-2- کاتالیست‌های ترکیبات بین فلزی

ادعا شده است که الکل‌ها را می‌توان به وسیله ترکیبات بین فلزی با فرمول AB_x تهیه کرد. در این فرمول A، فلز کمیاب خاکی، B یکی از فلزات آهن، کبالت، نیکل و یا مس می‌باشد و x عدد 2-5 است. این ترکیب در تماس با هیدروژن تحت فشار قرار می‌گیرد تا هیدرید ایجاد گردد. برای مثال $LaCo_5H_4$ که این ترکیب کاتالیست فعالی برای سنتز متانول می‌باشد.

بهترین کاتالیست بین فلزی آنهایی هستند که از مس مشتق شده‌اند. اولین کاتالیست از این نوع بر پایه مس در سال 1927 گزارش شد. تحقیقات اخیر نشان می‌دهند که آلیاژ مس به همراه فلز انتخاب شده از عناصر کمیاب خاکی یا گروه اکتینید¹ یا گروه یوتریوم² و یا گروه IVB (شامل توریم، هافمیوم و زیرکونیوم) برای تولید متانول از گاز سنتز فعال هستند. البته آلیاژ خود به تنهایی کاتالیست نیست اما در طول فرایند فعال سازی به کاتالیست مناسبی تبدیل می‌شود. در فرایند فعال سازی با استفاده از گازی با قدرت اکسیدکننده نسبتاً بالا مانند هوا، مخلوطی از هوا و بخار آب، اکسیژن و غیره، فلز دوم (فلزهای موجود در آلیاژ به غیر از مس) به اکسید تبدیل می‌شوند. در صورتی که فلز مس نیز اکسید شود، کاتالیست را در تماس با گاز احیاکننده مانند هیدروژن، مونوکسید کربن و غیره قرار داده تا اکسید مس به فلز مس تبدیل شود در حالی که فلز دوم همچنان در حالت اکسید باقی می‌ماند. روش دیگر برای فعال سازی کاتالیست این است که از گازهایی با قدرت اکسیدکنندگی پایین مانند مونوکسید کربن، هیدروژن یا مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن استفاده کرد تا بتواند فلز دوم را اکسید کند بدون اینکه سبب اکسیداسیون مس گردد. مهم‌ترین محصول جانبی این کاتالیست، متان می‌باشد [11].

1 - Actinide

2 - Yttrium

1-4-3- کاتالیست‌های فلزات قیمتی

ادعا شده است که ترکیبات پالادیوم، رودیوم¹ و روتنیوم² کاتالیست‌های مفیدی برای تولید الکل‌ها و ترکیبات اکسیژن دار دیگر از گاز سنتز می‌باشند [12 و 13 و 14]. اگرچه انتخاب پذیری این کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های مس/روی کمتر می‌باشد. درضمن اینکه قابلیت دوباره فعال شدن آنها کم است و همچنین این فلزات، گران قیمت می‌باشند. به همین دلایل به نظر می‌رسد به کار بردن آنها در صنعت چندان مقرون به صرفه نیست.

در سال‌های اخیر تنها سنتز انتخابی متانول با استفاده از کاتالیست پالادیوم پایه دار تهیه شده به روش هم‌رسوبی و یا تلقیح³ مورد بحث قرار گرفته است. در روش تلقیح، ترکیب آبی و غیر آبی پالادیوم که در برابر حرارت تجزیه پذیر است، در تماس با پایه قرار می‌گیرد. سپس پایه خشک شده و حرارت می‌بیند و احیا می‌شود. تحت شرایط احیا، کاتالیست پایه دار که ذرات بسیار ریز پالادیوم در آن به خوبی پراکنده شده‌اند، حاصل می‌گردد. در روش هم‌رسوبی می‌توان، ترکیبات محلول در آب پالادیوم، پایه و در صورت تمایل ارتقادهنده را توسط رسوب دهنده مناسب (مانند هیدروکسید یا کربنات سدیم یا پتاسیم) به صورت هم زمان یا پشت سر هم رسوب داد. رسوبات حاصل را فیلتر و سپس شسته و خشک کرد. در نهایت محصول به دست آمده را باید تکلیس کرد [12].

تجربه نشان داده است که افزودن مقدار کمی ارتقادهنده، تاثیر به سزایی بر روی کارایی کاتالیست دارد. برای مثال افزودن مقدار کمی در حدود نیم درصد Li, Mg, Sr, Ba و Mo مفید است [7].

1-4-4- کاتالیست‌های سنتز متانول در فاز دوغابی

همانطور که اشاره شد، واکنش سنتز متانول به شدت گرمازا است و از نظر ترمودینامیکی، دمای پایین برای این واکنش مطلوب‌تر است. محدودیت ترمودینامیکی و همچنین انتقال حرارت ضعیف در بستر کاتالیست هتروژن سبب می‌شود که غلظت متانول در خروجی در مقدار کم نگه داشته شود. در صنعت، برای کنترل دمای بستر، خوراک سرد در قسمت‌های مختلف بستر کاتالیست تزریق می‌شود و همچنین برای

1- Rhodium

2- Ruthenium

3 - Impregnation

رسیدن به ماکزیمم تبدیل مونوکسیدکربن، H_2 اضافه بر مقدار استوکیومتری استفاده می‌گردد. مقدار اضافی هیدروژن نیاز به نسبت بالای جریان برگشتی دارد. در نتیجه هزینه عملیات زیاد می‌گردد. با این حال تحت شرایط واکنش (دما در حدود 573 درجه کلوین و فشار در حدود 5 مگا پاسکال) با استفاده از گاز سنتز غنی از هیدروژن ($H_2/CO=5$)، تبدیل در هر گذر در حدود 15-20% می‌باشد. بنابراین گسترش یک فرایند دما پایین برای سنتز متانول به مقدار قابل توجه هزینه را با کمتر شدن محدودیت ترمودینامیکی این واکنش در دمای پایین، کاهش می‌دهد [15].

اولین بار در آمریکا، سنتز متانول از گاز سنتز در دمای پایین در حدود $80-160^\circ C$ و فشار 1-50 اتمسفر با استفاده از کاتالیست مخلوطی از الکل، NaH و استات، از گاز سنتز خالص ($CO+H_2$) توسط 1BNL بررسی شد [16].

سنتز متانول توسط این کاتالیست طی دو مرحله، مطابق واکنش‌های زیر انجام می‌گیرد:



واکنش اول، کربونیل‌اسیون الکل (به ویژه متانول) به الکیل فرمات (متیل فرمات) می‌باشد که در مجاورت کاتالیست هموژن در دمای $80-100^\circ C$ و فشار 30-50 اتمسفر انجام می‌گیرد. این کاتالیست هموژن معمولاً متوکسید فلز قلیایی (به خصوص متوکسید سدیم) در فاز مایع می‌باشد. واکنش دوم، هیدروژنولیز² (شکست با هیدروژن) الکیل فرمات (متیل فرمات) به متانول است که در دمای $100-160^\circ C$ و فشار اتمسفری در حضور کاتالیست هتروژن انجام می‌گیرد. کاتالیست هتروژن، یک کاتالیست پایه مس می‌باشد.

در این سیستم، افزایش دما در محدوده $80-120^\circ C$ ، سبب افزایش تبدیل گاز سنتز در هر گذر می‌گردد. به طور کل، دما بر روی سرعت واکنش، انحلال پذیری گاز سنتز و فشار بخار محلول اثر مثبت دارد در حالی که بر طبق تئوری ترمودینامیکی، کاهش دما، تعادل ترکیبات را به سمت تشکیل متیل فرمات در واکنش کربونیل‌اسیون متانول منتقل می‌کند. اگر چه سرعت شکست با هیدروژن در دمای کم، بسیار پایین است. از نقطه نظر سینتیکی، افزایش دما سبب افزایش سرعت واکنش شیمیایی می‌شود. بنابراین، نتیجه این

1- Brookharen National Laboratory

2 - Hydrogenolysis

دو اثر رقابتی است، که سبب می‌شود تبدیل گاز سنتز تنها در محدوده $80-120^{\circ}\text{C}$ ، افزایش یابد. از الکل‌های بالاتر نیز می‌توان به عنوان الکل حامل استفاده کرد. اما از آنجا که به کار بردن آنها سبب محصولات نامطلوب می‌گردد و بازیافت محصول مشکل‌تر می‌شود، استفاده از متانول ترجیح داده می‌شود [16].

در این سیستم، افزایش فشار مشابه تمام واکنش‌هایی که کاهش حجم دارند، به نفع واکنش است. فشار درون راکتور، بر روی فشار جزئی CO ، H_2 و زمان ماند تاثیر می‌گذارد. فشار جزئی بیشتر CO و H_2 ، سبب انتقال جرم بیشتر CO و H_2 از توده فاز گاز به توده فاز مایع می‌گردد. در نتیجه غلظت CO و H_2 در فاز دوغابی بیشتر می‌شود. زمان ماند نیز با افزایش فشار، بیشتر می‌گردد چرا که سرعت جریان حجمی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش فشار جزئی و یا زمان ماند گازهای CO و H_2 منجر به افزایش تبدیل در هر گذر می‌شود [15 و 17].

مزایای سنتز متانول از طریق سنتز دو مرحله‌ای عبارت‌اند از:

- دمای واکنش نسبت به زمانی که از کاتالیست هتروژن استفاده می‌شود، کمتر است.
- تبدیل گاز سنتز در هر گذر، بیشتر است در نتیجه بار جریان برگشتی کمتر می‌گردد.
- چون واکنش در فاز مایع انجام می‌گیرد، انتقال حرارت در این سیستم بهتر انجام می‌شود.

مشکل اصلی این فرایند این است که مقدار ناچیز CO_2 و H_2O در خوراک گاز سنتز یا در سیستم واکنش، کاتالیست هموژن (الکوکسید فلز قلیایی) را غیر فعال می‌سازد. در نتیجه، احتیاج به خالص سازی کامل گاز سنتز است. در ضمن آزمایش‌ها نشان می‌دهند که این سیستم کاتالیست اگر چه در ابتدا فعالیت بالایی از خود نشان می‌دهد ولیکن پایداری ضعیفی دارد و به سرعت غیر فعال می‌گردد. در نتیجه فرایند فعال سازی کاتالیست غیر فعال، ضروری است. هر دو این فرایندها، هزینه بالایی دارند و به همین دلیل تجاری ساختن این فرایند غیر ممکن به نظر می‌رسد [15 و 17].

1-4-5- کاتالیست‌های هم‌رسوبی مس / اکسید روی / آلومینا

اگرچه کاتالیست‌های مس / روی برای مدت زمان طولانی برای سنتز متانول در دما و فشار کم شناخته شده بودند ولیکن به صورت تجاری مورد استفاده قرار نمی‌گرفتند. چرا که طول عمر این کاتالیست بسیار کم بود. علت این امر پایداری حرارتی ضعیف کاتالیست و همچنین مسموم شدن سریع آن توسط مقدار کم

گوگرد موجود در گاز سنتز بود. در اواسط دهه 1960 این مشکل با اضافه کردن آلومنیوم یا کروم حل شد. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که اثر پایداری آلومینا بیشتر از کروم می‌باشد [7].

روش ساخت این کاتالیست، روش هم‌رسوبی می‌باشد. در این روش محلولی از اجزا سازنده کاتالیست با یک محلول دیگر که با محلول اجزا سازنده تشکیل رسوب می‌دهد تیترا می‌گردد. اهداف نهایی در استفاده از روش هم‌رسوبی برای تولید کاتالیست عبارتند از:

- اختلاط عالی اجزا کاتالیست
 - تشکیل ذرات خیلی ریز با مساحت سطح بالا
- برای تولید کاتالیست باید از مواد شیمیایی مناسب استفاده کرد. زیرا در این مرحله است که به کاتالیست، قابلیت کاتالیستی داده می‌شود. در واقع رسوب، پیش‌ماده¹ کاتالیست است چرا که بالفعل یا بالقوه، در مقیاس میکروسکوپی دارای بافت لازم برای کاتالیست نهایی می‌باشد.
- نمک‌های محلول در آب اجزا سازنده کاتالیست را می‌توان از نوع نیترات، استات، فرمات، کربنات، اگزالات و دیگر نمک‌های محلول در آب انتخاب کرد. بهترین انتخاب، حالتی است که اثرات نامطلوبی بر روی کاتالیست نهایی نداشته باشد. برای مثال کلریدها و سولفات‌ها در صورت باقی ماندن در سطح کاتالیست به عنوان سم عمل می‌کنند. نمک نیترات فلزات عموماً نسبت به بقیه نمک‌ها برای ساخت کاتالیست ترجیح داده می‌شود. چرا که از میزان حلالیت بالایی در آب برخوردار می‌باشد، به طور عمده قابل دسترس و ارزان است. عامل رسوب‌دهنده را نیز می‌توان از بین کربنات فلزهای قلیایی (سدیم و پتاسیم)، کربنات آمونیوم، بیوکربنات فلزات قلیایی، بیوکربنات آمونیوم، هیدروکسید سدیم یا پتاسیم انتخاب کرد. با استفاده از این رسوب‌دهنده‌ها، رسوبات هیدروکسید، کربنات، کربنات‌های بازی و یا بیوکربنات تشکیل می‌شود. از دلایل ترجیح دادن این مواد، به عنوان مواد واسطه در فرایند هم‌رسوبی می‌توان موارد زیر را نام برد:

- حلالیت نمک‌های فلزهای واسطه و دیگر اجزاء کاتالیست خیلی کم است. در نتیجه با محلول‌های بسیار فوق اشباع² می‌توان ذرات بسیار ریز به دست آورد.
- حلالیت محلول‌های حاوی جزء فلزی مثل نیترات فلز بالاست. لذا می‌توان محلول‌های غلیظی که درجه فوق اشباع بالایی دارند را به کار برد.

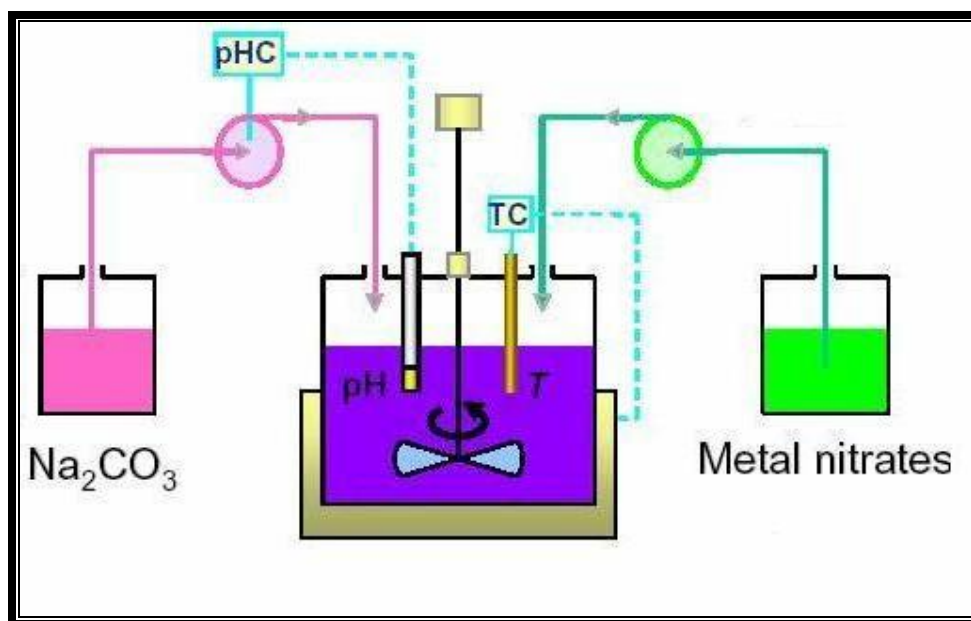
1- Precursor

2 - Very high supersaturation

- هیدروکسیدها و کربنات‌ها به سادگی توسط حرارت به اکسیدها با سطح بالا تجزیه می‌شوند. بدون اینکه سمی، نظیر باقی مانده گوگرد که از کلسیناسیون سولفات‌ها حاصل می‌شود، روی کاتالیست بر جای بگذارند [18].

برای تشکیل رسوب، روش‌های مختلفی وجود دارد که در زیر به آنها اشاره شده است:

- محلول نمک‌های فلزی (مس، روی و آلومنیوم) را با هم مخلوط کرده و سپس این مخلوط را تا دمای رسوبش گرم می‌کنند. محلول آبی رسوب‌دهنده نیز حرارت داده می‌شود. سرانجام هر دو این محلول‌ها به آب دی یونیزه شده که از قبل گرم شده است، به همراه اختلاط شدید و کنترل pH اضافه می‌گردد. شکل 1-5 طرح ساده‌ای از این روش را نشان می‌دهد.



شکل 1-5- طرحی ساده از روش تشکیل رسوب.

- محلول نمک‌های فلزی را با هم مخلوط کرده و دمای آن را تا دمای رسوبش بالا می‌برند. سپس این محلول آبی را به حجم کنترل شده و تعیین شده‌ای از محلول رسوب‌دهنده که از قبل گرم شده است، اضافه می‌کنند. این عمل اختلاط باید به سرعت انجام گیرد.
- محلول رسوب‌دهنده که از قبل گرم شده است به محلول گرم شده فلزات، اضافه می‌شود. این عمل با همزدن شدید باید انجام گیرد تا زمانی که به یک مقدار از پیش تعیین شده pH برسد.

رسوب‌گیری معمولاً در دمای $75-100^{\circ}\text{C}$ و pH در حدود 6/5-9/5 انجام می‌گیرد. در صورتی که رسوب‌گیری در دمای پایین‌تر انجام گیرد، اندازه کریستال‌های رسوبات تشکیل شده بزرگ‌تر می‌گردد. در نتیجه فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد. در pH کمتر از 6/5، رسوبات (به ویژه هیدروکسی کربنات) به سختی تشکیل می‌شوند و در pH های بسیار بالا، انحلال رسوب افزایش یافته و فرایند غیر اقتصادی خواهد بود. بنابراین pH رسوب‌گیری، باید حتماً در این محدوده قرار گیرد.

بعد از تشکیل رسوبات، برای بهتر شدن کیفیت پیش‌ماده کاتالیست، به رسوبات اجازه داده می‌شود تا در همان شرایط همزدن و در دمای رسوب باقی بمانند. به این عمل پیرسازی¹ گفته می‌شود. سپس رسوبات از مایع به روش فیلتراسیون جدا می‌گردند. رسوبات، حداقل یک بار ولی معمولاً چندین بار توسط آب دی‌یونیزه شده شسته می‌شوند. سپس به وسیله فیلتراسیون از آب جدا می‌شوند. در نهایت بر روی فیلتر شسته می‌شوند تا فلزات قلیایی تا جایی که ممکن است حذف شوند. به طور کل عمل شستشو باید سه هدف اصلی زیر را محقق کند:

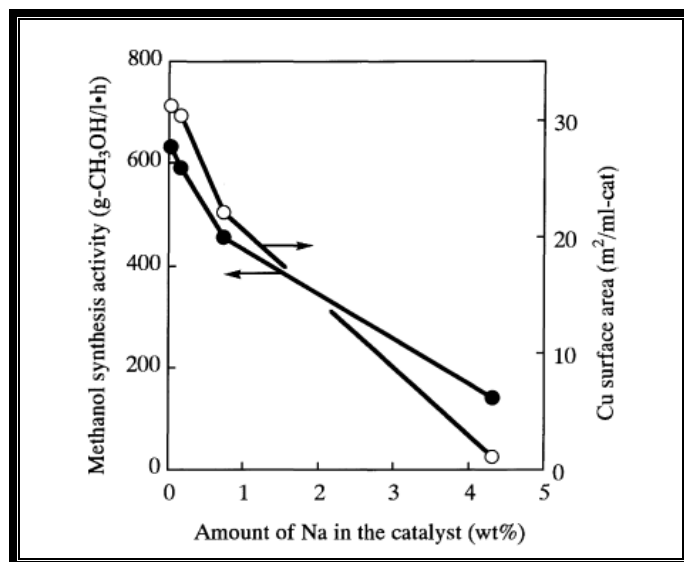
- جایگزینی آب خالص در خلل و فرج و فضاهای بین ذره‌ها به جای محلول مادر به منظور حذف یون‌ها یا مولکول‌های بی‌مصرف یا ناخواسته.
- دفع سطحی برخی یون‌ها یا مولکول‌های جذب شده روی سطح جامد یا آمیخته با جامد در پایان رسوب‌گیری و پیرسازی، از طریق انحلال آنها.
- مبادله برخی یون‌های ناخواسته یا بی‌مصرف به وسیله یون‌های دیگری که به سادگی از طریق تکلیس قابل تجزیه هستند.

در صورتی که عمل شستشو به خوبی انجام نگیرد به ویژه زمانی که از کربنات سدیم به عنوان رسوب‌دهنده استفاده شده است، حضور سدیم سبب تشکیل الکل‌های سنگین‌تر و کاهش انتخاب پذیری در کاتالیست و همچنین کاهش سرعت تولید CO و CH_3OH می‌شود. این کاهش تولید برای متانول بیشتر است (شکل 1-6). علت این امر را می‌توان به صورت زیر شرح داد:

- سدیم موجود بعد از عمل تکلیس به صورت نیترات سدیم ایجاد می‌شود و همین ماده از پیوند بین CuO ، ZnO و Al_2O_3 جلوگیری می‌کند. در نتیجه کریستالی شدن CuO و ZnO افزایش می‌یابد و اندازه ذرات کاتالیست بیشتر می‌شود.

1-Aging

- به دلیل افزایش کریستالی شدن، حضور سدیم سبب پراکندگی ضعیف Cu می‌شود. بنابراین سطح مس کاهش می‌یابد.
- در طول مدت زمان احیا کاتالیست، NaNO_3 باقی مانده تبدیل به ماده قلیایی می‌شود (اکسید سدیم و یا هیدروکسید سدیم، اگرچه تشکیل هیدروکسید سدیم به وسیله جذب آب ایجاد شده در طول احیا CuO ، ساده‌تر است). در نتیجه خاصیت قلیایی کاتالیست را افزایش می‌دهد که این سبب جذب شدید دی اکسیدکربن بر روی کاتالیست می‌گردد. می‌توان گفت که CO_2 جذب شده بر روی این مکان‌ها به سختی در شرایط واکنش دفع می‌شوند و به همین دلیل در واکنش نیز شرکت نمی‌کنند.
- پیوند Na، احیا پذیری فاز CuO در کاتالیست را نیز کاهش می‌دهد [19].



شکل 1-6- فعالیت و سطح مس کاتالیست هم رسوبی $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ به صورت تابعی از میزان سدیم در کاتالیست. شرایط واکنش: 523 K ، 5 MPa ، $\text{GHSV}=18000\text{ hr}^{-1}$ ، $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$.

همانطور که گفته شد، فاز و ترکیب پیش‌ماده کاتالیست، اثر بسیار زیادی بر روی کارایی آن دارد. بررسی ترکیب پیش‌ماده‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی مخلوط محلول نیترات روی/مس با کربنات آمونیوم، توسط پراش پرتو ایکس نشان داده است که مس در ابتدا بیشتر به صورت ملاکیت¹،

1- Malachite

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ، و یا هیدروکسی نیترات مس، $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ، وجود دارد. با گذشت زمان برخی از اتم‌های مس توسط اتم‌های روی جایگزین می‌شوند و فاز زینک مالاکیٹ¹ و یا روزاسیت²، $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_3\text{CO}_3$ ، حاصل می‌شود. روی نیز می‌تواند به صورت کربنات پایه روی یا هیدروزینکات³، $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ، ایجاد گردد. پس از گذشت زمان، با نفوذ اتم‌های مس در این فاز، فاز جدید آریکالسیت⁴، $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ، حاصل می‌شود. جدول 1-5، نام این فازها به همراه فرمول آنها را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

جدول 1-5- فرمول و نام فازهای قابل تشکیل در پیش‌ماده کاتالیست هم‌رسوبی Cu/Zn

نام فاز	فرمول نمایی فاز
هیدروکسی نیترات مس	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
مالاکیٹ	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
کربنات پایه روی (هیدروزینکات)	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$
فاز زینک مالاکیٹ (روزاسیت)	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_3\text{CO}_3$
آریکالسیت	$(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$

با اندازه‌گیری فعالیت نمونه‌های مختلف، نتایج زیر بدست آمده است:

- حضور گروه‌های نیترات پایه در رسوبات به شدت سبب کاهش کارایی کاتالیست می‌گردد.
- فازهای مالاکیٹ و هیدروزینکات، فازهای نسبتاً مفیدی در پیش‌ماده هستند.
- روزاسیت و آریکالسیت دو فاز کلیدی و مهم در تهیه موفقیت آمیز کاتالیست سنتز متانول فعال می‌باشند. تجزیه حرارتی این دو فاز سبب پراکندگی مناسب اکسید روی و مس در اندازه میکرو می‌گردد [6]. اندازه‌گیری‌های DTA⁵، پیش‌ماده نشان می‌دهد که پیک تجزیه هیدروزینکات و روزاسیت در سیستم دوتایی Cu-Zn پهن‌تر می‌باشد و در ضمن نسبت به فاز مالاکیٹ مس خالص و هیدروزینکات روی خالص به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌شود. علت این امر را

1- Zinc-Malachite

2- Rosasite

3- Hydrozincite

4- Aurichalcite

5- Differential thermal analysis

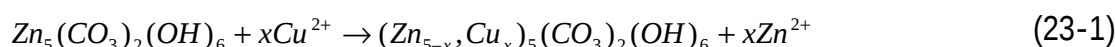
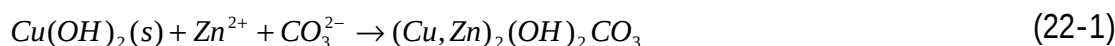
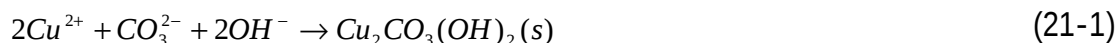
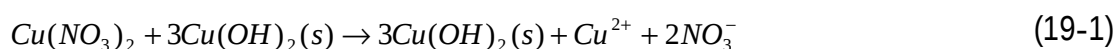
می‌توان اختلاط مس (II) و روی (II) در فازهای هیدروزیנקات و روزاسیت دانست. هر چه این اختلاط بیشتر باشد، کاتالیست فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهد. چرا که فعالیت ویژه کاتالیست به طور مستقیم با سطح مس رابطه ندارد بلکه با سطح ویژه‌ای از ذرات مس متناسب است که با اکسید روی در تماس هستند. این هم به ساختار کاتالیست و پیش‌ماده آن بستگی دارد. به عبارتی همکاری بیشتر مس و روی، سبب تشکیل فازهای روزاسیت و آریکالسیت می‌شود و این فازها، فازهای مهمی برای تهیه کاتالیست با فعالیت بالا می‌باشند.

- از بین دو فاز مهم روزاسیت و آریکالسیت، فاز اول آسانتر تشکیل می‌شود. در حالی که تشکیل فاز دوم فعالیت کاتالیست را برای سنتز متانول بیشتر افزایش می‌دهد. همچنین محلول جامد حاصل شده از آریکالسیت بسیار پایدارتر است. علت این امر را می‌توان توسط ساختار آریکالسیت شرح داد چرا که در این فاز پراکندگی CuO و ZnO در داخل همدیگر در کاتالیست تکلیس شده نسبت به روزاسیت بیشتر است. در نتیجه کریستال‌های مس در کاتالیست احیا شده نیز بیشتر پراکنده می‌گردند. در ضمن اندازه کریستال‌های CuO و ZnO در کاتالیست تکلیس شده و همچنین اندازه کریستال‌های مس در کاتالیست احیا شده نسبت به روزاسیت کمتر می‌باشد. بعلاوه هر دانه CuO در فاز آریکالسیت توسط دانه‌های ZnO بیشتری احاطه شده است، در نتیجه مقدار زیادی H فعال برای احیاء CuO ، در اختیار CuO قرار می‌دهد چرا که جذب هیدروژن بر روی ZnO بهتر از Cu صورت می‌گیرد و به این دلیل احیا اکسید مس در این حالت آسانتر انجام می‌شود [21 و 22].

روش تهیه و شرایط تولید رسوبات فاکتورهای مهم در تعیین فاز پیش‌ماده می‌باشند. برای مثال نسبت مولی مس به روی، سرعت اضافه کردن محلول رسوب‌دهنده به محلول نمک‌های مس و روی، غلظت محلول رسوب‌دهنده، pH و دمای رسوب‌زایی و همچنین مدت زمان پیرسازی از عوامل مهم در تعیین نوع فاز پیش‌ماده می‌باشند. Li و همکارانش، پیش‌ماده‌های رسوب داده شده در pHها و دماهای مختلف توسط محلول نیتрат فلزات سه تایی Cu-Zn-Al به روش هم‌رسوبی را بررسی کردند و اعلام کردند که در $\text{pH} \leq 6$ ، هیدروکسی نیترات مس بیشتری تشکیل می‌شود. در نتیجه کاتالیست حاصل از این پیش‌ماده فعالیت کمی از خود نشان می‌دهد [24]. در حالیکه در $\text{pH} = 7$ ، فاز اصلی، فازی شبیه آریکالسیت است. بنابراین فعالیت کاتالیست حاصل، بیشتر است. Fang و همکارانش، تغییر فاز و ترکیب پیش‌ماده را در طول

دوره پیرسازی بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش مدت زمان پیرسازی، هم‌افزایی قوی‌تری بین Cu و ZnO در کاتالیست نهایی ایجاد می‌گردد [22]. به این دلیل تشکیل دو فاز روزاسیت و آریکالسیت بیشتر می‌گردد. در نتیجه فعالیت و پایداری کاتالیست با افزایش پیرسازی افزایش می‌یابد. Shen و همکارانش اثر شرایط تهیه کاتالیست را بر ساختار پیش‌ماده بررسی کردند و نتیجه گرفتند که سرعت‌های مختلف اضافه کردن مخلوط مس و روی به محلول کربنات هیدروژن سدیم (NaHCO_3) اثر زیادی بر روی غلظت محلی یون‌های مس و روی دارد، در نتیجه رسوبات مختلف حاصل می‌گردد و در نهایت ساختار پیش‌ماده نیز متفاوت خواهد بود [22].

واکنش‌هایی که در طول رسوب‌زایی نیترات مس و نیترات روی توسط کربنات سدیم انجام می‌گیرد، عبارتند از:



تغییر رنگ در طول مدت رسوب‌زایی، در اثر تولید $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ حاصل می‌شود. در زمان رسوب‌زایی pH محلول‌ها باید ثابت نگه داشته شود ولیکن در زمان پیرسازی، pH محلول‌ها بالا می‌رود. علت این امر را می‌توان به دلیل تشکیل واکنش‌های زیر دانست [22]:



رسوبات شسته شده حاوی پیش‌ماده آب دار می‌باشند که باید خشک شوند. فرایند خشک کردن عبارت از حرارت دادن کاتالیست در محدوده دمایی $80-150^\circ\text{C}$ (با توجه به نوع سیستم کاتالیستی، شرایط واکنش، نوع مواد مصرفی)، جهت حذف مایع (معمولاً آب) و رطوبت اضافی از درون خلل و فرج شبکه کاتالیست. فاکتورهای مهم در مرحله خشک کردن که عملکرد کاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد عبارتند از:

- سرعت حرارت دادن
- درجه حرارت نهایی و زمان حرارت دادن

• نوع اتمسفر مصرفی

خشک کردن در دمای پایین‌تر موجب می‌شود که سطح کمتری از بین رود. بنابراین خشک کردن در خلأ و در دماهای پایین روش مناسب آزمایشگاهی است [25 و 26]. رسوبات کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ را معمولاً در دمای 110°C در فشار اتمسفریک به مدت یک شب خشک می‌کنند. رسوبات خشک شده باید کلسینه شوند. فرایند کلسیناسیون عبارت است از عبور دادن جریان هوا از روی کاتالیست همراه با افزایش تدریجی دما تا زمانی که به درجه ماکزیمم برسد. بیشترین مقدار درجه حرارت بیش از درجه حرارت واکنش شیمیایی است. بعد از رسیدن به ماکزیمم دما به مدت 5 تا 6 ساعت جریان هوا از روی کاتالیست عبور می‌کند. در این مرحله ترکیبات موجود تجزیه شده و ترکیب نهایی کاتالیست به دست می‌آید. البته درجه حرارت و زمان کلسیناسیون از جمله عوامل موثر در ترکیب به دست آمده است. با توجه به نتایج حاصل از بررسی اشعه ایکس، می‌توان دریافت که آیا ساختار بلوری حاصل شده جهت انجام واکنش مورد نظر مناسب است یا نه. پس از این بررسی می‌توان در مورد درجه حرارت و زمان انجام فرایند تکلیس اظهار نظر نمود. اهداف کلی تکلیس عبارتند از:

- رسیدن به یک ساختمان کاملاً مشخص برای عوامل فعال یا پایه
 - تنظیم هم زمان بافت، سطح و حجم تخلخل
 - دستیابی به یک مقاومت مکانیکی مناسب، در صورتی که از قبل وجود نداشته باشد.
- شرایط فرایند کلسیناسیون تاثیر زیادی بر روی سطح مخصوص، توزیع اندازه خلل و فرج، پایداری، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر خرد شدن و فعالیت کاتالیستی دارد. این شرایط عبارت اند از:

- دمای کلسیناسیون
 - محیط (هوا، خلأ و یا گاز بی اثر)
 - سرعت افزایش دما
- برای مثال، افزایش بیش از حد زمان و دمای کلسیناسیون باعث متلاشی شدن پایه، کم شدن سطح مخصوص، کاهش خلل و فرج ریزتر و تخریب مراکز فعال می‌شود [27].
- رسوبات خشک شده این کاتالیست، معمولاً در دمای بین $200-450^\circ\text{C}$ و ترجیحاً در دمای $250-350^\circ\text{C}$ به مدت 3-10 ساعت تکلیس می‌شوند تا کاتالیست هتروژن حاصل شود. در اثر تکلیس،

ترکیبات قابل تجزیه فلزات حاصل از هم‌رسوبی (کربنات)، در برابر حرارت به اکسید فلزهای موجود تبدیل می‌شوند.

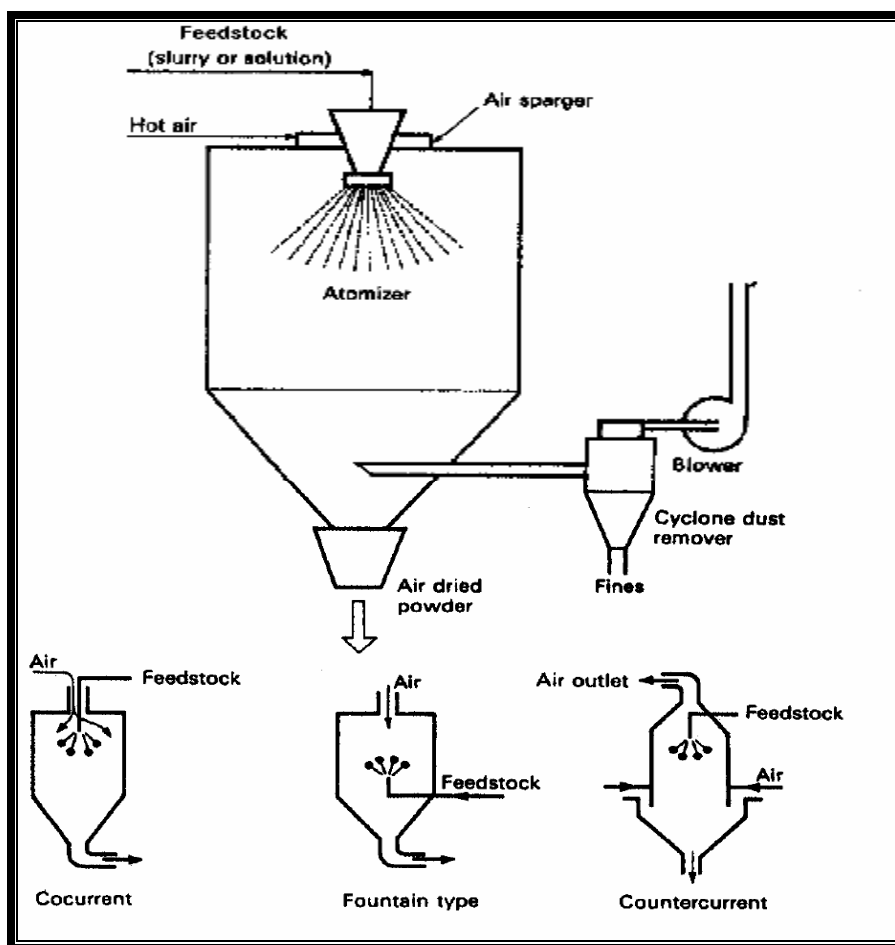
مرحله نهایی تهیه کاتالیست، شکل‌دهی کاتالیست است. البته ترتیب زمان عملیات تکلیس و شکل‌دهی بستگی به ویژگی‌های کاتالیست دارد. برای مثال، در صورتی که تکلیس بی‌نظمی‌های زیادی را در بافت کاتالیست به وجود آورد، شکل‌دهی ابتدایی را از بین می‌برد و بهتر است بعد از تکلیس شکل‌دهی شود. می‌توان برای بهینه سازی مقاومت مکانیکی، بعد از شکل‌دهی مجدداً کاتالیست را تکلیس کرد. اما در مواردی که تکلیس بافت کاتالیست را تغییر ندهد، می‌تواند مقدم بر شکل‌دهی باشد.

شکل کاتالیست، میزان افت فشار، مساحت سطح خارجی، خصوصیات مکانیکی نظیر مقاومت در برابر سایش، خوردگی و استحکام را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به عنوان مثال اگر دو کاتالیست با قطر و طول مشابه ولی اشکال متفاوت حلقه‌ای و استوانه‌ای وجود داشته باشند، وقتی که این دو کاتالیست از نظر عملکرد و خصوصیات مورد مقایسه قرار می‌گیرند، مشاهده می‌شود که در کاتالیست حلقه‌ای میزان افت فشار به اندازه 50% و مساحت سطح خارجی 20% بیشتر از حالت استوانه‌ای می‌باشد.

روش‌های مختلف شکل‌دهی عبارتند از:

- تهیه ریز دانه‌های پودری: خرد کردن، اغلب یک عمل مقدماتی برای تولید خوراک جهت دستیابی بعدی به دانه‌هاست. معمولاً خرد کردن با ایجاد برخورد‌های متوالی بین خردشونده و یک جرم بسیار سخت، که جسم خردکننده است، انجام می‌شود. پایین‌ترین حد برای اندازه پودر حاصل در حدود چند میکرون است. این چنین کاتالیست‌های پودری شکل به دلیل نداشتن مقاومت مکانیکی کافی، برای استفاده در بستر سیال مناسب نیستند.
- خشک کردن به روش اتمی کردن کردن (خشک‌کن پاششی¹): این روش، مطابق شکل 1-7، شکل‌دهی و خشک کردن را به طور هم زمان انجام می‌دهد. این عمل که مبتنی بر پاشیدن جسم خشک‌شونده به شکل قطرات بسیار ریز در یک جریان گاز بسیار داغ است، تنها برای به دست آوردن ذراتی با قطر کم (7 تا 700 میکرون) مناسب است. در مورد ذرات درشت‌تر، شدت فراورش باعث پیدایش گرمای موضعی بیش از حد در جامد شده که بعداً مشکلات انتقال ناگهانی بخار آب تولید شده را به دنبال خواهد داشت که احتمالاً موجب تخریب مکانیکی جامد می‌شود.

1 - Spray- dring



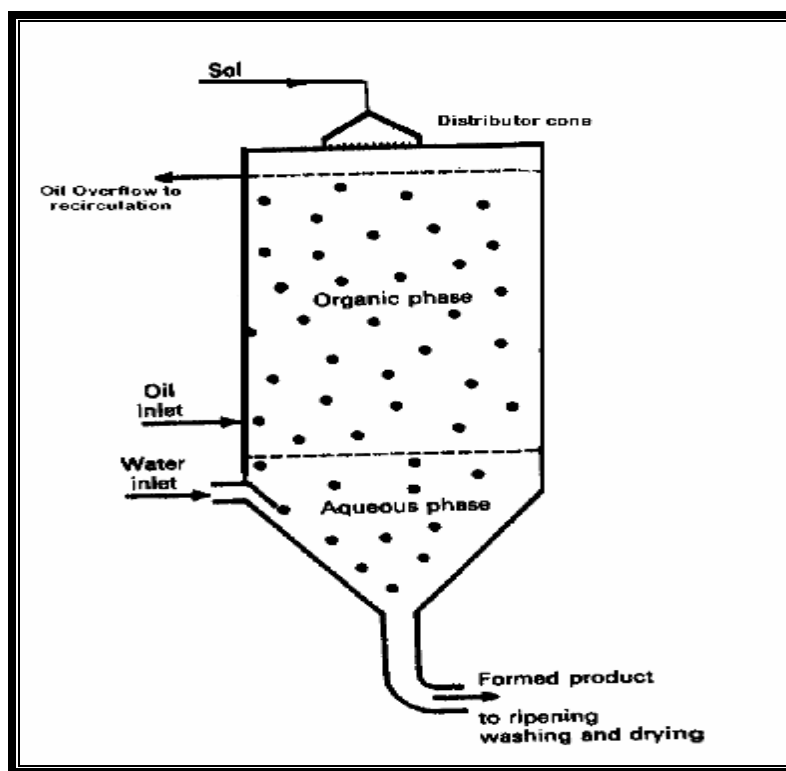
شکل 1-7- نمایش ساده خشک کردن پاششی.

- انعقاد قطره‌ای¹: این روش از محلول‌های کلونیدی ناپایدار شروع می‌شود و تشکیل ژل، رسیده شدن و شکل‌دهی را به طور هم زمان انجام می‌دهد. شکل 1-8 نمونه بسیار ساده ای از یک راکتور انعقاد قطره‌ای را نشان می‌دهد. محلول آبی کلونیدی توسط تزریق‌کننده پودری که سوراخ‌های آن متناسب با قطر گلوله‌های مورد نظر است، به صورت قطرات ریز پخش می‌شود. این قطرات از یک حلال غیر قابل امتزاج با آب که دمای آن حدود 100°C است، عبور می‌کند. پیوندهای سطحی که به هنگام عبور از حلال در سطح قطرات ایجاد می‌شود، امکان تشکیل گوی‌های ژل را می‌دهد که باید رسیده و سپس خشک شوند. این انقباض تا زمانی که قطر گلوله بزرگ نباشد منجر به تخریب گلوله نمی‌شود. این عمل امکان تهیه ریز گلوله‌هایی در حدود چند میلی‌متر را میسر می‌سازد. متغیرهای

1- Oil drop or Oil up (تزریق از بالای ستون و یا تزریق از پایین ستون)

این عملیات عبارت اند از: دما، زمان تماس، غلظت محلول کلونیدی، pH، نوع حلال آلی (چگالی و نیروهای کششی).

- شکل دادن دانه‌ها: دستگاه‌هایی نظیر گرانول سازی، اکستروژن، قرص ساز و غیره می‌توانند اشکال مختلفی از ذرات کاتالیست نظیر گرانول، کروی، استوانه‌ای، حلقه‌ای، اکسترودر، گلوله‌ای و غیره را ایجاد نمایند. با توجه به شرایط واکنش (دما، فشار و نوع راکتور)، خصوصیات فیزیکی کاتالیست و نوع فرایند یکی از اشکال برای کاتالیست ساخته شده انتخاب می‌شود [27]. بهتر است برای شکل‌دهی کاتالیست در حدود 1-3% گرافیت به آن اضافه شود. زیرا گرافیت متراکم کردن و شکل‌دهی کاتالیست را آسان تر می‌سازد.



شکل 1-8- طرح ساده ای از انعقاد قطره‌ای (Oil drop).

کاتالیست شکل داده شده، معمولاً به همین شکل خرید و فروش و یا نگهداری می‌شود. ولیکن در بسیاری از فرایندهای کاتالیستی نظیر فرایند سنتز متانول از گاز سنتز، شکل فلزی فاز فعال، فعالیت کاتالیستی دارد. بنابراین کاتالیست قبل از به کار بردن در فرایند باید احیا شود. برای این کار اکسید فلزات

موجود در کاتالیست را توسط هیدروژن و یا برای کاهش سرعت احیا و جلوگیری از تولید گرما و کلوخه شدن¹ کاتالیست، بیشتر توسط مخلوط رقیق هیدروژن و گاز خنثی (مانند نیتروژن، آرگون و یا هلیوم) به فلز احیا می‌نمایند. این عمل عموماً در راکتور تولید متانول انجام می‌گیرد. عوامل مهم در احیا اکسیدهای فلزی عبارت اند از:

- سرعت حرارت دادن
- درجه حرارت نهایی
- مدت زمان احیا
- غلظت هیدروژن
- دبی هیدروژن ورودی

مقدار دبی گاز هیدروژن یا مخلوط هیدروژن/گاز خنثی باید به اندازه‌ای باشد که مولکول‌های آب که در خلال فرایند احیا بر روی سطح پایه تشکیل می‌شود را حذف نماید. چون آزمایش‌ها نشان می‌دهند که وجود مقدار کمی بخار آب از پراکندگی فاز فلزی بر روی پایه جلوگیری می‌کند [28].

برای احیا کردن کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز، می‌توان از گازهای احیاکننده دیگری مانند مونوکسیدکربن، گاز سنتز و همچنین متانول استفاده کرد. در زمانی که از متانول به عنوان احیاکننده استفاده می‌شود، متانول طبق واکنش گرماگیر زیر تولید H_2 می‌کند. در این فرایند، عامل احیا کننده H_2 و یا $HCHO$ می‌باشد [29]:



معمولاً احیا کاتالیست سنتز متانول معمولاً در دمای $200-300^\circ C$ به وسیله مخلوط گازی هیدروژن و نیتروژن انجام می‌گیرد. برای این عمل ابتدا گاز نیتروژن را به راکتور وارد کرده و فشار سیستم را به فشار مطلوب رسانده، سپس دمای راکتور را افزایش داده تا به $140^\circ C$ برسد. در این شرایط مخلوط گازی H_2/N_2 به سیستم وارد می‌شوند. در صورتی که احیائی انجام نگیرد (گاز ورودی و خروجی راکتور یکسان باشد) به این معنی است که دما کافی نبوده و دما باید کم کم افزایش یابد تا اختلاف در ورودی و خروجی راکتور ایجاد گردد. این دما باید ثابت نگه داشته شود تا دیگر احیائی انجام نگیرد. زمانی که ورودی و خروجی راکتور

1- Sintering

یکسان شد، دما دوباره افزایش می‌یابد. این عمل ادامه می‌یابد تا به دمای ماکزیمم برسد. می‌توان در حین افزایش دما، میزان گاز احیا کننده را در مخلوط گاز ورودی نیز افزایش داد.

همانطور که گفته شد، ساده‌ترین فرم کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ را می‌توان از رسوب‌زایی محلول نیتрат‌های مس، روی و آلومنیوم به وسیله رسوب‌دهنده کربنات سدیم و به دنبال آن فیلتراسیون، شستن، خشک کردن و تکلیس رسوبات به دست آورد. در روش تهیه، بهتر است رسوب‌زایی در دو مرحله انجام گیرد. به طوری که محلول آبی ترکیبات روی و آلومنیوم را به نسبتی که بتوانند با هم ساختار spinel بسازند، را توسط عامل رسوب‌دهنده، رسوب می‌دهند. رسوبات حاصل از مرحله اول، توسط آب دی یونیزه، کاملاً شسته می‌شوند. سپس رسوب‌زایی از محلول آبی ترکیبات مس و روی در حضور رسوبات اول، انجام می‌گیرد (رسوب‌زایی مرحله دوم). سرانجام این رسوبات مطابق روش‌های گفته شده، فیلتر، شسته، خشک و تکلیس می‌شوند. تحقیقات نشان داده‌اند که استفاده از روش رسوب‌زایی دو مرحله‌ای، سبب افزایش زیادی در پایداری کاتالیست می‌گردد [30]. جدول 1-6، شرایط عملیاتی و ترکیبات کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ را در پتنت‌های به ثبت رسیده نشان می‌دهد.

جدول 1-6- شرایط عملیاتی و ترکیبات کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز

مرجع	$\text{H}_2/\text{CO/CO}_2$	سرعت فضایی خوراک	فشار واکنش	دمای واکنش	ترکیب کاتالیست
[7]	$\text{CO/CO}_2: 0.5/1$ to 20/1 H_2 : St. to 5 St.	$100\text{-}3000\text{ hr}^{-1}$	750-2000 psig	400-560 F	Cu,Zn,Al
[8]	CO+CO_2 : 2-33vol% H_2 :50-95vol%	$200\text{-}80000\text{hr}^{-1}$ (400-20000)	10-400 atm (30-300 atm)	150-400 °C (200-300°C)	Cu, Zn,Cr
[9]	67vol% H_2 , 25% CO , 5% CO_2 ,1% CH_4 , 2% N_2	$2000\text{-}50000\text{hr}^{-1}$	20-500 (30-150) kg/Cm^2	150-350°C (200-280°C)	Cu, Zn,Cr
[10]	$(\text{CO+CO}_2)/\text{H}_2$: St to 1:10 (1.3 St to 3 St)	2000-50000 (5000-25000 hr^{-1})	10-400 atm (30-300 atm)	160-300°C (190-270°C)	Cu, Zn, Mg, Mn, Al,Cr
[11]	$(\text{CO+CO}_2)/\text{H}_2$: (2-33)/(50-95) vol%	200-80000 (400-20000 hr^{-1})	10-400 atm (30-300 atm)	150-400°C (200-300°C)	Cu, Zn, Cr
[12]	—	20000 hr^{-1}	2000 psig	750 F	Cu, Zn, Al
[13]	$(\text{CO+CO}_2)/\text{H}_2$: St to 1:10 (1.3 St to 3St)	2000-50000 (5000-25000) hr^{-1}	Up to 200atm (10-150 atm (80-120atm))	160-300°C (190-270°C)	Cu, (Zn, Mn, Mg) (Al, Cr)

مرجع	H ₂ / CO/CO ₂	سرعت فضایی خوراک	فشار واکنش	دمای واکنش	ترکیب کاتالیست
[14]	87.2 vol% H ₂ , 8.8 % CO, 4% CO ₂	—	300-1500 psig	450-750 F	Cu, Zn, (Al, Zr, Ti, Ca, Mg)
[15]	—	—	300-400 atm	260-400°C	Cu, Zn, Mg, Al, (W, Cr, Mo)
[16]	—	—	—	—	Cu, Zn, (Al, Cr), Mn
[17]	70vol% H ₂ , 23%CO, 3% CO ₂ , 3.5%CH ₄ , 0.5 %N ₂	2000-5000 hr ⁻¹	20-300 atm (30-150 atm)	150-300°C (200-280°C)	Cu, Zn, Cr
[18]	70vol% H ₂ , 23%CO, 3% CO ₂ , 3.5%CH ₄ , 0.5 %N ₂	2000-50000 hr ⁻¹	20-300 atm (30-150 atm)	150-300°C (200-280°C)	Cu, Zn, Al, Boron
[31]	83vol% H ₂ , 3.7%CO, 2.3% CO ₂ , 11%(CH ₄ ,N ₂)	—	300-1500 Psig	450-750F	Cu, Zn, (Al, Zr, Ti, Cr, Mn, Mg)
[32]	—	—	—	—	Cu, Zn, Al, Aluminium alkoxide as a coating
[33]	70vol% H ₂ , 23% CO, 3% CO ₂ , 3.5%CH ₄ , 0.5 %N ₂	2000-50000 hr ⁻¹	20-300atm (30-150atm)	150-300°C (200-280°C)	Cu, Zn, Al, boron
[34]	75.3vol%H ₂ , 10.8 %CO, 3.9% CO ₂ , 10%(CH ₄ ,N ₂)	10000 hr ⁻¹	50 bar	250°C	Cu, Zn, Al
[35]	—	1000-80000 hr ⁻¹	20-300 kg/Cm ² (30-200)	150-350°C (200-300°C)	Cu,Zn, Zr ,Al,Cr, Mg, V, oxyacid phosphorous
[36]	(CO+CO ₂)/H ₂ : 1/0.5 -1/20 (1/2 – 1/10)	5-25000 hr ⁻¹	Atmospheric pressure- 100000 Kpa	200-325°C	Cu, Zn, rare earth metal
[37]	0.06-0.25 mol CO, 0.01-0.2 mol CO ₂ , 0.01-0.07 steam, 0.001-0.03 O ₂ per 1mol H ₂	200-80000 (400-20000hr ⁻¹)	30-250 atm	200-350 °C	Cu, Zn, Al
[38]	70vol% H ₂ , 23% CO, 3% CO ₂ , 3.5%CH ₄ , 0.5 %N ₂	2000-50000 hr ⁻¹	—	—	Cu, Zn, Oxyacid phosphorous
[39]	64.7vol% H ₂ , 6.5% CO, 4.3% CO ₂ , 22%CH ₄ , 2.5 %N ₂	2000-80000 hr ⁻¹	20-300atm (30-150 atm)	150-300°C (200-280°C)	Cu, Zn, (Al, Cr, Mg, Mn, V)

مرجع	H ₂ / CO/CO ₂	سرعت فضایی خوراک	فشار واکنش	دمای واکنش	ترکیب کاتالیست
[40]	67.1vol% H ₂ , 23% CO, 7.2% CO ₂ , 1.5%CH ₄ , 1.2 %N ₂	1000-80000 hr ⁻¹	20-300 kg/Cm ² (30-200)	150-350°C (200-300°C)	Cu, Zn, Zr, boron
[41]	(CO+CO ₂)/H ₂ :1/0.5 -1/20 (1/2 – 1/10)	5-25000 hr ⁻¹	15-5000 Psi	200-350°C (200-300°C)	Cu, Zn, rare earth metal
[42]	25-60% CO, 0-2% CO ₂ , 0-4%CH ₄ ,N ₂ and H ₂ in balance	1000-10000 hr ⁻¹	80-150 bar (100 bar)	250-320 °C (280-300°C)	Cu, Zn, Al, rare earth metal, Alkali metal
[43]	CO/H ₂ : 1/ 0.1 -1/6 (1/0.2 – 1/4)	500-30000 hr ⁻¹ (4000-12000)	400-2000 psig (800-1600)	230-320°C (270-300°C)	Cu, Th, Zr, alkali metal
[44]	69vol% H ₂ , 23% CO, 7 % CO ₂ , 0.5%CH ₄ , 0.5 %N ₂	2000-50000 hr ⁻¹	20-300 atm (30-150 atm)	150-350°C (200-300°C)	Cu, Zn, Al, boron, Mg, Zr, La, Mn,Cr, silicon, P
[45]	60-80 vol% H ₂ , 5-30% CO, 3-10% CO ₂ , 0-5 % CH ₄ , 0-10 %N ₂	2000-50000 hr ⁻¹ (4000-20000)	3-12 MPa (4-10 MPa)	180-300°C	Cu, Zn, Al, Zr, Mn, Mo
[46]	70 vol% H ₂ , 22% CO, 5% CO ₂	2000-50000 hr ⁻¹	20-300atm (30-150atm)	150-350°C (200-300°C)	Cu, Zn, Al, boron,silicon, Mg, Mn, La, Zr, Cr, P
[47]	—	—	5 MPa	250°C	Cu, Zn, Al
[48]	75 vol% H ₂ , 22% CO, 3% CO ₂	—	1-10 MPa	150-300°C	Cu, Zn, Al, silicon, Zr, Ga, Pd
[49]	CO/CO ₂ / H ₂ /N ₂ /CH ₄ 1/1.35/10.08/1.16/3.26	—	60 bar	210-250°C	Cu, Zn, Al,

در کاتالیست Cu/ZnO/Al₂O₃، فلز مس و اکسید روی اجزا فعال کاتالیست هستند. در ضمن اینکه اکسید روی وظایف زیر را نیز انجام می‌دهد:

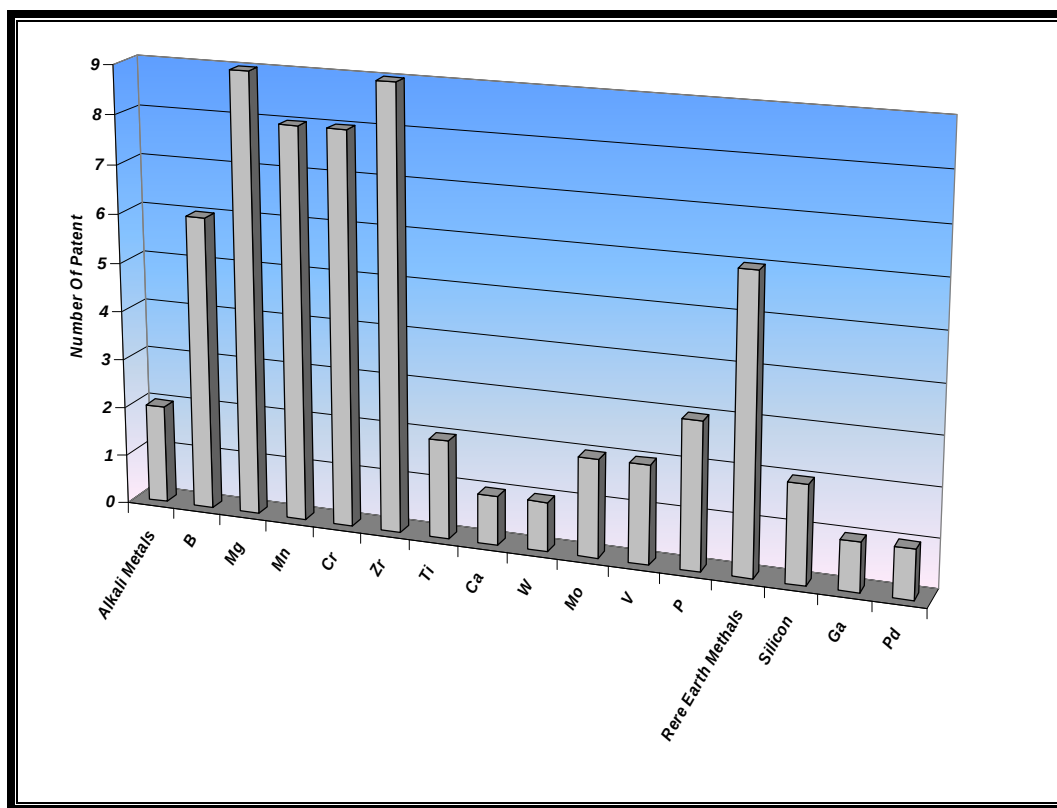
- اکسید روی به تولید پیش‌ماده مناسب در طول تهیه کاتالیست کمک می‌کند. در نتیجه پراکندگی بیشتری حاصل خواهد شد.

- در حضور Al_2O_3 ، اکسید روی رفتار مقاوم و سرسختی از خود نشان می‌دهد و انباشتگی غیر قابل اجتناب ذرات مس که در حین عملیات طولانی اتفاق می‌افتد، کلوخه شدن، را کاهش می‌دهد.
 - اکسید روی، مقاومت ذرات مس را نسبت به مسموم شدن به وسیله ناخالصی‌های خوراک گازی، مانند سولفایدها، کلرایدها افزایش می‌دهد و یا به عبارتی به صورت تله سم عمل می‌کند.
 - اکسید روی به عنوان یک اکسید اصلی، به صورت جزئی خصوصیت اسیدی Al_2O_3 را خنثی کرده و از تبدیل متانول به دی متیل اتر جلوگیری می‌کند.
- اگرچه مس به عنوان جزء فعال کاتالیست محسوب می‌شود، ولیکن در صورتی که میزان آن در کاتالیست زیاد باشد، پراکندگی مس در کاتالیست کاهش می‌یابد. بنابراین نه تنها فعالیت کاتالیست کم می‌گردد بلکه تمایل کاتالیست برای کلوخه شدن نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه طول عمر کاتالیست کم می‌شود.
- اکسید آلومنیوم، جزء مقاوم‌کننده در برابر حرارت محسوب می‌شود. چرا که به تجربه ثابت شده است فلزاتی نظیر آلومنیوم که به راحتی احیا نمی‌گردند، مقاومت حرارتی سیستم مس/روی را بهبود می‌بخشند. در صورتی که مقدار اکسید آلومنیوم زیاد شود، مراکز اسیدی بر روی کاتالیست تشکیل می‌شوند. در نتیجه محصول متانول، به دی متیل اتر دهیدراته می‌شود و انتخاب پذیری کاتالیست کاهش می‌یابد. بالعکس اگر میزان آلومنیوم در کاتالیست کاهش یابد، پایداری کاتالیست کم می‌گردد. بنابراین نیاز است ارتقادهنده¹هایی مثل Mg ، Mn و غیره به آن اضافه شود تا مقاومت کاتالیست بالا رود [45 و 47 و 49 و 50].
- ارتقادهنده به موادی گفته می‌شود که به مقدار کم به کاتالیست افزوده می‌شود تا فعالیت بهتر، انتخاب‌پذیری و یا پایداری بیشتری را در آن ایجاد کند. مکانیزم عمل ارتقادهنده‌ها به این صورت است که ترکیب تقویت‌کننده با ترکیبات فعال کاتالیست، نقش عمده‌ای در افزایش فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیست دارد. اغلب ارتقادهنده‌ها را می‌توان به ارتقادهنده‌های الیافی و ارتقادهنده‌های ساختاری تقسیم‌بندی نمود. یک ارتقادهنده الیافی، ماده‌ای خنثی است که از جمع شدن و انباشتگی بلورهای فعال کاتالیست که به شکل ذرات خیلی ریز وجود دارند، جلوگیری می‌نماید. همچنین اینگونه ارتقادهنده‌ها می‌توانند بر روی ساختمان بلوری تاثیر بگذارند و قادر هستند مساحت سطح مواد فعال را افزایش دهند. به طور عمده اندازه آنها باید از

1 - Promoter

اندازه اجزاء فعال کوچک‌تر باشد و همچنین بسیار خوب توزیع شده باشند. همچنین هیچ واکنشی با اجزاء فعال کاتالیست نداشته باشند. در حالی که ارتقادهنده‌های ساختاری اثرات شیمیایی و الکترونی روی کاتالیست دارند. مکانیزم عمل این ارتقادهنده‌ها دقیقاً مشخص نیست ولی ممکن است مکانیزم عمل تحت تاثیر نیروهای فیزیکی یا شیمیایی باشد [51].

شکل 1-9، ارتقادهنده‌های مختلفی که تا به حال برای کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز در پتنت‌ها به ثبت رسیده است را نشان می‌دهد.



شکل 1-9 - ارتقادهنده‌های به کار رفته برای کاتالیست سنتز متانول از گاز سنتز.

در کاتالیست هتروژن سنتز متانول از گاز سنتز، هر جا از فلزات قلیایی (به ویژه پتاسیم) به عنوان ارتقادهنده استفاده شده، هدف تولید متانول و الکل‌های بالاتر است. بنابراین در صورتی که هدف اصلی ما تولید متانول باشد، باید تا جایی که امکان دارد میزان فلزات قلیایی کم گردد. چرا که حضور این عناصر سبب افزایش تولید الکل‌های بالاتر می‌گردد و در نتیجه انتخاب‌پذیری کاتالیست برای تولید متانول کاهش می‌یابد [42 و 43].

منبع B در تهیه کاتالیست معمولاً اسید بریک و یا براکس می‌باشد. محلول آبی ترکیب B را می‌توان به محلول آبی نمک‌های فلزات اضافه کرد و کاتالیست را مطابق روش شرح داده شده تهیه کرد. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که اضافه کردن B، سبب افزایش پایداری کاتالیست می‌شود [45 و 52].

مولیبدنیوم را معمولاً به فرم پارامولیبیدات آمونیوم استفاده می‌کنند که در آب مقطر حاوی آمونیاک انحلال پذیر است، ضمن اینکه نمک آمونیوم را تشکیل می‌دهد (این ترکیب با حرارت دادن به اکسیدش تجزیه می‌شود). عموماً محلول آبی ترکیب مولیبدنیوم را به محلول آبی نمک‌های فلزات اضافه می‌کنند. این ماده سبب بهبود فعالیت و انتخاب‌پذیری می‌شود و همچنین مقاومت در برابر سموم را افزایش می‌دهد.

سیلیکون را می‌توان به صورت ترکیب محلول در آب مانند محلول آبی سیلیکات سدیم به محلول آبی نمک‌های فلزات اضافه کرد و یا اینکه به صورت ترکیبی که در برابر حرارت به اکسید سیلیکون تجزیه می‌شود به دوغاب رسوبات اضافه کرد. در هر دو صورت میزان آن در کاتالیست باید کم (در حدود 0/3-0/9 درصد وزنی و ترجیحاً 0/5 تا 0/7) باشد. در صورتی که اکسید سیلیکون کمتر از این محدوده باشد، طول عمر کاتالیست کم می‌گردد. هنگامی که مقدار آن بیش از 0/9 درصد وزنی باشد، نه تنها طول عمر کاتالیست بهبود نمی‌یابد بلکه فعالیت کاتالیست هم کم می‌گردد [19].

آزمایش‌ها نشان می‌دهند که اضافه کردن منگنز به کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، سبب افزایش مساحت سطح مس، فضای Cu و همچنین پراکندگی آن می‌گردد، در نتیجه بازده متانول افزایش می‌یابد [53]. به نظر می‌رسد که نقش Cr_2O_3 بسیار شبیه Al_2O_3 در کاتالیست تجاری باشد. Al_2O_3 به عنوان پایدارکننده عمل می‌کند و در نتیجه کلوخه شدن را کاهش می‌دهد. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که اکسید کروم، Cr_2O_3 ، فعالیت مس را نیز افزایش می‌دهد [54].

افزودن MgO به کاتالیست Cu/ZnO/ZrO_2 سبب کاهش نسبتاً زیادی در سطح کاتالیست می‌شود. ولیکن تغییرات کاتالیست در طول واکنش شیمیایی کاهش می‌یابد. به عبارتی مقاومت حرارتی کاتالیست و طول عمر کاتالیست افزایش می‌یابد [55].

اکسید زیرکونیوم فعالیت خوبی هم برای واکنش تبدیل CO/H_2 و هم واکنش CO_2/H_2 نشان داده است. به نظر می‌رسد که افزودن این ماده سطح Cu را افزایش داده و همچنین سبب افزایش پراکندگی ذرات مس می‌شود، ضمن اینکه نسبت Cu^+/Cu^0 را بر روی سطح مس تنظیم می‌کند [56].

1-5-4-1- غیر فعال شدن کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

از مهم‌ترین دلایل غیر فعال شدن کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، کلوخه شدن حرارتی است. این نوع غیر فعال شدن توسط رشد کریستال‌های Cu و ZnO موجود در کاتالیست ایجاد می‌شود و در نتیجه سبب کاهش مساحت سطح فاز فعال (مس) می‌گردد. Hughes پایداری فلزات را به صورت زیر بیان کرده است [57]:

$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au} < \text{Pd} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Os} < \text{Re} \quad (27-1)$$

بنابراین خیلی عجیب نیست که کاتالیست‌های بر پایه مس نسبت به کاتالیست‌های فلزی معمول دیگر بسیار حساس‌تر باشند و باید در دمای نسبتاً پایین (معمولاً کمتر از 300°C) استفاده شوند. در کل پایداری حرارتی کاتالیست به ترکیب کاتالیست و روش ساخت آن و همچنین ترکیب فاز گازی مواد واکنش‌دهنده و محصولات بستگی دارد [2 و 57 و 58].

برای مثال همانطور که گفته شد، اضافه کردن مقدار کمی سیلیکا¹ در حدود 0/5 تا 0/7 درصد وزنی به کاتالیست، پایداری کاتالیست را به وسیله جلوگیری از رشد کریستال‌ها، بهبود می‌بخشد. اگرچه مکانیزم اثر سیلیکا در جلوگیری از رشد کریستال‌های اکسید فلزات در کاتالیست هنوز واضح نیست اما به نظر می‌رسد که پیوندی قوی بین ذرات سیلیکا و ذرات اکسید فلزات ایجاد می‌گردد [19 و 58].

آب تولید شده به همراه متانول، در طول سنتز متانول رشد کریستال‌های Cu/ZnO را تسریع می‌کند و سبب غیر فعال شدن کاتالیست می‌گردد. سنتز متانول از هیدروژناسیون CO_2 از طریق دو واکنش زیر به صورت موازی انجام می‌گیرد:



در سنتز متانول از گاز سنتز یا خوراک غنی از CO ، آب تولید شده از طریق واکنش زیر با CO واکنش داده و CO_2 و H_2 تولید می‌کند:

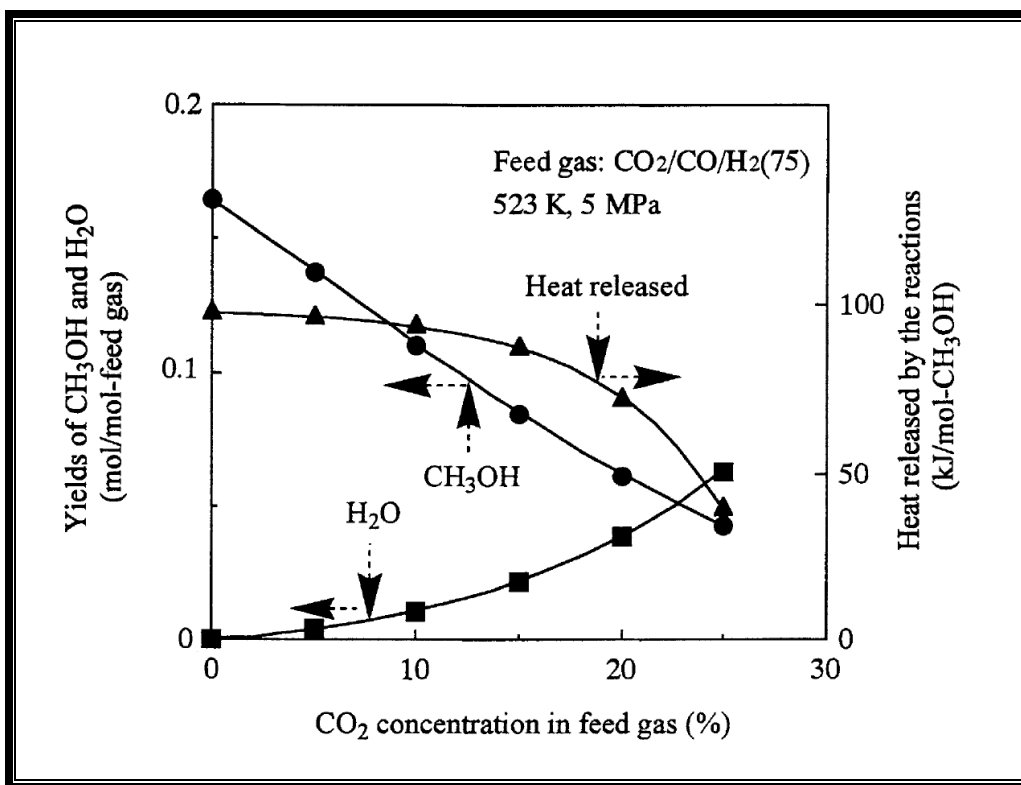


بنابراین زمانی که متانول از خوراک غنی از CO ، سنتز می‌شود مقدار کمتری آب تولید می‌گردد به همین دلیل کریستال‌های Cu/ZnO موجود در کاتالیست به سرعت رشد نمی‌کنند و غیرفعال شدن

1- Colloidal silica

کاتالیست خیلی شدید نیست. ولیکن زمانی که خوراک غنی از CO_2 باشد، به دلیل بیشتر بودن میزان آب تولید شده، غیر فعال شدن کاتالیست افزایش می‌یابد.

شکل 1-10، بازده متانول، آب و گرمای آزاد شده را به صورت تابعی از غلظت CO_2 در خوراک گازی نشان می‌دهد. به وضوح مشاهده می‌شود که بازده متانول با افزایش غلظت CO_2 در خوراک گازی کاهش می‌یابد، در حالی که میزان تولید آب بیشتر می‌گردد [58].



شکل 1-10- بازده متانول، آب و گرمای آزاد شده تعادلی در سنتز متانول به صورت تابعی از غلظت CO_2 در خوراک گازی.

از نظر ترمودینامیکی کاتالیست‌ها در دمای عملیاتی پایین تمایل شدیدی برای جذب سموم از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل کاتالیست‌های مس، نسبت به مقدار بسیار کم سم‌هایی که مکان‌های فعال کاتالیست را می‌بندند مانند گوگرد احیا شده و یا گروه‌های فسفر حساس هستند. در شرایط عملیاتی نرمال، گوگرد یک سم قوی برای مس به وسیله تغییر آنتالپی (مطابق واکنش 1-31) محسوب می‌شود. غلظت گوگرد در خوراک باید به حداقل مقدار ممکن 0/5 ppm، ترجیحاً 0/1 ppm کاهش یابد. غلظت بالاتر گوگرد

سبب غیر فعال شدن سریع کاتالیست می‌گردد. گوگرد از H_2S و یا ترکیبات دیگر گوگرد دار بر روی کاتالیست جمع می‌شود [2 و 57].



همانطور که در قبل نیز اشاره شد، اکسید روی در محدود کردن مسمومیت کاتالیست مس توسط حذف H_2S خوراک گازی به وسیله تشکیل سولفید روی بسیار موثر است (مطابق واکنش 32-1).



یکی دیگر از سموم کاتالیست‌های مس، ترکیبات کلردار می‌باشند. مسمومیت کاتالیست‌های مس توسط کلر می‌تواند توسط چندین مکانیزم زیر به صورت موازی انجام شود:

- اتم‌های کلر جذب شده، می‌توانند مکان‌های کاتالیست را تغییر دهند و یا اینکه ببندند.
- نقطه ذوب پایین و قابلیت تغییرپذیری زیاد سطح کلراید مس (I) به این معنی است که حتی مقدار کمی هالید مس کافی است تا گروه‌های متحرک را فراهم سازد تا سرعت کلوخه شدن کاتالیست‌های مس، افزایش یابد.
- مسمومیت کاتالیست‌های مس به وسیله ترکیبات گوگرددار احیا شده مانند H_2S توسط مقدار کمی از کلراید مس (I) تشدید می‌شود.
- اکسید روی موجود در کاتالیست‌های مس با ترکیبات هالیددار، تشکیل هالیدهای روی می‌دهد. هالیدهای روی، نقطه ذوب پایین دارند و سبب مسمومیت بیشتر کاتالیست و مشکلات کلوخه شدن می‌شوند.

بنابراین هالیدها، سموم خطرناکی برای کاتالیست‌های مس محسوب می‌شوند. در عمل تنها هالیدی که در واحدهای عملیاتی وجود دارد، کلراید و به فرم HCl می‌باشد. واکنش فلز مس با HCl در معادله 33-1 آورده شده است که از نظر ترمودینامیکی نسبت به واکنش مس با H_2S (31-1) موفقیت کمتری دارد. با این وجود به دلیل کم بودن نقطه ذوب $CuCl$ و همچنین مابقی گروه‌های کلرایددار $Cu(I)$ در شرایط واکنش، آنها به راحتی مهاجرت می‌کنند. در نتیجه حتی وجود مقدار کمی از کلرید، کلوخه شدن و مهاجرت سطح کریستال‌های مس را تسریع می‌کند. فرایند مشابهی توسط واکنش اکسید روی با کلراید مشاهده می‌شود، چرا که گروه‌های کلراید روی نیز تحرک شدیدی دارند و همین عامل سهم زیادی در کاهش فعالیت

کاتالیست از طریق تغییر ساختار دارد. در ضمن اینکه پایداری حرارتی کاتالیست را هم به شدت کاهش می‌دهد.



بر خلاف مسمومیت توسط گوگرد، اکسید روی هیچ محافظتی در برابر مسمومیت کلراید ایجاد نمی‌کند. به همین دلیل محدوده میزان HCl برای دور شدن از مسمومیت کاتالیستی نسبت به مسمومیت H₂S کوچک‌تر است [57].

در ترکیبات این کاتالیست آهن نیز نباید وجود داشته باشد. چرا که، آهن علاوه بر اینکه با گاز سنتز واکنش می‌دهد و کربنیل‌های آهن را تشکیل می‌دهد، سبب افزایش فعالیت کاتالیست در تشکیل محصولات واکنش فیشر-تروپش می‌گردد. بنابراین انتخاب پذیری کاتالیست برای تولید متانول کاهش می‌یابد [45]. همچنین اضافه کردن عناصری مانند نیکل و کبالت، سبب افزایش محصول جانبی هیدروکربن‌ها می‌گردد و نباید در ترکیبات کاتالیست Cu/ZnO/Al₂O₃ وجود داشته باشند.

5-1- سینتیک واکنش سنتز متانول بر روی کاتالیست مس

اگر چه سنتز متانول می‌تواند هم از هیدروژناسیون دی‌اکسیدکربن (واکنش 1-1) و هیدروژناسیون مونواکسیدکربن (واکنش 2-1) تولید شود، ولیکن به نظر می‌رسد که مکانیزم سنتز تمایل به هیدروژناسیون CO₂ دارد حتی زمانی که خوراک فقط گاز CO باشد. این اعتقاد هست که واکنش 2-1 در دو مرحله سری انجام می‌گیرد به طوری که با واکنش انتقالی آب-گاز (واکنش 3-1) شروع شده و سپس هیدروژناسیون CO₂ انجام می‌گیرد. مجموع این دو واکنش، واکنش 2-1 می‌شود. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که بازده متانول برای مخلوط واکنشی که حاوی CO و CO₂ است، بالاتر از مخلوط‌هایی است که تنها شامل CO و H₂ می‌باشند. مقاومت نفوذی حفرات کاتالیست متانول یکی از عوامل تاثیرگذار بر روی سرعت سنتز متانول است. این عامل بستگی به فعالیت کاتالیست، اندازه ذرات و تخلخل دارد.

دو معادله سرعت تجربی زیر برای سنتز متانول بر اساس نسبت مشخص CO و CO_2 (2-3 vol%) دی‌اکسیدکربن در مخلوطی که غلظت اکسیدهای کربن آن 30 vol% می‌باشد) در فشار 725 psia و دمای حدود $190-260^\circ\text{C}$ به دست آمده است [66]:

$$r_1 = k_1 P_{\text{CO}}^{0.5} P_{\text{H}_2} \left[1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} \right] \quad (35-1)$$

$$r_2 = k_2 P_{\text{CO}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{1.5} \left[1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right] \quad (36-1)$$

$$k_1 = 0.2032 \exp(-2954/T) \text{ kmol kg}_{\text{Cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$$

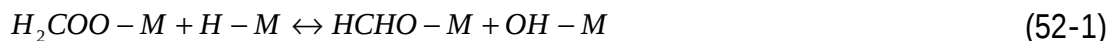
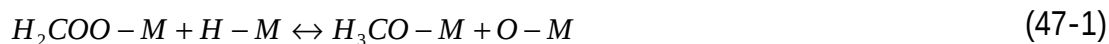
$$k_2 = 8.893 \times 10^{-3} \exp(-6163/T) \text{ kmol kg}_{\text{Cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$$

که در آن K_1 ، ثابت تعادل برای واکنش 2-1، K_2 ثابت تعادل واکنش 1-1، P فشار جزئی ماده زیرنویس شده و T ، دما بر حسب درجه کلوین می‌باشد. جمله منفی مشخص می‌سازد که سرعت واکنش تحت تاثیر واکنش برگشت (تجزیه متانول) قرار می‌گیرد. هر چه واکنش به تعادل نزدیکتر شود، سرعت واکنش تجزیه متانول افزایش می‌یابد و در نتیجه تاثیر آن بیشتر می‌گردد.

با وجود تحقیقات انجام شده، هنوز بحث درباره مکانیزم واکنش سنتز متانول و طبیعت شیمیایی مکان‌های فعال کاتالیست‌های تجاری بر پایه مس وجود دارد. شواهد زیادی نشان می‌دهند که گروه‌های فرمات، متوکسید و کربنات به عنوان ترکیبات واسطه بر روی سطح کاتالیست در طول سنتز به وجود می‌آیند. مطالعات نشان داده‌اند که جذب مولکولی متانول و فرمالدئید شاهدهی برای مکانیزم سطحی رداکس¹ (اکسایش-کاهش) می‌باشد. این مکانیزم شامل تجزیه اتمی آب به اتم اکسیژن و واکنش CO جذب شده با اتم اکسیژن جذب شده برای تولید CO_2 می‌باشد. واکنش‌های ابتدایی 16 مرحله‌ای، که می‌تواند این مشاهدات و بقیه مشاهدات را توجیه کند، به صورت خلاصه در زیر آمده است. در این واکنش‌ها، مکان کاتالیست با M و اتم یا مولکول جذب شده با $X-M$ نشان داده شده است [66]:



1- Redox



1-6- فرایندهای تولید متانول

فرآیند تولید متانول شامل سه بخش زیر می‌باشد:

- تولید گاز سنتز
- سنتز متانول
- خالص سازی متانول.

فرآیند معمول برای تولید گاز سنتز ریفرمینگ با بخار کاتالیستی گاز طبیعی، هیدروکربن‌های سنگین‌تر و زغال سنگ می‌باشد اما اکسیداسیون جزئی ریفرمینگ CO_2 ، ریفرمینگ اتوترمال و یا مجموعه‌ای از آنها نیز استفاده می‌شود. پس از تولید گاز سنتز، این مخلوط گازی به دست آمده فشرده شده

و از بستر کاتالیستی دیگری عبور داده می‌شود تا متانول و محصولات جانبی دیگر تولید شود. محصول خالص (متانول) توسط تقطیر جز به جز حاصل می‌شود.

به دلیل تبادل حرارتی و همچنین وجود جریان‌های بازگشتی، ارتباط زیادی بین این سه مرحله وجود دارد. به همین دلیل هر مرحله به طور کامل مستقل نیست. بزرگ‌ترین صاحبان تکنولوژی تولید متانول در فشار کم شرکت ICI، Lurgi و Topsøe می‌باشند. این فرآیندها به طور مختصر در ادامه شرح داده شده‌اند. تفاوت اصلی این فرآیندها در موارد زیر است:

- ترکیب کاتالیست
- طراحی راکتور
- روش بازیافت حرارت واکنش یا حذف آن
- طراحی مبدل‌ها
- سیستم تقطیر

1-6-1- فرایند ICI

فلودیگرام فرایند تولید متانول ICI، در پیوست 1، شکل 1، آورده شده است. در این فرایند ابتدا گاز طبیعی تا دمای 175°F توسط گاز سنتز تولید شده گرم در E-109 گرم می‌شود. تقریباً 10% گاز گرم شده با گاز Purge مخلوط شده و به عنوان سوخت استفاده می‌گردد. مابقی به سمت بخش گوگردزایی فرستاده می‌شود تا توسط جاذب اکسید روی موجود در M-101 و M-102، میزان گوگرد آن به 0/1 ppm کاهش پیدا کند. همواره یکی از این جاذب‌ها در سیستم قرار دارد و دیگری به عنوان پشتیبان¹ به کار برده می‌شود. گاز طبیعی گوگردزایی شده، به اشباع کننده C-101 فرستاده می‌شود. در آنجا به صورت ناهمسو با آب گرم به دست آمده از مبدل‌های حرارتی برخورد می‌کند. گاز طبیعی با تبخیر شدن آب، از بخار اشباع می‌شود.

جریان گاز تا حدود 800°F توسط کوره شعله مستقیم F-101 گرم می‌شود و سپس از آن به ریفرمر مرحله اول، R-101، فرستاده می‌شود.

واکنش‌های ریفرمینگ در لوله‌های R-101 که توسط کاتالیست با پایه Ni پر شده است، انجام می‌گیرد. گرمای مورد نیاز برای واکنش گرماگیر ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار (واکنش 1-53) توسط تبادل حرارتی ناهمسو با گاز سنتز تولیدی از ریفرمر مرحله دوم که وارد پوسته ریفرمر مرحله اول می‌شود، تأمین می‌گردد. در حدود 20% متان در مرحله اول به گاز سنتز تبدیل می‌شود.



محصولات ریفرمر مرحله اول به ریفرمر مرحله دوم فرستاده شده و با اکسیژنی که از بالای R-102 وارد می‌گردد، مخلوط می‌شود. ریفرمر مرحله دوم، راکتور بستر ثابت آدیاباتیک می‌باشد که با کاتالیستی با پایه Ni پر شده است. از آنجا که واکنش اکسیداسیون گاز طبیعی (واکنش 1-54) گرمازا است، دمای گاز سنتز تولید شده به 1780°F افزایش می‌یابد. این محصول گرم به پوسته ریفرمر مرحله اول می‌رود و با دمای در حدود 980°F خارج می‌گردد.



از آنجا که این گاز سنتز تولیدی قبل از افزایش فشار باید بیشتر سرد شود، از گرمای آن جهت گرم کردن آب اشباع کننده تا دمای 465°F در مبدل‌های E-106 و E-107 استفاده می‌شود. با این تبادل حرارتی دمای گاز سنتز به 500°F کاهش می‌یابد. دو مبدل متقابل E-108A و E-108B، در حالی که گرمای لازم را برای ستون‌های C-301 و C-302 تأمین می‌کنند، گاز سنتز را نیز تا دمای 205°F سرد می‌نمایند. سرانجام مبدل متقابل E-110 توسط گرم کردن خوراک گاز طبیعی، دمای محصول گاز سنتز را تا 100°F کاهش می‌دهد.

گاز سنتز سرد شده خروجی از E-110 با فشار تقریباً 500 psig، توسط کمپرسور سانتریفوژ K-201 تا فشار 1145 psig فشرده می‌شود. گاز سنتز فشرده شده با گاز سنتز برگشتی از کمپرسور بازگشتی K-202 آمیخته می‌شود. در نتیجه دمای مخلوط به حدود 127°F می‌رسد. در حدود یک سوم این جریان گازی قبل از وارد شدن به راکتور سنتز متانول (R-201) تا دمای 360°F در مبدل E-202 توسط محصول خروجی از R-201 پیش گرم می‌شود.

راکتور سنتز متانول ICI، شامل یک مخزن از نوع کوئینچ¹ است که دارای یک بستر پر شده از کاتالیست با پایه مس می‌باشد. مابقی دو سوم جریان گاز سنتز که پیش‌گرم نشده‌اند، به عنوان گاز کوئینچ در سه مرحله به راکتور تزریق می‌شوند تا به این طریق گرمای مازاد واکنش‌های گرمای درون راکتور، کم گردد و از رسیدن واکنش به مراحل اضافه جلوگیری شود. محصول گازی در دمای 482°F از راکتور خارج می‌شود و توسط تبادل حرارتی با آب اشباع کننده در مبدل E-210، دمایش به 357°F کاهش می‌یابد. پس از آن محصول گازی به وسیله پیش‌گرم کردن گاز سنتز ورودی به راکتور در E-202 بیشتر سرد می‌شود. کولر هوایی E-209 محصول گازی را تا دمای 165°F سرد می‌کند. کندانسور E-207 محصول متانول خام را با سرد کردن دما تا 100°F ، به مایع تبدیل می‌کند. متانول باقیمانده در فاز گاز توسط knockout drum V-201، از گاز سنتز واکنش نداده جدا می‌شود.

بیشتر گاز سنتز واکنش نداده از طریق کمپرسور برگشتی K-202، به راکتور متانول بازگردانده می‌شوند. مابقی گاز سنتز واکنش نداده شامل مقدار نسبتاً کمی گاز purge است که توسط آب در ستون شستشو C-201 شسته شده تا متانول باقیمانده بازیافت شود. سپس گاز purge شسته شده، قبل از اینکه به عنوان خوراک وارد turboexpander K-204 شود، توسط جریان فشار متوسط در مبدل E-206 گرم می‌شود. پیش‌گرم کردن مانع از تشکیل هیدرات جامد در expander می‌شود.

فشار جریان مایع متانول خام که knockout drum را ترک می‌کند توسط توربین هیدرولیک K-203 به 20 psig کاهش داده می‌شود و به flash drum V-202 تخلیه می‌شود. بخار حاصل flash drum با جریان purge gas مخلوط شده و به عنوان سوخت گازی برای F-101 به کار برده می‌شود.

جریان متانول خام حاوی آب، الکل‌های بالاتر و ترکیبات سبک² می‌باشند که باید خالص سازی شود. خالص سازی جریان توسط دو ستون تقطیر انجام می‌گیرد. جریان ابتدا به تانک ذخیره T-351 فرستاده می‌شود تا دبی و ترکیب خوراک یکنواخت گردد بدین ترتیب تقطیر آسان‌تر انجام می‌گیرد.

متانول خام تا دمای 130°F در مبدل متقابل E-301 توسط متانول گرم تقطیر شده پیش‌گرم می‌شود. سپس به ستون ترکیبات سبک C-301 فرستاده می‌شود و در آنجا ترکیبات سبک جدا می‌گردند. محصول

1 - Quench

2 - Light ends

پایینی این ستون به ستون متانول فرستاده می‌شود. در ستون متانول، متانول از بالای ستون و آب از پایین ستون خارج می‌گردد. محصول جانبی که حاوی الکل‌های بالاتر است از کنار برج خارج شده و ذخیره می‌گردد تا به عنوان سوخت بویلر استفاده شود.

1-6-2- فرایند Lurgi

فلودیگرام فرآیند Lurgi در پیوست 1، شکل 2، نشان داده شده است. در بخش اول (تولید گاز سنتز) خوراک گاز طبیعی ابتدا تا 175°F توسط تبادل حرارتی با گاز سنتز گرم در مبدل متقاطع E-109 گرم می‌شود. در حدود 10% این خوراک پیش گرم شده با گاز purge مخلوط شده و به عنوان سوخت مصرف می‌شود. مابقی توسط جاذب اکسید روی در M-101 و M-102 تا 0/1 ppm گوگردزدایی می‌شوند. یکی از این جاذب‌ها در سیستم قرار دارد و دیگری به عنوان پشتیبان¹ به کار برده می‌شود.

گاز طبیعی گوگردزدایی شده به دو قسمت تقریباً مساوی تقسیم شده و به عنوان خوراک به هر کدام از مراحل ریفرمینگ فرستاده می‌شود. یکی از قسمت‌های جریان خوراک با بخار فشار متوسط مخلوط شده و در مبدل متقابل E-101 توسط گاز داغ خروجی از ریفرمر تا حدود 850°F پیش گرم می‌شود و سپس به عنوان خوراک وارد ریفرمر مرحله اول F-101 می‌گردد. بخش اصلی ریفرمر مرحله اول، کوره‌ای از نوع fuel-fired می‌باشد. واکنش‌های ریفرمینگ در ردیفی از لوله‌ها که توسط کاتالیست با پایه Ni پر شده و در بخش تشعشع کوره قرار داده شده‌اند، انجام می‌گیرد. ردیف دیگری از لوله‌ها نیز در بخش جابه‌جایی کوره قرار داده شده است تا خوراک گاز طبیعی را پیش گرم کنند (E-101)، بخار فشار بالا را سوپر هیت کنند (E-102)، بخار فشار متوسط را سوپر هیت کنند (E-103) و هوای محفظه هوای احتراق را پیش گرم سازند (E-104). دمنده Induced draft (K-102) کمک می‌کند تا افت فشار حاصل از این ردیف لوله‌ها جبران شود. در مرحله اول در حدود دو سوم متان به گاز سنتز تبدیل می‌گردد.

محصول ریفرمر مرحله اول با نصف دیگر خوراک گاز طبیعی مخلوط می‌شود و به ریفرمر مرحله دوم (R-102) فرستاده می‌شود. سپس با اکسیژنی که از بالای این ریفرمر وارد می‌گردد، مخلوط می‌شود. ریفرمر

دوم یک راکتور بستر ثابت آدیاباتیک می‌باشد که با کاتالیستی با پایه Ni پر شده است. در اثر گرمای آزاد شده از واکنش‌های گرمای اکسیداسیون، دمای گاز سنتز تولید شده تا 1760°F افزایش می‌یابد. گاز سنتز گرم باید قبل از کمپرس شدن سرد شود. به همین دلیل در مبدل‌های حرارتی مختلف از حرارت آن استفاده می‌گردد.

بویلر E-105 که بخار فشار بالا تولید می‌کند، سبب سرد شدن محصول گاز سنتز تا دمای 1000°F می‌شود. بویلر E-106 که بخار فشار متوسط تولید می‌کند، گاز سنتز را تا دمای 650°F سرد می‌کند. مبدل E-107 که 1^{BFW} فشار بالا را پیش‌گرم می‌کند سبب بیشتر سرد شدن محصول گاز سنتز تا 500°F می‌گردد. مبدل‌های متقابل E-108A و E-108B، با سرد کردن گاز سنتز تا 205°F ، گرمای لازم برای برج‌های تقطیر C-301 و C-302 را فراهم می‌کنند. پس از سرد شدن محصول گاز سنتز در مبدل متقابل E-109 توسط خوراک گاز طبیعی، گاز سنتز در مبدل E-110 تا دمای 100°F سرد می‌شود.

گاز سنتز سرد شده در فشار 450psig ، E-110 را ترک کرده و توسط کمپرسور سانتریفوژ K-201 به فشار 1335psig می‌رسد. گاز سنتز کمپرس شده با گاز سنتز برگشتی از کمپرسور بازگشتی K-202 مخلوط شده و در نتیجه این اختلاط دمایش به 144°F کاهش می‌یابد. سپس این گاز در E-202 تا 257°F پیش‌گرم می‌شود و سپس به راکتورهای R-201A و R-201B وارد می‌شود.

راکتور سنتز متانول Lurgi شامل دو راکتور پوسته-لوله می‌باشد که کاتالیست پایه مس استفاده می‌کند. مرحله اول R-101A توسط BWF در پوسته خنک می‌شود و از طریق چرخه حرارتی² به همراه مخزن V-209، بخار فشار متوسط ایجاد می‌کند. راکتور مرحله دوم، که توسط خوراک گاز سنتز داخل لوله‌ها خنک می‌شود دمای عملیاتی کمتری دارد.

دمای محصول گاز خروجی از راکتور مرحله دوم تقریباً 450°F می‌باشد و تا 430°F به وسیله پیش‌گرم کردن BFW در E-210 سرد می‌شود و سپس با پیش‌گرم کردن خوراک گاز سنتز در E-202 بیشتر سرد می‌شود. کولر هوایی E-209 دمای گاز محصول را تا 165°F کم کرده و کندانسور E-207 با

1 - Boiler feed water

2 - Thermosiphon loop

کاهش دمای تا 34°F ، محصول متانول را کندانس می‌کند. متانول از گاز سنتز واکنش نداده در Knockout drum V-201 جدا می‌شود.

بیشتر گاز سنتز واکنش نداده، از طریق کمپرسور بازگشتی به راکتور تبدیل متانول برمی‌گردد. مابقی که شامل مقدار نسبتاً کمی گاز purge هستند توسط آب در ستون شستشو C-201، شسته می‌شود تا متانول باقیمانده بازیافت شود. گاز purge شسته شده توسط بخار با فشار متوسط در مبدل E-206 گرم می‌شود و سپس به عنوان خوراک به turboexpander K-204 فرستاده می‌شود. هدف از گرم کردن این است که هیدرات جامد تشکیل نشود. این expander به همراه توربین بخار، نیروی لازم برای دمنده هوا K-101 را تأمین می‌کند.

فشار جریان متانول خام پس از ترک V-201، توسط توربین K-203 به 20 psig کاهش می‌یابد. این توربین نیروی لازم برای پمپ BFW را تأمین می‌کند. متانول خام سپس به مخزن V-202 فرستاده می‌شود. بخار ایجاد شده با گاز purge مخلوط شده و به F-101 به عنوان سوخت فرستاده می‌شود. سیستم خالص سازی متانول دقیقاً مشابه سیستم تقطیر دارای دو ستون شرح داده شده برای فرآیند ICI می‌باشد.

1-6-3- فرایند Topsøe

فلودیاگرام فرآیند Topsøe در پیوست 1، شکل 3، نشان داده شده است. خوراک گاز طبیعی ابتدا تا 750°F در مبدل متقاطع E-109 توسط گازهای خروجی از ریفرمر مرحله اول گرم می‌شود. در حدود 10% این خوراک پیش‌گرم شده با گاز purge مخلوط شده و به عنوان سوخت ریفرمر به کار برده می‌شود. مابقی به بخش گوگردزایی فرستاده می‌شوند تا گوگرد موجود در آن توسط اکسید روی در M-101 و M-102 به 0/1 ppm کاهش یابد. یکی از این جاذب‌ها در سیستم قرار دارد و دیگری به عنوان پشتیبان به کار برده می‌شود. در حدود 5% گاز طبیعی، قبل از پیش‌گرم شدن از خوراک جدا شده و به عنوان سوخت برای تولید بخار به بویلرها فرستاده می‌شود.

گاز طبیعی گوگردزدایی شده به اشباع کننده C-101 فرستاده می‌شود و در آنجا به صورت ناهمسو با آب گرم حاصل از مبدل‌های حرارتی تماس پیدا می‌کند. گاز طبیعی توسط تبخیر آب در اشباع کننده، اشباع می‌شود. بیشتر بخار ریفرمر مرحله اول از این طریق تأمین می‌شود.

جریان گاز، اشباع کننده را در دمای 425°F ترک کرده و با بخار فشار متوسط مخلوط شده و سپس در مبدل متقابل E-101 توسط گاز داغ خروجی از ریفرمر تا 850°F پیش‌گرم می‌شود و پس از آن به عنوان خوراک وارد ریفرمر مرحله اول F-101 می‌گردد. بخش اصلی ریفرمر مرحله اول، کوره‌ای از نوع شعله مستقیم می‌باشد. واکنش‌های ریفرمینگ در ردیفی از لوله‌ها که توسط کاتالیست با پایه Ni پر شده و در بخش تشعشع کوره قرار داده شده‌اند، انجام می‌گیرد. یک سری لوله‌های دیگر نیز در بخش جابه‌جایی کوره قرار داده شده است تا ابتدا خوراک گاز طبیعی اشباع شده (E-101) و سپس خوراک گاز طبیعی تازه (E-109) و در پایان هوای محفظه احتراق (E-104) را پیش‌گرم کنند. دمنده (K-102) Induced draft کمک می‌کند تا افت فشار حاصل از این ردیف لوله‌ها جبران شود. در حدود 20% متان در این مرحله به گاز سنتز تبدیل می‌شود.

محصول ریفرمر مرحله اول به ریفرمر مرحله دوم R-102 فرستاده می‌شود و با اکسیژن مخلوط می‌گردد. ریفرمر مرحله دوم یک راکتور بستر ثابت آدیاباتیک می‌باشد که با کاتالیست پایه Ni پر شده است. به دلیل گرمازا بودن واکنش اکسیداسیون دمای محصول گاز خروجی تا 1830°F افزایش می‌یابد. گاز سنتز گرم باید قبل از کمپرس شدن برای سنتز متانول سرد شود. به همین دلیل در مبدل‌های مختلف از حرارت آن استفاده می‌شود. بویلر E-105 که بخار فشار بالا تولید می‌کند، سبب سرد شدن محصول گاز سنتز تا دمای 1000°F می‌شود. مبدل E-106 که بخار فشار بالا اشباع شده را سوپر هیت می‌کند، هم زمان سبب سرد شدن گاز سنتز تا دمای 875°F می‌گردد. مبدل E-107 که BFW فشار بالا را پیش‌گرم می‌کند، گاز سنتز را تا 500°F سرد می‌کند. مبدل‌های متقابل E-108A و B-108، گاز سنتز را تا 205°F سرد می‌کنند. از طریق این دو مبدل گرمای لازم برای برج‌های تقطیر C-301 و C-302 فراهم می‌شود. و در نهایت گاز سنتز در مبدل E-110 تا دمای 100°F سرد می‌گردد.

گاز سنتز سرد شده توسط کمپرسور سانتریفوژ K-201، تا فشار 1145 psig، کمپرس می‌شود. گاز سنتز کمپرس شده با گاز سنتز برگشتی از کمپرسور بازگشتی K-202 مخلوط شده و در نتیجه این اختلاط

دمایش به 126°F می‌رسد. سپس این گاز قبل از ورود به راکتور در E-202 توسط محصولات خروجی از راکتور تا 257°F پیش گرم می‌شود.

راکتور سنتز متانول Topsøe شامل سه راکتور سری بستر ثابت مشابه است (R-201A, R-201B و R-201C). محصولات خروجی از این راکتورها با پیش گرم کردن آب اشباع کننده در مبدل‌های E-210A و E-210B خنک می‌شوند. هر کدام از این راکتورها با کاتالیست پایه مس پر شده‌اند. محصول گازی راکتور نهایی در دمای 520°F راکتور را ترک می‌کند و با پیش گرم کردن خوراک گاز سنتز در مبدل E-202 خنک می‌شود. کولر هوایی E-209 دمای گاز را تا 165°F کم کرده و کندانسور E-207 با سرد کردن متانول خام تا دمای 100°F ، آن را کندانس می‌کند. متانول از گاز سنتز واکنش نداده در Knockout drum (V-201) جدا می‌شود.

بیشتر گاز سنتز واکنش نداده به راکتور تبدیل متانول از طریق کمپرسور بازگشتی K-202 برگشت داده می‌شود. مابقی گاز سنتز واکنش نداده که شامل مقدار نسبتاً کمی گاز purge می‌باشد توسط آب در ستون شستشو C-201، شسته می‌شود تا متانول باقیمانده بازیافت شود. گاز purge شسته شده توسط بخار فشار متوسط در مبدل E-206 گرم می‌شود و سپس به عنوان خوراک به turboexpander K-204 فرستاده می‌شود. گرم کردن مانع از تشکیل هیدرات جامد می‌شود. این expander به همراه توربین بخار، نیروی دمنده هوا K-101 را تأمین می‌کند.

فشار جریان خام متانول زمانی که V-201 را ترک می‌کند، توسط توربین K-203 به 20 psig کاهش می‌یابد. نیروی به دست آمده از این توربین صرف پمپ BFW می‌شود. گازهای خروجی به flash drum V-202 فرستاده می‌شوند. بخارات ایجاد شده با گاز purge مخلوط شده و به ریفرمر F-101 به عنوان سوخت فرستاده می‌شود.

سیستم خالص سازی متانول مشابه سیستم شرح داده شده در فرایند ICI می‌باشد.

