

مروری بر فرایند تبدیل کاتالیستی غیراکسایشی متان به آروماتیک‌ها

پریسا مقیم پور بیژنی^۱، مرتضی سهرابی^{۱*}، سعید صاحب‌دل فر^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهش‌های کاتالیستی

پیام نگار: sohrabi@aut.ac.ir

چکیده

فعال‌سازی و تبدیل متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر و هیدروژن، موضوعی بحث‌برانگیز در علوم کاتالیز می‌باشد. علاوه بر فعال‌سازی اکسیدی مانند زوج شدن اکسایشی متان به هیدروکربن‌های C_2+ ، فعال‌سازی غیراکسیدی آن نیز برای تولید آروماتیک‌ها توجه زیادی را از سال ۱۹۹۳ به خود جلب کرده است. تبدیل مستقیم متان در شرایط غیراکسیدی واکنشی است که از نظر ترمودینامیکی به شدت محدود می‌شود. به هر حال گزینش‌پذیری بالای این واکنش نسبت به آروماتیک‌ها و گذار از دوره سوخت‌های فسیلی کنونی به دوران انرژی هیدروژن در آینده سبب شده است که این واکنش در مقایسه با واکنش‌های تبدیل متان به کمک اکسیدکننده‌ها بسیار جذاب و مهم شود. این مقاله مروری جامع بر پیشرفت‌های به‌دست آمده در مورد تبدیل کاتالیستی غیراکسایشی متان به آروماتیک‌ها است که در آن کاتالیزورها، ساز و کار و سینتیک واکنش‌ها، انواع راکتور و شرایط عملیاتی به همراه گونه‌های کربنی نشست یافته بررسی شده است.

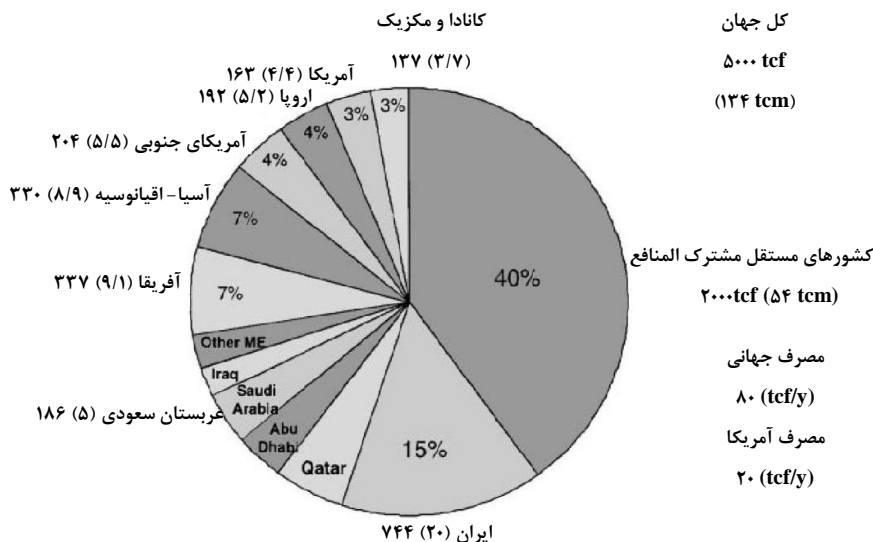
کلمات کلیدی: تبدیل مستقیم متان، آروماتیک‌سازی، کاتالیزور، شرایط عملیاتی غیراکسیدی، سینتیک واکنش

۱- مقدمه

تولید می‌شود، لوله‌گذاری جهت انتقال آن به بازارهای بالقوه، پرهزینه است مگر اینکه یک مصرف‌کننده بزرگ در کنار آن موجود باشد. حتی مایع‌سازی آن برای حمل با کشتی و انتقال از طریق اقیانوس‌ها نیاز به تجهیزات و مخازن نگهدارنده گران قیمت دارد. تقریباً ۱۱٪ گاز طبیعی دوباره به منبع اصلی برگردانده می‌شود، ولی متاسفانه حدود ۴٪ آن در واحدهای صنعتی زدوده یا سوزانده می‌شود که نه تنها سبب هدر رفتن منبع هیدروکربنی و انرژی قابل ملاحظه‌ای در بحران انرژی کنونی می‌شود بلکه به دلیل آزادسازی مقادیر زیادی دی‌اکسیدکربن در اتمسفر سبب تغییر آب و هوایی زمین نیز می‌گردد [۲،۴].

متان ترکیب اصلی منابع سوخت‌های فسیلی گازی مانند گاز طبیعی، گاز حاصل از بسترهای ذغال سنگی^۱ و برخی سوخت‌های فسیلی جامد مانند هیدرات‌های تشکیل شده در زمین و یکی از بزرگترین منابع کربن آلی می‌باشد [۱،۲]. با توجه به منابع عظیم گاز طبیعی (متان) (شکل (۱)) و کاهش تدریجی ذخایر نفتی دنیا و همچنین افزایش قیمت نفت، استفاده از گاز طبیعی به‌عنوان یکی از منابع امیدوارکننده انرژی و تبدیل آن به محصولات ارزشمند مورد نیاز صنایع پتروشیمی در قرن ۲۱ اهمیت فراوانی یافته است [۳ و ۴]. از آنجایی که متان اغلب در مناطق دور از بازار و واحدهای صنعتی

1. Coal-Bed Gas



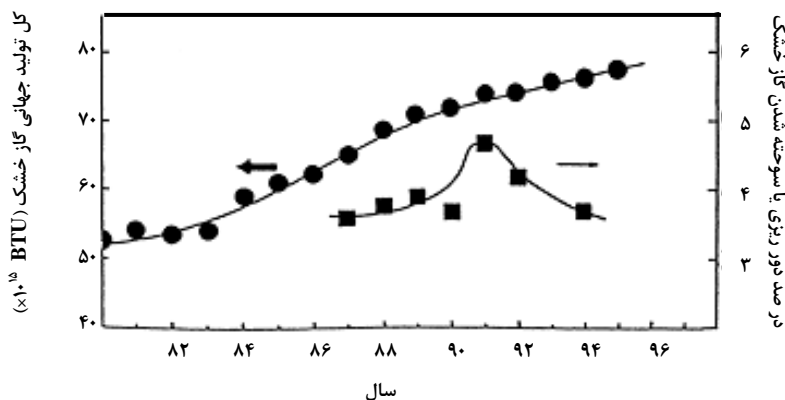
شکل ۱- توزیع جغرافیایی ذخایر گازی شناخته شده جهان [۴]

شکل (۲) روند کل تولید جهانی گاز خشک و درصد دور ریزی یا سوزاندن آن را نشان می‌دهد. برای کاهش این اتلاف لازم است که گاز طبیعی تولید شده در مناطق دوردست، از طریق فعال‌سازی اکسیدی یا غیراکسیدی متان به محصولات با ارزش افزوده و یا قابل حمل تبدیل شود.

گرچه در حال حاضر از متان در فرایندهایی مانند گرمایش منازل و تولید هیدروژن برای سنتز آمونیاک استفاده می‌شود ولی پتانسیل آن برای تولید مواد شیمیایی و سوخت‌های هیدروکربنی مایع به طور کامل در نظر گرفته نشده است [۴].

کووالانسی با انرژی پیوندی (kJ/mol) ۴۳۵ است. به همین دلیل، فعال‌سازی مؤثر و تبدیل مستقیم متان یک چالش بزرگ در علوم کاتالیز می‌باشد. مرحله اول در فعال‌سازی متان شکست پیوند (C-H) است. انرژی فعال‌سازی پیوند (C-H) بر روی سطوح فلزات واسطه در محدوده ۲۵ تا ۶۵ (kJ/mol) است [۶].

راهبردها برای استفاده از متان به قیمت و محل ذخایر آن، تقاضا برای محصولات، هزینه ساخت، پایداری اقتصادی و سیاسی یک منطقه و بسیاری از فاکتورهای دیگر وابسته است. به طور خلاصه راهبردهای بالقوه در سطوح مختلف و در محدوده علوم بنیادی تا تکنولوژی مهندسی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



شکل ۲- کل تولید جهانی گاز خشک (●) درصد دور ریزی یا سوخته شدن آن (■) [۵]

متان) بایستی از نظر سینتیکی کنترل شوند، محدود بوده و معمولاً به دماهای بالای 700°C نیاز دارند. به همین دلایل، این واکنش‌ها برای تولید سوخت و از نظر ملاحظات زیست محیطی چندان جذاب نیستند [۲،۴].

به هر حال شمار محدودی از واکنش‌های تبدیل متان وجود دارند که بدون نیاز به اکسیدکننده، محصولات هیدروکربنی تولید می‌کنند. البته بازدهی نظری این واکنش‌ها با توجه به ملاحظات ترمودینامیکی محدود است. یکی از این واکنش‌ها تبدیل کاتالیزی متان به آروماتیک‌ها (بنزن، تولوئن و آروماتیک‌های دیگر) است [۴] که توجه زیادی به خود جلب کرده است.

در سال ۱۹۹۳، ونگ^۲ و همکاران برای اولین بار، امکان تبدیل کاتالیزی متان به بنزن را در شرایط غیراکسیدی به کمک کاتالیزهای حاوی یون‌های فلزات واسطه (Zn, Mo) بر پایه زئولیت (HZSM-5) در یک راکتور ثابت بستر پیوسته گزارش کردند [۸]. پس از آن، این فرایند کاتالیزی مورد توجه فراوان قرار گرفته و تلاش‌های بسیاری برای بهبود آن انجام شده است.

در مقاله حاضر مروری جامع بر تحقیقات صورت گرفته در زمینه تبدیل کاتالیستی غیراکسایشی متان به آروماتیک‌ها انجام شده است. ترمودینامیک واکنش، کاتالیزورهای بکار رفته، ساز و کار و سینتیک واکنش‌ها، انواع راکتور و شرایط عملیاتی به همراه گونه‌های کربنی نشست یافته در این واکنش بررسی شده اند.

۲- شیمی و ترمودینامیک واکنش

واکنش‌های اصلی در تبدیل کاتالیستی غیر اکسیدی متان به آروماتیک‌ها به صورت‌های زیر می‌باشند:

(۱) بازآرایی^۱ متان به مونواکسیدکربن و هیدروژن (گاز سنتز) و سپس فرایند فیشر تروپش برای تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر

(۲) تبدیل اکسیدی مستقیم متان به متانول و فرمالدهید

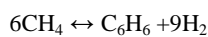
(۳) اکسایش جزئی متان به اتیلن

(۴) پیرولیز (تفکافت) اکسیدی متان به استیلن

(۵) تبدیل مستقیم متان به آروماتیک‌ها و هیدروژن در غیاب اکسیژن

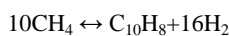
هر کدام از فرایندهای فوق محدودیت‌های خاص خود را دارند. به هر حال نیاز به روش‌های جداسازی اقتصادی محصول در مورد همه آنها مشترک است و مهمترین آن جداسازی اکسیژن از هوا یا جداسازی هیدروژن از هیدروکربن‌ها در جریان رقیق محصولات است [۲،۴].

روش‌های تبدیل مستقیم متان به مواد شیمیایی مفید که هنوز هم موضوع جهانی در زمینه کاتالیست‌های ناهمگن است [۷]، در حقیقت فاقد مرحله پرهزینه تولید گاز سنتز است، ولی جداسازی محصولات، بسیار مشکل و هزینه بر است. از نظر مفهومی روش‌های مستقیم باید مزیت اقتصادی قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش‌های غیرمستقیم داشته باشند، ولی تا کنون هیچ فرایند مستقیم مرحله تجاری‌سازی را طی نکرده است. بازدهی محصولات در یک گذر از راکتور معمولاً اندک است، در حالیکه جداسازی محصولات بسیار مشکل و هزینه‌بر است. بسیاری از فرایندهای تبدیل متان (مستقیم و یا غیر مستقیم) به اکسیژن نیاز دارند که هزینه‌ای معادل یا بیشتر از هزینه تولید متان دارد. تشکیل محصولات حاوی اکسیژن منجر به ایجاد نیروی محرکه‌ای می‌شود که نتیجه آن منفی شدن انرژی آزاد گیبس است. ولی، بازدهی واکنش‌های اکسایش مستقیم که برای جلوگیری از تشکیل محصول نامطلوب دی‌اکسید کربن (در اثر اکسایش کامل



$$\Delta H_{T,298}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 532$$

$$\Delta G_{T,400}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 398$$



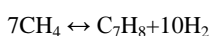
$$\Delta H_{T,298}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 889$$

$$\Delta G_{T,400}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 669$$



$$\Delta H_{T,298}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 617$$

$$\Delta G_{T,400}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 490$$



$$\Delta H_{T,298}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 574$$

$$\Delta G_{T,400}^{\circ} (\text{kJ/mol}) = 442$$

مورد استفاده و عملکرد آنها در واکنش مذکور به اختصار شرح داده شده است.

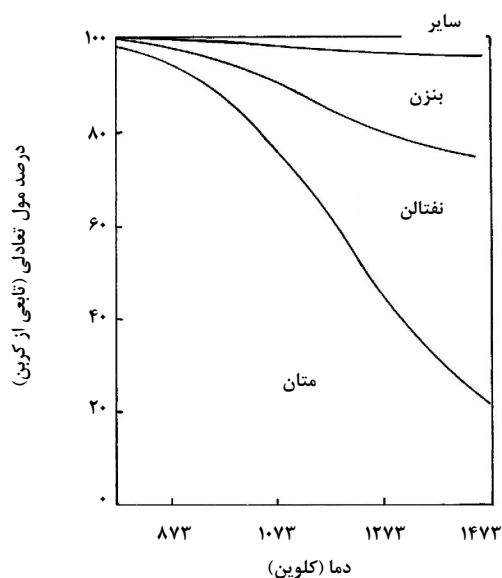
۳-۱ فلزات بکار رفته به‌عنوان فاز فعال

بر اساس مطالعات انجام شده، فازهای فلزی فعال به کار رفته در ساختار کاتالیزگر، جزء فلزات واسطه^۲ جدول تناوبی هستند. از جمله این فلزات می‌توان به $[Mo, 37, 13-8]$, $[Zn, 14, 108]$, $[Pt, 10, 11]$, $[Ni, 8, 15]$, $[W, 16, 17, 19]$, $[Fe, 19]$, $[Re, 20]$, $[Rh, 21]$, $[Mn, 22]$ و یا ترکیبی از آنها مانند $(Pt-Mo)$ [11], $(Mo-Ir)$ [11], $(W-Zn)$ [16, 14], $(W-La)$ [14], $(Mo-Zn)$ [14, 23], $(W-Mg)$ [16], $(W-Li)$ [16], $(W-Mg-Zn)$ [16], $(Mo-Fe)$ [19], $(Mo-Ni)$ [15], $(Co-Zn)$ [24], $(Mo-Ru)$ [25], $(Mo-Pd)$ [25], $(Mo-Pd-Ru)$ [25], $(Co-Ga)$ [26], $(Mo-W)$ [27], $(Mo-Co)$ [28] اشاره کرد.

در اغلب مقالات، به ترتیب، بیشتر از فلزات مولیبدن و تنگستن به عنوان فاز فعال کاتالیزگر استفاده شده و در عمل نیز بهترین عملکرد را نسبت به سایر فلزات واسطه بکار رفته نشان داده‌اند. کاتالیزورها اغلب به روش تلقیح فاز فعال فلزی روی پایه مورد نظر تهیه شده‌اند. البته در بعضی موارد از روش اختلاط فیزیکی [13, 15, 59] نیز استفاده شده است.

با مطالعه منابع علمی موجود و مقایسه رفتار کاتالیزورها با پایه‌های مختلف در واکنش $(CH_4 \rightarrow DHA)$ می‌توان دریافت که تاکنون کاتالیزورهای با پایه $(HZSM-5)$ بهترین عملکرد را در این واکنش نشان داده‌اند. به همین دلیل در ادامه این بحث سعی شده است که فازهای فلزی مختلف بکار رفته بر پایه $(HZSM-5)$ و عملکرد آنها در واکنش $(CH_4 \rightarrow DHA)$ بررسی شود. قابل ذکر است که کلیه درصد‌های ارائه شده از فلزهای موجود در کاتالیزورها در این مقاله به صورت وزنی بوده و با عدد مربوطه در سمت چپ علائم فلزها نشان داده شده است. همچنین ترکیباتی که در جدول‌ها در ستون گزینش‌پذیری نسبت به آروماتیک‌ها در داخل پرانتز ذکر شده‌اند، محصولات جانبی واکنش $(CH_4 \rightarrow DHA)$ بر روی کاتالیزگر مربوطه می‌باشند.

این واکنش‌ها گرماگیر و با افزایش تعداد مول همراه می‌باشند بنابراین افزایش دما و کاهش فشار دارای اثر مطلوب بر آنهاست. ترکیب تعادلی ترمودینامیکی متان و آروماتیک‌ها در فشار یک اتمسفر و محدوده دمایی ۵۰۴ تا ۱۲۰۰°C در شکل (۳) نشان داده شده است. به‌عنوان نمونه در دمای ۷۰۰°C تبدیل تعادلی متان حدود ۱۲٪ با گزینش‌پذیری حدود ۵۰٪ درصد نسبت به بنزن و ۵۰٪ نسبت به نفتالن می‌باشد. محصول اصلی دیگر، هیدروژن است که ارزش زیادی دارد [۴، ۶].



شکل ۳- اثر دما بر ترکیب تعادل ترمودینامیکی متان و آروماتیک‌ها (بجز گرافیت) در فشار ۱ atm [۴، ۶]

واکنش‌ها کاتالیستی هستند و در حضور کاتالیزگر مناسب، عمده محصولات آروماتیکی، بنزن است.

۳- سامانه‌های کاتالیزی

کاتالیزورهای بسیاری با جزء فعال و پایه‌های مختلف برای واکنش آروماتیکی شدن با هیدروژن‌زدایی متان $(CH_4 \rightarrow DHA)$ بکار رفته‌اند. متان در شرایط غیراکسایشی تنها در حضور کاتالیزورهای دو عملگر (جزء فعال فلزی به همراه سایت‌های اسیدی برونشده) در فشار اتمسفری و دماهای حدود ۷۰۰°C به آروماتیک‌ها تبدیل شده است. در بخش زیر، فلزات بکار رفته به عنوان فاز فعال، پایه‌های

2. Transition

1. CH_4 Dehydroaromatization

جدول ۱- فازهای فلزی بکار رفته بر پایه (HZSM-5) در واکنش CH₄ DHA

مراجع	گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها	گزینش پذیری نسبت به بنزن	تبدیل متان	سرعت فضایی (ml/g.h)	فشار kPa	دما K	ترکیب خوراک	نسبت (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	کاتالیزگر
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۱/۴	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۲۵	(ZSM-5) ^a
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۱	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(HZSM-5)
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۳	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۲۵	(2 ZnHZSM-5)
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۲/۳	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 ZnHZSM-5)
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۷/۲	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 MoHZSM-5)
[۸]	۱۰۰	۱۰۰	۴/۴	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	۲۵	(2 MoHZSM-5)
[۸]	.	.	.	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	.	(2Mo/(NaZSM-5))
[۸]	.	.	.	۱۴۴۰	۲۰۰	۹۷۳	CH ₄	.	MoO ₃
[۱۰]	.	.	*۰/۱	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	.	بدون کاتالیزگر ^b
[۱۰]	.	۱۱/۸	۰/۱	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(HZSM-5)
[۱۰]	۱۷/۳(C ₂)	۱۷/۳	۰/۱	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	.	(2 Mo/(NaZSM-5))
[۱۰]	۹۴/۸(C ₂)	۹۰/۴	۵/۶	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Mo/(HZSM-5))
[۱۰]	۷۹/۱(C ₂ +C ₃)	۶۹/۹	۱/.	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Zn/(HZSM-5))
[۱۰]	۵۲/۵(C ₂ +C ₃)	۵۰/۱	۰/۶	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Cu/(HZSM-5))
[۱۰]	.	.	۰/۰۳	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Pt/(HZSM-5))
[۱۰]	.	.	۰/۰۱	۱۵۰۰	۱۱۵	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Ni/(HZSM-5))
[۲۲]	۹۱/۵(C ₂)	۷۸/۶	۲/۱	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(4 Mn/(HZSM-5)) ^c
[۲۰]	۹۶(coke, C ₂)	۴۸	۷	S.V= ۷۲۰ h ⁻¹	۳ atm	۹۷۳	90% CH ₄ , 10% Ar	۴۰	(5 Re/(HZSM-5)) ^d
[۱۱]	۹۱/۶(CO+ C ₂)	۹۱/۶	۶/۳۰	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2 Mo/(HZSM-5))
[۱۱]	۸۹/۷(CO+ C ₂)	۸۹/۷	۵/۰۹	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۷۰	(2 Mo/(HZSM-5))
[۱۱]	۷۹/۸(CO+ C ₂)	۷۹/۸	۳/۱۲	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 Mo/(HZSM-5))
[۱۱]	ناچیز CO	ناچیز	۰/۲۸	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(0.3 Pt/(HZSM-5))
[۱۱]	ناچیز CO	ناچیز	۰/۲۳	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(2.0 Pt/(HZSM-5))
[۱۱]	۸۹/۵(CO +C ₂)	۸۹/۵	۵/۴۱	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(0.3 (Pt-2Mo) / (HZSM-5))
[۱۱]	۹۱/۱(CO.C ₂)	۹۱/۱	۵/۲۲	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(0.3 (Pd-2Mo) / (HZSM-5))
[۱۱]	۸۹/۷(CO.C ₂)	۸۹/۷	۴/۸۶	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(0.3 (Ru-2Mo) / (HZSM-5))
[۱۱]	۸۸/۳(CO.C ₂)	۸۸/۳	۴/۶۴	۱۶۰۰	۱ atm	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(0.3 (Ir-2Mo) / (HZSM-5))
[۲۷]	.	.	.	۱۴۴۰	۲۰۰	۷۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۷]	.	.	.	۱۴۴۰	۲۰۰	۸۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۷]	داده نشده	داده نشده	ناچیز	۱۴۴۰	۲۰۰	۷۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^b
[۲۷]	داده نشده	داده نشده	۳/۰	۱۴۴۰	۲۰۰	۸۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^b

^a carbon number basis, *carbon number balance^b after 40 min time on stream (T.O.S)^c after 2 h T.O.S^d after 6 h T.O.S

ادامهٔ جدول ۱- فازهای فلزی بکار رفته بر پایه (HZSM-5) در واکنش CH₄ DHA

مراجع	گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها	گزینش پذیری نسبت به بنزن	تبدیل متان	سرعت فضایی (ml/g.h)	فشار kPa	دما K	ترکیب خوراک	نسبت (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	کاتالیزگر
[۲۷]	داده نشده	داده نشده	ناچیز	۱۴۴۰	۲۰۰	۷۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 Mo-0.5W)/(HZSM-5) ^b
[۲۷]	داده نشده	داده نشده	۶/۸	۱۴۴۰	۲۰۰	۸۷۳	CH ₄	۱۰۰	(2 Mo-0.5W)/(HZSM-5) ^b
[۲۷]	۱۰۰	۲۶/۱۷	۹/۳	۱۴۴۰	۲۰۰	۷۷۳	CH ₄ 96.2, C ₂ -C ₃ 3.8	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۷]	۰.۱۰	۹۱/۵	۱۲/۳	۱۴۴۰	۲۰۰	۸۷۳	CH ₄ 96.2, C ₂ -C ₃ 3.8	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۷]	۱۰۰	۱۹/۵	۱۹/۷	۱۴۴۰	۲۰۰	۷۷۳	CH ₄ 92.3, C ₂ -C ₃ 2.9, C ₄ ⁺ 4.8	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۷]	۱۰۰	۸۵/۶	۲۷/۰	۱۴۴۰	۲۰۰	۸۷۳	CH ₄ 92.3, C ₂ -C ₃ 2.9, C ₄ ⁺ 4.8	۱۰۰	(2 MoHZSM-5) ^a
[۲۹]	۹۱/۳(C ₂ +CO)	^c ۹۱/۳	^c ۵/۹	۱۶۰۰	داده نشده	۹۷۳	CH ₄	۵۰	(3 MoO ₃)/(HZSM-5)
[۲۹]	۹۰/۸(C ₂ +CO)	۹۰/۸	۶/۹	۱۶۰۰	داده نشده	۹۷۳	CH ₄	۲۵	(3 MoO ₃)/(HZSM-5)
[۱۴]	۱۱/۸(C ₂)	۱۱/۸	^d ۰/۱	۱۵۰۰	۱۰۰	۹۷۳	CH ₄	۷۶	(HZSM-5)
[۱۴]	-	-	۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۹۷۳	CH ₄	۷۶	(H ₂ SO ₄)/(HZSM-5)
[۱۴]	۷۹/۱ (C ₂ , Tol., C ₃)	۶۹/۹	۱/۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۹۷۳	CH ₄	۷۶	(Zn)/(HZSM-5)
[۱۴]	-	-	^e ۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۲۳	CH ₄	۷۶	(2 W)/(HZSM-5) (pH= 7-9)
[۱۴]	۹۹(Tol., C ₃)	۹۴/۳	۵/۷	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۷۳	CH ₄	۷۶	2 W/HZSM-5 (pH= 7-9)
[۱۴]	۹۹(Tol., C ₃)	۹۴/۲	۷/۱	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۲۳	CH ₄	۷۶	(2 W-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol., C ₃)	۹۴/۷	۱۶/۷	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۷۳	CH ₄	۷۶	(2 W-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol., C ₃)	۹۵/۵	۲۱/۴	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۱۲۳	CH ₄	۷۶	(2WH ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol., C ₃)	۹۶	۲۰/۵	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۷۳	CH ₄	۷۶	(2 W-1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol. C ₃)	۹۲/۳	۱۰/۷	۱۵۰۰	۱۰۰	۹۷۳	CH ₄	۷۶	(2.5 W-1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol. C ₃)	۹۴/۲	۲۰/۲	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰۷۳	CH ₄	۷۶	(2.5 W-1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)
[۱۴]	۹۹(Tol. C ₃)	۹۶/۷	۲۳/۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۱۱۲۳	CH ₄	۷۶	(2.5 W-1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5) (pH= 2-3)

^a fresh catalyst

^dT.O.S: 60 min

^b T.O.S: 6 h.

^e T.O.S: 30 min

^c without counting for coking

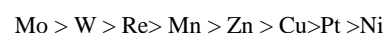
ادامه جدول ۱- فازهای فلزی بکار رفته بر پایه (HZSM-5) در واکنش CH₄ DHA

کاتالیزگر	نسبت (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	ترکیب خوراک	دما K	فشار kPa	سرعت فضایی (ml/g.h)	تبدیل متان	گزینش پذیری نسبت به بنزن	گزینش پذیری نسبت به آروماتیکها	مراجع
((2.5 W-1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5)) (pH= 2-3)	۷۶	CH ₄	۱۱۷۳	۱۰۰	۱۵۰۰	۲۳/۲	۹۷/۰	۹۹(Tol. C ₈)	[۱۴]
((2.5 W-1.5 La-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5)) (pH = 2-3)	۷۶	CH ₄	۱۱۲۳	۱۰۰	۱۵۰۰	۲۲/۳	۹۴/۶	۹۹(Tol. C ₈)	[۱۴]
((4.0Mo -H ₂ SO ₄)/(HZSM-5))	۷۶	CH ₄	۱۰۲۳	۱۰۰	۱۵۰۰	۱۲/۵	۹۱/۸	۹۹(Tol. C ₈)	[۱۴]
((4.0Mo -1.0 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5))	۷۶	CH ₄	۱۰۲۳	۱۰۰	۱۵۰۰	۱۵/۸	۹۲/۶	۹۹(Tol. C ₈)	[۱۴]
((2 Mo -1.5 Zn-H ₂ SO ₄)/(HZSM-5))	۷۶	CH ₄	۱۰۷۳	۱۰۰	۱۵۰۰	۱۹/۰	۹۳/۸	۹۹(Tol. C ₈)	[۱۴]
(6 Mo/(HZSM-5))	۵۶	10% N ₂ , 90% CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۵۰۰	^a ۱۰/۵	داده نشده	۷۳	[۱۱]
(2 Rh/(HZSM-5))	۱۱	CH ₄	۷۷۳	۱ atm	۶۰۰h ⁻¹	^a ۱/۲	۰	۰	[۲۱]
(5 Re/(HZSM-5))	۴	90 %CH ₄ , 10% Ar	۹۷۳	۳ atm	S.V= ۷۲۰h ⁻¹	^b ۷	۴۸	۹۲	[۲۰]
(3 Mo/(HZSM-5)) ^a	۴	CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۹۵۰	۵/۳	۷۱/۶	۷۷/۴	[۲۸]
(3 Mo-HCl)/(HZSM-5) ^a	۴	CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۹۵۰	۷/۰	۷۲/۱	۷۸/۱	[۲۸]
(3 Mo-1 Co)/(HZSM-5) ^a	۴	CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۹۵۰	۶/۵	۶۹/۵	۶۵/۳	[۲۸]
((3 Mo-1 Co-HCl)/(HZSM-5)) ^a	۴	CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۹۵۰	۱۰/۷	۷۰/۸	۷۷/۱	[۲۸]
((3 Mo-1 Co-HCl)/(HZSM-5)) ^a	۴	CH ₄	۹۷۳	۱ atm	۱۹۵۰	۱۰/۷	۷۰/۸	۷۷/۱	[۲۸]

^a T.O.S: 60 min^bT.O.S: 2 h

بر اساس مطالعات انجام شده، یکی از عوامل مؤثر بر عملکرد کاتالیزگرها در واکنش (CH₄ DHA)، میزان بارگذاری فاز فعال است. در شکل (۴) اثر مقدار فلز Mo بر عملکرد کاتالیزگرها در واکنش (CH₄ DHA) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود حداکثر تبدیل متان در ۲ تا ۳ در صد وزنی Mo به دست می‌آید. با افزایش بیشتر مقدار مولیبدن، تبدیل متان کم می‌شود و در حدود ۶ در صد وزنی Mo به حداقل مقدار می‌رسد. زمانی که مقدار مولیبدن از ۶ در صد وزنی بیشتر شود تبدیل متان تغییر زیادی نخواهد داشت، ولی گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن‌های C₂ با ازدیاد مقدار Mo، افزایش می‌یابد و در ۶ در صد وزنی به نقطه ماکزیمم می‌رسد. با افزایش مقدار Mo، تغییرات گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها روند معکوسی نسبت به گزینش پذیری هیدروکربن‌های C₂ دارد. این موضوع نشان می‌دهد که اتیلن یک محصول اولیه است. در بخش ساز و کار در این مورد بیشتر توضیح داده خواهد شد.

از مقایسه ردیف‌های اول و دوم جدول (۱) با سایر ردیف‌های جدول می‌توان دریافت که با افزودن فازهای فلزی مولیبدن و روی به پایه (HZSM-5)، فعالیت کاتالیزی به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. بنابراین حضور فاز فعال فلزی روی پایه زئولیت (HZSM-5) ضروری به نظر می‌رسد. همانطور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود عملکرد فازهای فلزی به ترتیب به صورت زیر افزایش می‌یابد:



یک نمونه از نتایج آزمون پایداری کاتالیزگر (Mo/HZSM-5) در واکنش مذکور در جدول (۲) نشان داده شده است. همانگونه که در جدول فوق نشان داده شده است گزینش پذیری نسبت به کک قابل ملاحظه است و عامل اصلی غیرفعال شدن سریع کاتالیزور در این واکنش نیز نشست کک می‌باشد. در بخش ۶ انواع گونه‌های کک که در طی واکنش تشکیل می‌شوند بررسی شده‌اند.

است. از طرفی، کاتالیزگرهای فوق اسیدی جامد^۱ مانند (Mo/ZrO₂) با قدرت اسیدی ۱۱/۳۵ - H₀ که در آن H₀ اسیدیته هامت^۲ است (اسیدیته هامت معیاری برای اندازه‌گیری قدرت اسیدی محلول‌های بسیار غلیظ از اسیدهای قوی شامل فوق اسیدها می‌باشد) [۴۵] نیز در شرایط مشابهی در این واکنش آزمایش شده‌اند. بر خلاف انتظار به جز مقادیر اندکی مونواکسیدکربن، هیچ نوع محصول آروماتیکی در حضور این کاتالیزگر مشاهده نشد. بنابراین خصلت اسیدی کاتالیزگر نیز عامل مهمی در واکنش (CH₄ DHA) در شرایط غیراکسیدی می‌باشد. با افزایش نسبت (SiO₂/Al₂O₃)، اسیدیته پایه و فعال‌سازی متان کاهش می‌یابد [۱۱].

۲-۳ پایه‌های به‌کار رفته در کاتالیزورهای واکنش

CH₄ DHA

در بیشتر مطالعات انجام شده از زئولیت‌ها به عنوان پایه کاتالیزگر برای واکنش (CH₄ DHA) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهند که اسیدیته و ساختار پایه دو عامل مهم در تبدیل متان به آروماتیک‌ها هستند. نتایج خلاصه شده در جدول (۳) نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزگرها با افزایش قدرت اسیدی پایه افزایش می‌یابد و بنزن تنها روی کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) و (Mo/(γ-Al₂O₃)) تولید می‌شود. به نظر می‌رسد کک به آسانی روی کاتالیزگر (Mo/(γ-Al₂O₃)) تشکیل می‌شود. این امر نشان می‌دهد که اثرات اسیدیته پایه بر روی تبدیل متان به آروماتیک بسیار مهم

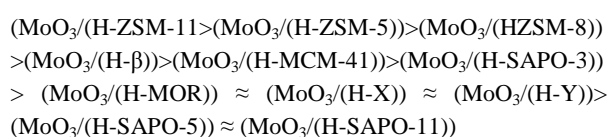
جدول ۳- پایه‌های مختلف بکار رفته در کاتالیزگرهای با جزء فعال Mo برای واکنش CH₄ DHA تحت شرایط غیراکسیدی

کاتالیزگر	نسبت (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	ترکیب خوراک	دمای (K)	فشار (kPa)	سرعت فضایی (ml/g.h)	تبدیل متان	گزینش پذیری نسبت به بنزن	گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها	مراجع
^a بدون کاتالیزگر	-	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	*۰/۱	۰	۰	[۱۰]
(HZSM-5)	۵۰	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	۰/۱	۱۱/۸	۰	[۱۰]
(2 Mo/Al ₂ O ₃)	۵۰	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	۰/۷	۶۱/۴	۷۰/۶ C ₂	[۱۰]
2 Mo/SiO ₂	-	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	۰/۸	۸۵/۵	۸۷/۶ C ₂	[۱۰]
(2 Mo/(NaZSM-5))	-	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	۰/۱	۱۷/۳	۱۷/۳ C ₂	[۱۰]
(2 Mo/(HZSM-5))	۵۰	CH ₄	۹۷۳	۱۱۵	۱۵۰۰	۵/۶	۹۰/۴	۹۴/۸ C ₂	[۱۰]
(2 Mo/MgO)	-	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	^b ۱۶۰۰	۰/۲۴	۰	CO	[۱۱]
(2 Mo/SiO ₂)	-	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۰/۳۱	۰	CO	[۱۱]
(2 Mo/(γ-Al ₂ O ₃))	-	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۲/۱۵	۵۴/۳	۵۴/۳ CO+C ₂	[۱۱]
(2 Mo/(HZSM-5))	۵۰	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۶/۳۰	۹۱/۶	۹۱/۶ CO+C ₂	[۱۱]
(2 Mo/(HZSM-5))	۷۰	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۵/۰۹	۸۹/۷	۸۹/۷ CO+C ₂	[۱۱]
(2 Mo/(HZSM-5))	۱۰۰	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۳/۱۲	۷۹/۸	۷۹/۸ CO+C ₂	[۱۱]
(2 Mo/ZrO ₂)	-	CH ₄	۹۷۳	۱۰۱/۳۲	۱۶۰۰	۰/۸۱	۰	CO	[۱۱]

^a after 40 min TOS, ^{*} carbon number balance

^b carbon number basis

شدن کانال و گزینش‌پذیری اندک نسبت به آروماتیک‌ها (در برخی موارد حتی عدم گزینش‌پذیری نسبت به آروماتیک‌ها) می‌شود. در مورد پایه (MCM-41) به دلیل بزرگی قطر حفرات و یک بعدی بودن کانال‌های مستقیم بیضی شکل آن، نشست کربن نه تنها کانال را مسدود نمی‌کند، بلکه سبب اصلاح اندازه حفرات نیز می‌شود. بنابراین افزایش زمان واکنش به نفع تشکیل آروماتیک‌ها می‌باشد. ترتیب فعالیت کاتالیزگرهای MoO_3 بر پایه زئولیت‌های مختلف در واکنش CH_4 DHA به ترتیب زیر است [۲۹]:



به طور کلی زئولیت‌هایی که کانال و اندازه حفرات مناسب برای نفوذ مولکول‌های محصول آروماتیکی واکنش را داشته و ساختار قفسه‌ای (که برای نشست سریع کک مناسب است) نداشته باشند، فعالیت نسبتاً پایداری برای واکنش CH_4 DHA نشان می‌دهند. مقدار بهینه MoO_3 بر روی (HZSM-5)، ۳ تا ۵٪، بر روی (HZSM-8) ۵ تا ۷٪ و بر روی (H- β) ۷ تا ۸ درصد است. نسبت بهینه $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ برای (HZSM-11) در واکنش CH_4 DHA در حدود ۲۵ تا ۵۰ به‌دست آمده است. اثر نسبت $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ بر عملکرد کاتالیزگرهای $(\text{Mo}/(\text{HZSM-5}))$ 3 wt% در جدول (۵) نشان داده شده است.

ژانگ^۱ و همکاران [۳۷] پایه‌های زئولیتی مختلفی را برای واکنش تولید آروماتیک از متان آزمایش کردند. کاتالیزگرها با روش ساییدن مقادیر مناسبی از MoO_3 با پایه زئولیتی مورد نظر و سپس تکلیس در دمای 500°C در جریان هوا به مدت ۳ ساعت، تهیه شدند. نتایج عملکرد کاتالیستی حاصل در جدول (۴) نشان داده شده است. پایه‌های زئولیتی (آلومین-سیلیس) نوع هیدروژن‌دار شده^۲ مانند (ZSM-5)، (ZSM-8)، (ZSM-11) و β ، ساختار دو بعدی با قطر حفرات نزدیک به قطر دینامیکی مولکول بنزن (۶ آنگستروم) بوده و پایه‌های خوبی برای فعال‌سازی متان و واکنش CH_4 DHA هستند [۲۹، ۳۹، ۳۸]. از میان آنها $(\text{MoO}_3/(\text{HZSM-11}))$ بهترین فعالیت و پایداری را نشان داده‌است. عملکرد کاتالیزی $(\text{MoO}_3/(\text{HZSM-8}))$ پایین‌تر از عملکرد $(\text{MoO}_3/(\text{HZSM-5}))$ و فعالیت آن بهتر از $(\text{MoO}_3/\text{H}\beta)$ است.

زئولیت‌های با حفرات به قطرهای بسیار کوچکتر از قطر دینامیکی بنزن مانند MOR و (SAPO-34) نمی‌توانند بنزن را در حفرات خود نگاه دارند، بنابراین اتیلن تشکیل می‌شود و گزینش‌پذیری نسبت به بنزن حتی به صفر می‌رسد. همچنین پایداری آنها ضعیف است و فعالیت کاتالیزوری آنها در طول واکنش به سرعت کم می‌شود. برخی از زئولیت‌ها قفسه‌دار بوده و ساختار سه بعدی دارند. این ساختار برای تولید پیش ماده‌ها و در نتیجه رسوب کک‌های متشکل از چند حلقه آروماتیکی مناسب است. تشکیل کک سبب مسدود

جدول ۴- فعالیت کاتالیزهای $(\text{MoO}_3/\text{zeolite})$ 3 wt% (سرعت فضایی متان = 50.1600 mL/g.h) $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ [۲۹]

گزینش‌پذیری (%) ^۱			تبدیل متان (%) ^۱	پایه زئولیتی
CO	C ₂	بنزن		
۴/۲	۴/۵	۹۱/۳	۵/۹	H-ZSM-5
۴/۹	۳/۴	۹۰/۸	۶/۹	H-ZSM-5 ^۲
۹/۴	۳/۹	۸۶/۷	۴/۱۱	H-ZSM-8 ^۳
۳/۶	۵/۵	۹۰/۹	۸/۰	H-ZSM-11 ^۴
۳/۱	۵/۳	۹۱/۶	۷/۶۱	H-ZSM-11
۱۰/۸	۸/۸	۸۰/۴	۳/۱۱	H- β ^۴
۱۱/۲	۸/۷	۸۰/۱	۰/۹	H-MCM-41
۱۷	۱۰/۱	۷۲/۹	۰/۶	H-SAPO-34 ^۵
۲۷/۷	۷۲/۳	۰	۰/۸	H-MOR
۲۹/۹	۷۰/۱	۰	۰/۷	H-X
۱۹/۸	۸۰/۲	۰	۰/۷	H-Y
-	-	-	-	H-SAPO-5
-	-	-	-	H-SAPO-11

^۴ مقدار Mo: ۶wt%

^۳ مقدار Mo: ۶wt%

^۲ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$

^۱ بدون در نظر گرفتن کک

1. Zhang

2. H-type Silica-Alumina Zeolites

جدول ۵- عملکرد کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) 3 wt% با نسبت‌های مختلف (SiO₂/Al₂O₃)برای واکنش (CH₄ DHA) در دمای ۹۷۳ K و فشار ۱ atm [۱۳]

(Si/Al ₂)	تبدیل متان (%)	گزینش پذیری (%)		توزیع محصولات هیدروکربنی			
		هیدروکربن‌ها	کک	C ₂	بنزن	تولون	نفتالن
۲۳/۸	۸/۸	۵۵/۲	۴۱/۶	۴/۷	۶۵/۴	۳/۴	۲۶/۵
۲۶/۰	۸/۰	۵۴/۱	۴۳/۶	۵/۶	۶۷/۰	۳/۷	۲۳/۴
۳۹/۵	۱۰/۲	۶۲/۸	۳۵/۳	۳/۹	۵۹/۴	۳/۱	۳۳/۲
۵۳/۰	۷/۲	۴۸/۱	۴۷/۳	۷/۳	۶۲/۹	۳/۳	۲۶/۳
۷۳/۴	۸/۳	۳۵/۶	۶۰/۹	۷/۱	۶۶/۵	۳/۵	۲۲/۸
۲۱۶	۷/۵	۱۶/۷	۷۹/۳	۲۱/۵	۵۹/۰	۴/۰	۱۴/۵
۸۰۰	۵/۱	۳۰/۸	۶۱/۴	۱۸/۳	۶۴/۰	۳/۶	۱۳/۵
۱۹۰۰	۶/۳	۱۹/۷	۷۶/۹	۲۶/۹	۵۷/۰	۴/۲	۱۰/۶

تذکر: داده‌های فوق مربوط به ۴۰ دقیقه بعد از واکنش می‌باشد.

از مطالعات FTIR^۱ همراه ارزیابی کاتالیزی انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزگر (Mo/(HZSM-5)) که دارای ۶۰٪ از سایت‌های اسیدی برونشده اصلی است عملکرد خوبی در واکنش (CH₄ DHA) دارا می‌باشد [۱۷].

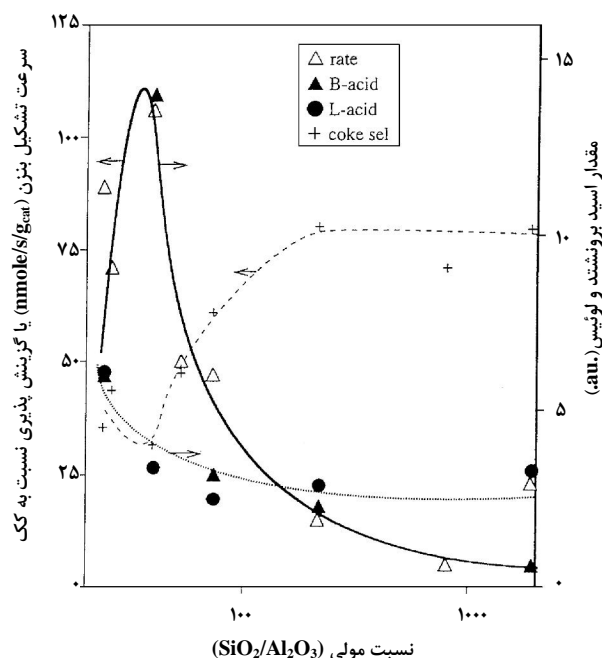
از مقایسه نتایج منتشر شده که در جدول‌های (۱) تا (۵) گردآوری شده‌اند با تبدیل‌ها و گزینش‌پذیری‌های تعادلی (شکل (۳)) می‌توان دریافت که در دمای حدود ۷۰۰°C در حضور کاتالیزورها تبدیل کلی واکنش به تبدیل تعادلی ترمودینامیکی (حدود ۱۲٪) میل کرده است ولی گزینش‌پذیری‌ها بر اساس جزء فلزی فعال و پایه‌های زئولیتی، با گزینش‌پذیری تعادلی ترمودینامیکی (گزینش‌پذیری حدود ۵۰٪ نسبت به بنزن و ۵۰٪ نسبت به نفتالن) متفاوت هستند. این موضوع نشان می‌دهد که کاتالیزورها به شکل گزینش‌گر^۲ هستند و این ویژگی در گزینش‌پذیری محصول مورد نظر بسیار مفید است.

۴- ساز و کار و سینتیک واکنش

۴-۱ ساز و کار واکنش

فعال‌سازی متان موضوع بحث بسیاری از مقالات علمی بوده و

همانگونه که ملاحظه می‌شود کاتالیزگر (Mo/(HZSM-5)) با نسبت (SiO₂/Al₂O₃) حدود ۴۰ که بیشترین مقدار اسیدیته برونشده را نیز دارد (شکل (۵))، بهترین عملکرد را نشان داده است.



شکل ۵- وابستگی سرعت تشکیل بنزن و گزینش‌پذیری نسبت به کک در واکنش (CH₄ DHA) در دمای ۷۰۰°C و اسیدیته برونشده و لوئیس بر روی (Mo/(HZSM-5)) 3 wt% با نسبت‌های (SiO₂/Al₂O₃) زئولیت (HZSM-5) به‌کار رفته [۱۳]

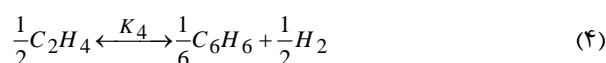
1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy
2. Shape Selective

(۳) گونه‌های شبه کربین مولیبدن از طریق دیمری شدن $CH_2=MoO_3$ منجر به تولید اتیلن به عنوان محصول اولیه واکنش می‌شود.

(۴) آروماتیک‌سازی اتیلن روی زئولیت (HZSM-5) برای تولید بنزن و متیل بنزن انجام می‌شود.

۲-۴ سینتیک واکنش

ایلیوتا^۶ و همکاران [۳۹] سینتیک واکنش $(CH_4 \text{ DHA})$ را بر روی کاتالیزگرهای $(Ru-Mo)/(HZSM-5)$ در یک راکتور دیفرانسیلی ثابت بستر در فشار اتمسفری و دماهای بین ۸۷۳ تا ۹۷۳ K و خوراک متان و آرگون با نسبت حجمی ۵۰ تا ۹۰٪ از متان بررسی کردند. مدل‌های مختلفی بر اساس ساز و کارهای (لانگمیر-هینشلوود-هوگن-واتسون)^۷ آزمایش شدند تا داده‌های سینتیکی را پردازش کنند. انرژی فعال‌سازی، آنتالپی جذب و آنتروپی به کمک روابط آرنیوس و وانت هوف محاسبه شدند. معادله نهایی سرعت واکنش از یک رشته مراحل ابتدایی زیر به دست آمد:



در این تحقیق سه مدل ارائه شد:

مدل ۱: فرض شد مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله جذب متان (واکنش (۱)) باشد.

مدل ۲: فرض شد مرحله تعیین‌کننده سرعت، واکنش سطحی (واکنش (۲)) باشد.

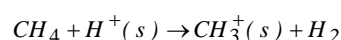
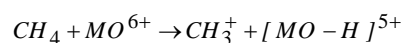
مدل ۳: فرض شد مرحله تعیین‌کننده سرعت، واکنش دیمری شدن CH_2 و واجذب (واکنش (۳)) باشد.

از میان این مدل‌ها، مدل ۲ با فرض اینکه واکنش هیدروژن‌زدایی سطحی متان جذب شده مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش باشد، با داده‌های تجربی همخوانی بهتری داشت.

6. Iliuta

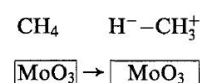
7. Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

سایت‌های فعال و ساز و کارهای متعددی برای واکنش $(CH_4 \text{ DHA})$ فرض شده است. زو^۱ و همکاران [۸، ۱۰، ۴۴] ادعا کردند که ماده واسطه این واکنش اتیلن است که در مراحل بعدی پس از بسپارش به بنزن تبدیل می‌شود. در اولین مقاله ونگ و همکاران بیان شده است که فعال‌سازی متان در حضور کاتالیزورهای زئولیتی (HZSM-5) و $(Mo/(HZSM-5))$ از طریق ساز و کار یون کربنیوم^۲ شروع می‌شود [۸]:

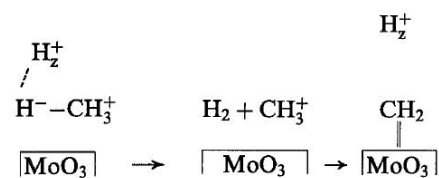


بر اساس تحقیقات آنها و با توجه به ساز و کارهای پیشنهاد شده برای آروماتیک‌سازی از پارافین‌های سبک (C_2-C_4)، ژو^۳ و همکاران [۱۰] نتیجه گرفتند که متان از راه تشکیل CH_3^+ به کمک سایت‌های اسیدی برونشده و مولیبدن در کانال‌های زئولیت فعال می‌شود. به عبارت دیگر شکست غیریک‌نواخت^۴ متان در محیط اسیدی جامد زئولیت در حضور گونه‌های Mo رخ می‌دهد. آنها مراحل ساز و کار ممکن برای تشکیل اتیلن را به صورت زیر بیان کردند:

(۱) پیوندهای (C-H) در متان از راه بر همکنش با گونه‌های MoO_3 در کانال‌های زئولیت (HZSM-5) قطبی می‌شوند:



(۲) مولکول قطبی شده متان با سایت‌های اسیدی برونشده HZSM-5 (H_z^+) واکنش می‌دهد و در نتیجه یک چرخه کاتالیزی تشکیل ماده واسطه کربین^۵، ایجاد می‌شود.



1. Xu
2. Carbenium Ion Mechanism
3. Xu
4. Heterolytic
5. Carbene

سه واکنش اصلی در فرایند CH₄ DHA تحت شرایط غیراکسیدی در نظر گرفته شد:



دو مورد از مراحل فوق (a) و (b) به عنوان واکنش‌های مستقل در نظر گرفته شده‌اند. الگوی (لانگمویر-هینشلوود) به عنوان مدل سینتیک ذاتی برای واکنش انتخاب شد. سرعت واکنش براساس فوگاسیته اجزاء گازی محاسبه شد. بر مبنای مکانیسم (لانگمویر-هینشلوود) سرعت واکنش ممکن است به صورت زیر ارائه شود:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot f_{\text{CH}_4}^6 \cdot (1 - \beta_1)}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot f_{\text{C}_6\text{H}_6})^6}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot f_{\text{CH}_4} \cdot (1 - \beta_2)}{1 + K_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot f_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right)$$

$$K_i = \exp\left(a_i - b_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right)$$

$$\beta_1 = \frac{f_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot f_{\text{H}_2}^9}{K_{f_1} \cdot f_{\text{CH}_4}^6}$$

$$\beta_2 = \frac{f_{\text{H}_2}^2}{K_{f_2} \cdot f_{\text{CH}_4}}$$

بجای فوگاسیته جزء i (f_i)، در دماهای (۹۱۳ تا ۹۷۳ K) و فشار معمولی می‌توان فشار جزئی را در نظر گرفت. K_f ثابت تعادل واکنش a و b و k_1 و k_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت واکنش رفت و برگشت، K_i ثابت تعادل جذب جزء i میزان انحراف از تعادل و T دما است که برابر با ۹۴۳/۱۵ K می‌باشد.

روش (لونبرگ-مارکواردت)^۲ برای تعیین پارامترهای سینتیکی انتخاب شد. آزمون آماری و نمودارهای توزیع خطای باقیمانده^۳ نشان داد که داده‌های تجربی در توافق قابل قبولی با داده‌های محاسباتی بودند و مدل (لانگمویر-هینشلوود) برای توضیح سینتیک ذاتی واکنش (CH₄ DHA) در شرایط بحث شده مناسب است.

سینتیک به دست آمده از این مدل در رابطه (۵) نشان داده شده است.

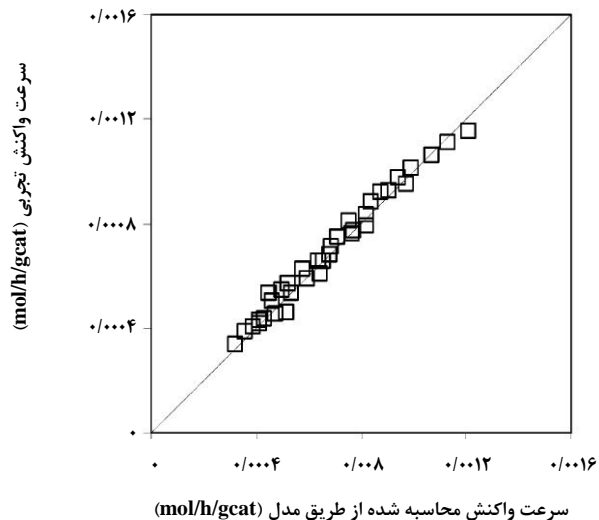
$$r_2 = k_2 \frac{P_{\text{CH}_4} - \frac{1}{K_p} P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1/6} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{1 + K_1 P_{\text{CH}_4} + \frac{K_3}{K_4} P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1/6} P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (\text{۵})$$

که در آن

$$K_4 = \exp\left(-\frac{\Delta G_4}{RT}\right) \quad (\text{۶})$$

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1/6} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{CH}_4}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{۷})$$

با توجه به نتایج به دست آمده، انرژی فعال‌سازی واکنش (۸۸/۲ kJ/mol) آنتالپی جذب متان روی سایت‌های فعال برابر با (۷۳/۴ kJ/mol) و آنتروپی جذب (۷۵/۳ J/mol) به دست آمد. نتایج حاصل از داده‌های تجربی و مدل در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶- سرعت واکنش تجربی و محاسبه شده از طریق مدل

یاو^۱ و همکاران [۴۰] سینتیک ذاتی واکنش (CH₄ DHA) را در شرایط غیراکسیدی بر روی کاتالیزگر ((Mo/(HZSM-5)) در یک راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز در فشار معمولی و دماهایی در محدوده ۹۱۳/۱۵ تا ۹۷۳/۱۵ K و سرعت فضایی ۷۰۰ تا ۲۱۰۰ (mLit/g.h) بررسی کردند.

2. Levenberg-Marquardt
3. Residual Error Distribution

1. Yao

۵- راکتور و شرایط واکنش

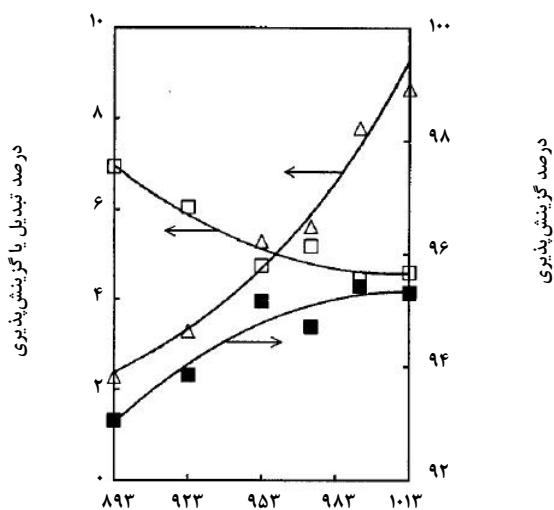
۱-۵ راکتورهای بکار رفته برای واکنش (CH₄ DHA)

در اغلب مراجع مطالعه شده به جز تعداد محدودی، از راکتورهای ثابت بستر برای واکنش (CH₄ DHA) استفاده شده است. کوک^۱ و همکاران [۳۸] واکنش (CH₄ DHA) را در حضور کاتالیزگر (Mo₂C/(ZSM-5)) 4wt% با اندازه ذرات ۰/۱۶ تا ۰/۴ میلی‌متر در راکتورهای ثابت بستر و سیال بستر بررسی کردند. در راکتورهای با بستر متحرک بازدهی‌های بهتری نسبت به راکتورهای ثابت بستر به دست آمد، ولی غیرفعال شدن کاتالیست بسیار سریع‌تر رخ داد. نتایج در شکل (۷) آورده شده است. سرعت تشکیل آروماتیک‌ها در راکتور سیال بستر بعد از حدود ۶۰ دقیقه در جریان واکنش، حدود ۱۵٪ نسبت به راکتورهای ثابت بستر بیشتر بود (۵/۵ mmol C/g_{cat}.h) بستر سیال، ۶/۳ (mmol C/g_{cat}.h) ثابت). همچنین در راکتورهای با بستر سیال سرعت تشکیل نفتالن افزایش می‌یافت. این مشاهده شاید به دلیل زمان ماند طولانی‌تر مواد واسطه در زئولیت باشد و در نتیجه گونه‌های C₂ به محصولات سنگین‌تر مانند نفتالن تبدیل می‌شوند. در راکتورهای سیال بستر با توجه به خرد شدن ذرات کاتالیزور در اثر برخورد و اصطکاک با یکدیگر و بدنه راکتور لازمست که مقاومت مکانیکی کاتالیزور برای استفاده در این نوع راکتور بهبود یابد.

۵-۲ اثرات دمای واکنش و سرعت فضایی بر واکنش

همانطور که در شکل (۸) ملاحظه می‌شود تبدیل متان و گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها با ازدیاد دما افزایش می‌یابد، در حالیکه گزینش پذیری نسبت به C₂ با افزایش دما کاهش می‌یابد. از نظر ترمودینامیکی دماهای بالا به نفع واکنش گرماگیر (CH₄ DHA) است.

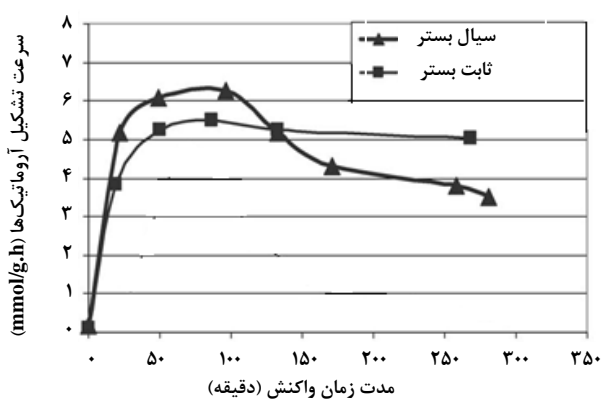
شایان ذکر است که افزایش بیش از اندازه دما به دلیل نشست فراوان کک سبب غیرفعال شدن سریع کاتالیزور می‌شود. بنابراین بهینه‌سازی دما برای انجام این واکنش ضروری به نظر می‌رسد. در مراجع مختلف، واکنش (CH₄ DHA) بیشتر در دمای حدود ۹۷۳ K انجام شده است.



دما (کلون)

شکل ۸- اثرات دمای واکنش بر عملکرد (Mo/(HZSM-5)) 2wt % در واکنش (CH₄ DHA) تکلیس شده در دمای ۷۷۳ K به مدت ۶ ساعت. (A) تبدیل متان، (B) گزینش پذیری نسبت به C₂، (C) گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها [۱۰]

همانگونه که در شکل (۹) ملاحظه می‌شود با افزایش سرعت فضایی متان ورودی، تبدیل متان و گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها کاهش یافته ولی گزینش پذیری محصول نسبت به اتان و اتیلن و نسبت مولی اتیلن به اتان افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که اتیلن محصول اولیه واکنش (CH₄ DHA) است و آروماتیک‌ها با پیشرفت واکنش از تبدیل اتیلن به دست می‌آیند [۱۰، ۳۲].



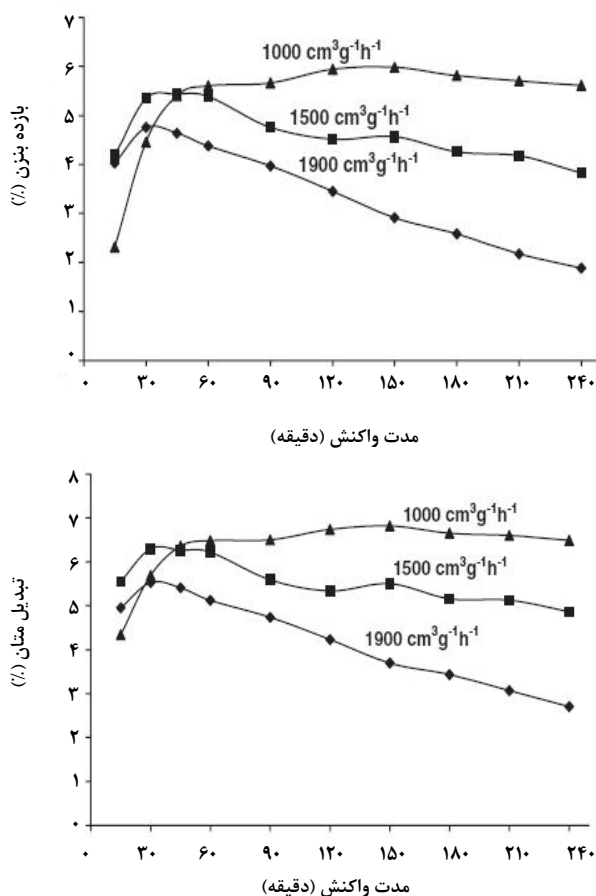
شکل ۷- مقایسه سرعت تشکیل آروماتیک‌ها در راکتورهای ثابت بستر و سیال بستر
[۳۸] T=۷۰۰ °C, VHSV=۲۰۰۰ (mLit CH₄/g_{cat} h)

گونه‌های (کاربین- نما) و یا کاربیدی به اتیلن است. کربن نوع دوم در تشکیل آروماتیک‌ها از اتیلن فعال است.

یوان^۳ و همکارانش [۴۲] مشخصات گونه‌های کربنی نشست یافته را به وسیله طیف فرابنفش رامان^۴ تعیین و مشخصه نموده نتیجه گرفتند که گونه‌های کربنی نشست یافته روی (Mo/(HZSM-5)) اساساً پلی آروماتیکی هستند.

نتایج اکسایش با برنامه‌ریزی دمایی^۵ کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) که با روش تلقیح تهیه شده‌اند سه پیک در دماهای حدود ۷۳۰، ۷۸۰ و ۸۳۱ K نشان داده است [۳۵]. گونه‌های کربنی که در دماهای بالا می‌سوزند، به طور عمده آنهایی هستند که روی سایت‌های اسیدی برونشند زئولیت‌ها تشکیل شده‌اند در حالیکه گونه‌های کربنی که در دماهای پایین‌تر می‌سوزند معمولاً روی کاربید Mo یا اکسی کاربید Mo قرار دارند. کک اکسید شده در مراحل اولیه در دمای حدود ۷۳۰ K، روی گونه‌های کاربید Mo که در سطح بیرونی زئولیت (HZSM-5) قرار دارند، می‌نشینند در حالیکه پیک طیف TPO در دمای حدود ۷۸۴ K، به ککی که روی گونه‌های Mo که داخل کانال‌های زئولیت قرار دارد، مربوط می‌شود. در مراحل اولیه واکنش DHAM گونه‌های اکسید مولیبدن بوسیله متان احیاء و کربن‌دار شده و گونه‌های فعال Mo (کاربید مولیبدن یا اکسی کاربید مولیبدن) تشکیل می‌شوند (زمان القائی^۶). گونه‌های متان فعال شده ممکن است مجدداً روی گونه‌های Mo فعال جذب شده و سبب تشکیل کک شوند. در پایان یک مرحله زمان القائی، بنزن تشکیل می‌شود.

هیدروژن‌زدایی و اولیگومریزاسیون محصولات آروماتیک تک حلقه‌ای نیز منجر به نشست گونه‌های کربن نوع آروماتیک روی سایت‌های اسیدی برونشند می‌شود. بنابراین یک پیک TPO در دماهای بالا ظاهر می‌شود. نشان داده شده است که کربن نشسته همراه با گونه‌های Mo واکنش‌پذیر و برگشت‌پذیر است ولی کک تشکیل شده روی سایت‌های اسیدی برونشند، خنثی و تشکیل آن برگشت‌ناپذیر است. این نوع کک عامل اصلی غیرفعال شدن کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) است [۳۵].



شکل ۸- اثرات سرعت فضای بر عملکرد کاتالیزی (Mo/(HZSM-5)) 4.5 wt% در دمای ۹۹۸ K [۳۲]

در مراجع مختلف، واکنش (CH₄ DHA) اغلب در سرعت فضایی (ml/gh) ۱۵۰۰ انجام شده است.

۶- گونه‌های کربنی سطحی

مشکل اصلی برای درک بهتر واکنش CH₄ DHA جهت توسعه و بهبود آن، نشست گونه‌های کربنی سنگین در طول واکنش می‌باشد. ژیانگ^۱ و همکارانش [۴۱] گونه‌های کربنی نشست یافته روی کاتالیزگر (Mo/HZSM) را با استفاده از تکنیک NMR^۱ بررسی نمودند. آنها نشان دادند که دو نوع گونه‌های کربنی روی کاتالیزگر نشست می‌کند. یک نوع آن روی گونه‌های Mo که به طور جزئی احیاء شده‌است، قرار دارد و نوع دیگر روی سایت‌های اسیدی زئولیت مشاهده می‌شود. کربن نوع اول مسئول فعال‌سازی متان و تبدیل

3. Yuan

4. UV-Ramman Spectroscopy

5. Temperature Program Oxidation (TPO)

6. Induction Period

1. Jiang

2. Nuclear Magnetic Resonance

جدول ۶- انواع گونه‌های کربن نشست یافته روی کاتالیزگر (Mo/(HZSM-5)) بعد از زمان‌های مختلف در جریان واکنش [۴۳]

زمان واکنش (ساعت)	بی‌شکل‌ها یا هیدروژن‌دارها (۳۱۴/۴۰/۳ °C)	کربونیل (۲۸۸/۳ °C)	آلکن (۸۰۵/۵ °C)	آروماتیک (۲۹۱/۵ °C)	مقدار کل کربن (mg/g)
۰/۶۷	۹۲/۷	۷/۳	NA	NA	۳۶/۱
۸	۸۶/۶	۴/۷	۸/۷	NA	۸۲/۷
۲۵	۷۹/۴	ناچیز	۱۱/۵	۹/۱	۲۲۶/۴

فعال و گزینش‌پذیر و همچنین مکانیزم دقیق واکنش کشف نشده است. امروزه این واکنش در حضور کاتالیزگر (Mo/(HZSM-5)) با تبدیل کلی حدود ۱۴٪ از متان و گزینش‌پذیری ۸۰٪ نسبت به بنزن انجام می‌شود. شرایط سنتز و ترکیب کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) (5) اثرات مهمی روی حالت و محل مولیبدن در زئولیت دارند و در نتیجه بر فعالیت کاتالیزگر در واکنش اثر می‌گذارند. نمودهای مهم این نوع کاتالیزگر، حضور سایت‌های اسیدی برونشده، وضعیت گونه Mo (Mo₂C یا MoO_xC_y) و ساختارهای کانال‌های زئولیت هستند که نقش مهمی در فعال‌سازی و آروماتیکی شدن متان دارند. خواص فیزیکی شیمیایی زئولیت اثرات قابل توجهی بر فعالیت کاتالیزگرهای Mo روی پایه زئولیتی دارد. ساختار حفرات زئولیت با قطرهای ورودی پنجره‌ها که نزدیک به قطر مولکول‌های بنزن باشد، تبدیل متان و گزینش‌پذیری بالایی را نسبت به بنزن فراهم می‌کند. وارد کردن مولیبدن در زئولیت به طور مؤثری خواص بافتی و اسیدی زئولیت را تغییر می‌دهد. تغییرات بعدی در خواص شیمی فیزیکی در طول واکنش CH₄ DHA اغلب مربوط به تشکیل و نشست گونه‌های کربنی است. اگرچه مفهوم دوعملگری کاتالیزگرهای (Mo/(HZSM-5)) به طور کلی پذیرفته شده است ولی هنوز اطلاعاتی در مورد جزئیات ساز و کار واکنش در دسترس نیست. هنوز پرسش‌هایی در مورد طبیعت و توزیع سایت‌های مولیبدن در شبکه زئولیت مطرح است. از طرف دیگر تجاری شدن تبدیل غیراکسایشی متان به آروماتیک‌ها نیازمند بهبود فناوری و

لی‌یو^۱ و همکارانش [۴۳] گونه‌های کربنی نشسته روی کاتالیزگر (Mo/(HZSM-5)) و (Ga-Mo/(HZSM-5)) را در واکنش DHAM با استفاده از تکنیک‌های XPS،^۲ XAES،^۳ (TG/DTG)،^۴ HRTEM^۵ و DTA^۶ بررسی کردند. نتایج حاصل در جدول (۶) نشان داده شده است. در مراحل اولیه واکنش، MoO₃ به Mo₂C یا (MoC_x) و Mo₂O_xC_y تبدیل می‌شود و مقادیر زیادی از گونه‌های کربنی هیدروژن‌دار شده مانند CH_x (x=1-3) روی گونه‌های Mo تشکیل می‌شود. این نوع کربن به آسانی در اثر سوختن در هوا در دمای زیر ۵۰۰°C برداشته می‌شود. بعد از یک زمان القائی به مدت ۸۰ دقیقه، هیدروژن‌زدایی از متان روی سایت‌های فعال Mo و آروماتیک‌سازی روی سایت‌های اسیدی برونشده به صورت همزمان اتفاق می‌افتد. حضور گونه‌های آلکان بر روی کاتالیزگر سبب افزایش تولید ترکیبات آروماتیکی می‌شود. در مرحله آخر واکنش، گونه‌های کربنی نشست یافته شامل ۷۹/۴٪ کربن هیدروژن‌دار شده و ۹/۱٪ کربنی است که از آروماتیک‌های سنگین‌تر تشکیل می‌شود. گونه‌های کربنی هیدروژن‌دار شده مانند CH_x (x=1-3) بر روی کاتالیزگر به آرامی هیدروژن از دست داده و به کربن آمورف و یا کربن گرافیتی تبدیل می‌شوند که برداشتن آنها مشکل است. با وجود این، قبل از تشکیل کربن نوع آروماتیک، امکان برداشتن کربن وجود دارد. نشست گونه‌های کربنی نوع آروماتیک سنگین دلیل اصلی غیرفعال شدن کاتالیزگر بر اثر آروماتیک‌ها می‌باشد.

۷- نتیجه‌گیری

تبدیل کاتالیستی غیراکسیدی متان در فشارهای نزدیک به اتمسفری و دماهای بالا (T > 700°C) انجام می‌شود. با توجه به اینکه تولید محصولات آروماتیکی از متان با گزینش‌پذیری بالا امکان‌پذیر است، واکنش تبدیل کاتالیستی غیراکسیدی متان یک روش برای استفاده مناسب از گاز طبیعی است. تلاش‌های قابل ملاحظه‌ای در مورد توسعه کاتالیزگرهای پایدار و گزینش‌پذیر و شناسایی خاصیت دوعملگری کاتالیزگر و طبیعت گونه‌های نشست یافته در حین واکنش انجام شده است، هر چند هنوز کاتالیزگری

1. Liu
2. X-ray Photoelectron Spectroscopy
3. X-ray Auger Electron Spectroscopy
4. Thermogravimetric
5. Derivative Thermal Gravimetry
6. Differential Thermal Analysis

7. Not Available

- Mo/HZSM-5 in the Absence of Oxygen: A Multinuclear Solid-State NMR Study of the Interaction between Supported Mo Species and HZSM-5 Zeolite with Different Crystal Sizes", *J. Catal.*, Vol. 188, pp. 393-402 (1999).
- [13] Liu, Sh., Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., "Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects", *J. Catal.*, Vol. 181, pp. 175-188 (1999).
- [14] Zeng, G. L., Xiong, Zh. T., Zhang, H. B., Lin, G. D., Tsai, K. R., "Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 53, pp. 119-124 (1998).
- [15] Vosmeriko, A. V. V., Zaikovskii, V. I., Korobitsyna, L. L., Echevskii, G. V., Kozlov, V. V., Barbashin, Ya. E., Zhuravkov, S. P., "Nonoxidative Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons on Ni-Mo/ZSM5 Catalysts", *Kinet. Catal.*, Vol. 50, No. 5, pp. 725-733 (2009).
- [16] Xiong, Zh. T., Zhang, H. B., Lin, G. D., Zeng, J. L., "Study of W/HZSM-5-based catalysts for dehydroaromatization of CH₄ in absence of O₂. II. Action of promoters Zn and Li", *Catal. Lett.*, Vol. 74, No. 3-4, pp. 233-239 (2001).
- [17] Kusmiyati, K., Amin, N. A. S., "Dual effects of supported W catalysts for dehydroaromatization of methane in the absence of oxygen", *Catal. Lett.*, Vol. 102, Nos. 1-2, pp. 69-77 (2005).
- [18] Kozlov, V. V., Zaikovskii, V. I., Vosmerikov, A. V., Korobitsyna, L. L., Echevskii, G. V., "Active Sites of the Methane Dehydroaromatization Catalyst W-ZSM-5: An HRTEM Study", *Kinet. Catal.*, Vol. 49, No.1, pp. 110-114 (2008).
- [19] Masiero, S. S., Marcilio, N. R., Perez-Lopez, O. W., "Aromatization of Methane Over Mo-Fe/ZSM-5 Catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 131, pp. 194-202 (2009).
- [20] Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., "Selective Dehydroaromatization of Methane toward Benzene on Re/HZSM-5 Catalysts and Effects of CO/CO₂ Addition", *J. Catal.*, Vol. 190, pp. 276-283 (2000).
- [21] Solymosi, F., Szoke, A., Egri, L., "Decomposition of methane and its reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 catalyst", *Top. Catal.*, Vol. 8, pp. 249-257 (1999).
- [22] Tan, P. L., Au, C. T., Lai, S. Y., "Methane dehydrogenation and aromatization over 4 wt% Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant", *Catal. Lett.*, Vol. 112, Nos. 3-4, pp. 239-245 (2006).
- [23] Zhang, Y. P., Wang, D. J., Fei, J. H., Zheng, X. M., "Methane aromatization under O₂-free conditions on zinc modified Mo/HZSM-5 catalyst", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 74, No. 1, pp. 151-161 (2001).
- مهندسی این فرایند می‌باشد و در این خصوص تلاش‌های فراوانی باید انجام شود. نکته قابل توجه در بحث تجاری‌سازی این فرایند، غیرفعال شدن سریع کاتالیزورها در اثر نشست کک است. بنابراین لزوم انجام تحقیقات گسترده‌تر در مورد تعیین ساز و کار و سینتیک نشست کک و چگونگی کاهش آن و یا افزایش مقاومت کاتالیزگر در برابر کک ضروری است.

مراجع

- [1] Xu, Y., Bao, X., Lin, L., "Direct conversion of methane under nonoxidative conditions" *J. Catal.*, Vol. 216, pp. 386-395 (2003).
- [2] Guo, J., Lou, H., Zheng, X., "Energy-Efficient coaromatization of methane and propane", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 18, pp. 260-272 (2009).
- [3] Lu, Y., Xu, Zh., Tian, Zh., Zhang, T., Lin, L., "Methane aromatization in the absence of an added oxidant and the bench scale reaction test", *Catal. Lett.*, Vol. 62, pp. 215-220 (1999).
- [4] Lunsford, J. H., "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", *Catal. Today*, Vol. 63, pp. 165-174 (2000).
- [5] Gesser, H. D., Hunter, N. R., "A review of C-1 conversion chemistry", *Catal. Today*, Vol. 42, pp. 183-189 (1998).
- [6] Naito, Sh., "Methane conversion by various metal, metal oxide and metal carbide catalysts", *Catal. Surv. Jpn.*, Vol. 4, pp. 3-15 (2000).
- [7] Xu, Ch., Guan, J., Wu, Sh., Jia, M., Wu, T., Kan, Q., "Catalytic performance of zeolite ITQ-13 with 9- and 10-member rings for methane dehydroaromatization", *React. Kinet. Mech. Catal.*, Vol. 99, pp. 193-199 (2010).
- [8] Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., "Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions", *Catal. Lett.*, Vol. 21, pp. 35-41 (1993).
- [9] Echevsky, G. V., Kodenev, E. G., Kikhtyanin, O. V., Parmon, V. N., "Direct insertion of methane into C3-C4 paraffins over zeolite catalysts: a start to the development of new one-step catalytic processes for the gas-to-liquid transformation", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 258, pp. 159-171 (2004).
- [10] Xu, Y., Liu, Sh., Wang, L., Xie, M., Gue, X., "Methane activation without using oxidants over Mo / HZSM-5 zeolite catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 30, pp. 135-149 (1995).
- [11] Pinglian, T., Zhusheng, X., Tao, Zh., Laiyuan, Ch., Liwu, L., "Aromatization of methane over different Mo-supported catalysts in the absence of oxygen", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 61, No.2, pp. 391-396 (1997).
- [12] Zhang, W., Ma, D., Han, X., Liu, X., Bao, X., Guo, X., Wang, X., "Methane Dehydro-aromatization over

- [24] Liu, G. F., Liu, Y., Peng, L. F., "Aromatization of methane by using propane as co-reactant over cobalt and zinc-impregnated HZSM-5 catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol., 280, pp. 7-15 (2008).
- [25] Sily, P. D., Noronha, F. B., Passos, F. B., "Methane Direct Conversion on Mo/ZSM-5 Catalysts Modified by Pd and Ru", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 15, pp. 82-86 (2006).
- [26] Li, J. F., Jin, L., Liu, Y., Qi, Y. Sh., "Methane Aromatization over Cobalt and Gallium -Impregnated HZSM-5 Catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 125, pp. 352-358 (2008).
- [27] Pierella, L. B., Wang, L., Anunziata, O. A., "Methane direct conversion to aromatic hydrocarbons at low reaction temperature", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 60, No. 1, pp. 101-106 (1997).
- [28] Tang, S., Chen, H., Lin, J., Tan, K. L., "Non-oxidative conversion of methane to aromatics over modified Mo/HZSM-5 catalyst", *Catal. Commun.*, Vol. 2, pp. 31-35 (2001).
- [29] Zhang, Ch. L., Li, Sh., Yuan, Y., Zhang, W. X., Wu, T. H., Lin, L. W., "Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites", *Catal. Lett.*, Vol. 56, pp. 207-213 (1998).
- [30] Chu, W., Qiu, F., "Remarkable promotion of benzene formation in methane aromatization with ethane addition", *Top. Catal.*, Vol. 22, Nos. 1/2, pp. 131-134 (2003).
- [31] Tan, P. L., Au, C. T., Lai, S. Y., "Effects of acidification and basification of impregnating solution on the performance of Mo/HZSM-5 in methane aromatization", *Appl. Catal. A: G*, Vol. 324, pp. 36-41 (2007).
- [32] Skutil, K., Taniewski, M., "Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling)", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 87, pp. 511-521 (2006).
- [33] Vosmerikov, A. V., Zaykovskii, V. I., Korobitsyna, L. L., Kodenev, E. G., Kozlov, V. V., Echevskii, G. V., "Catalysts for non-oxidative methane conversion", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 162, pp. 913-920 (2006).
- [34] Hongmei, L., Yide, X., "H₂-TPR Study on Mo/HZSM-5 Catalyst for CH₄ Dehydroaromatization", *Chin. J. Catal.*, Vol. 27, No. 4, pp. 319-323 (2006).
- [35] Liu, H., Bao, X., Xu, Y., "Methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: Identification and preparation of the Mo active species", *J. Catal.*, Vol. 239, pp. 441-450 (2006).
- [36] Bouchy, C., Schmidt, I., Anderson, J. R., Jacobsen, C. J. H., Derouane, E. G., Derouane-Abd Hamid, S. B., "Metastable fcc α -MoC_{1-x} supported on HZSM5: preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 163, pp. 283-296 (2000).
- [37] Liu, S., Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., "Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of Methane with CO/CO₂ to Benzene and Naphthalene", *Kinet. Catal.*, Vol. 49, No.1, pp. 148-160 (2000).
- [38] Cook, B., Mousko, D., Hoelderich, W., Zennaro, R., "Conversion of methane to aromatics over Mo₂C/ZSM-5 catalyst in different reactor types", *Appl. Catal. A: G*, Vol. 365, pp. 34-41 (2009).
- [39] Iliuta, M. C., Iliuta, I., Grandjean, B. P. A., Larachi, F., "Kinetics of Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, pp. 3203-3209 (2003).
- [40] Yao, B., Chen, J., Liu, D., Fang, D., "Intrinsic kinetics of methane aromatization under non-oxidative conditions over modified Mo/HZSM-5 catalysts", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 17, pp. 64- 68 (2008).
- [41] Jiang, H., Wang, L., Cui, W., Xu, Y., "Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit", *Catal. Lett.*, Vol. 57, pp. 95-102 (1999).
- [42] Yuan, S., Li, J., Hao, Z., Feng, Z., Xin, Q., Ying, P., Li, C., "The effect of oxygen on the aromatization of methane over the Mo/HZSM-5 catalyst", *Catal. Lett.*, Vol. 63, pp. 73-77 (1997).
- [43] Liu, B. S., Jiang, L., Sun, H., Au, C. T., "XPS, XAES, and TG/DTA characterization of deposited carbon in methane dehydroaromatization over Ga-Mo/ZSM-5 catalyst", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, pp. 5092-5100 (2007).
- [44] Shu, Y., Xu, Y., Wong, S., Wang, L., Guo, X., "Promotional Effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo/HZSM-5 Catalysts", *J. Catal.*, Vol. 170, pp. 11-19 (1997).
- [45] http://en.wikipedia.org/wiki/Hammett_acidity_function.