



اثر میزان تکلیس کاتالیست ارتقاء شده با منیزیم بر روی فعالیت متانول

ندا میرحسینی

دانشکده ولیعصر دختران تهران
N.mir89@yahoo.com

مرضیه حمیدزاده

شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، کیلومتر ۱۵ آزاد راه تهران - کرج
Hamidzadeh@nipc.ir

عباس طائب

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی
Taeb@iust.ac.ir

چکیده

کاتالیست‌های سه‌تایی $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ با ارتقاءدهنده منیزیمی به روش رسوب‌گیری همزمان آماده - سازی شده است. کاتالیست‌ها در یک راکتور لوله‌ای تیتانیومی تحت شرایط مشابه با شرایط عملیاتی صنعتی مورد آزمون‌های راکتوری قرار گرفتند و با بهترین نمونه‌ی تجاری در اختیار، مقایسه شده است. به منظور فهمیدن اثر میزان تکلیس روی تولید متانول کاتالیست‌هایی با شرایط درصدی تکلیس و یا به صورت کامل تکلیس آماده‌سازی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که کاتالیست آماده شده در مقایسه با کاتالیست تجاری خریداری شده فعالیت کاتالیستی بالاتری را دارد. اندازه‌گیری XRD آشکار ساخت که با افزایش درصد پیش‌ماده به نمونه تکلیس شده سبب افزایش سایز ذرات اکسید مس شده است که افت فعالیت کاتالیست را به همراه داشته است. همزمان با افزایش مقدار پیش‌سازنده و تشکیل مقدار بیشتر از Cu_2O احتمال تشکیل CuAlO_2 در دمای کمتری در کاتالیست تقویت می‌شود و از آنجاییکه این فاز غیرفعال است افت شدید فعالیت و گزینش پذیری در کاتالیست CZA3 را خواهیم داشت.

واژگان کلیدی: ارتقاءدهنده، روش ته نشینی، تکلیس، فعالیت کاتالیست

مقدمه

متانول یکی از محصولات و ماده خام مهم صنایع شیمیایی بوده که از گاز سنتز ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) تهیه می‌شود و در صنایع پتروشیمی از اهمیت زیادی برخوردار است. مطرح‌ترین کاتالیست این فرآیند، نمونه‌ی $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ است که در میان کاتالیست‌های شناخته شده، این ترکیب بهترین فعالیت و گزینش‌پذیری را برای سنتز متانول دارا می‌باشد (methanol, 2010). بعد از بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های مختلف بر روی کاتالیست دوتایی Cu/ZnO ، کاتالیست اصلاح شده با اکسید زیرکونیوم بالاترین فعالیت و بیشترین پراکندگی مس را نشان داده است (Tang et al, 2014). برخی از محققان اثر افزودن ارتقاءدهنده‌های مختلف را بر کاتالیست‌های سه‌تایی $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، برای واکنش سنتز متانول را بررسی کردند و نشان دادند که از میان اکسیدهای فلزی اکسیدهای منیزیم و زیرکونیوم بهترین عملکرد کاتالیستی را دارد (Meshkini et al, 2010). محققین دیگری مدعی شده‌اند که کاتالیست سه‌تایی که با اکسید زیرکونیوم ارتقا داده شده بالاترین فعالیت را در بیشترین درصد آلومینیوم به سبب افزایش فاز هیدروتالکیتی نشان داده است (Peng Gao et al, 1995). مهمترین روش تهیه این کاتالیزورها می‌توان از، روش هم‌رسوبی (Huber et al, 2008)، تلقیح (Lekhal et al, 2001)، سل ژل (Bao et al, 2008) و روش حالت جامد (Shi et al, 2012) هم که امروزه مطالعات اندکی بر روی آن انجام می‌شود، نام برد. مقادیر مختلف pH و دما و تغییر در دیگر شرایط ساخت کاتالیست، نظیر نحوه اختلاط دوغاب در طی رسوب‌گیری، دمای پیرسازی، زمان پیرسازی و سرعت رسوب‌گیری منجر به تشکیل فازهای مختلف می‌گردد (Spencer, 2000). محققین پتنتی ادعا کرده‌اند که با حذف مرحله تکلیس از پودر $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تحت اثر یک واکنش کاهش - اکسایش حرارتی باعث افزایش مساحت سطح کاتالیست شده است (US patent, 2010). بالتز و همکارانش بهترین عملکرد کاتالیست سه‌تایی $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ را در شرایط pH 6-8 و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد گزارش کرده‌اند و بالاترین فعالیت کاتالیست متانول برای این دسته از کاتالیست‌ها با زمان پیرسازی ۶۰ دقیقه مشاهده شده است (Baltes et al, 2008). کووالیک و همکارش نشان داده‌اند که افزایش دما تکلیس پیش‌ماده سبب کاهش فعالیت کاتالیستی و پراکندگی مس می‌شود (Kowalik and Prochniak, 2010). کاتالیست‌های سه‌تایی سنتز متانول که از پیش‌ماده هیدروتالکیتی مشتق شده، خواص کاتالیستی بالاتری را دارا می‌باشد (Gines et al, 1995). در این پروژه، تأثیر پارامتر فیزیکی درصد تکلیس پیش‌ماده کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر آنها بهینه گردید.

مواد و روشها

روش سنتز:

نمونه‌های کاتالیستی به متداولترین روش رسوب‌گیری همزمان با افزودن فلز منیزیم (۱٪) به کاتالیست شامل اکسیدهای مس (۶۵٪)، روی (۲۳٪) و آلومینیوم (۱۱٪) جهت بهبود کاتالیست متانول ساخته شده است. در ابتدا محلولی از نیترات مس، روی، آلومینیوم، منیزیم هر یک با مولاریته ۱/۲۱، ۰/۴۲۵، ۰/۲ و ۰/۰۷۵ تحت نرخ ثابت ۵۰ ml/min که به طور همزمان با محلول رسوب‌دهنده کربنات سدیم تحت نرخ‌های متغیر توسط پمپ پرستالتیک به راکتور شیشه‌ای حاوی ۲۲۰ سی سی آب افزوده می‌شود و ترکیب به شدت با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه همزده می‌شود. رسوب‌گیری محلول در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و در محدوده ثابت pH ۴-۶ انجام می‌گیرد که در طول فرآیند ته نشینی به وسیله تغییر نرخ محلول کربنات سدیم ثابت نگه داشته می‌شود سپس به رسوبات اجازه داده می‌شود تا در همان شرایط همزدن و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه تا تغییر رنگ محلول به رنگ سبز - آبی باقی بمانند. محدوده pH پیرسازی ۷-۷/۲ در نظر گرفته شده است که pH محلول را با افزودن مخلوط نیترات اشباع و اسید نیتریک کنترل می‌شود. سپس با عبور دادن محلول از کاغذ صافی و با استفاده از پمپ خلا محلول فیلتر شده و رسوب به دست آمده سه بار و هر بار به مدت ۱۵، ۳۰، ۴۵ دقیقه توسط ۵۰۰ سی سی آب مقطر تحت اختلاط شسته شد. پس از آن رسوبات شسته شده در آن به مدت یک شب در دمای ۱۰۰ درجه

سانتیگراد خشک می‌شود. رسوبات خشک شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد تحت جریان هوا با شدت جریان ۵ C/min به مدت ۳/۵ ساعت تکلیس می‌شوند تا رسوبات که به صورت هیدروکسی کربنات فلزات هستند به اکسید فلزات تبدیل شوند. در نهایت نمونه کاتالیستی تکلیس شده با پیش‌ماده تهیه شده اولیه بر اساس نسبت‌های ارائه شده در جدول ۱ با یکدیگر مخلوط می‌شود و نمونه پس از مخلوط شدن با میزان ۲ درصد وزنی گرافیت شکل‌دهی و بعد از قرص‌سازی، خرد و مش بندی شده و سپس به راکتور اضافه می‌گردد. به منظور نزدیک شدن به داده‌های صنعتی، آماده‌سازی آزمایشگاهی تحت شرایط مشابه با روش تولید متانول تجاری، انجام شده است.

جدول ۱: شرایط ترکیب ۳ کاتالیست ساخته شده

شماره کاتالیست	درصد فاز خشک شده	درصد فاز تکلیس شده
CZA1	۰	۱۰۰
CZA2	۱۵	۸۵
CZA3	۳۰	۷۰

تست راکتوری:

فعالیت کاتالیستی سنتز متانول در یک راکتور لوله‌ای تیتانیومی در فشار بالا ۵۰ بار، دما ۲۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت فضایی خوراک 14500 hr^{-1} با ترکیب گاز سنتز ورودی $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ ۸۰/۱۲/۸ بررسی شده است. احیاء کاتالیست با هیدروژن رقیق شده (۵ درصد مولی هیدروژن در نیتروژن) در فشار اتمسفریک می‌باشد. به منظور کنترل دمای مرکز راکتور از کوره با ۳ سنسور دمایی استفاده می‌شود که هر یک از آنها دمای متفاوتی خواهد داشت. دمای داده شده به منطقه پایینی کوره از دمای محیط ۲۵ تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد، که این منطقه از کوره سبب پیش گرم شدن خوراک، دمای منطقه میانی تا ۲۶۵ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد و دمای نقطه بالایی تا ۲۴۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. برای اطمینان از احیاء کامل، کاتالیست در همان شرایط احیاء به مدت ۱ شبانه روز باقی مانده و سپس فشار را تدریجاً تا ۵۰ بار بالا برده‌ایم.

آزمون راکتوری کاتالیست‌های تهیه شده در شرایط عملیاتی صنعتی یکسانی برای انجام یک روش مقایسه‌ای دقیق انجام شد. البته شایان ذکر است که برای آنالیز محصولات از دستگاه کروماتوگرافی آنالین مجهز به آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) که نسبت به مواد آلی حساس و آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) برای تجزیه بیشتر نمونه‌های آلی یا گازهای سوختنی استفاده شده است. شدت جریان توسط یک Mass flow controller کنترل می‌شود. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده از آزمون راکتوری کاتالیست سنتز شده با نتیجه‌های آزمون راکتوری یک کاتالیست تجاری در شرایط یکسان مقایسه شده است.

تعیین خصوصیات کاتالیست‌های سنتزی:

تست XRD برای تشخیص فاز بلوری کاتالیست‌های ساخته شده، استفاده می‌شود. سپس می‌توان با استفاده از فرمول دبی - شرر (فرمول ۱)، اندازه بلورها را گزارش کرد.

$$t = 0.9 \lambda / (B \cos \theta)$$

فرمول ۱

در این فرمول، λ طول موج اشعه ایکس، B پهنای پیک اصلی در نصف ارتفاع آن θ و زاویه پراش می‌باشد. آنالیز کاهش طیف درجه حرارت برنامه ریزی شده^۳ بوسیله دستگاه BELCAT انجام شده است. قابلیت احیاء نمونه‌های

¹ GHSV (Gas Hourly Space Velocity)

² FWHM (Full width at half maximum)

³ TPR (Temperature- Programmed Reduction)

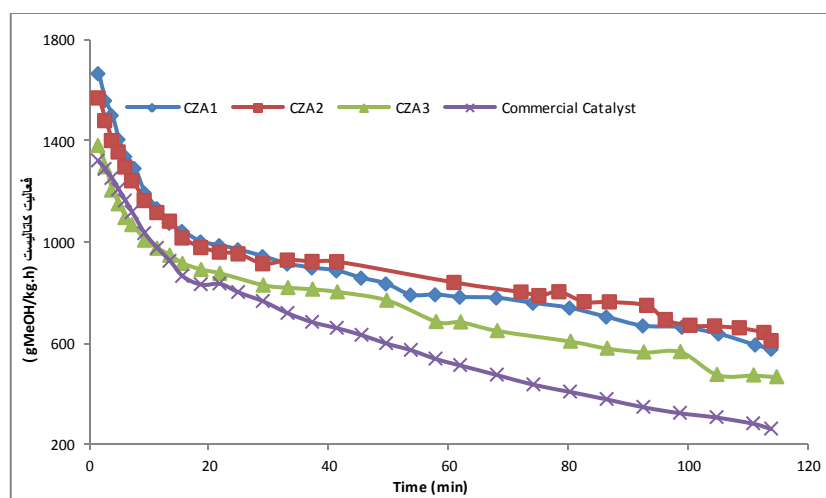
ساخته شده از دمای ۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد با آزمایش TPR تعیین شد. برای این منظور ابتدا حدود ۶۹ میلی گرم کاتالیست تحت جریان گاز هلیوم با دبی ۵۰ sccm به دما ۲۰۰ درجه سانتیگراد می رسد و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما قرار می گیرد. در ادامه دمای بستر تحت همین جریان تا دمای محیط سرد می شود. سپس دمای بستر تحت جریان ۳۰ sccm از ۵٪ گاز بی اثر هیدروژن و هلیوم تا دما ۵۰۰ درجه سانتیگراد بالا برده می شود. در طول اندازه گیری آب تولید شده از طریق یک ستون غربال مولکولی خشک که بین نمونه و TCD قرار داده شد، حذف می شود. تحت این شرایط توسط یک آشکارساز از نوع TCD میزان هیدروژن مصرف شده توسط کاتالیست با توجه به میزان H₂O تولید شده، اندازه گیری می شود. چنانچه روند تغییرات مصرف با دما رسم گردد، در دماهایی که احیا اتفاق می افتد پیکهایی مشاهده خواهد شد که سطح زیر این پیکهها معرف مقدار احیا شدن فازها می باشد.

یافته ها

مطابق نتایج آزمون راکتوری، کاتالیست نمونه CZA1 نسبت به کاتالیست های CZA2، CZA3 و کاتالیست صنعتی فعالیت کاتالیست بالاتری از خود نشان داده است. با افزایش نسبت پیش ماده به کاتالیست از فعالیت اولیه کاتالیست می کاهد که منجر به کاهش گزینش پذیری متانول می شود. این تغییرات حاکی از افزایش میزان گازهای جانبی خروجی مطابق جدول ۲ می باشد. نمونه CZA1 اندازه ذرات اکسید مس کوچکتر و گزینش پذیری متانول بالاتری را نسبت به نمونه های دیگر نشان داده است. در شکل ۱ فعالیت کاتالیست در ابتدا تست راکتوری و بعد از ۱۱۴ دقیقه ذکر شده است که فعالیت در ۱۰ دقیقه نهایی ثابت مانده است.

جدول ۲: نتایج تست راکتوری کاتالیست مثال های ۱-۳ در مقایسه با نتایج کاتالیست تجاری

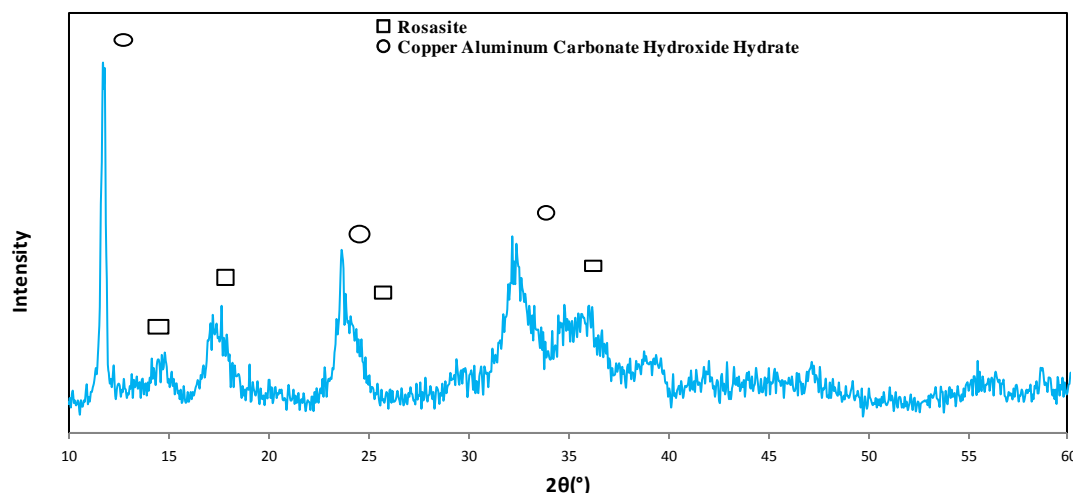
شماره کاتالیست	فعالیت اولیه (gMeOH/kg Cat.h)	فعالیت نهایی (gMeOH/kg Cat.h)	اختلاف فعالیت	درصد تبدیل مونو کسید کربن		گزینش پذیری (mol %)			بازده (%)
				اولیه	نهایی	MeOH	DME	Other	
CZA1	۱۶۶۵	۵۷۶	۱۰۸۹	۶۶	۴۶	۸۷	۰	۱۳	۴۲
CZA2	۱۵۶۹	۶۱۰	۹۵۹	۶۵	۴۴	۸۵	۰	۱۵	۳۹
CZA3	۱۳۸۱	۴۶۷	۹۱۴	۵۸	۳۸	۸۳	۰	۱۷	۳۴
Commercial catalyst	۱۳۲۲	۲۶۲	۱۰۵۲	۵۳	۳۶	۸۶	۰	۱۴	۳۳



شکل ۱: تغییرات فعالیت کاتالیست با زمان

آنالیز XRD

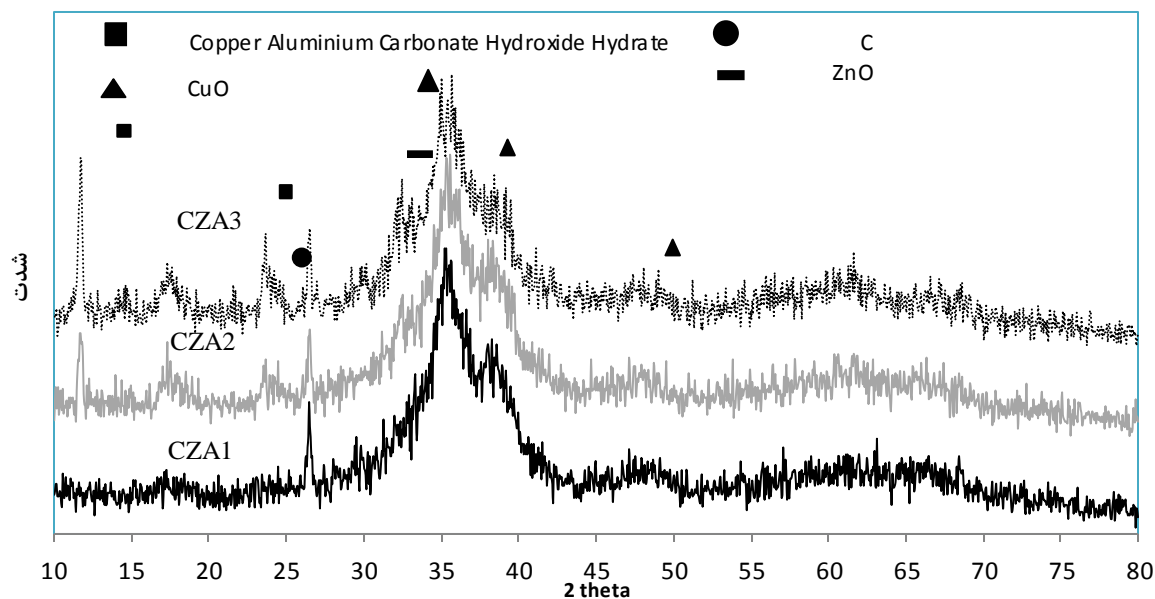
Error! Reference source not found. پراش پرتو ایکس، با استفاده از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با گام درجه $2\theta < 80^\circ < 10^\circ$ انجام گرفته شده است. که در این پروژه برای تشخیص ساختار و درصد فازهای بلوری و اندازه آن از دستگاه D8 ADVANCE، Bruker، Germany با $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ استفاده شده است. شکل ۲ بیانگر پیک‌های بدست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس برای پیش‌ماده کاتالیستی است که شامل فاز روزاسیت در زوایای $14.605^\circ, 17.395^\circ, 23.980^\circ, 32.244^\circ, 34.454^\circ$ با ساختار مونوکلینیک و پارامتر شبکه‌ای $a=9.366, b=12.116, c=3.12$ (شماره کارت $0502-35$) و هیدروکسید هیدرات آلومینیوم مس در زوایای $11.73^\circ, 23.62^\circ, 35.67^\circ$ با ساختار مونوکلینیک و پارامتر شبکه‌ای $a=15.32, b=2.9, c=5.861$ (شماره کارت $009-46$) می باشد (Doesburg all, 1987).



شکل ۲: پراش اشعه ایکس پیش ماده آماده سازی شده

نمودار مقایسه‌ای XRD کلیه نمونه‌ها برای کاتالیست سه تایی $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ با درصد تکلیس متفاوت در شکل ۳ نمایش شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، پیک‌های شاخص اکسید مس با ساختار مونوکلینیک در زوایای 32.521° ، 35.554° ، 38.731° ، 48.763° ، 58.32° و پارامتر شبکه‌های $a=4.684$ ، $b=3.425$ ، $c=5.129$ و $\beta = 99.47^\circ$ (JCPDS ۰۵-۰۶۶۱) (Tadjarodi and Roshani، 2014) و اکسید روی مربوط به شبکه شش وجهی با ساختار هگزاگونال در زوایای 34.422° ، 36.253° با پارامتر شبکه $a=3.24982$ ، $c=5.20661$ (JCPDS ۳۶-۱۴۵۱) و کربنات هیدروکسی هیدرات آلومنیوم مس در نواحی $11/73^\circ$ ، $23/618^\circ$ با ساختار مونوکلینیک نشان دهنده وجود این ترکیبات در نانو مواد سنتز شده از آنالیز XRD می‌باشد. گرافیت افزوده شده جهت شکل دهی به صورت کربن در ساختار هگزاگونال در پراش اشعه ایکس کاتالیست شناسایی شده که پیک اصلی آن در زاویه $26/382^\circ$ است.

در نمونه CZA1 همه هیدروکسی کربنات پیش‌ماده به فازهای اکسید مس و روی بعد از تکلیس تغییر فاز داده است. اما در نمونه‌های CZA2، CZA3، فاز کربنات هیدروکسی هیدرات آلومنیوم مس با افزایش میزان پیش‌ماده کریستالی از 32 به 38 تغییر یافته است. همانطور که مشاهده می‌کنید پیک غالب در نواحی 10 تا 23 برای کاتالیست سه تایی $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ همان پیک نمونه CZA3 می‌باشد که این به دلیل زیاد بودن پیش‌ماده در ترکیب می‌باشد. ارتفاع پیک ماکزیمم کربنات هیدروکسی هیدرات آلومنیوم مس کاتالیست سه تایی جزئی تکلیس شده نسبت به کاتالیست کامل تکلیس شده به شدت افزایش یافته است. اندازه متوسط بلورها برای کاتالیست‌ها با استفاده از فرمول دبی-شرر رابطه ۱ با استفاده از پیک XRD محاسبه شد که در نمونه سوم برای کربنات هیدروکسی هیدرات آلومنیوم مس اندازه متوسط کریستال‌ها برابر $3/34$ نانومتر به دست آمد، در حالی که برای نمونه دوم اندازه این کریستال $5/26$ نانومتر بوده است.

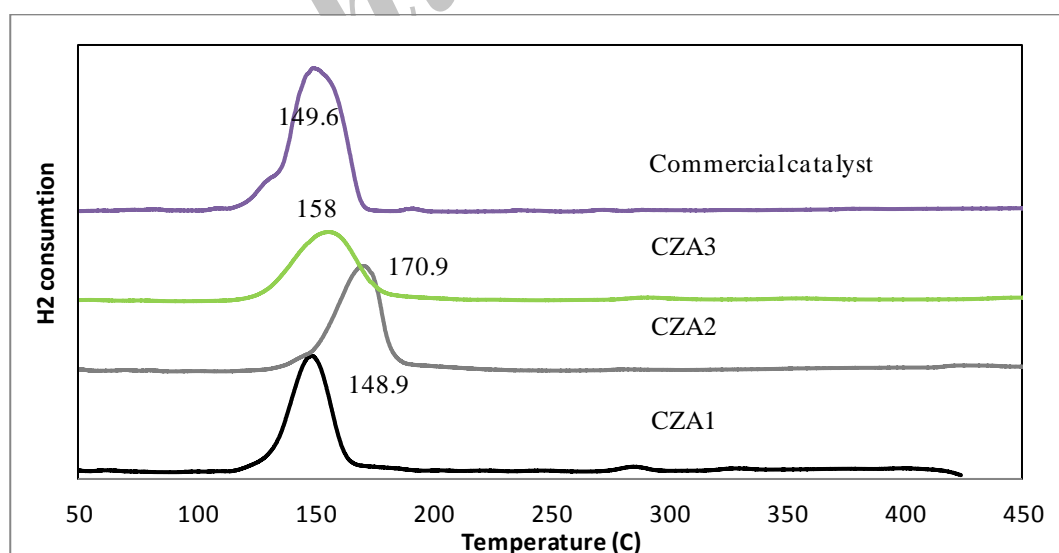


شکل ۳: الگوی پراش نانو ذرات ساخته شده در درصدهای متفاوت کلسینه شدن

با مقایسه این الگوهای پراش می توان دریافت، با افزایش میزان کلسینه شدن خطوط مشخصه پراش اشعه ایکس پهن تر شده است که موجب کاهش بلورینگی است. مشاهده می شود که به طور نسبی بلورهای اکسیدمس نسبت به دیگر بلورها دارای اندازه کوچکتری می باشد که با افزایش میزان پیش ماده، میزان بلورینگی کریستال اکسید مس افزایش می یابد. که طبق معادله شرر پهنای باند (FWHM)، با افزایش ارتفاع و باریک تر شدن پیک کاهش می یابد و این کاهش نشان می دهد که با افزایش درصد پیش ماده اندازه نانوبلورک زیاد می شود. اندازه بلورهای اکسید مس در نمونه CZA1 برابر ۵/۴ نانومتر بوده است که بعد از افزایش درصد پیش ماده به ۱۵ درصد به مخلوط تکلیس شده سایز ذرات اکسید مس به ۸/۵ نانومتر افزایش داده شده است و در حالیکه خطوط مشخصه پراش اشعه ایکس برای محاسبه سایز ذرات نمونه CZA3 خیلی ضعیف بوده است.

اما بعد از تست راکتوری کلیه فازهای نمونه به فازهای Cu_2O , CuO , ZnO و Cu تغییر فاز داده اند. پیک های شاخص اکسید مس (I) با (معنی فارسی این کلمه را نمی دانم) ساختار هشت سطحی^۴ در زوایای (111) 36.4، (200) 42.5، (220) 61.4، 73.4 (311) (2012•Feng)، اکسید روی با ساختار هگزاگونال در زوایای (110) ۵۶/۶۰۳، (101) ۳۶/۲۵۳، (002) ۳۴/۴۲۲، و پیک شاخص مس با ساختار مکعبی در زاویه ۴۳/۲۹۸ مشاهده شده است. نتایج بدست آمده از پراش ایکس بعد از تست راکتوری نشان داده که فازها با افزایش پیش ماده کاتالیستی در نمونه های CZA2، CZA3 با هم همپوشانی داشته و تفکیک کامل صورت نگرفته است که پیک خالصی دیده شود و نتوانسته ایم تخمین دقیقی از سایز ذرات بدست آوریم. بلکه بطور همزمان تبدیل Cu_2O به CuO دیده شده است. در واقع شاخص Cu_2O با افزودن پیش ماده ظاهر شده است.

آنالیز TPR



شکل ۴: پروفایل TPR کلیه نمونه ها

شکل ۴ پروفایل مصرف هیدروژن را در طی احیای برنامه ریزی شده دمایی کاتالیست های سنتزی قبل از احیا را نشان می دهد.

⁴ hollow octahedral

در همه نمونه‌ها شروع احیا بین دمای ۱۲۰ تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد و ماکزیمم آن در حوالی ۱۴۵ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد است. آنالیز کمی مقدار هیدروژن مصرفی نشان می‌دهد که در کاتالیست اول همه مس در حالت اکسیدی (عمدتاً Cu^{2+} و درصد کمتری مس یک ظرفیتی) بوده است و در کاتالیست دوم مقدار هیدروژن مصرفی افزایش یافته و با مقدار محاسباتی از درصد مس در حالت اکسایش ۲+ در کاتالیست منطبق می‌باشد و ناقرینگی جزئی پیک نشانه اورلپ دو پیک احیا یا وجود دو ناحیه احیا است و نهایتاً در کاتالیست سوم به دلیل آنکه مس آلومینات قابل احیا نیست مقدار مس قابل احیا یا میزان مصرف هیدروژن نسبت به دو کاتالیست قبلی کاهش یافته است.

بحث و نتیجه‌گیری

برای بهینه‌سازی فعالیت کاتالیست سه‌تایی $Cu/ZnO/Al_2O_3$ نمونه‌های مورد نظر به روش همزمان رسوب‌گیری آماده شده است. در این آزمایش‌ها سه نسبت تکلیس به عنوان فاکتور تأثیرگذار بر اندازه بلورها و فعالیت آن انتخاب شدند. با توجه به نتایج بدست آمده در طی احیای کربنات مس در راکتور به دلیل حضور CO_2 حاصل از تفکیک کربنات احتمالاً گونه‌های مس فلزی به طور مستقیم تشکیل نمی‌شود و Cu_2O و Cu_4O_3 نیز تولید می‌شود احیای CuO به انرژی فعالسازی ظاهری $Kcal/mol$ ۱۴,۵ نیاز دارد در حالیکه احیای Cu_2O سخت‌تر است و به انرژی فعالسازی ظاهری $Kcal/mol$ ۲۷,۴ نیاز دارد لذا درصدی از Cu_2O به همراه مس احیا شده در کاتالیست نهایی پس از احیا در راکتور باقی می‌ماند (Jae et al, 2003) همزمان با افزایش مقدار پیش‌سازنده و تشکیل مقدار بیشتر از Cu_2O احتمال تشکیل $CuAlO_2$ در دمای کمتری در کاتالیست تقویت می‌شود و از آنجاییکه این فاز غیرفعال است افت شدید فعالیت و گزینش پذیری در کاتالیست سوم را توجیه می‌کند (Jacoband Alcock, 1975) از آنجاییکه باند گپ در Cu_2O برابر ۲,۱۳ است و از این مقدار در مس (۲,۱ eV) بیشتر است (Nakano et al, 2009). در کاتالیست CZA2 با حضور Cu_2O افت فعالیت مشاهده می‌شود زیرا تشکیل پیوند برگشتی و انتقال الکترون از مس تک ظرفیتی به CO جذب شده در سطح کاتالیست دشوارتر از انتقال از مس فلزی است گرچه این دشواری باعث افت فعالیت است اما از شکست پیوند C-O هم ممانعت می‌کند لذا گزینش پذیری به دلیل عدم تشکیل کک تقویت می‌شود از آنجاییکه کاتالیست مس به دلایل مختلف نظیر سینتر شدن در اثر دما، رشد اندازه کریستالهای مس و چرکین شدن با رسوب کربن و هیدروکربنهای بالاتر غیر فعال می‌شود با ممانعت از تشکیل رسوب کک طول عمر کاتالیست افزایش خواهد یافت (Lee et al, 2015) همچنین نقطه ذوب Cu_2O (۱۲۳۵ درجه سانتیگراد) از مس فلزی (۱۰۷۷ درجه سانتیگراد) بالاتر است لذا سینتر شدن در آن به تاخیر می‌افتد حضور Cu_2O و اکسیژن عموماً باعث کاهش تحرک اتمهای فلزی روی پایه و کاهش سینتر شدن است. حضور نقص یا خلل و فرج مانع مهاجرت ذرات سطح به خصوص ریز ساختارهای فلزی است و تولید مزو حفره‌ها در کاتالیست می‌نماید (Morris et al, 2015) افزایش بیش از حد پریکرسور در کاتالیست سوم مطابق نتایج XRD باعث ناپدید شدن Cu_2O می‌شود و مزایای افزایش نواقص شبکه، حضور اکسیژن به عنوان مانعی برای سینتر شدن کاتالیست وجود ندارد و لذا در طی آزمون راکتوری افت فعالیت مشاهده می‌شود.

مراجع

www.methanol.org. (2010).

- Xiao-Bo Tang, Tsubaki Noritatsu, Hong-Juan Xie, Yi-Zhuo Han, Yi-Sheng Tan. (2014). Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. Vol 42, No 6. 704–709.
- FMeshkini, M Taghizadeh, M Bahmani. (2010). Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*. vol 89. No 1. 170-175.
- Peng Gao, Rongyong Xie, Hui Wang, Liangshu Zhong, Lin Xia, Zhongzheng Zhang, Wei Wei, Yuhua Sun. (2015). Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide. *Journal of CO₂ Utilization*. Vol 11. 41–48.
- F. Huber, H. Venvik, M. Ronning, J. Walmsley C, A. Holmen. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts from homogeneous coprecipitation. *Chemical Engineering Journal*, vol 137. No 3. 686-702.
- Azzeddine Lekhal, Benjamin J. Glasser, Johannes G. Khinast. (2001). Impact of drying on the catalyst in supported impregnation catalysts. *Chemical Engineering Science*. Vol 56. No 15. 4473–4487.
- J. Bao, Z. Liu, Yi Zhang, N.Tsubaki. (2008). Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis. *Catalysis Communications*. Vol. 9. 913–918.
- Lei Shi, Yi-sheng Tan and Noritatsu Tsubaki. (2012). Method towards Metallic Cu– A Solid-State Combustion ZnO Catalyst without Further Reduction and its Application to Low-Temperature Methanol Synthesis. *Chem Cat*. Vol. 4. 863-871.
- Spencer, M.S. (2000). Precursors of copper/zinc oxide catalysts. *Catalysis Letters*. vol 66. No 4. 255-257.
- US patent, World intellectual property organization, (2010), Wo 2010/146380 A1.
- C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth. (2008). Correlations between synthesis precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. Vol 258, No 2. 334-344.
- P. Kowalik and W. Prochniak. (2010). The effect of calcination temperature on properties and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Chemistry*. vol 65. 79–87.
- M. J. L. Gines, N. Amadeo, M. Laborde, C. R. Apesteguia. (1995). Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*. vol 131. No 2. 283.
- Azadeh Tadjarodi and Reza Roshani. (2014). A green synthesis of copper oxide nanoparticles by mechanochemical method. *Current Chemistry Letters*. vol 3. 215–220.
- E.B.M. Doesburg, R.H. Höppener, B. de Koning, Xu Xiaoding, J.J.F. Scholten. (1987). Preparation and Characterization of Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts for Methanol Synthesis. *Preparation of Catalysts IV*. Vol 31. 767-783.
- Lili Feng, Chunlei Zhang, Guo Gao and Daxiang Cui, Feng et al. (2012). Facile synthesis of hollow Cu₂O octahedral and spherical nanocrystals and their morphology-dependent photocatalytic properties. *Nanoscale Research Letters*. vol 7. 276.
- Jae Y. Kim, Jose A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel and Peter L. Lee. (2003). Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *J. AM. CHEM. SOC*. vol 125, 10684-10692.
- K. T. JACOB and C. B. ALCOCK. (1975). Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Cu₂O-CuO-Al₂O₃. *Jourmar' of The American Ceramic Society*. vol 58, NO. 5-6, 192-195.
- Yoshitaka Nakano, a Shu Saeki, and Takeshi Morikawab. (2009). Optical bandgap widening of p-type Cu₂O films by nitrogen doping. *Applied Physics Letters*. vol 94.
- Sunggyu Lee, James G. Speight, Sudarshan K. Loyalka. (2015). *Handbook of Alternative Fuel Technologies*, Second Edition. CRC press, Taylor and Francis Group. 341.
- Morris D. Argyle and Calvin H. Bartholomew. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*. vol 5. No 1. 145-269.