

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد قائم شهر

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc."

عنوان :

در واکنش کاتالیستی متان به بنزن ۵-ZSM بررسی فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی بر پایه

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا طوسی جمالی

استاد مشاور:

دکتر مجید مرادیان

نگارش:

عمادالدین صالحی نژاد

بهمن ۹۰

سپاسگذاری

باسپاس از آنکه مرا آموخت تا یادموزم؛

خالصانه از استاد کرامت‌دور و مشفق جناب دکتر محمد رضا طوسی که راهنمایی‌های ایشان همواره روشنگر راهم بوده صمیمانه قدردانی و تشکر می‌نمایم.

همچنین از استاد مشاور بزرگوارم جناب دکتر مجید مرادیان خالصانه قدردانی می‌نمایم.

www.markazdaneshtir

تقدیم بہ:

پدر و مادر عزیزم

بہ آن دو کہ سایہ بان عشق و آرامش

و تکیہ گاہ امن و آسایش

بہ برترین آموزگار ان خوش بینی و امید

بہ پاس، محبت و زحمات بی دریغشان....

فهرست مطالب

عنوان	فهرست
چکیده.....	۱
فصل اول- کلیات تحقیق.....	۲
۱-۱- بیان مسأله.....	۳
۲-۱- ضرورت انجام تحقیق.....	۵
۳-۱- اهداف تحقیق.....	۶
۴-۱- متغیرهای تحقیق.....	۶
۵-۱- فهرست واژه‌های کلیدی و اصطلاحات.....	۶
فصل دوم-پیشینه تحقیق.....	۷
۱-۲- واکنش هیدروکربن‌های سبک روی سطوح کربیدی فلزات واسطه.....	۸
۲-۲- هیدروکربنهای خطی.....	۹
۱-۲-۲- مولکول‌های C_2	۹
۲-۲-۲- مولکول‌های C_3 و C_4	۱۰
۱-۲-۲-۲- واکنشهای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های خطی.....	۱۱
۳-۲- هیدروکربن‌های حلقوی.....	۱۳
۴-۲- آروماتیک‌ها.....	۱۶
۵-۲- واکنش مولکول‌های اکسیژن‌دار.....	۱۶
۱-۵-۲- الکل‌ها.....	۱۶
۲-۵-۲- کربن دی‌اکسید.....	۱۹
۶-۲- واکنش با مولکول‌های گوگرددار.....	۱۹
۱-۶-۲- تیوفن.....	۱۹

۲۰ ۲-۶-۲) آلکان تیول
۲۲ ۳-۶-۲) واکنش HDS روی سطوح کربیدی
۲۲ ۷-۲) واکنش مولکولهای نیتروژن دار
۲۲ ۱-۷-۲) آمونیاک
۲۲ ۲-۷-۲) نیتریل ها
۲۳ ۳-۷-۲) واکنشهای HDN روی کربیدها
۲۳ ۸-۲) واکنش آروماتیزاسیون متان و تبدیل آن به بنزن
۲۴ ۱-۸-۲) تاریخچه
۲۵ ۲-۸-۲) مکانیسم های ارائه شده
۲۶ ۳-۸-۲) نقش پایه
۲۶ ۹-۲) استفاده از کربید تنگستن در تکنولوژی پیل سوختی
۲۷ ۱۰-۲) همبستگی واکنش پذیری سطح با خواص الکترونی
۲۷ ۱-۱۰-۲) شباهت ها و اختلافات بین سطوح TMC و فلزات گروه Pt
۲۹ ۲-۱۰-۲) مدل سازی نظری خواص سطحی
۳۳ فصل سوم-روش تحقیق
۳۴ ۱-۳) تهیه کاتالیست ها
۳۴ ۱-۱-۳) ساخت کاتالیست های تنگستن و مولیبدن بر پایه ZSM-۵
۳۴ ۲-۳) شناسایی کاتالیست
۳۵ ۳-۳) سیستم راکتوری
۳۶ ۱-۳-۳) واکنش دهیدروآروماتیزاسیون متان
۳۹ فصل چهارم-تجزیه و تحلیل داده ها
۴۰ ۱-۴) شناسایی کاتالیست
۴۰ ۲-۴) درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات

۴-۳) بررسی نقش قطر کانال‌های پایه..... ۴۳

فصل پنجم-بحث، نتیجه‌گیری و پیشنهادها..... ۵۳

منابع و مآخذ..... ۵۶

www.markazdanesh.ir

فهرست جداول

فهرست

عنوان

(جدول ۱-۱): مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای تبدیل مستقیم متان به بنزن ۵

(جدول ۱-۴): زمان بازداری و ضریب تصحیح محصولات مایع و گازی مربوط به واکنش دهیدروآرما تیزاسیون

متان ۳۸

www.markazdanesh.ir

فهرست اشکال

عنوان

فهرست

- (شکل ۱-۲): واکنش‌های هیدروکربن‌های مختلف روی سطح (۱۱۱) Pt. (۱) تشکیل اتیلیدین، (۲) دهیدروژناسیون ۲- بوتن، (۳ و ۴) دهیدروژناسیون سیکلوهگزان ۸
- (شکل ۲-۲): طیف ارتعاشی حدواسطهای تشکیل شده حاصل از جذب اتیلن روی سطوح (۰۰۰۱) Ti و (۰۰۰۱) TiC ۱۰
- (شکل ۳-۲): سرعت تشکیل محصولات کراکینگ (راست) و ایزومریزاسیون (چپ) بر حسب نسبت‌های مختلف O به W در کرید تنگستن ۱۲
- (شکل ۴-۲): نمودار TPD مربوط به بنزن برای سطوح اشباع شده از جذب سیکلوهگزن ۱۴
- (شکل ۵-۲): مقایسه طیف HREELS تجربه حرارتی متانول روی (۱۱۱) C/W و (۱۱۱) Pt/C/W ۱۸
- (شکل ۶-۲): مکانیسم آروماتیزه شدن متان روی کاتالیست ۵-Mo/HZSM بر مبنای مکانیسم دو عاملی ۲۵
- (شکل ۷-۲): ساختارهای مختلف مربوط به نحوه قرارگیری Mo روی سطح ۵-ZSM ۲۶
- (شکل ۸-۲): طیف SXPS مربوط به (۱۱۰) Mo، (۱۱۰) C/Mo و (۱۱۱) Pt ۲۸
- (شکل ۹-۲): مقایسه حالات اشغال شده بدست آمده از مدل‌سازی DFT در (۱۱۰) C/Mo با داده‌های SXPS ۳۰
- (شکل ۱۰-۲): همبستگی بین انرژی بستگی هیدروژن (HBE) و مرکز نوار d در چندین آلیاژ دو فلزی و کریدهای فلزی ۳۱
- (شکل ۱-۳): شمایی از سیستم راکتوری ۳۶
- (شکل ۲-۳): نمونه کروماتوگرام GC حاصل از دهیدروآروماتیزاسیون متان ۳۷
- (شکل ۱-۴): طیف FTIR نمونه ۵-ZSM قبل از واکنش ۴۴
- (شکل ۲-۴): طیف FTIR نمونه ۵-ZSM بعد از واکنش ۴۴

- (شکل ۴-۳): طیف XRD زئولیت قبل از واکنش ۴۵
- (شکل ۴-۴): طیف XRD زئولیت بعد از واکنش ۴۵
- (شکل ۴-۵): طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه آروماتیک جمع آوری شده ۴۶
- (شکل ۴-۶): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه آروماتیک جمع آوری شده ۴۷
- (شکل ۴-۷): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد ۴۷
- (شکل ۴-۸): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد ۴۸
- (شکل ۴-۹): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد ۴۸
- (شکل ۴-۱۰): گزینش‌پذیری اتیلن برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۴۹
- (شکل ۴-۱۱): گزینش‌پذیری بنزن برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۴۹
- (شکل ۴-۱۲): گزینش‌پذیری نفتالن برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۵۰
- (شکل ۴-۱۳): گزینش‌پذیری اتیلن برای کاتالیست‌های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۵۰
- (شکل ۴-۱۴): گزینش‌پذیری بنزن برای کاتالیست‌های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۵۱
- (شکل ۴-۱۵): گزینش‌پذیری نفتالن برای کاتالیست‌های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪) ۵۱
- (شکل ۴-۱۶): نمودار TPO برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ ۵۲
- (شکل ۴-۱۷): نمودار TPO کاتالیست‌های W/ZSM-۵ ۵۲

چکیده

در این پایان نامه واکنش آروماتیزاسیون متان و تبدیل مستقیم آن به بنزن روی کاتالیست‌های مولیبدن و تنگستن بر پایه زئولیت ZSM-5^۱ در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. کاتالیست‌های مورد نظر به روش تلقیح نمک فلزی روی زئولیت با درصدهای وزنی مختلف بین ۲ تا ۱۰ درصد ساخته شدند. شناسایی کاتالیست‌ها بوسیله تکنیک‌های XRD و FTIR انجام و ساختار آن‌ها قبل و بعد از واکنش بررسی شد. همچنین فعالیت و درصد تبدیل کاتالیست‌ها و گزینش‌پذیری محصولات بدست آمده اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش مقدار فلز روی سطح کاتالیست درصد تبدیل متان به بنزن افزایش می‌یابد. مقایسه درصد تبدیل کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مولیبدن فعالیت و پایداری بیشتری دارند و هر چه میزان مولیبدن در کاتالیست بیشتر باشد درصد تبدیل و نیز فعالیت کاتالیست بیشتر می‌شود. با افزایش مقدار فلز روی کاتالیست درصد تبدیل افزایش می‌یابد. این مسأله اثبات می‌کند که فعال‌سازی اولیه متان روی سایت‌های فلزی کاتالیست انجام می‌شود. این فعال‌سازی منجر به انجام واکنش‌های بعدی و تولید بنزن نهایی می‌شود. این شرایط تأییدی بر مکانیسم دو عاملی است. این مکانیسم دو عاملی شامل دو مرحله است: (۱) شکستن هومولیز پیوند C-H و تشکیل رادیکال CH_۳ و سپس اتیلن (۲) حلقه‌زایی گونه‌های اتیلنی در حضور سایت‌های اسیدی درون کانال‌های ZSM-5. بررسی واکنش روی پایه مزوحفره‌ای HMS نشان داد که هیچ‌گونه محصول آروماتیک تولید نشد. این نشان می‌دهد که افزایش قطر کانال‌های پایه باعث کاهش احتمال حلقه‌زایی می‌شود.

فصل اول- کلیات تحقیق

www.markazdanesh.ir

۱-۱- بیان مسأله

گاز طبیعی، سوختی پاک و خوراکی مناسب برای صنایع شیمیایی است اما به دلیل ویژگی‌های خاص خود، انتقال آن به سمت بازار مصرف دشوارتر و گرانتر از انتقال نفت خام است. این مسئله ناشی از مشکلاتی نظیر نبود بازار امن و مناسب، هزینه بالای حمل و نقل و گران و پیچیده بودن تکنولوژی‌های انتقال نظیر LNG^۱ و خطوط لوله است. از این رو تبدیل گاز طبیعی به مواد شیمیایی و جایگزین کردن صادرات این مواد به جای صادرات گاز، علاوه بر اینکه بازار فروش مناسب و مطمئنی دارد، ارزش افزوده بیشتری را نصیب کشور صادرکننده می‌کند و مشکلات صادرات گاز را نیز به همراه ندارد.

تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش نیز، به دلیل ترکیبات موجود در گاز طبیعی با مشکلات خاصی روبروست. گاز طبیعی محتوی بیش از ۹۰ درصد متان، حدود ۶ درصد اتان و ۴ درصد از سایر هیدروکربنهاست، که تنها ۶ درصد اتان آن جهت تولید محصولات شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرد. تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش افزوده بیشتر مدتهاست که در کشورهای دارای ذخایر گازی از جمله قطر و ایران مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از گاز طبیعی بعنوان ماده اولیه تولید محصولات پتروشیمی از دو جهت قابل بررسی است:

۱- تولید محصولات پتروشیمی بوسیله گاز طبیعی از نظر اقتصادی موجب افزایش سرمایه و درآمدزایی می‌شود و به نفع اقتصاد کشور است. این مسأله در دهه اخیر و با توسعه میدان پارس جنوبی در اولویت اصلی وزارت نفت و پژوهشگاه صنعت نفت قرار دارد.

۲- محصولات پتروشیمی و پالایشگاهی که از گاز بدست می‌آید پاک و عاری از ناخالصی‌هایی است که به واسطه تولید از نفت خام حاصل می‌شوند.

گاز طبیعی موارد مصرف گوناگونی داشته و بعضاً به عنوان سوخت و یا ماده اولیه در تهیه محصولات شیمیایی به کار می‌رود که از مهمترین این محصولات می‌توان آمونیاک و متانول را نام برد به طور کلی قیمت گاز در سطح جهانی بسیار متفاوت است. در هنگام استخراج نفت خام، مقادیر کمی گاز طبیعی نیز حاصل می‌شود که یا در محل سوزانده و یا در محیط رها می‌شوند که به دلیل قوانین دشوار محیط زیستی و مالیات‌های حاکم بر آن تولیدکنندگان همواره درصدد یافتن راهی برای حل این مشکل بوده‌اند. در شرایط موجود منطقی‌ترین روش، تبدیل این گازها به متانول می‌باشد که از شرایط جابه‌جایی و حمل و نقل راحت‌تری برخوردار است [۱].

^۱ Liquefied natural gas

امروزه یکی از راه‌کارهای مهم در انتقال گاز طبیعی، استفاده از روش تبدیل گاز به فرآورده‌های مایع جهت استفاده به‌عنوان سوخت یا فرآورده‌های شیمیایی می‌باشد. تبدیل گاز به فرآورده‌های نفتی GTL^۱ با استفاده از فرآیند فیشر-تروپش^۲، در سال ۱۹۲۳ توسط فرانس فیشر و هانس تروپش ابداع گشت. این فرآیند از همان زمان مورد توجه بسیار بوده است، ولی به دلیل اقتصادی نبودن آن، تاکنون برای بهره‌برداری بیشتر از منابع گازی به کار گرفته نشده است. اگر چه هنوز استفاده از فناوری GTL در سطح جهان گسترش زیادی نیافته است، لیکن سرمایه‌گذاری قابل توجه کشورهای صاحب منابع گاز نظیر قطر، برای استفاده از این تکنولوژی، نشانگر توسعه و سودآوری این فناوری در آینده‌ای نزدیک است. در این مطلب به بررسی پیش‌بینی‌های ارائه شده در خصوص میزان عرضه و تقاضای محصولات حاصل از این فناوری در سال‌های آتی پرداخته‌ایم:

تبدیل گاز طبیعی به فرآورده‌های مایع به فرآیندی اطلاق می‌گردد که در آن، بتوان گاز طبیعی را به فرآورده‌های باارزش، از جمله متانول، دی‌متیل‌اتر و سایر فرآورده‌های میان‌قطر (مانند بنزین، گازوییل و نفت سفید) تبدیل نمود. این فناوری هر چند بیش از ۷۰ سال قدمت دارد، ولی در مقیاس تجاری، هنوز در ابتدای راه توسعه خویش قرار دارد. فناوری تبدیل گاز به فرآورده‌های مایع گرچه برای بسیاری از توسعه‌دهندگان عمده این تکنولوژیها، مانند شل، ساسول، اکسان، موبیل و سنترولیوم شناخته شده است، اما تعداد واحدهای بزرگ تجاری در جهان در این زمینه بسیار محدود است و امروزه مقدار کمی از منابع مالی مؤسسات بزرگ به این امر اختصاص یافته است. با این حال، در سال‌های اخیر، توجه زیادی به کاربرد این فناوری برای استفاده از منابع گازی شده است [۳].

تبدیل غیراکسیداسیونی متان به بنزن یکی از جالب‌ترین موضوعاتی است که اخیراً تحقیقات زیادی روی آن انجام شده است [۴]. مطالعات نشان می‌دهد که کاتالیست Mo/HZSM-۵ با فعالیتی بالاتر از ۷۰٪ می‌تواند در محدوده دمایی ۷۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد متان را به بنزن تبدیل کند. البته گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به محصول بنزن کم می‌باشد (۸٪). بطور کلی داده‌های ترمودینامیکی در گستره دمایی فوق تبدیل ۱۲٪ متان را به بنزن و نفتالن (با نسبت مولی برابر) پیش‌بینی می‌کند. بالاترین درصد تبدیلی که به دست آمده است در سرعت‌های فضایی بسیار پایین بوده که حدود ۷٪ می‌باشد [۵]. پژوهشهایی در زمینه افزایش فعالیت کاتالیست با افزودن فلزاتی همچون تنگستن، زیرکونیوم، روتنیوم و آهن صورت گرفته است [۶ و ۷]. مکانیسم پیشنهادی این واکنش بر اساس شکستن ناجور هسته‌ای پیوند C-H در متان روی مکان‌های فعال مولیبدن با عدد اکسیداسیونی

^۱ Gas To Liquid

^۲ Fischer- Tropsch

بالا می‌باشد که منجر به تشکیل گونه‌های کاربنی مولیبدن می‌گردد. این امر بصورت پیوسته منجر به تشکیل اتیلن می‌شود. سپس اتیلن‌های تشکیل شده روی مکان‌های اسیدی HZSM-5 تولید بنزن می‌کنند. در مکانیسم پیشنهادی دیگری، تشکیل رادیکالهای متیل به عنوان حد واسطه‌هایی که نقش کلیدی را در پیشرفت واکنش دارند بعنوان مسیر واکنش معرفی شده است. جدول (۱-۱) برخی از مکانیسم‌های پیشنهادی برای تبدیل متان به بنزن همراه با کاتالیست‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد [۸].

(جدول ۱-۱): مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای تبدیل مستقیم متان به بنزن [۸].

Catalytic system	Active phase	Mechanism for catalytic activation of methane	Distribution of transition metal ions
Ru, X/H-ZSM-5 or Pt, X/H-ZSM-5 with X = Ga, Zn, or Cr	Metal/metal oxide	$\text{MO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{M-OH} + \text{CH}_3^+$ $2\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Not discussed
Mo/H-ZSM-5	MoO_3	$\text{CH}_4 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-H} + \text{MoO}_3$ $\rightarrow \text{H}^+ - \text{CH}_3^+ + \text{MoO}_3$ $\rightarrow \text{Mo}=\text{CH}_2$	MoO_3 crystallites and octahedral agglomerates (NH_4OH extractable) $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (NH_4OH non-extractable)
Cu/H-ZSM-5	CuO	Carbenium ion mechanism	Not discussed
Zn/H-ZSM-5	ZnO	$\text{CH}_4 + \text{Zn}^{2+}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}^+(\text{s}) + [\text{Zn-H}]^+$	Not discussed
Mo/H-ZSM-5	MoO_x	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$ $2\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Active phase in the zeolite channels
Mo/H-ZSM-5	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_x\text{-C-MoO}_x$	$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}(\text{s})$ $2\text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{s})$ $2\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Not discussed
Mo/H-ZSM-5	Mo_2C	C_2H_4 formed on Mo_2C and converted to aromatics at acid centers	Active phase is predominantly at outer surface
Fe/H-ZSM-5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	C_2H_4 formed on transition metal ions and converted to aromatics at acid centers	Active phase is predominantly at outer surface

طول عمر کاتالیست مسأله دیگری است که توجه محققان را به خود جلب کرده است. مشخص شده است که استفاده از آهن به عنوان ارتقا دهنده می‌تواند باعث کاهش کک گرفتگی کاتالیست و افزایش طول عمر آن گردد [۷]. به هر حال کوشش در زمینه بالا بردن فعالیت کاتالیست به منظور استفاده تجاری از این فرآیند که موجب تولید مستقیم ترکیبات آروماتیک از گاز طبیعی می‌گردد نکته قابل تأملی است که در حال حاضر محققان بخش کاتالیست تلاش‌های فراوانی را در این زمینه شروع کرده‌اند [۹].

۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

تکنولوژی‌های مرسوم در صنایع پتروشیمی، قابلیت تولید الفین‌ها و محصولات پتروشیمیایی را فقط از گاز مایع و اتان موجود در گاز طبیعی دارند. از این رو، با تکیه بر فرآیندهای فعلی پتروشیمیایی، نمی‌توان ارزش افزوده موجود را چندان ارتقا داده و مشکلات صادرات گاز را کاهش داد. بنابراین باید به دنبال تکنولوژی‌های جدیدی بود که توانایی تبدیل متان موجود در گاز را به فرآورده‌های با ارزش داشته باشد. در این صورت، علاوه بر رفع

مشکل صادرات گاز طبیعی به صورت خام، ۹۰ درصد آن به مواد با ارزش افزوده بالا تبدیل می شود و درآمد حاصله از چند سنت به ازای هر فوت مکعب به چند ده دلار در هر فوت مکعب خواهد رسید. با توجه به اینکه در واکنش تبدیل متان به بنزن به ازای هر مول بنزن سه مول هیدروژن تولید می گردد این فرآیند می تواند بسیار مقرون به صرفه باشد. از طرف دیگر چون تنها اتیلن به مقدار کمی تولید می شود جداسازی محصولات بسیار آسان می باشد و تاکنون هیچکس در ایران در این زمینه تحقیقی انجام نداده است. بنابراین این پروژه می تواند در اولویت باشد.

۱-۳- اهداف تحقیق

مسئله اصلی در واکنش آروماتیزاسیون متان غیرفعال شدن کاتالیست است. این رویداد بدان جهت است که دمای واکنش بالاست و با تجزیه متان و نشستن کک روی سطح کاتالیست به میزان قابل توجهی از فعالیت کاتالیست کاسته می شود. تاکنون تلاش های زیادی در جهت تولید کاتالیست های با پایداری بیشتر انجام شده است. آنچه که حائز اهمیت است وجود سطوح کربیدی روی سطح کاتالیست است که واکنش های بعدی را تکمیل می کنند. استفاده از فلزات مختلف به عنوان سطوح کربیدی فعال روی کانال ها و منافذ خارجی زئولیت می تواند راهکاری برای افزایش فعالیت کاتالیستی باشد.

۱-۴- متغیرهای تحقیق

در این تحقیق سعی بر آن است تا با بررسی نقش مقدار فلز و نوع کاتالیست، اثرات آنرا بر روی فعالیت و درصد تبدیل کاتالیست تعیین شود. همچنین نقش قطر کانالها از طریق افزودن مزوپور با قطرهای منافذ مختلف بر روی فعالیت کاتالیست بررسی می شود.

۱-۵- فهرست واژه های کلیدی و اصطلاحات

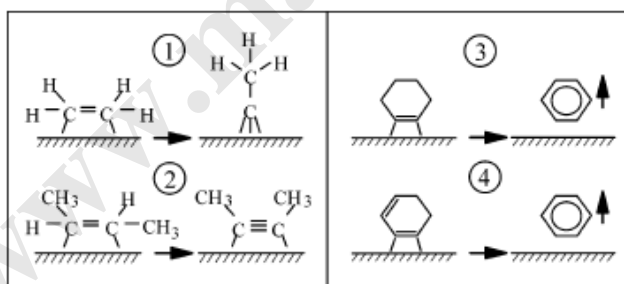
دهیدروآروماتیزاسیون: تبدیل کاتالیستی متان به بنزن
مزوپور HMS: یک نوع مزوپور سیلیکاتی هگزاگونال
سطوح کربیدی: سطوح عناصر واسطه که با متان واکنش داده و کربید فلزی را ایجاد می کند.

فصل دوم-پیشینه تحقیق

همان‌طور که در بخش قبلی نیز اشاره شد واکنش آروماتیزاسیون بر روی سطوح کربیدی عناصر واسطه بر روی زئولیت ZSM-5 انجام می‌شود. یکی از ویژگیهای ترکیبات کربیدی عناصر واسطه وجود خواص شبه پلاتینی در آنهاست بطوریکه می‌توان از آنها بعنوان جایگزین مناسب پلاتین در واکنش‌های مختلف استفاده کرد. تقریباً ثابت شده است که بسیاری از عناصر واسطه در حالت کربیدی واکنش‌های مختلفی را که روی فلزات نجیب مانند پلاتین، پالادیم، رودیم و طلا انجام می‌شود کاتالیز می‌کنند. در این بخش مروری بر واکنش هیدروکربن‌های مختلف بر روی سطوح کربیدی و نیز واکنش آروماتیزاسیون متان بر روی سطوح کربیدی ارائه می‌شود.

۱-۲) واکنش هیدروکربن‌های سبک روی سطوح کربیدی فلزات واسطه

دسته متنوعی از هیدروکربن‌ها با خواص شیمیایی مختلف بعنوان مولکول‌های واکنش‌دهنده روی سطوح کربیدی به کار رفته‌اند. بطور کلی بخاطر اینکه مسیرهای واکنش هیدروکربن‌ها روی سطوح فلزات گروه Pt بسیار مطالعه شده است تحقیقات در زمینه وجود یا عدم وجود شباهت خواص کاتالیستی کربیدهای عناصر واسطه با این فلزات در واکنش‌های متنوعی انجام شده است. بعنوان مثال شکل (۱-۲) نمونه‌ای از واکنش‌هایی را که روی سطح (۱۱۱) Pt انجام می‌شوند نشان می‌دهد. این واکنش‌ها تبدیل اتیلن به اتیلیدین، فعال‌سازی انتخابی پیوند α -C-H در ایزومرهای cis و trans مولکول ۲-بوتن و تبدیل آن به ۲-بوتین، دهیدروژناسیون انتخابی سیلوکوهگزان و سیلوکوهگزادیان و تبدیل آنها به بنزن هستند و امکان وجود خواص شیمیایی شبه پلاتین کربیدهای فلزات واسطه روی آنها بررسی شده است.



شکل (۱-۲): واکنش‌های هیدروکربن‌های مختلف روی سطح (۱۱۱) Pt. (۱) تشکیل اتیلیدین، (۲) دهیدروژناسیون ۲-بوتن، ۳ و (۴) دهیدروژناسیون سیلوکوهگزان

۲-۲) هیدروکربنهای خطی

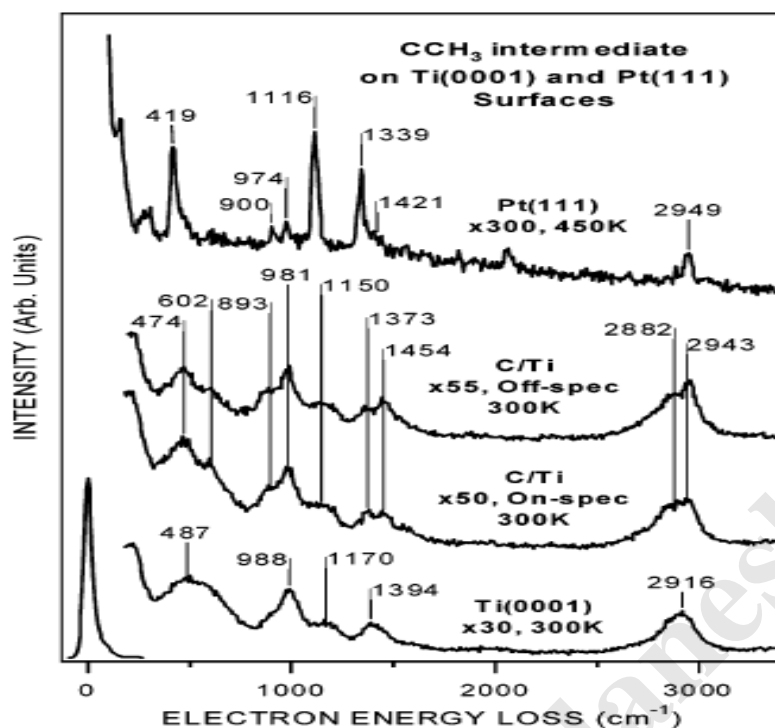
۱-۲-۲) مولکولهای C_7

یکی از مولکول‌هایی که جذب آن روی کربیدها هم از نظر تئوری و هم از نظر تجربی بررسی شده اتیلن است. روی سطوح عناصر واسطه پیوند π اتیلن شکسته و یک کمپلکس چسبیده به سطح با پیوند C-C تولید می‌شود. این مسأله بر خلاف مکانیسمی است که در فلزات سمت راست جدول مشاهده شده است که پیوند بصورت میانه‌ای^۱ بین پیکربندی‌های کووالانسی و دهندگی - دهندگی برگشتی^۲ است. ضمن اینکه محاسبات نشان می‌دهد که مرتبه پیوند C-C در اتیلن جذب شده روی فلزات واسطه دور، بین پیوند دوگانه و یگانه است. روی سطوح فلزات واسطه نزدیک، اتیلن جذب شده دچار تجزیه کامل شده و کربن اتمی و هیدروژن گازی بوجود می‌آید. با این حال واکنش اتیلن روی فلزات گروه Pt اغلب گونه حدواسط اتیلیدین (CCH_3) تولید می‌کند که در دماهای بالاتر تجزیه می‌شود [۱۱]. بنابراین حضور یا عدم حضور این حدواسط می‌تواند شباهت‌ها یا اختلافات بین کربیدهای عناصر واسطه و سطوح Pt را نشان دهد.

جذب اتیلن روی سطوح کربیدی مختلفی همچون WC [۱۲]، Mo_2C [۱۳]، Mo_2C (۱۱۰) [۱۴] بررسی شده است. اندازه‌گیری‌های روی این سطوح در شباهت عمده را نشان می‌دهد: (۱) اتیلن تجزیه شده و کربن اتمی هیدروژن گازی تولید می‌کند (۲) فعالیت سطوح کربیدی کمتر از سطح فلزی متناظر است. علاوه بر این مطالعات HREELS، شکل (۲-۲) طیف ارتعاشی حد واسطه‌های تشکیل شده روی سطوح (۰۰۰۱) Ti و TiC (۰۰۰۱) را نشان می‌دهد [۱۵]. همه مدهای ارتعاشی مشاهده شده روی سطح TiC (۰۰۰۱) مربوط به حدواسط اتیلیدین است.

^۱ Compromise

^۲ Donation-back donation



(شکل ۲-۲): طیف ارتعاشی حدواسطهای تشکیل شده حاصل از جذب اتیلن روی سطوح $\text{Ti}(0001)$ و $\text{TiC}(0001)$ تشکیل حدواسط CCH_3 در چندین سطح کربیدی بهینه شده دیگر مانند $\text{C/V}(110)$ ، $\text{C/Mo}(110)$ و $\text{C/W}(110)$ نیز گزارش شد [۱۴، ۱۶]. این مشاهدات با مطالعات مربوط به واکنش اتیلن روی سطوح فلزات گروه Pt همخوانی دارد.

با اینکه حد واسط اتیلیدین هم روی کربیدهای فلزی و هم بر روی سطوح فلزات گروه Pt مشاهده می‌شود، یک اختلاف فاحش بین پایداری حرارتی وجود دارد. در حالی که گونه‌های اتیلیدین تشکیل شده روی فلزات گروه Pt تا دماهای بالاتر از ۴۰۰ K پایداری دارند، این گونه‌ها روی سطوح کربیدی در دمای ۳۰۰ K و حتی پایین‌تر از آن تجزیه می‌شوند [۱۷]. اختلاف مورد توجه دیگر پیکربندی جذب اتیلیدین است. چنانچه در شکل (۲-۲) نشان داده شده است مدهای ارتعاشی متقارن و نامتقارن بیان می‌کند که اتیلیدین با پیوند C-C روی سطح $\text{C/Ti}(0001)$ جذب می‌شود. بر خلاف آن، پیوند اتیلیدین عمود بر سطح $\text{Pt}(111)$ است [۱۸]. این مسأله اختلاف مقاومت حرارتی اتیلیدین را نیز توجیه کند.

۲-۲-۲ مولکول‌های C_2 و C_4

درک چگونگی فعال‌سازی پیوند C-H در مولکول‌های مانند n- بوتان مسأله‌ای بود که با مقایسه آن روی $\text{C/V}(110)$ و $\text{C/Mo}(110)$ مشخص شد که عیلرغم جذب برگشت‌پذیر بوتان روی سطح فلزی $\text{V}(110)$ ، روی

سطح (۱۱۰) C/V واکنش تجزیه‌ای بوتان رخ داد و هیدروژن گازی تولید شد [۱۹]. برخلاف آن، سطح (۱۱۰) C/Mo برای جذب بوتان هیچ واکنشی نشان نداد [۲۰]. این نخستین نمونه از این اصل تجربی دربارهٔ سطوح کربید بود که واکنش‌پذیری این سطوح به الگوی فلزی در آنها بستگی دارد. علاوه بر این فعال‌سازی پیوند CH در (۱۱۰) C/V نشان داد که کربید وانادیم کاتالیست خوبی برای هیدروژناسیون بوتان است.

واکنش ۱- بوتن و ایزوبوتن روی سطوح فلزی و کربیدی (۱۱۰) Mo بوسیله HREELS بررسی شده است [۲۱]. روی سطح فلزی (۱۱۰) Mo، ایزوبوتن هیدروژن‌زدایی شد و تولید فرگمنت‌های C_xH_y می‌کند. بر خلاف آن مسیر واکنش ایزوبوتن روی (۱۱۰) C/Mo منجر به تشکیل حد واسط ایزوبوتیلیدین می‌شود. چنین مسیری در (۱۱۱) Pt و (۰۰۱) Ru نیز مشاهده گردید [۲۲، ۲۳]. در دماهای بالاتر این حدواسط تجزیه شده و تولید گروه‌های متیل سطحی می‌کند. می‌توان نتیجه گرفت که سطح کربید برای هیدروژنولیز مناسب‌تر است زیرا گزینش‌پذیری بهتری در شکست پیوند C-C دارد.

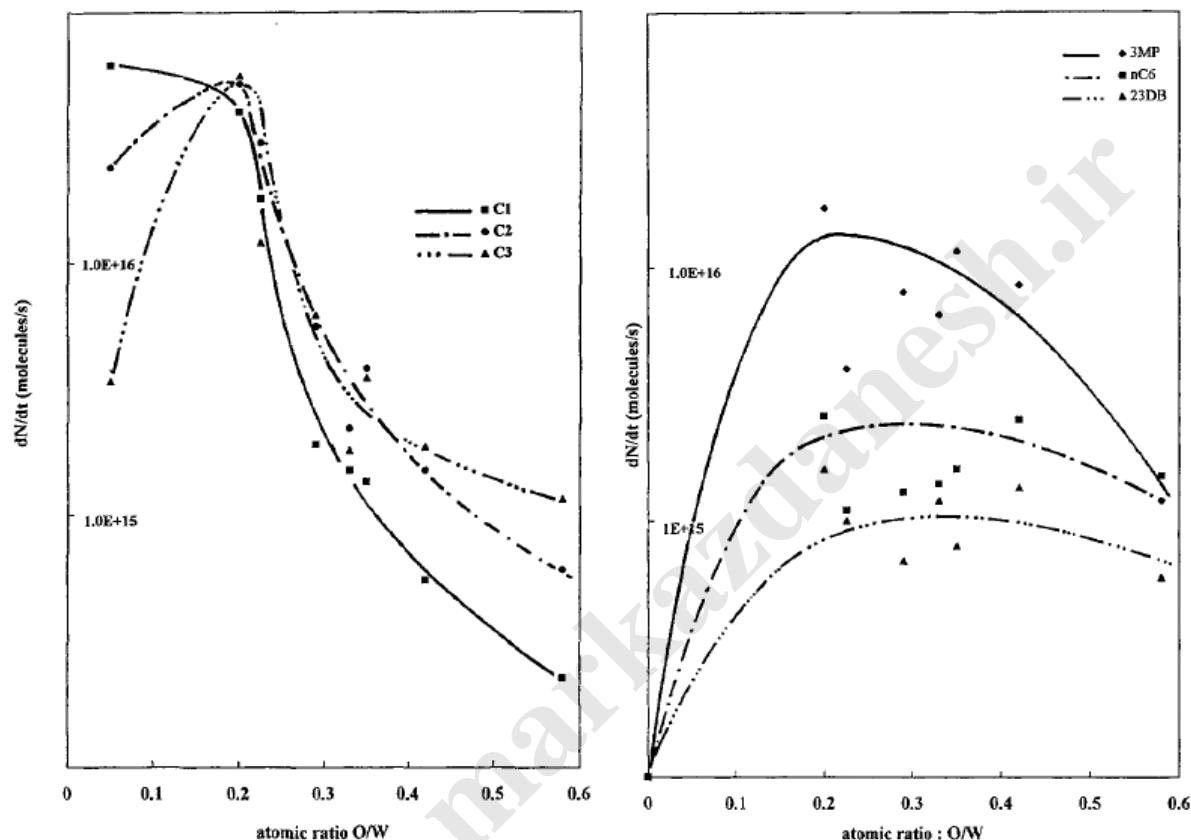
همان‌طور که در شکل (۲-۳) آمده است فعال‌سازی انتخابی پیوند α -C-H در ۲- بوتن مشخصه واکنش روی سطح (۱۱۱) Pt است [۷۷]. مطالعات ارتعاشی انجام شده برای واکنش ۲- بوتن روی سطوح فلزی و کربیدی (۱۱۰) Mo و (۱۱۰) C/Mo نشان داد که سطح فلزی هیچ‌گونه گزینش‌پذیری در شکستن پیوند فرق ندارد. اما سطوح کربیدی بصورت انتخابی موجب شکست پیوند مذکور در هر دو ایزومر سیس و ترانس می‌شود [۲۴]. این مطالعه مشاهده دیگری برای تشابه به خواص سطح کربیدی (۱۱۰) C/Mo و پلاتین گردیده است.

۲-۲-۲-۱ واکنشهای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های خطی

یکی از واکنش‌های جالب که بطور خاص روی کربید تنگستن گزارش شده است ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های خطی است. Maire و همکاران [۲۵-۲۷] تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام دادند. حضور اکسیژن در ساختار سطح کربید تنگستن نقش تعیین‌کننده‌ای در فعالیت و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌ها دارد. نتایج بدست آمده از واکنش‌های ۲- متیل پنتان، n- هگزان و متیل سیکلوپنتان روی کربید تنگستن توده‌ای نشان داد که مسیر اصلی، واکنش‌های کراکینگ است. حضور اکسیژن ضمن اینکه فعالیت کاتالیستی را کاهش می‌دهد، گزینش‌پذیری را نسبت به محصولات ایزومریزاسیون بیشتر می‌کند [۲۷].

شکل (۲-۳) (راست) تشکیل محصولات کراکینگ را در کربید تنگستن بر حسب نسبت O/W نشان می‌دهد. چنانکه در شکل آمده است، کربید توده‌ای در غیاب اکسیژن فعالیت بالایی در کراکینگ از خود نشان می‌دهد. با افزایش مقدار اکسیژن در سطح کربید تنگستن تولید محصولات کراکینگ کاهش می‌یابد. همان‌طور که شکل (۲-۳) (سمت چپ) نشان داده شده است در حضور اکسیژن تشکیل محصولات ایزومری بیشتر انجام می‌شود. این

مسئله به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل روی سطح مربوط می‌شود که یک مکانیسم دو عاملی^۱ را بوجود می‌آورد بدین صورت که مرحله هیدروژناسیون/دهیدروژناسیون روی سایت‌های تنگستن و کربید تنگستن رخ می‌دهد و مرحله نوآرایی و ایزومری شدن روی سایت‌های برونستد تشکیل شده انجام می‌گیرد [۲۸].



(شکل ۲-۳): سرعت تشکیل محصولات کراکینگ (راست) و ایزومریزاسیون (چپ) بر حسب نسبت‌های مختلف O به W در کربید تنگستن [۲۸].

بررسی محصولات واکنش رفورمینگ متیل سیکلوپنتان نشان داد که هیچ محصول حلقوی بدست نیامد. این مشاهده، در کاتالیست‌های Pt و Pd نیز بدست آمده بود [۲۶]. همچنین نتایج Maire نشان داد که پاک‌سازی کربید تنگستن با اکسیژن در دماهای پایین (۶۲۳ K) باعث افزایش گزینش‌پذیری محصولات ایزومری می‌شود که می‌توان نتیجه گرفت کربید تنگستن رفتار اسیدی از خود نشان می‌دهد اما همین فرایند در دماهای بالاتر (K) رفتار فلزی در کربید تنگستن ایجاد می‌کند و واکنش‌های کراکینگ محصولات اصلی واکنش هستند [۲۷].

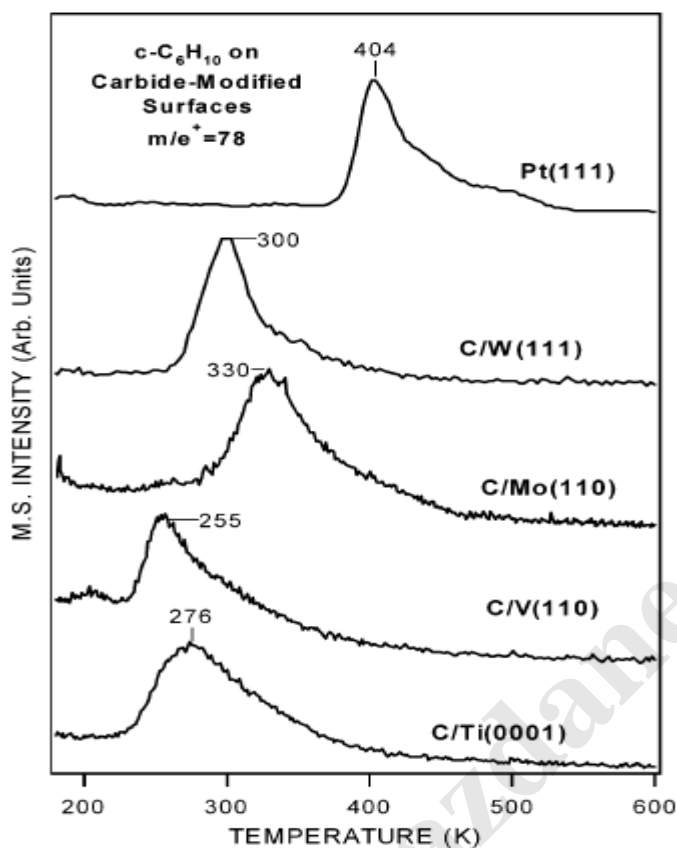
^۱ Bifunctional mechanism

رفتار کاتالیستی W_2C ، WC ، Mo_2C ، V_8C_7 و NbC در رفورمینگ n -بوتان بوسیله Thompson و همکاران بررسی شد [۲۹]. واکنش‌های اصلی که با بررسی محصولات بدست آمد هیدروژنولیز، ایزومریزاسیون و هیدروژن زدایی بود. از بین کربیدهای فوق W_2C بیشترین فعالیت کاتالیستی و NbC کمترین فعالیت را داشت. همچنین بررسی ساختارهای کربید تنگستن نشان داد که ساختمان hex فعالیت کاتالیستی دوبرابر fcc با نسبت W/C یکسان داشت [۲۹].

۳-۲ هیدروکربن‌های حلقوی

دهیدروژناسیون انتخابی سیکوهگزن برای تهیه بنزن از گاز واکنش دیگری است که برای نشان دادن خواص شبه پلاتینی سطوح کربیدی به کار رفته است. برای مثال روی (۱۱۱) Pt تنها محصولات مشاهده شده در فاز گازی شامل هیدروژن و بنزن بودند [۳۰]. مطالعات HREELS و TPD درباره واکنش سیکوهگزن روی سطوح فلزی (۱۱۰) Mo و کربیدی بهینه شده (۱۱۰) C/Mo نشان می‌دهد که تشکیل کربید بطور قابل ملاحظه‌ای گزینش‌پذیری سطح را در واکنش دهیدروژناسیون سیکوهگزن افزایش می‌دهد [۳۱]. روی سطح فلزی سیکوهگزن بصورت برگشت‌ناپذیر جذب و تجزیه می‌شود بدون آنکه بنزن تولید کند. در حالی که روی سطح کربیدی طی فرآیند دهیدروژناسیون جزئی بنزن با گزینشی‌پذیری تقریبی ۷۰٪ تولید می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است واکنش دهیدروژناسیون انتخابی سیکوهگزن روی سطوح کربیدی بهینه شده (۰۰۰۱) C/Ti [۱۵]، (۱۱۰) C/V [۹۶] و (۱۱۱) C/W [۳۲] آزمایش شده است. همانند مورد (۱۱۰) Mo روی سطوح فلزی متناظر با سطوح کربیدی ذکر شده هیچ مقداری بنزن به دست نیامد.



(شکل ۲-۴): نمودار TPD مربوط به بنزن برای سطوح اشباع شده از جذب سیلکوهگزن.

در این مورد نکات جالبی مشاهده شده است. نکته اول اینکه مسیر واکنش مشخص شده روی $C/W(111)$ مشابه $C/Mo(110)$ است. مطالعات انجام شده مسیر واکنش را وابسته به پیشساز نشان داد. در حالی که سطح $C/W(110)$ تا حدودی در مسیر تجزیه سیلکوهگزن فعال نشان می‌دهد سطوح $C/W(111)$ و $C/Mo(110)$ تنها ۷٪ و ۱۸٪ سیلکوهگزن جذب شده را تبدیل به بنزن می‌کنند. یک توجیه برای اختلاف توزیع محصولات می‌تواند به موقعیت اتمهای کربن مربوط باشد. صفحه (111) یک سطح ساختاری باز^۱ دارد که به اتمهای کربن اجازه قرارگیری بین اتمهای فلزی را می‌دهد. علاوه بر این می‌توان انتظار داشت که واکنش‌پذیری سطحی (110) C/W و $C/Mo(110)$ مشابه یکدیگر است چرا که هر دو جزء گروه ۶ با یک ساختار بلوری یکسان و آرایش اتمی مشابه هستند. اختلاف مشاهده شده بین دو سطح به دمایی بستگی دارد که برای نفوذ اتمهای کربن در توده سطح نیاز است. مطالعات حرارتی نشان می‌دهد که زمانی که سطح $C/Mo(110)$ در دمای ۱۲۰۰ K پخته می‌شود هیچ‌گونه واکنش‌پذیری شبه پلاتینی از خود نشان نمی‌دهد [۸۴]. اهمیت فرآیند پخت بخاطر این است

^۱ Open-structured

که برخی از اتم‌های سطحی کربن به داخل سایت‌های درون شبکه‌ای^۱ نفوذ می‌کنند که اجازه واکنش اتم‌های سطحی Mo با سیلکوهگزن را می‌دهند. با این حال بر طبق نتایج AES کربن در دماهای بالای K ۱۵۳۰ نمی‌تواند درون (۱۱۰) W نفوذ کند [۳۳]. در نتیجه سطح بعد از پخت در K ۱۲۰۰ هیچ‌گونه گزینش‌پذیری شبه پلاتینی در دهیدروژناسیون بدلیل بلوکه شدن سایت‌ها با اتم‌های کربن نشان نمی‌دهد.

سطوح کربیدی بهینه شده با اکسیژن هم در واکنش با سیلکوهگزن خواص جالب نشان داده‌اند. واکنش‌پذیری سیلوهگزان روی (۱۱۱) C/W [۳۴] و (۱۱۰) C/Mo [۱۰] بهینه شده با اکسیژن بوسیله TPD و HREELS بررسی شده است. اهمیت چنین بررسی‌هایی بر این اساس بود که طی فرآیندهای کاتالیستی سطوح TMC اغلب بوسیله هوا یا محصولات اکسیژن‌دار اکسیده شده و تشکیل گونه‌های «اکسی کربید» را می‌دهند. مطالعات TPD در مورد جذب سیلکوهگزن روی (۱۱۰) O/C/Mo در K ۶۰۰ تنها یک واجذب مولکولی برگشت‌پذیر را نشان داد. اما بهینه‌سازی سطح با اکسیژن در K ۹۰۰ باعث اشغال سایت‌های درون شبکه‌ای (نه سایت‌های ترمینالی بالایی) می‌شود. اندازه‌گیریهای AES هم یک کاهش در نسبت C/W بعد از بهینه‌سازی با اکسیژن در K ۹۰۰ نشان می‌دهد. همه این نتایج پیشنهادی می‌کند که کربن سطحی بوسیله اکسیژن طی تشکیل CO حذف می‌شود و به دنبال آن اکسیژن این سایت‌ها را اشغال می‌کند. برای مثال آنالیز کمی نشان داد که در (۱۱۱) O/C/W K ۹۰۰ تقریباً ۸۳٪ سیلکوهگزن تبدیل به بنزن می‌شود که از مقدار گزینش بنزن روی (۱۱۱) C/W بیشتر است (۶۷٪).

دهیدروژناسیون سیلکوهگزن روی سطح (۱۱۱) C/W بهینه شده با Pt نیز بررسی شد [۳۵]. این بررسی از آن جهت اهمیت داشت که امکان استفاده از کربید بعنوان پایه کاتالیست را نشان می‌داد. در این تحقیق یک بهبود ویژه‌ای در راندمان تولید بنزن مشاهده شد (تقریباً ۸۶٪ در مقابل ۲۵٪ برای (۱۱۱) Pt). یک توضیح برای این مشاهده چنین است: سد انرژی برای واجذب بنزن روی سطح (۱۱۱) Pt/C/W نسبت به (۱۱۱) Pt کاهش می‌یابد [۳۵]. این توجیه مقدار واجذب بنزن را که در دمای K ۲۹۰ روی (۱۱۱) Pt/C/W محدود به واکنش است اما روی (۱۱۱) Pt محدود به مرحله واجذب است تأیید می‌کند [۳۶]. سد پایین‌تر برای واجذب بنزن مانع از تجزیه حرارتی (در مرحله بعد) و در نتیجه باعث افزایش گزینش‌پذیری واکنش تولید بنزن می‌شود. واکنش سطوح TMC با سایر مولکول‌های حلقوی مانند سیلکوپروپان [۳۷]، سیلکوپنتن [۳۸]، سیلکوهگزان [۳۹]، سیلکوهگزادی [۴۰] و سیلکوپنتاتتری ان [۴۱] نیز بررسی شده است. بعنوان مثال رفتار دمایی ۳۱-۳۰۰

^۱ Interstitial

سیلکوهگزدادی آن روی سطح (۱۱۰) C/Mo مشابه سیلکوهگزن است. همچنین روی سطح (۱۱۰) Mo سیلکوهگزدادی آن بطور کامل تجزیه می‌شود اما روی سطح (۱۱۰) C/Mo بنزن تولید می‌شود.

۲-۴) آروماتیک‌ها

تحقیقات مختلفی درباره جذب بنزن روی فلزات واسطه منتشر شده است [۴۲-۴۳]. این مطالعات نشان دادند که بنزن نوعاً بصورت موازی با صفحه مولکولی جذب شده و مد خمشی C-H (ν_4) مطابق با نمادگذاری Herzberg به قدرت برهم‌کنش بنزن-فلز بستگی می‌یابد. مطالعات روی سطوح کربیدی (۱۱۰) C/Mo نشان می‌دهد که بنزن بهمان شکل موازی با صفحه مولکولی جذب می‌شود اما بستگی خطی بین فرکانس ارتعاشی ν_4 و انرژی پیوستگی^۱ پیش ماده فلزی شامل (۱۱۰) C/Mo نمی‌شود. علاوه بر این مشخص شده است که روی سطح فلزی (۱۱۰) Mo بنزن جذب شده بالاتر از دمای ۳۲۵ K تجزیه می‌شود و حدواسط بنزین (C_6H_6) تولید می‌کند. در حالی که روی سطح (۱۱۰) C/Mo بنزن با حرارت دادن تا دمای ۴۷۰ K گونه‌های C-H و H₂ بوجود می‌آورد. این مسأله در تجزیه بنزن روی (۱۱۱) Rh نیز مشاهده شده است [۴۴] که می‌تواند گواه دیگری بر شباهت خواص کاتالیستی (۱۱۰) C/Mo و سطوح فلزی گروه Pt باشد.

جذب بنزن روی سطح فلزی و سطح کربیدی (۲۱۱) W بررسی شد [۴۵]. در اینجا هیچ پیوند موازی با صفحه مولکولی روی سطح فلزی ایجاد نشد. این مسأله را شدت مد ارتعاشی ν_4 در 3051 cm^{-1} و عدم وابستگی زاویه‌ای برای سایر ارتعاشات بنزن تأیید کرد. جالب این‌که حضور اتم‌های کربن در سطح (۲۱۱) C/W باعث صیقل^۲ سطح می‌شود که موجب جذب موازی بنزن می‌شود. مطالعات بیشتری برای بررسی رفتار صیقلی^۳ با توجه به بهینه‌سازی الکترونی یا بازسازی فیزیکی سطح موج دار^۴ (۲۱۱) W بایستی انجام گیرد.

۲-۵) واکنش مولکول‌های اکسیژن‌دار

۲-۵-۱) الکل‌ها

جذب متانول و واکنش آن روی (۱۰۰) TiC بوسیله HREELS، XPS و TPD بررسی شده است [۴۶]. متانول با جذب تجزیه‌ای روی سطح (۱۰۰) TiC در دماهای پایین تولید توکسی می‌کند. این مسأله با حذف مد ارتعاشی O-H تأیید می‌شود. با افزایش دما تا ۳۰۰ K گونه‌های منوکسی مجدداً با جذب هیدروژن بصورت متانول از روی سطح جدا می‌شوند. در دماهای بالاتر مقداری متانول و هیدروژن مشاهده شد. همین واکنش روی

^۱ Cohesive energy

^۲ Smooth

^۳ Smoothing

^۴ Corrugated

سطح (۱۰۰) VC [۴۶] نشان داد که در دماهای بالاتر مقداری فرمالدهید و هیدروژن تولید شد. این مساله می‌توانست به برهمکنش گروه متیل در منوکسی و حالت‌های فلزی در سطح مربوط باشد.

برای مقایسه واکنشی روی سطوح کربیدی توده‌ای و سطوح بهینه شده کربیدی واکنش روی سطح بهینه شده (۰۰۰۱) Ti و (۱۱۰) V بررسی شد [۴۷]. شباهت‌های کلی بین سطوح بهینه شده و سطح کربیدی متناظر آن مشاهده شد. برای مثال تجزیه متانول به منوکسی در دماهای پایین روی (۰۰۰۱) Ti/C مشاهده شد که در دماهای بالاتر با جذب هیدروژن و تولید متانول همراه است. چنانچه در بالا ذکر شد این واکنش‌ها بطور مشابهی در (۱۰۰) TiC و (۱۰۰) VC مشاهده شده بود.

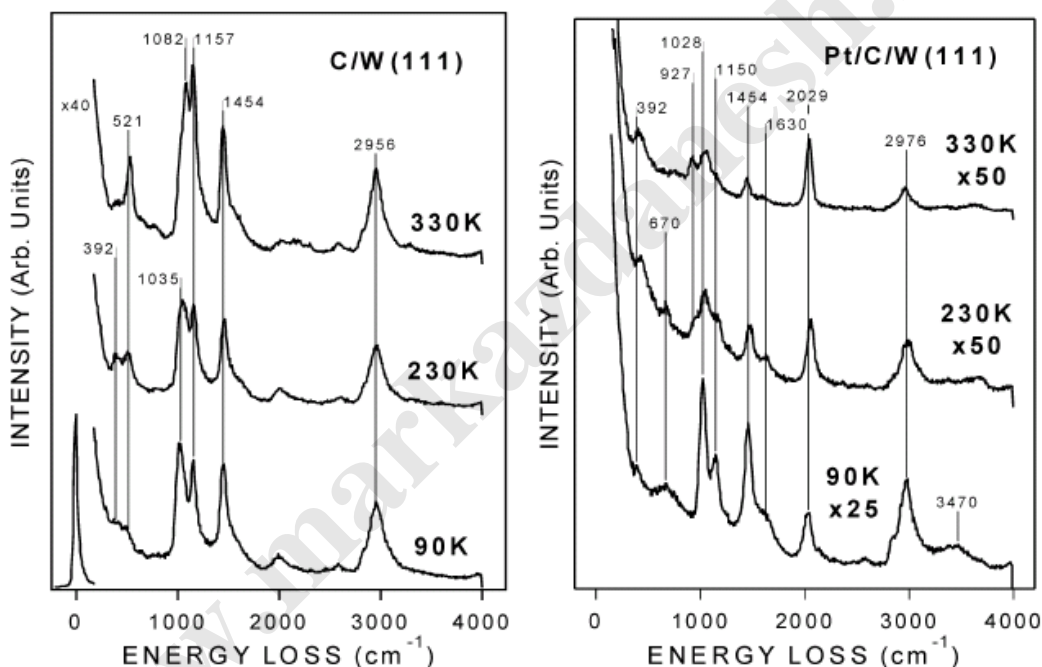
Edamoto و همکاران [۴۸] با استفاده از تکنیک UPS جذب متانول را روی (۱۰۰) TiC و (۱۱۱) TiC در دمای اتاق بررسی کردند. داده‌های UPS برای جذب متانول روی (۱۰۰) TiC الگوی اوربیتالی $2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 5a_1, 6a_1 + 6a_2$ را نشان داد که جذب مولکولی متانول را نشان می‌دهد. با این حال در دمای اتاق جذب متانول روی (۱۱۱) TiC دو الگو در $5/5 \text{ eV}$ (اوربیتال $2e$) و $9/2 \text{ eV}$ (اوربیتال‌های $1e + 5a_1$) را نشان می‌دهد که بر تشکیل حدواسط متوکسی دلالت دارد.

مکانیسم واکنش متانول روی (۱۱۰) C/Mo [۴۹]، (۱۰۰) C/W [۵۰] و (۱۱۱) C/W [۵۰] بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفت و اهمیت این مطالعه به کاربرد این کربیدها بعنوان الکتروکاتالیست در 'DMFC' هاست. سه سطح مذکور در تجزیه متانول و تولید گونه‌های متوکسی در دماهای پایین بسیار فعال نشان داده‌اند. داده‌های AES، TPD و HREELS سه مسیر اصلی در تجزیه متانول و متوکسی نشان داده است: (۱) تجزیه کلی و تولید C و O اتمی و هیدروژن گازی (۲) شکست پیوند C-H و تولید CO و هیدروژن گازی (۳) شکست پیوند C-O و تولید O اتمی و متان. گزینش‌پذیری محصولات بدست آمده از همبستگی پیک جذب H_2 مربوط به داده‌های TPD با سیگنال‌های C و O در اندازه‌گیرهای AES بدست آمده است. مشخص شد که مسیر اصلی واکنش متانول روی سطح فلزی (۱۱۱) W تجزیه کامل و تولید C و O اتمی و هیدروژن گازی است. رفتار حرارتی متانول روی (۱۱۱) C/W شباهت کلی با سطح فلزی دارد. مقدار گزینش‌پذیری CO و متان روی این سطح بترتیب ۳۱٪ و ۱۴٪ بود. از آنجا که ممکن است سطوح کربیدی هنگام کاربرد در پیل سوختی اکسید شود، اثر اکسیژن روی (۱۱۱) C/W نیز بررسی شده است. یک مطالعه در این باره نشان داده است که سطح (۱۱۱) O/C/W نیز در تجزیه متانول فعال است با این حال مقدار فعالیت کاهش یافته و مسیر اصلی تولید CO است [۵۱].

^۱ Direct methanol fuel cell

سطح (۱۱۰) C/Mo تفاوت‌های اساسی در گزینش‌پذیری محصولات نشان می‌دهد [۴۹]. چنانچه در جدول ۶ نشان داده شده است مسیر واکنش تولید متان که یک واکنش ناخواسته در الکترواکسیداسیون متانول است روی این سطح انجام نمی‌شود. غیبت متان با توجه گزارش Kudo و همکاران [۲] در استفاده از کریبدهای مولبدن و تنگستن بعنوان ارتقا دهنده در DMFC توجیه می‌شود.

واکنش متانول جهت بررسی اثر تقویت کنندگی^۱ ممکن تک لایه Pt روی سطح (۱۱۱) C/W نیز بررسی شده است [۵۲]. در حالی که حضور Pt تک لایه فعالیت تجزیه‌ای متانول را کاهش می‌دهد سطح بهینه شده (۱۱۱) Pt/C/W متان تولید نمی‌کند. اثر تقویت کنندگی که در شکل (۲-۵) نشان داده شده است با طیف HREELS جذب و تجزیه متانول روی (۱۱۱) C/W و (۱۱۱) Pt/C/W بررسی شده است [۱۷].



(شکل ۲-۵): مقایسه طیف HREELS تجزیه حرارتی متانول روی (۱۱۱) C/W و (۱۱۱) Pt/C/W

روی سطح (۱۱۱) C/W طیف HREELS در دمای پایین ۹۰ K تولید حدواسط متوکسی می‌کند که تا دماهای بالاتر (۳۳۰ K) نیز پایدار است. از مقایسه طیف HREELS متناظر با (۱۱۱) Pt/C/W چنین بر می‌آید که: (۱) سطح (۱۱۱) Pt/C/W فعالیت کمتری نسبت به (۱۱۱) C/W در شکست پیوند O-H دارد (۲) حضور Pt واکنش دنباله تجزیه متوکسی را بهبود می‌بخشد.

^۱ Synergistic

تجزیه متانول روی فیلم WC که به روش PVD [۵۳] سنتز شده است یکی از اولین نمونه‌های اتصالی "materials gap" بین سطوح تک بلور و فیلم‌های پلی‌کریستالی است. با توجه به این واقعیت که فیلم‌های PVD سطوح تک بلوری ندارد اندازه‌گیری‌های HREELS برای این فیلم‌ها هنوز مشخص نشده است. در مورد سایر الکل‌ها نیز مسیر مشابه به متانول مشاهده شده است. بعنوان مثال واکنش اتانول و ۲- پروپانول روی (۱۱۱) TiC و (۱۰۰) VC [۵۴] نشان می‌دهد که در دماهای پایین حدواسط آلوکوسی تشکیل می‌شود که در دماهای بالاتر طی دهیدراسیون تولید آلکان می‌کند.

۲-۵-۲) کربن دی‌اکسید

برهم کنش CO_2 و $\text{MoO}_3\text{C}/\text{Mo}$ (۱۰۰) بوسیله HREELS، TPD و XPS بررسی شد [۵۵]. جذب روی این سطح هیچ تغییری روی تابع کار سطح ایجاد نمی‌کند. مطالعات ارتعاشی الگوهایی در 660 cm^{-1} و cm^{-1} ۲۳۵۵ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات مشخص غیر اختلالی CO_2 است. داده‌های TPD هم یک پیک در K ۱۹۰ نشان می‌دهد. اما وقتی که سطح $\text{MoO}_3\text{C}/\text{Mo}$ (۱۰۰) با پتاسیم پوشانده می‌شود، Solymosi و همکاران [۵۵] یک کاهش در تابع کار به مقدار $3/3\text{ eV}$ یافتند. علاوه بر این نتایج HREELS مقادیر کاهشی در cm^{-1} ۷۷۰، cm^{-1} ۱۲۲۰ و cm^{-1} ۱۶۰۰ نشان داد که بخاطر تشکیل گونه CO_2^- است. این نتایج با بررسی‌های انجام شده درباره جذب CO_2 روی سطوح فلزی گروه Pt پوشانده شده با پتاسیم شباهت دارد [۵۶].

۲-۶) واکنش با مولکول‌های گوگرددار

حذف گوگرد از خوراک هیدروکربنی که در صنعت به فرآیند هیدروگوگردزایی (HDS) موسوم است یک فرآیند کاتالیستی مهم در صنایع پالایش می‌باشد. ترکیبات گوگرددار مشاهده شده در نفت خام شامل تیول‌ها، سولفیدها و تیوفن‌ها هستند که معمولاً بوسیله یک مخلوطی از کبالت و مولیبدن سولفید شده بر روی پایه آلومینا نشانده می‌شوند. بررسی‌های جدید نشان می‌دهد که کریبدهای مولیبدن جدید پایه‌دار فعالیت خوبی در فرآیند HDS دارند که ممکن است ۲ برابر کاتالیت‌های تجاری MoS_x باشد [۵۷]. بعنوان نمونه در ادامه بحث واکنش دو مولکول تیوفن و SO_2 را بررسی می‌کنیم.

۲-۶-۱) تیوفن

شیمی جذب تیوفن روی سطح C/Mo (۱۱۰) بوسیله Rodriguez همکاران بررسی شد [۵۸]. داده‌های XPS در دماهای پایین (K ۱۰۰) الگوی S ۲p را در $166/5\text{ eV}$ و $164/5\text{ eV}$ نشان می‌دهد. تجزیه تیوفن در این دما رخ نمی‌دهد چرا که الگوی S اتمی در $163/5\text{ eV}$ و $161/5\text{ eV}$ وجود ندارد. حرارت دادن تا دمای K ۱۷۰ موجب واجذب تیوفن می‌شود. تجزیه تیوفن از دماهای K ۲۰۰ تا K ۲۵۰ آغاز می‌شود که موجب تولید S اتمی

و اجزای C_xH_y روی سطح می‌شود. در دماهای بالاتر این اجزا تولید کربن اتمی می‌کند که می‌تواند به داخل سطح مهاجرت کنند. تجزیه تیوفن روی γ -Mo₂C (۰۰۰۱) بوسیله St. Clair و همکاران به روش TPD بررسی شد [۵۹]. واجذب هیدروژن در دماهای ۴۳۵ K و ۶۰۰ K مشاهده شد. آنها اعلام کردند که سیگنال اول مربوط به تجزیه تیوفن و سیگنال دوم مربوط به دهیدروژناسیون سطح روی اجزای C_xH_y است.

۲-۶-۲) آلکان تیول

واکنش H_2S و CH_3S روی (۱۱۰) C/Mo برای بررسی برهم‌کنش مولکول‌های گوگرددار و سطوح کربیدی بررسی گردید. با استفاده از SXPS، Rodriguez و همکارانش [۶۰] نشان دادند که (۱۱۰) C/Mo در شکست پیوند S-C و S-H در دماهای زیر ۳۰۰ K فعال است. در جذب H_2S در دمای پایین ۱۰۰ K طیف S ۲p حضور یک حالت جذب فیزیکی و دو نوع گونه‌های جذب شیمیایی شده را نشان می‌دهد. بین ۱۵۰ K تا ۲۰۰ K یک بخش مشخصی از H_2S جذب شده به S و HS تجزیه می‌شود و گوگرد اتمی فقط در ۳۵۰ K ظاهر می‌شود. برای مقایسه، شکست پیوند S-H در گونه‌های CH_3SH جذب شده می‌بایست در همان دماهای پایین ۱۰۰ K رخ دهد. بین ۱۰۰ K و ۳۵۰ K حدواسط‌های CH_3S و CH_3S روی سطح کربیدی باقی می‌مانند. حرارت دادن تا دمای ۵۰۰ K موجب تجزیه بیشتر و تولید متان همزمان با نفوذ کربن روی توده و قرار گرفتن گوگرد اتمی روی سطح می‌شود. بطور کلی واکنش پذیری سطح (۱۱۰) C/Mo نسبت به H_2S و CH_3SH مشابه سطح فلزی (۱۱۰) Mo است [۶۱]. Rodriguez و همکارانش پیشنهاد دادند که فعالیت قوی کربیدها در واکنش با مولکول‌های گوگرددار گواه این واقعیت است که مراکز فلزی در (۱۱۰) C/Mo در حالت اکسایش پایین هستند و دانسته زیادی در حالات ۴d نزدیک به تراز فرمی دارند [۶۰].

واکنش آلکان تیول‌ها بخصوصی اتان تیول و ۱-اتان دی‌تیول روی (۱۱۰) C/Mo بوسیله Roe و Schulz بررسی شد [۶۲]. در حالی که اتان تیول‌ها از ترکیبات برجسته ای در نفت خام نیست انتخاب این ترکیبات بعنوان مولکول‌های مورد بررسی جهت دستیابی به درک بهتر از شیمی گروه سولفو هیدریدل (SH-) روی سطوح کربیدی است. طی مطالعات انجام شده روی سطح فلزی (۱۱۰) Mo مشخص شد که تشکیل حدواسط اتان تیولات در دمای ۱۲۰ K رخ می‌دهد [۶۳]. حدواسط مذکور در دماهای بالاتر تجزیه شده و اتان و اتیلن تولید می‌شود. یک بخشی از حدواسط جذب شده نیز دچار تجزیه کامل شده و تولید کربن، گوگرد و هیدروژن سطحی می‌کند. Roe و Schulz همچنین اثر نقص‌ها روی سطح متداول C/Mo-(۴×۴) بررسی کردند. آنها سطح را همراه با نقص^۱ مشخص کردند چنان‌که الگوی LEED مکان‌های خالی را نشان داد. اندازه‌گیری‌های

^۱ Defective

TPD در دماهای پایین اختلاف فاحشی در فعالیت و گزینش پذیری در مقایسه با سطح فلزی (۱۱۰) Mo مشخص کرد. یک پیک واجذب بزرگ اتیلن در محدوده ۲۰۰ K و ۴۰۰ K مشخص شد در حالی که پیک اتان در ۳۷۵ K بود. Roe و Schulz سپس به بررسی اثر پوشش گوگرد روی شیمی اتان تیول پرداختند. همان طور که انتظار می رفت حضور گوگرد سطحی مقدار اتیلن و اتان را کاهش داد و دمای واجذب آن ها به سمت مقادیر بالاتر جابجا شد.

واکنش ۲۱- اتان دی تیول روی سطح (۱۱۰) C/Mo تولید اتیلن گازی، استیلن و گوگرد اتمی می کند. بر خلاف مورد اتان تیول، یک اختلاف مشخص در مسیر واکنش روی سطح فلزی (۱۱۰) Mo و (۱۱۰) C/Mo مشاهده شد. علاوه بر اینکه محصول اتیلن و استیلن روی سطح فلزی مشاهده شد تجزیه اتان تیول روی (۱۱۰) C/Mo منجر به تشکیل وینیل تیول گازی و محصولات اتان تیولی شد. نویسندگان پیشنهاد کردند در حالی که تجزیه روی (۱۱۰) Mo تنها مربوط به پیوندهای C-S می شود، سطح موجب گوگردزدایی کامل از اتان تیول و در نتیجه واجذب شدن هیدروکربن های بدون گوگرد می شود [۶۲].

مسیر تجزیه SO_۲ روی (۱۱۰) C/Mo بوسیله Rodriguez و همکارانش با تکنیک SXPS بررسی شد [۶۰]. در دمای ۱۵۰ K طیف XPS S ۲p حضور گوگرد اتمی، SO_۲ و یک مخلوطی از SO_۳ و SO_۴ را تأیید کرد. بین ۲۰۰ K تا ۵۰۰ K در الگوی XPS گونه های SO_x کاهش و گوگرد اتمی افزایش یافت. S و O اتمی حاصل از تجزیه SO_x تا دمای ۱۲۰۰ K روی سطح باقی می ماند. اندازه گیری های NEXAFS مربوط به تجزیه SO_۲ روی پودرهای Mo_۲S نیز مشابه مکانیسم واکنش آن روی (۱۱۰) C/Mo مشاهده شد [۶۰]. Rodriguez و همکارانش مطالعات جذب SO_۲ را روی (۰۰۱) TiC نیز بررسی کردند [۶۴]. اندازه گیری های نشر فوتونی و TPD نشان داد که اغلب SO_۲ بصورت مولکولی واجذب می شود با این حال یک بخشی از آن (کمتر از ۳۵٪) تجزیه شده و تولید اتم های S و O سطحی می کند. محاسبات DFT مشخص کرد که برهم کنشهای C-S و C-O نقش اساسی در تجزیه SO_۲ روی (۰۰۱) TiC دارد [۶۵]. این مطالعات نشان دادند که اتم های کربن در کریبدها با تأثیری که بر پایداری اتم های O و S می گذارند مستقیماً روی فرآیند گوگردزدایی مؤثر هستند.

۲-۶-۳ واکنش HDS روی سطوح کربیدی

فرایند HDS یکی از مهم‌ترین فرایندهای پالایشگاهی در تصفیه نفت خام است. در این فرایند با استفاده از کاتالیست‌های دوفلزی کبالت و مولیبدن سولفیدی بر پایه آلومینا در حضور هیدروژن ترکیبات گوگردی به هیدروکربن‌ها و سولفید هیدروژن تجزیه می‌شوند. Lewandowski و همکاران [۶۶] نشان دادند که هر دو کربید W_2C و Mo_2C فعالیت بالایی در HDS دی‌بنزوتیوفن در دمای ۳۴۰ سانتی‌گراد و فشار ۶ bar دارند (درصد تبدیل روی این کربیدها نزدیک به ۱۰۰ بود). هرچند مشخص شد که Mo_2C فعالیت بهتری دارد. آنها تجزیه DBT از دو مسیر موازی رخ می‌دهد که یکی گوگردزدایی مستقیم و تولید بی‌فنیل و دیگری مسیر هیدروژناسیون و تشکیل سیکلوهاگزیل بنزن است. نتایج نشان دادند که روی Mo_2C مسیر غالب گوگردزدایی است و در مورد W_2C مسیر هیدروژناسیون فرایند اصلی است [۶۶].

۲-۷-۷ واکنش مولکولهای نیتروژن‌دار

۲-۷-۷-۱ آمونیاک

برهم‌کنش آمونیاک روی سطوح TiC (۱۰۰) و VC (۱۰۰) بوسیله HREELS، TPD و UPS بررسی شد [۶۷]. با توجه به مشاهدات TPD برای مقادیر H_2 و N_2 مشخص شد که تجزیه آمونیاک بالاتر از دمای ۷۷۳ K رخ نمی‌دهد. در ۱۵۳ K طیف NH_3 جذب شده روی TiC (۱۰۰) یک الگوی کاهش انرژی در 1075 cm^{-1} ، 1570 cm^{-1} ، 3300 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} مشخص کرد که به ترتیب مربوط به مدهای خمشی متقارن، خمشی نامتقارن، $\nu_s(N-H)$ و $\nu_{as}(N-H)$ است. این مشاهدات نشان داد که آمونیاک در راستای محور اصلی C_3 روی سطح جذب می‌شود. آمونیاک با سایت‌های فلزی روی سطح کربید پیوند می‌دهد.

جذب NH_3 روی VC (۱۰۰) نتایج مشابه TiC (۱۰۰) بدست آورد. این نتایج با مدل‌سازی ساختار الکترونی VC (۱۰۰) و TiC (۱۰۰) که اوربیتال‌های الکترونی خالی مشابه در دسترس برای برهم‌کنش با جفت الکترون ساختار الکترونی اوربیتال‌های الکترونی مشابه در دسترس برای برهم‌کنش با جفت الکترون تنهای NH_3 پیشنهاد کرده سازگار است.

WC در تجزیه کاتالیستی NH_3 بسیار فعال است. مشخص شده است که تجزیه آمونیاک روی WC در دمای 550°C رخ می‌دهد و در دماهای پایین تر فعالیت کاتالیستی آن به یک حالت پایدار می‌رسد [۶۸].

۲-۷-۲ نیتریل‌ها

واکنش‌های HCN و استونیتریل بوسیله تکنیک‌های XPS، TPD و HREELS روی سطوح کربیدی بهینه شده (۱۰۰) W بررسی شد [۶۹]. این مطالعات مسیرهای مختلفی را نشان داد: (۱) واجذب مولکولی HCN (۲) تشکیل

HCHN جذب شده ۳) تجزیه کامل و تولید هیدروژن، کربن و نیتروژن. حرارت دادن تا دماهای بالای ۶۰۰ K موجب بازترکیبی HCN می‌شود. در دمای ۱۵۰۰ K روی سطوح کربیدی بازترکیبی N اتمی و تولید N_۲ رخ می‌دهد. مطالعات مشابه روی استونیتریل تولید حدواسط سطحی CH_۲CNH را نشان داد که در ادامه سه مسیر رقابتی را در پیش گیرد: ۱) تجزیه کامل و تولید کربن، نیتروژن اتمی و هیدروژن گازی ۲) ایزومریزاسیون برگشتی استونیتریل ۳) شکست همزمان پیوندهای N-H و C-H و تولید HNC یا HCN، کربن و هیدروژن گازی در مقایسه با سطح فلزی (۱۰۰) W سطح کربیدی نسبت به کامل گزینش‌پذیری کمتری دارد. در نتیجه مقداری محصولات مولکولی روی سطح کربیدی تولید می‌شود.

۲-۷-۳ واکنشهای HDN روی کربیدها

واکنشهای هیدرونیترورژن‌زدایی (HDN) همانند واکنشهای HDS از واکنش‌های مهم در فرآیند تصفیه نفت خام است. بررسی‌های انجام شده توسط Lewandowski و همکاران [۷۰] نشان داد که W_۲C و Mo_۲C در HDN کربازول بسیار فعال هستند. مسیر واکنش روی این سطوح، مسیر هیدروژناسیون کربازول است که موجب تولید بی‌سیکلو هگزیل و ایزومرهای آن مانند هگزیل سیکلو هگزان، متیل سیکلو پنتیل سیکلو هگزان و سیکلو هگزیل بنزن می‌شود. هرچند که برای W_۲C ایزومرها محصولات اصلی هستند.

۲-۸ واکنش آروماتیزاسیون متان و تبدیل آن به بنزن

شاید بتوان گفت جدیدترین تحقیقات بر روی خواص کاتالیستی کربیدهای عناصر واسطه مربوط به واکنش تبدیل کاتالیستی متان به بنزن یا دهیدروآروماتیزاسیون است. این واکنش بر روی دسته‌ای از فلزات واسطه بر روی زئولیت ZSM-۵ در دماهای بالا (۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) در غیاب اکسیژن صورت می‌گیرد. از زمانی که مشخص شده است واکنش روی گونه‌های کربیدی شکل یافته در سطح زئولیت کاتالیز می‌شود تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه صورت گرفته است.

امروزه یکی از بخش‌های مهم در زمینه تحقیقات مرتبط با صنعت گاز، تبدیل گاز طبیعی به فرآورده‌های با ارزش افزوده بیشتر است. فرآیندهای مختلفی مانند MTO، MTP، GTL، OCM و ... از این دسته مباحث هستند که برخی از آنها تا حدودی صنعتی شده‌اند (مانند GTL) و تحقیق در باره برخی دیگر جهت صنعتی شدن ادامه دارد (فرایند OCM).

بنزن یکی از پرمصرف‌ترین آروماتیک‌ها در صنایع پتروشیمی است از سال ۱۹۴۱ به بعد، استخراج بنزن از نفت خام آغاز شد، ولی قبل از آن برش آروماتیک حاوی بنزن از زغال سنگ به دست می‌آمد. بنزن را با استفاده از روش هیدرودی‌الکلیاسیون حرارتی تولوئن تولید می‌کنند. برای تولید یک تن بنزن به ۰/۰۷ تن هیدروژن و ۱/۲

تن تولوئن نیاز است. از بنزن در تهیه اتیل بنزن (استیرن، پلی استیرن)، کومن (فنل، رزین های فنلی)، انیدرید مالئیک (پلی استر)، الکیل بنزنها (مواد پاک کننده) سیکلو هگزان (کاپرولاکتام، نایلون)، نیترو بنزن (آنیلین، مواد رنگی) و غیره استفاده می کنند. بعنوان نمونه، سیکلو هگزان از ترکیبات مهمی است که در تهیه نایلون ۶،۶ در صنعت بسیار مورد استفاده قرار می گیرد و امروزه ۸۵٪ سیکلو هگزان مورد نظر از فرآیند هیدروژناسیون بنزن بدست می آید [۷۱ و ۷۲].

۲-۸-۱) تاریخچه

تبدیل مستقیم متان به بنزن اولین بار در سال ۱۹۹۳ توسط Wang و همکارانش انجام شد [۷۳]. آنها با ساخت کاتالیست Mo/HZSM-۵ در غیاب اکسیژن به بررسی واکنش متان در دمای ۹۷۳ K در یک راکتور با بستر ثابت روی این کاتالیست پرداختند و موفق شدند با درصد تبدیل پایین ولی گزینش پذیری بسیار بالا متان را به بنزن تبدیل کنند. با توجه به اهمیت بسیار زیاد این یافته از دیدگاه صنعتی تحقیقات بسیار زیادی تاکنون منتشر شده است که می توان آنها را در سه بخش کلی دسته بندی کرد:

۱- تحقیقاتی که درباره درک مکانیسم انجام واکنش انجام شدند.

۲- مقالاتی که افزایش درصد تبدیل واکنش و طول عمر کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند.

۳- تحقیقاتی که در زمینه طراحی فرایند و صنعتی کردن این واکنش منتشر شدند.

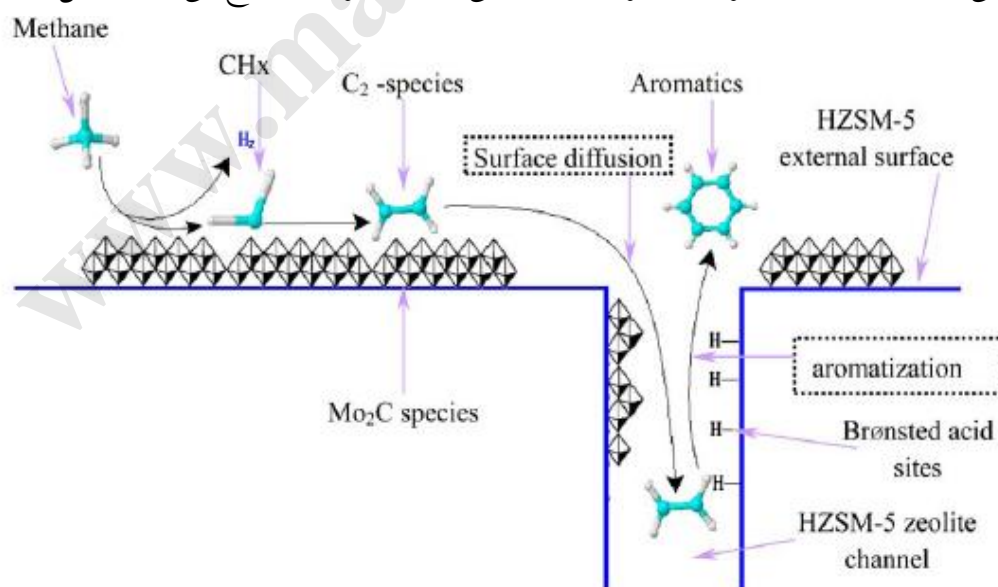
تحقیقات اولیه مربوط به واکنش روی کاتالیست های زئولیتی حاوی فلزات مختلف بودند. Lundsford و همکاران فلزات زیادی مورد آزمایش قرار دادند و دریافتند که از میان آنها Mo و W بیشترین درصد تبدیل را دارند [۷۴]. نکته جالب نتایج مربوط به تحقیقات بعدی آنها بود که نشان می داد حین انجام آزمایش سایت های فلزی به گونه های کربیدی تبدیل می شوند و این گونه ها هستند که واکنش تبدیل متان به بنزن را کاتالیز می کنند [۷۵]. داده های مربوط به EXAFS که Howe و همکاران بدست آوردند نیز تشکیل گونه های کربید مولیبدن را طی انجام واکنش تأیید کرد [۷۶]. تحقیقات Solymosi و همکاران در این زمینه تشکیل حد واسط اتیلیدین (CCH_۳) روی Mo_۲C در دماهای بالاتر را بعنوان مکانیسم پیشنهادی انجام واکنش تبدیل متان به بنزن ارائه کرد [۷۷]. همچنین Zhang و همکاران [۷۸] نشان دادند که از میان پایه های مختلف زئولیت های دارای ساختار دوبعدی و قطر کانال های نزدیک به قطر بنزن مناسبترین پایه هستند. به همین دلیل بسیاری از تحقیقات بعدی روی زئولیت ZSM-۵ متمرکز شد.

آنچه که در تحقیقات زیادی بدست آمده بود کاهش فعالیت کاتالیست در مقادیر زیاد Mo (بیشتر از ۶٪) روی زئولیت بود. Wang و همکاران [۷۹] نشان دادند که با افزایش درصد Mo برهمکنش فلز-پایه زیاد می‌شود بطوری‌که فاز جدید کریستالی $Al_2(MoO_4)_3$ تشکیل می‌شود.

۲-۸-۲) مکانیسم‌های ارائه شده

Lin و همکاران [۸۰] پیشنهاد کردند که واکنش تجزیه متان روی گونه‌های مولیدن نزدیک به کانال‌های ZSM-۵ رخ می‌دهد. این مکانیسم دو عاملی شامل دو مرحله است: ۱) شکستن هومولیز پیوند C-H و تشکیل رادیکال $CH_3\cdot$ و سپس اتیلن ۲) حلقه‌زایی گونه‌های اتیلنی در حضور سایت‌های اسیدی درون کانال‌های ZSM-۵. Lunsford و همکاران [۸۱] با استفاده از داده‌های XPS به این نتیجه رسیدند که متان در ابتدای واکنش یونهای Mo^{+6} را به گونه‌های Mo_2C احیا می‌کند. فعالسازی متان روی گونه‌های کربیدی رخ می‌دهد و منجر به تشکیل اتیلن بعنوان محصول اولیه می‌شود. سپس واکنش حلقه‌زایی روی سایت‌های اسیدی درون کانال‌های زئولیت انجام می‌شود.

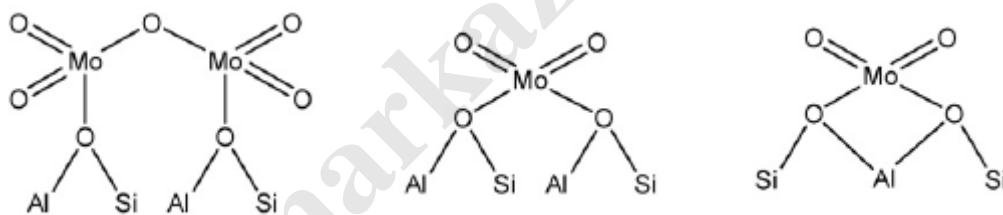
از آنجایی که شباهت‌های زیادی بین فرآیند MDA و آروماتیزه شدن سایر هیدروکربن‌های سبک (LHDA) وجود دارد [۸۲-۸۳] یک مکانیسم عمومی مبتنی بر مسیر دو عاملی بعنوان مکانیسم قابل قبول از سوی بسیاری از محققین پذیرفته شده است: بدین‌صورت که متان در ابتدا طی هیدروژن‌زدایی روی گونه‌های Mo_2C یا MoO_xC_x در سطح خارجی زئولیت تبدیل به CH_x و گونه‌های C_2 الیگومریزه می‌شود. آنگاه درون کانال‌های زئولیتی و روی سایت‌های پرونستد فرآیند حلقه‌زایی و آروماتیزه شدن رخ می‌دهد (شکل ۶-۲).



(شکل ۶-۲): مکانیسم آروماتیزه شدن متان روی کاتالیست Mo/HZSM-۵ بر مبنای مکانیسم دو عاملی

۲-۸-۳ نقش پایه

آنچه که از مکانیسم فوق بر می آید تأثیر مهم ساختار زئولیت در فعالیت کاتالیست است. یکی از مهم ترین شاخص های ZSM-۵ نسبت Si/Al است. تحقیقات زیادی درباره اثر این فاکتور بر فعالیت کاتالیست انجام شده است [۸۴-۸۷]. Ismagilov و همکاران [۸۴] با بررسی نسبت های مختلف Si/Al دریافتند که بیشترین مقدار بنزن در کاتالیست با نسبت ۱۷ بدست آمد. Tang و همکاران [۸۵] و نیز Taârit [۸۶] و همکاران نشان دادند که آلومینیم زدایی از ZSM-۵ موجب کاهش فعالیت کاتالیست می شود بطوری که فعالیت کاتالیست با نسبت Si/Al=۲۰ بیشتر از Si/Al=۵۰ است. Huu و همکاران [۸۷] با اشاره به نقش مهم نسبت Si/Al در تبدیل کاتالیستی متان به بنزن روی Mo/HZSM-۵ سه نقش مهم برای سایت های برونستد زئولیت در این واکنش نشان دادند: (۱) نقاط تکیه گاهی برای گونه های مولیبدنی درون کانال ها فراهم می کنند. (۲) الیگومر شدن گونه های اتیلنی را انجام می دهند. (۳) نقش مهمی در دی مری شدن بنزن و تولید نفتالن و کک دارند. در نسبت های بالای Si/Al این سایت ها سرعت بوسیله کک پوشیده می شوند. ضمن اینکه آنها مقدار لازم از این سایت ها برای حلقه زایی را کم یافتند. همچنین داده های TPO نشان دادند که بیشتر کک روی گونه های پلی مولیبدات و مولیبدات آلومینیم تشکیل می شود [۸۷]. این ساختارها در شکل (۷-۲) نشان داده شده اند.

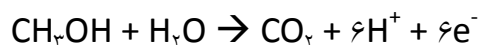


(شکل ۷-۲): ساختارهای مختلف مربوط به نحوه قرارگیری Mo روی سطح ZSM-۵.

در این میان Sapaly و همکاران [۸۸] نقش پارامترهای دیگری همچون مساحت سطح ZSM-۵ را با توجه به نقش آن در فرایندهای انتقالی هنگام انجام واکنش روی سطح کاتالیست تعیین کننده دانستند.

۲-۹ استفاده از کربید تنگستن در تکنولوژی پیل سوختی

پیل های سوختی متانول (DMFC) بخاطر دانسیته بالای ذخیره انرژی، دمای پایین کارکرد و نیز سهولت نگهداری (بخاطر مایع بودن) کاربرد زیادی دارند. با این حال یکی از مشکلات آنها سینتیک اکسیداسیون کند روی ممبران پلیمر-الکترولیت (PEMFC) است. واکنشی که در آند انجام می شود اکسیداسیون متانول در حضور آب است:



موادی که بعنوان آند استفاده می شود کاتالیست‌های دو فلزی Pt-Re بر پایه کربن است. این کاتالیست فعالیت بالایی در اکسیداسیون متانول دارد. با این حال مشکل آنها علاوه بر گرانی و هزینه اضافی، مسموم شدن آنها از CO است. استفاده از کربید تنگستن ضمن اینکه هزینه ها را کاهش می دهد مقاومت آنها در برابر مسمومیت CO و اسیدیته محلول در پتانسیل های آندی را نیز همراه دارد. تنها اشکال کار در فعالیت الکتروکاتالیستی پایین WC است. برای بهینه سازی فعالیت، سطوح کربیدی با یک لایه نازک پلاتین پوشش می دهند [۸۹]. از خصوصیات منحصر بفرد کاتالیست‌های Pt/W₂C فعالیت بالای آنها است که با کاتالیست‌های دوفلزی Pt/Re برابری می کند. علاوه بر این، دانسیته پایین، مساحت سطح بالا و خواص سطحی و نوری یکنواخت آنها باعث شده است تا بعنوان سنسور و فیلتر نیز بکار روند [۹۰].

۲-۱۰) همبستگی واکنش پذیری سطح با خواص الکترونی

۲-۱۰-۱) شباهت ها و اختلافات بین سطوح TMC و فلزات گروه Pt

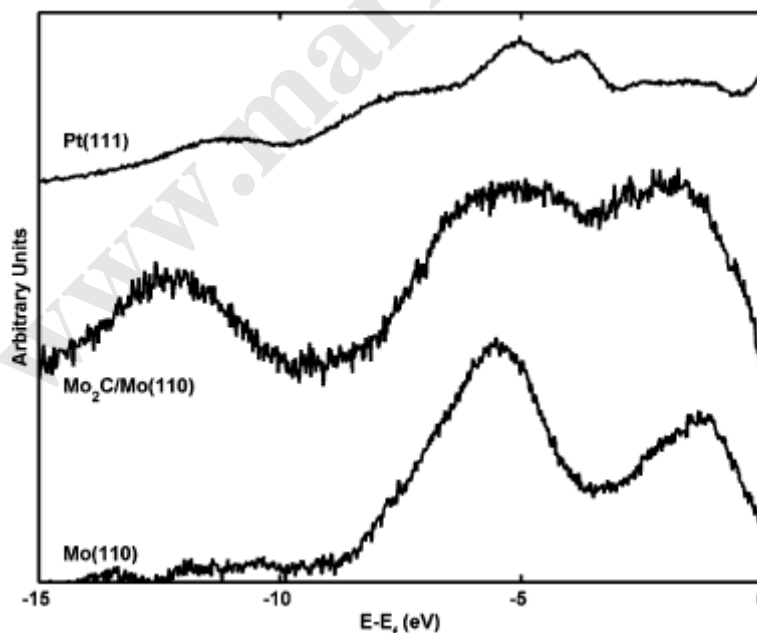
با توجه به واکنش‌های خلاصه شده در بخش‌های قبلی واضح است که حضور اتم‌های کربن خواص شیمیایی فلزات واسطه گروه‌های ۴-۶ را بهبود می بخشد. در بیشتر موارد تشکیل کربیدها باعث ملایم کردن^۱ فعالیت شیمیایی بالای سطوح فلزی عناصر واسطه نزدیک می شود. این مسأله بخصوص در واکنش هیدروکربن‌ها مشخص است. برای مثال فلزات گروه‌های ۴-۶ قویاً با اتیلن با پیکربندی di-σ پیوند می دهند که موجب تجزیه اتمی اتیلن به کربن و هیدروژن بدون شکستن پیوند فلز-کربن می شود. بر خلاف آن، تشکیل حدواسط اتیلیدن روی سطوح TMC نشان می دهد که یکی از پیوندهای فلز-کربن در اتیلن پیوندی σdi- فعال می شود^۲ که پیشنهاد می کند کمپلکس سطح/اتیلن پیوند ضعیف‌تری نسبت به سطح فلز خالص/ اتیلن ایجاد می کند. مثال دیگر مربوط به واکنش سیلکوهگزن است. روی فلزات گروه‌های ۴-۶ مولکول سیلکوهگزن پیوندی di-σ، دچار تجزیه کامل و تبدیل شدن به کربن و هیدروژن اتمی بدون هیچ محصول هیدروکربنی می شود در حالی که یک بخش قابل توجهی از این کمپلکس روی سطوح کربیدی این فلزات دئیدروژنه شده و تولید بنزن گازی می کند که بازهم گواهی بر پیوند ضعیف‌تر فلز-کمپلکس روی سطوح TMC است. بنابراین تشکیل کربیدها روی فلزات ۴-۶ درجه برهم کنش بین جاذب و سطوح کربیدی و در نتیجه فعالیت را کاهش داده و مقدار آن را مشابه فلزات گروه Pt می کند.

^۱ Tame

^۲ Rapture

باید گفت در توصیف خواص شبه پلاتین در سطوح TMC از یک سری اختلافات چشم پوشی شده است. برای مثال، در مورد تشکیل اتیلیدین از اتیلن، پایداری حرارتی و ژئومتری جذب اتیلیدین روی سطوح TMC با Pt متفاوت است. علاوه بر این در مورد دهیدروژناسیون انتخابی سیلکوهگزن و تولید بنزن دمای واجذب و مکانیسم آن (محدود به واکنش یا محدود به واجذب) روی سطوح TMC با فلزات گروه Pt تفاوت وجود دارد. مضاف براینکه در واکنش‌های شامل مولکول‌های اکسیژن دار سطوح TMC فعالتر از سطوح فلزات گروه Pt هستند.

خواص الکترونی سطوح TMC و گروه Pt بخصوص دانستیه حالات (DOS) نزدیک به تراز فرمی متفاوت است. برای مثال شکل (۸-۲) طیف SXPS مربوط به Mo (۱۱۰)، C/Mo (۱۱۰) و Pt (۱۱۱) را نشان می‌دهد [۹۱]. مقایسه طیف Mo (۱۱۰) و C/Mo (۱۱۰) یک بهینه‌سازی مشخص در DOS Mo (۱۱۰) را طی تشکیل کربید نشان می‌دهد. برای سطوح C/Mo (۱۱۰) حالت ظرفیت با دو پیک همپوشانی شده در ۵/۷eV و ۱/۹ مشخص می‌شود که مربوط به تابشهای نثری از حالات هیبریدی کربن و مولیبدن است [۹۲]. یک الگوی جدید در طیف C/Mo (۱۱۰) در ۱۲/۵eV (پایین‌تر از تراز فرمی) ظاهر می‌شود که مربوط به حالات $\text{C } 2s$ است. از همه مهمتر مقایسه طیف C/Mo (۱۱۰) با Pt (۱۱۱) اختلافات مشخصی را بر حسب موقعیت و شدت پیک‌های نزدیک نشان می‌دهد. تفسیر نتایج SXPS نیاز به مساعدت داده‌های مربوط به تراز فرعی حاصل از مدلسازی تئوریکی دارد.



شکل (۸-۲): طیف SXPS مربوط به Mo (۱۱۰)، C/Mo (۱۱۰) و Pt (۱۱۱)

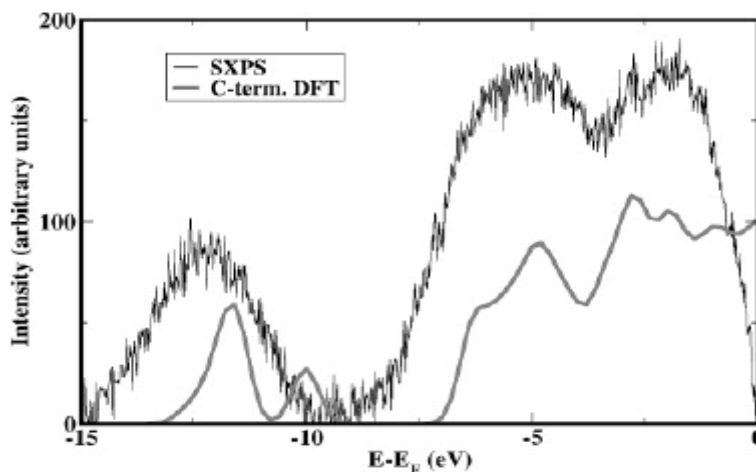
۲-۱۰-۲) مدل‌سازی نظری خواص سطحی

همان‌طور که در بخش‌های قبلی بطور خلاصه ذکر شد، مطالعات نظری، خصوصاً مدل‌سازی DFT، یک موضوع مهم در بسیاری از موضوعات مربوط به همبستگی خواص الکترونی و شیمیایی در سطوح TMC است. برای مثال ملاحظات نظری نشان از اختلاف خواص الکترونی بین $TiC(100)$ و $TiC(110)$ یا $TiC(100)$ و $TiC(100)$ و VC دارد [۹۳] که علت اختلاف فعالیت‌های شیمیایی ایمن سطوح را می‌تواند بخوبی توجیه کند.

مدل‌سازی DFT یک نقش مهم در درک اثر استوکیومتری کربن/فلز روی خواص الکترونی، ساختاری و شیمیایی TMC ها دارد. برای مثال Didziulis و همکارانش [۹۴] اخیراً خواص الکترونی کلاسترهای Ti_8C_8 ، $Ti_{13}C_{13}$ و Ti_4C_4 را بررسی کردند. Rodriguez و همکارانش خواص “metcar” Ti_8C_8 ، نانوکریستال $Ti_{12}C_{13}$ و توده $TiC(100)$ را بررسی کردند [۶۰].

چند مطالعه در زمینه همبستگی بین نوار پیوند d فلزی با فعالیت‌های شیمیایی سطوح TMC انجام شده است [۹۶-۹۵-۹۱]. برای مثال Rodriguez و همکارانش به بررسی همبستگی جابجایی مرکز نوار d از $Mo(001)$ تا $\gamma-MoC(001)$ با انرژی جذب CO و گوگرد عنصری پرداختند [۹۵]. این بررسی‌ها به کار Norskov و همکارانش که یک همبستگی قوی بین مرکز نوار d و واکنش‌پذیری سطح آلیاژها و فلزات واسطه یافتند انجامید [۹۶]. اخیراً چنین همبستگی‌هایی در سطوح دو فلزی روی فیلم تک لایه نیز گزارش شده است [۹۸، ۹۹].

یکی از مزیت‌های بررسی مرکز نوار d بعنوان یک پارامتر از خواص الکترونی TMC ها این است که بصورت تجربی با استفاده از داده‌های SXPS قابل اندازه‌گیری است. از مقایسه مستقیم نتایج مدل‌سازی DFT با داده‌های SXPS یک میزان سنجی خوبی به دست می‌آید. برای مثال شکل (۲-۹) حالات اشغال شده بدست آمده از مدل‌سازی DFT در $C/Mo(110)$ را با داده‌های SXPS مقایسه کرده است.

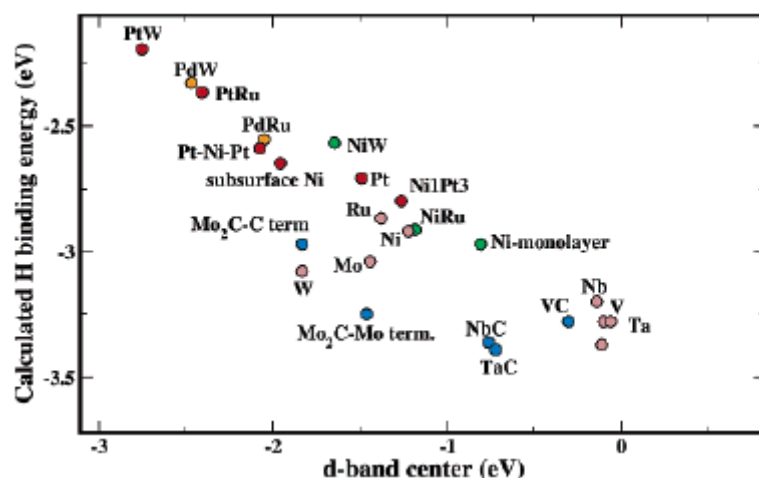


(شکل ۹-۲): مقایسه حالات اشغال شده بدست آمده از مدل سازی DFT در (۱۱۰) C/Mo با داده های SXPS.

نتایج DFT از مدل سازی یک سطح (۰۰۰۱) Mo₂C ختم شده به C بدست آمده است [۹۶]. از آنجا که تعیین مرکز نوار d شامل میانگین کلی همه حالات اشغال شده و اشغال نشده است SXPS به تنهایی نمی تواند یک مقایسه مستقیم را با مرکز نوار d پیش بینی شده محاسبات DFT انجام دهد. تکنیک هایی همچون ARPES برای تعیین دانستیه حالات اشغال نشده لازم است. با این وجود، مقایسه بین داده های DFT و SXPS چنانچه در شکل (۹-۲) آمده است یک آزمون برای حالات اشغال شده براساس نتایج نظری و تجربی فراهم می سازد.

مزیت دیگری استفاده از مدل مرکز نوار d این است که یک مقایسه مستقیم خواص الکترونی و شیمیایی سطوح TMC با فلزات گروه Pt ممکن می سازد. برای مثال شکل (۱۰-۲) همبستگی بین انرژی بستگی هیدروژن^۱ (HBE) و مرکز نوار d در چندین آلیاژ دو فلزی و کربیدهای فلزی را نشان می دهد. برای مقایسه، مقادیر ترکیبات تک فلزی نیز نشان داده شده است. شکل (۱۰-۲) نشان می دهد که HBE تقریباً بصورت خطی با جابجایی مرکز نوار d از تراز فرمی سطوح تک فلزی و دوفلزی کاهش می یابد [۹۷-۹۹]. رفتار عمومی در نتایج DFT در شکل (۱۰-۲) با استفاده از داده های TPD واجذب هیدروژن نشان داده شده است. مشخص است که رفتار عمومی در شکل (۱۰-۲) را می توان به قدرت جذب سایر مولکول های آلی یا معدنی روی سطوح تک فلزی و دو فلزی نیز بسط داد. بنابراین ارائه یک همبستگی بین HBE و مرکز نوار d در سطوح TMC با درک و پیش بینی خواص شیمیایی سطوح بهبود خواهد یافت. مقادیر مورد نظر برای سطوح TMC گروه های ۴ و ۵ در شکل (۱۰-۲) بوسیله سطوح fcc (۱۱۱) محاسبه شده و مقادیر Mo₂C بوسیله ساختار ختم شده به C و Mo بدست آمده است. رفتار عمومی در شکل (۱۰-۲) آن است که مرکز نوار d یک TMC در مقایسه با مورد متناظر با سطح فلزی از تراز فرمی فاصله می گیرد؛ چیزی که با نتایج تجربی بدست آمده مبنی بر اینکه سطوح TMC نسبت به سطح فلزی متناظر فعالیت کمتری دارد سازگار است. محاسبات برای سایر سطوح TMC مانند fcc (۱۰۰) و fcc (۱۱۱) جهت بررسی وجود یک همبستگی برای سطوح نیاز است. در حالی که شکل (۱۰-۲) پیشنهاد می کند که مرکز نوار d از تراز فرمی در مقایسه با الگوی فلز متناظر شیفیت می کند، لازم به ذکر است که این شیفیت در کربیدها بسیار پیچیده تر از سطوح دوفلزی است. این مسأله بخاطر تشکیل پیوندهای کربن-فلز است که باعث انتقال بار از فلز به کربن می شود. کاهش پرشدگی نوار d اغلب مرکز نوار d را نسبت به تراز فرمی جابجا می کند.

^۱ Hydrogen bending energy



(شکل ۲-۱۰): همبستگی بین انرژی بستگی هیدروژن (HBE) و مرکز نوار d در چندین آلیاژ دو فلزی و کربیدهای فلزی Rodriguez و همکارانش مسأله اصلی برای جابجایی مرکز نوار d در کربیدها را مطرح کردند [۹۵]. آنها خاطر نشان کردند که برهم کنش قوی با کربن بایستی پهنای نوار d الگوی فلزی را گسترش دهد و لذا جابجایی مرکز نوار d از تراز فرمی را باعث شود. مدل سازی DFT برای سایر کربیدهای می تواند این مسأله را به تمامی کربیدها تعمیم دهد. با اینکه مدل مرکز نوار d پتانسیل این را دارد که بین خواص شیمیایی و الکترونی سطوح TMC یک همبستگی ایجاد کند چند مسأله در اینجا اهمیت دارد (۱) برهم کنش الکترونی بین حالات ظرفیت کربن و فلز، دانستیه حالات نزدیک تراز فرمی را بهبود می بخشد. (۲) حضور کربن نوعاً فاصله فلز-فلز را در مقایسه با الگوی فلزی افزایش می دهد که موجب یک تغییر شکل کششی^۱ در شبکه فلزی می شود که باید منجر به بهینه سازی اضافی نوار d فلزی شود. (۳) حضور اتم های کربن روی سطح (یا درون آن) تعداد سایت های فلزی در سطح را برای جذب مولکول ها کاهش می دهد. هر سه عامل مذکور واکنش پذیری سطوح TMC نسبت به فلزات متناظر را بهبود می بخشد. هر چند مطالعات نظری و تجربی بیشتری در این باره نیاز است.

۲-۱۱) چشم انداز تحقیقات درباره TMC ها

چنانکه بطور خلاصه در قسمت های پیشین ذکر شد مطالعات علم سطح اصول بنیادی مناسبی برای درک خواص شیمیایی سطوح TMC ارائه می کند. ترکیب بررسی های نظری و نتایج تجربی موجب دستیابی به همبستگی های کلی - هر چند بصورت کیفی - بین خواص الکترونی و واکنش پذیری سطوح می شود. اعتقاد بر این است که سطوح TMC فرصت های بحث انگیز و ثمر بخشی برای مطالعات آینده علم سطح در سه بخش اصلی زیر مطرح می کنند:

^۱ Tensile strain

۱) بعنوان یک مدل برای تعیین همبستگی‌های کمی بین خواص الکترونی و شیمیایی چنان‌که در بخش قبلی اشاره شد تشکیل کرییدهای گروه ۴-۶ می‌تواند خواص الکترونی و ساختار فلزات را در نیمه واکنش‌پذیری آن‌ها بهبود بخشد. چنین مطالعاتی برای درک عمیق‌تر نقش نوار d فلزی مرکز نوار d در کنترل جذب واکنش مولکول‌ها روی سطوح TMC لازم است.

۲) بعنوان یک نمونه برای "materials gap" بین سطوح تک بلوری و «جهان واقعی» مواد کاتالیستی. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که فیلم‌های PVD استوکیومتریکی را می‌توان براحتی ساخت و بعنوان سیستم مدل بترتیب برای سطوح TMC پلی‌کریستالی و ذرات پایه‌دار استفاده کرد. خواص الکترون-ساختاری و شیمیایی فیلم‌های PVD و خوشه‌ها را می‌توان براحتی بوسیله یک سری از تکنیک‌های تئوری و نظری علم سطح تعیین کرد. درک اصولی از این مطالعات باید ارتباط بین سطوح تک بلوری و کاتالیست‌های TMC را مهیا سازد.

۳) بعنوان یک سطح مدل برای تعیین امکان استفاده کاتالیستی و الکتروکاتالیستی از سطوح TMC. علاوه بر خواص شبه پلاتینی، مواد TMC مقاومت بالا، مسمومیت گوگردی و تشکیل کک دارند. مطالعات علم سطح روی امکان استفاده از این سطوح برای واکنش‌های کاتالیستی و اسکاتالیستی (در پیل‌های سوختی) می‌تواند مسیرهای تازه‌ای را در این زمینه معرفی می‌کند. علاوه بر این، بررسی‌های علم سطح درباره پایداری شیمیایی TMC ها بخصوص برای امکان و شرایط استفاده تجربی آنها را فراهم می‌سازد. دست آخر اینکه مطالعات بیشتر در مورد اثر تقویت‌کنندگی با نشانیدن تک‌لایه‌ای فلزات گروه Pt روی این سطوح امکان استفاده از TMC ها بعنوان پایه کاتالیست در کاربردهای کاتالیستی و الکتروکاتالیستی را تعیین خواهد نمود.

فصل سوم- روش تحقیق

همان‌طور که در فصل‌های پیشین ذکر شد در بین کریبدهای عناصر واسطه خواص شبه پلاتینی کریبدهای تنگستن و مولیبدن بسیار مورد توجه محققان کاتالیست و شیمی سطح قرار گرفته است. در بخش اول این فصل ساخت کاتالیست‌های تنگستن و مولیبدن بر پایه زئولیت ZSM-5 و سپس جزئیات واکنش آروماتیزاسیون متان بر روی کاتالیست‌های ساخته شده ارائه می‌شود.

۱-۳ تهیه کاتالیست‌ها

۱-۱-۳ ساخت کاتالیست‌های تنگستن و مولیبدن بر پایه ZSM-5

مقدار ۱/۳۶۵ گرم از استات تنگستن درون یک بشر حاوی ۱۰۰ سی‌سی آب مقطر حل شد. سپس ۱ گرم زئولیت ZSM-5 ($\text{Zeolyst Si/Al} = 15$) توزین شده و به محلول اضافه گردید. محلول مدت ۶ ساعت در دمای ۳۴۳ کلوین هم زده شد تا با روش تلقیح اکسید تنگستن روی منافذ زئولیت نشانده شود. زئولیت تلقیح شده با اکسید تنگستن به مدت یک روز در داخل آون در دمای ۳۸۳ کلوین خشک و سپس در داخل کوره کلسینه شد. بدین‌منظور نمونه به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۲۳ کلوین حرارت داده شد. سرعت افزایش دمای کوره ۵ کلوین بر دقیقه بود (در اینجا کاتالیست WO₃/HZSM-5 تهیه گردید). پس از این مراحل نمونه داخل راکتور کوارتز منتقل شده و در معرض جریان هیدروژن با فلوی ۳۰ سی‌سی بر دقیقه قرار گرفت. دمای کوره با برنامه دمایی ۵ کلوین بر دقیقه از دمای اتاق تا دمای ۷۷۳ کلوین افزایش یافت و نمونه به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند (در این قسمت کاتالیست به صورت W/HZSM-5 در می‌آید).

برای تهیه کاتالیست‌های Mo/HZSM-5 مطابق روش بالا، مقدار ۱/۱۰۴۱ گرم از آمونیوم هپتامولیبیدات ($\text{Fluka} >99\%$) به روش تلقیح روی زئولیت ZSM-5 نشانده شد و سپس همان‌طور که شرح داده شد مراحل کلسینه کردن کاتالیست انجام شد. به این شیوه کاتالیست‌های با مقدار فلزی ۲، ۶ و ۱۰٪ وزنی Mo و W و دو فلزی Mo-W/ZSM-5 ساخته و احیا شد.

۲-۳ شناسایی کاتالیست

برای تعیین ساختار کریستالی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ساختار بلوری نمونه‌ها بررسی شد. برای تعیین وضعیت گروه‌های سیلانول روی سطح زئولیت ZSM-5، بوسیله دستگاه FTIR (Biorad Model FTS ۴۰, Digilab Division) طیف IR کاتالیست‌های تهیه شده قبل و بعد از واکنش بدست آمد و وضعیت سایت‌های برونستند در زئولیت مورد ارزیابی قرار گرفت.

همچنین با استفاده از آنالیز گرما وزنی^۱ مقدار ۱۰۰ میلی گرم از کاتالیست‌های مصرف شده از دمای اتاق تا دمای ۱۰۷۳ کلوین با سرعت دمایی ۱۰ کلوین بر دقیقه در حضور جریان هوا حرارت داده شد و مقدار کک نشسته روی کاتالیست اندازه گیری شد. تکنیک اکسیداسیون برنامه ریزی شده دمایی^۲ جهت تعیین وضعیت و نوع کربن و کک نشسته روی کاتالیست‌ها با حرارت دادن برنامه ریزی شده دمایی ۱۰۰ میلی گرم از نمونه کاتالیست از دمای اتاق تا دمای ۱۰۷۳ کلوین با سرعت دمایی ۵ کلوین بر دقیقه با عبور جریان ازت حاوی ۱٪ اکسیژن با فلوی ۳۰ سی سی بر دقیقه صورت گرفت. تعیین میزان CO_۲ و CO بوسیله سیستم GC و بصورت on-line انجام شد.

۳-۳ سیستم راکتوری

مقدار ۱ گرم کاتالیست داخل راکتور شیشه‌ای درون کوره سیستم تست راکتوری قرار داده شد و دمای کوره تا دمای مورد نظر برای واکنش افزایش یافت. در این قسمت لازم است که سیستم راکتوری که برای انجام واکنش استفاده شده معرفی گردد. شمای کلی این دستگاه و اجزاء مختلف آن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل مورد نظر، اجزاء دستگاه تست راکتوری به این صورت هستند:

۱- سیلندرهای گاز هیدروژن، متان، اکسیژن و نیتروژن جهت تأمین جریان گازی مورد نیاز واکنش.

۲- فلومتر جهت تنظیم نمودن سرعت گاز ورودی به راکتور.

۳- استوانه های حاوی سیلیکاژل جهت خشک نمودن گاز ورودی.

۴- راکتور شیشه‌ای از جنس کوارتز (برای واکنش تبدیل متان به بنزن باید از راکتور کوارتز استفاده کرد) و از نوع بستر ثابت با قطر داخلی حدود ۱۰ میلی متر و طول ۱۰ سانتی متر که مقدار معین کاتالیست برای انجام واکنش در داخل آن قرار می گیرد.

۵- کوره حرارتی (Lindberg) جهت تأمین دمای لازم برای انجام واکنش.

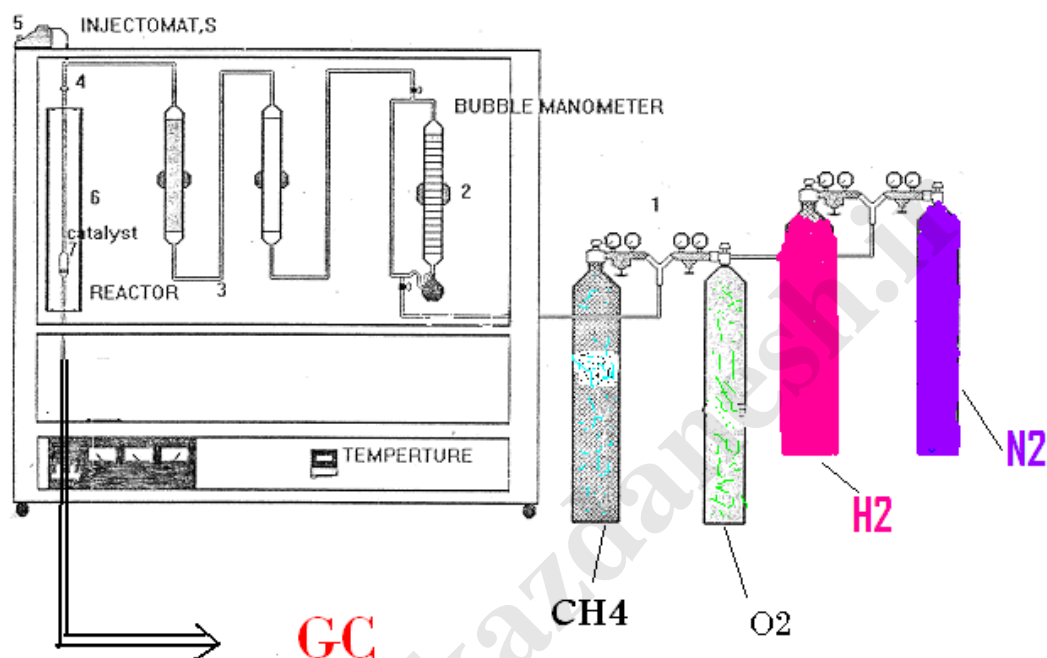
۶- ترموکوپل نوع K جهت اندازه گیری دمای کوره حرارتی (دمای بستر راکتور).

۷- لوله استیل ضد زنگ جهت انتقال محصولات صورت online به GC همراه با ژاکت حرارتی برای جلوگیری از مایع شدن محصولات در لوله.

^۱ Thermogravimetric Analysis

^۲ Temperature programmed oxidation

۸- دستگاه GC که به خروجی راکتور وصل شده است و به طور مستقیم گاز خروجی را که به کمک یک شیر تزریق نمونه گازی (شیر شش راهه) به ستون کروماتوگرافی تزریق می‌شود، آنالیز می‌کند. بدین روش گاز خروجی راکتور در طی واکنش چندین بار در بازه زمانی دلخواه آنالیز می‌شود.



(شکل ۱-۳): شمایی از سیستم راکتوری

به منظور شناسایی و آنالیز کمی محصولات واکنش از کروماتوگرافی گازی استفاده شده است. برای این کار از دستگاه GC-۶A Shimadzu مجهز به آشکارساز هدایت گرمایی و ستون پر شده با فاز ثابت پورآپک Q به طول ۱/۵ متر و قطر داخلی ۱/۸ اینچ استفاده شده است. دمای دتکتور ۴۷۳ کلوین و دمای ستون ۴۵۳ کلوین و فلوی گاز حامل (هلیوم) ۲۵ سی سی بر دقیقه تنظیم شد. دمای ستون از ۳۵۳ کلوین آغاز شده و تا ۴۵۳ کلوین با سرعت ۶ کلوین بر دقیقه افزایش یافت.

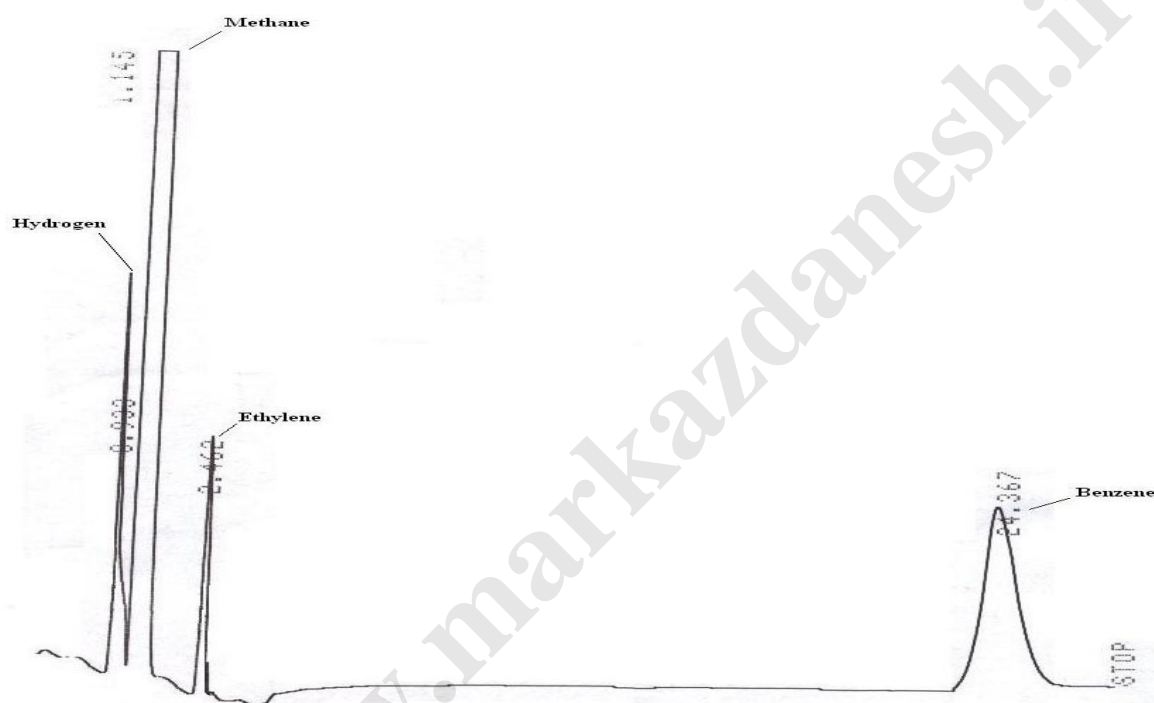
۱-۳-۳ واکنش دهیدروآروماتیزاسیون متان

برای واکنش دهیدروآروماتیزاسیون متان (تبدیل مستقیم متان به بنزن) سیستم راکتوری به شرح زیر راه اندازی شد:

مقدار ۱ گرم کاتالیست Mo/HZSM-۵ (یا W/HZSM-۵) در داخل راکتور کوارتز درون کوره الکتریکی سیستم راکتوری قرار گرفت. یک جریان گاز ازت برای پاکسازی کاتالیست با فلوی ۳۰ سی سی بر دقیقه از

سطح کاتالیست عبور و هم‌زمان دمای کوره بتدریج و با سرعت ۵ کلوین بر دقیقه تا دمای دلخواه (۹۷۳ کلوین تا ۱۱۷۳ کلوین) حرارت داده شد. پس از رسیدن به دمای دلخواه جریان ازت قطع و جریان گاز متان با $\frac{1}{\text{ساعت}} = 1500 \text{ GHSV}$ از روی سطح کاتالیست عبور داده شد تا واکنش آغاز شود. محصولات واکنش بصورت مستقیم وارد دستگاه GC شدند.

شکل (۲-۳) کروماتوگرام حاصل از دهیدروآروماتیزاسیون متان بر روی نمونه کاتالیست W/HZSM-۵ را نشان می‌دهد.



(شکل ۲-۳): نمونه کروماتوگرام GC حاصل از دهیدروآروماتیزاسیون متان

(جدول ۴-۱): زمان بازداري و ضريب تصحيح محصولات مایع وگازی مربوط به واکنش دهیدروآرما تیزاسیون متان

ترکیب	R.T.(min)	C
متان	۱/۱۴۵	۰/۶
اتیلن	۲/۱۶	۰/۵۸
بنزن	۲۴/۳۶۷	۰/۸۱

www.markazdanesh.ir

فصل چهارم- تجزیه و تحلیل داده ها

۱-۴) شناسایی کاتالیست

در شکل‌های (۱-۴) و (۲-۴) طیف FTIR کاتالیست‌های تهیه شده قبل و پس از واکنش را نشان می‌دهند. الگوی پیک جذبی ZSM-۵ در ۵۵۰، ۸۵۰، ۱۱۰۰، ۱۲۲۵، ۱۴۰۰، ۱۶۵۰ و ۳۳۴۰ (بر حسب cm^{-1}) کاملاً مشخص است. پیک جذبی در 550cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن ساختار حلقه‌های پنج‌گانه پنتاسیل با تقارن TO_4 است و پیک‌های ۱۰۹۵ و ۱۲۲۰ به ارتعاشات کششی نامتقارن TO_4 در اتصالات خارجی این گروه‌ها مربوط می‌شود [۱۰۰ و ۱۰۱].

همچنین طیف XRD ژئولیت قبل و بعد از واکنش در شکل‌های (۳-۴) و (۴-۴) نشان داده شده است. چنان‌که پیداست ساختار کریستالی ژئولیت بعد از واکنش مشابه ساختار اولیه است. این از خصوصیات ژئولیت ZSM-۵ است که دارای پایداری حرارتی بسیار بالاست. حسن دیگر ژئولیت ZSM-۵ برای انجام این واکنش آن است که قطر کانال‌های آن (۵ انگستروم) تقریباً معادل قطر مولکول بنزن است و به‌همین دلیل برای این واکنش مناسب است.

۲-۴) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات

محاسبه درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصول به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{\text{مقدار محصول تولید شده}}{\text{مقدار ماده اولیه}} \times 100$$

$$\text{گزینش‌پذیری محصول I} = \frac{\text{مقدار محصول I}}{\text{مقدار کل محصول}} \times 100$$

شکل‌های (۷-۴) تا (۹-۴) فعالیت کاتالیست‌های تک فلزی و دوفلزی روی ZSM-۵ را در واکنش دهیدروآروماتیزاسیون متان نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل‌های (۷-۴)، (۸-۴) و (۹-۴) پیداست با افزایش مقدار فلز روی سطح کاتالیست درصد تبدیل متان به بنزن افزایش می‌یابد. بیشترین درصد تبدیل روی کاتالیست W/HZSM-۵ در دمای ۸۰۰ سانتی‌گراد معادل ۷٪ و برای کاتالیست Mo/HZSM-۵، ۱۰٪ بدست آمد. هر دو کاتالیست گزینش‌پذیری بالایی نسبت به بنزن (بیش از ۸۵٪) در همه شرایط انجام واکنش نشان می‌دهند که توافق خوبی با نتایج قبلی دارد [۸۰]. مقایسه درصد تبدیل کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مولیبدن فعالیت و پایداری بیشتری دارند و هر چه میزان مولیبدن در کاتالیست بیشتر باشد درصد تبدیل و نیز فعالیت

کاتالیست بیشتر می‌شود. این فعالیت در مقایسه با کارهای مشابه در محدوده قابل قبولی است [۸۱]. همان‌طور که ذکر شد نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار فلز روی کاتالیست درصد تبدیل افزایش می‌یابد. این مسأله اثبات می‌کند که فعال‌سازی اولیه متان روی سایت‌های فلزی کاتالیست انجام می‌شود. این فعال‌سازی منجر به انجام واکنش‌های بعدی و تولید بنزن نهایی می‌شود.

شکلهای (۴-۱۰) تا (۴-۱۵) گزینش پذیری کاتالیست را نسبت به هریک از محصولات اتیلن، بنزن و نفتالن نشان می‌دهند. نکته جالب توجه در شکلهای (۴-۱۰) و (۴-۱۳) تولید اتیلن در ابتدای انجام واکنش است که تا مدت زمان تقریباً ۳۰ دقیقه پس از شروع واکنش تنها محصول بدست آمده است. این وضعیت در تمام آزمایش‌های انجام شده کم و بیش مشاهده می‌شود به‌طوری‌که در این مدت زمان سپری شده از واکنش هیچ محصول آروماتیکی بدست نمی‌آید. چنین روندی در اکثر مقالات منتشر شده مشاهده گردیده است. این شرایط تأییدی بر مکانیسم دو عاملی است. این مکانیسم دو عاملی که توسط Lunsford و همکاران [۸۱] مطرح شد شامل دو مرحله است: (۱) شکستن هومولیز پیوند C-H و تشکیل رادیکال $\text{CH}_3\cdot$ و سپس تولید اتیلن (۲) حلقه‌زایی گونه‌های اتیلنی در حضور سایت‌های اسیدی درون کانال‌های ZSM-۵. متان در ابتدای واکنش یونهای M^{+6} را به گونه‌های M_2C احیا می‌کند. فعال‌سازی متان روی گونه‌های کریدی رخ می‌دهد و منجر به تشکیل اتیلن به‌عنوان محصول اولیه می‌شود. سپس واکنش حلقه‌زایی روی سایت‌های اسیدی درون کانال‌های زئولیت انجام می‌شود.

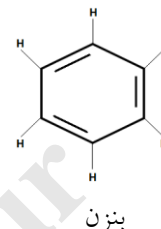
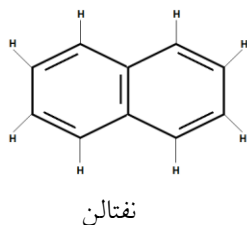
همچنین در مورد تولید بنزن در شکلهای (۴-۱۱) و (۴-۱۴) مشخص است که کاتالیستهای گزینش پذیری بالایی نسبت به تولید بنزن از خود نشان می‌دهند و این برای صنعتی شدن کاتالیست حسن بزرگی محسوب می‌شود. در مورد تولید نفتالن هم باید اشاره کرد که همان‌طور که در شکلهای (۴-۱۲) و (۴-۱۴) پیداست کمتر از ۱٪ محصولات واکنش را نفتالن تشکیل می‌دهد.

طیف FTIR کاتالیست‌های مصرف شده نشان می‌دهد که سایت‌های برونستد زئولیت به‌مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. این مسأله با توجه به کاهش شدت پیک‌های ۳۴۲۵ و ۳۶۵۰ کاملاً مشهود است..

علاوه بر بنزن، مقدار کمی (کمتر از ۱٪) نفتالن نیز به‌عنوان محصول جانبی واکنش تبدیل متان به بنزن مشاهده شده است. برای اثبات حضور نفتالن و احتمال حضور سایر آروماتیک‌ها، با استفاده از یک trapp که در خروجی راکتور قرار داده شد و بخارات خروجی از راکتور را سرد کرده ولی عملیات سر کردن را در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام داده تا بنزن به صورت جامد در نیاید و در نهایت محصولات سنگین تولید شده به‌صورت جامد جمع‌آوری و مورد آزمایش NMR قرار گرفت. چنان‌که در شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود،

نفتالن تنها محصول موجود در نمونه جمع‌آوری شده است. لذا با قاطعیت می‌توان گفت که تنها محصولات آروماتیکی تولید شده از واکنش، بنزن و نفتالن هستند.

بنزن و نفتالن دارای ساختارهای زیر می‌باشند:



بنزن دارای ۶ اتم هیدروژن 3° می‌باشد ولی نفتالن دارای ۸ اتم هیدروژن 3° می‌باشد، بنابراین در طیف H-NMR نفتالن در محدوده ۷.۵-۸ قرار می‌گیرد. از طرفی بنزن دارای ۶ اتم کربن 3° می‌باشد ولی نفتالن دارای ۸ اتم کربن 3° و دو اتم کربن 4° است، بنابراین در طیف C-NMR محدوده نفتالن در محدوده ۱۱۰-۱۵۰ ppm با دو پیک مجزا از هم قرار می‌گیرد.

شکلهای (۴-۱۶) و (۴-۱۷) نمودار TPO کاتالیست‌های مصرف شده را نشان می‌دهد که شامل یک پیک بزرگ و تیز در دمای ۶۷۳ کلوین (۴۰۰ درجه سانتی گراد روی شکل) است که مربوط به کربن روی فلز (با اکسی کربید فلزی در مورد کاتالیست اکسیدی) موجود در سطح خارجی ZSM-۵ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار فلز شدت پیک قویتر می‌شود. علاوه بر این یک پیک پهن و کوچک در دمای ۸۰۰ کلوین (۵۲۷ درجه سانتی گراد روی شکل) که بیانگر کک و پلی‌آروماتیکیهای نشسته روی سایت‌های برونستد کاتالیست است [۱۰۲ و ۱۰۳]. نتایج قبلی نشان می‌دهد هنگامی که بر روی کاتالیست بوسیله هیدروژن پیش فعال‌سازی انجام می‌شود کک کمتری روی سایت‌های اسیدی تشکیل می‌شود. باین‌حال، در مورد کاتالیست‌های تنگستن، شدت پیک بزرگتر است و یک پیک کوچک در دماهای پایین (۵۷۳ کلوین) وجود دارد. این پیک مربوط به کک قابل حذف برگشت‌پذیر است که روی سایت‌های فلزی می‌نشیند و باعث غیرفعال شدن سریع‌تر کاتالیست W می‌شود.

تجزیه و تحلیل نمودار TPO کاتالیست‌های مصرف شده شامل یک پیک بزرگ و تیز در دمای ۶۷۳ کلوین (۴۰۰ درجه سانتی گراد روی شکل) است که مربوط به کربن روی فلز (با اکسی کربید فلزی در مورد کاتالیست اکسیدی) موجود در سطح خارجی ZSM-۵ است. علاوه بر این یک پیک پهن و کوچک در دمای ۸۰۰ K

کلوین (۵۲۷ درجه سانتی گراد روی شکل) که بیانگر کک و پلی آروماتیک های نشسته روی سایت های برونستد کاتالیست است.

بررسی واکنش روی پایه مزوپوری نشان داد که هیچ گونه محصول آروماتیک تولید نشد. این نشان می دهد که افزایش قطر کانال های پایه باعث کاهش احتمال حلقه زایی می شود.

۳-۴) بررسی نقش قطر کانال های پایه

برای بررسی نقش پایه در واکنش آروماتیزاسیون متان یک نمونه مزوحفره HMS با نسبت Si/Al برابر با زئولیت (معادل ۱۵) ساخته شد. برای تهیه ساختار مزوحفره دو محلول A و B به صورت زیر تهیه شده است:

تترا اتیل ارتوسیلیکات ۱۵/۰۴۲۶ گرم + اتانول ۲۱/۰۰۳۳ گرم : محلول A

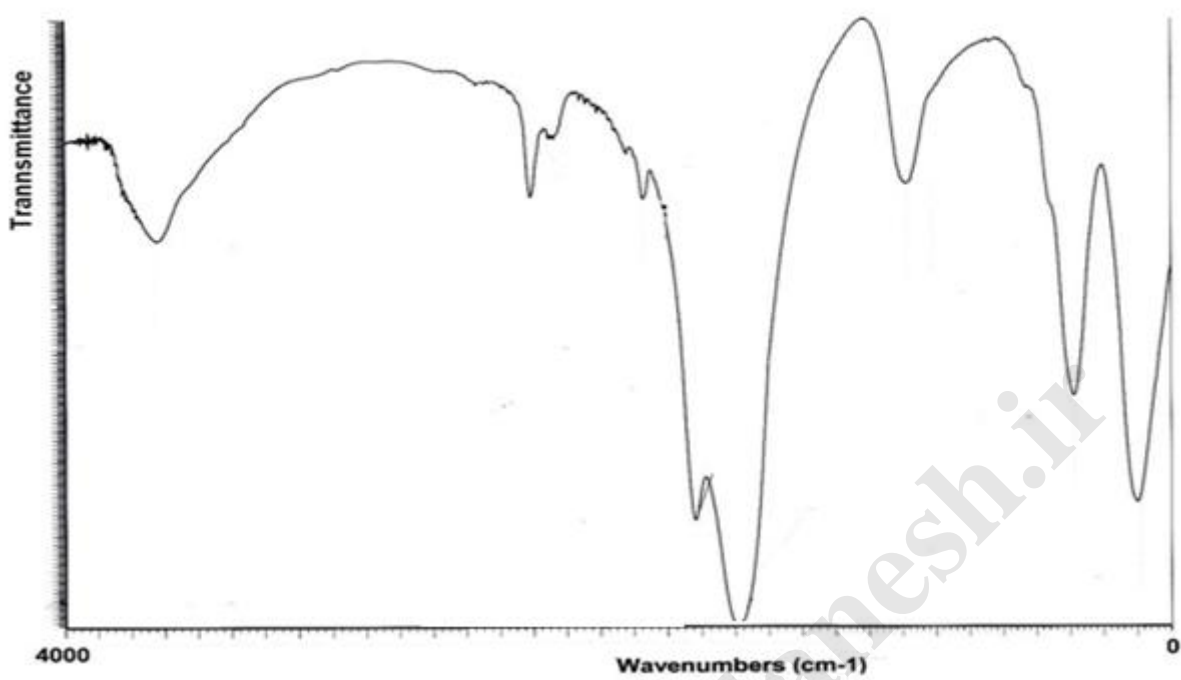
محلول A به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده می شود.

اسید کلریدریک (نرمال ۱) ۱/۴ میلی لیتر + دو دسیل آمین ۳/۵۰۰۲ گرم + آب ۴۶/۰۰۱۱ گرم : محلول B

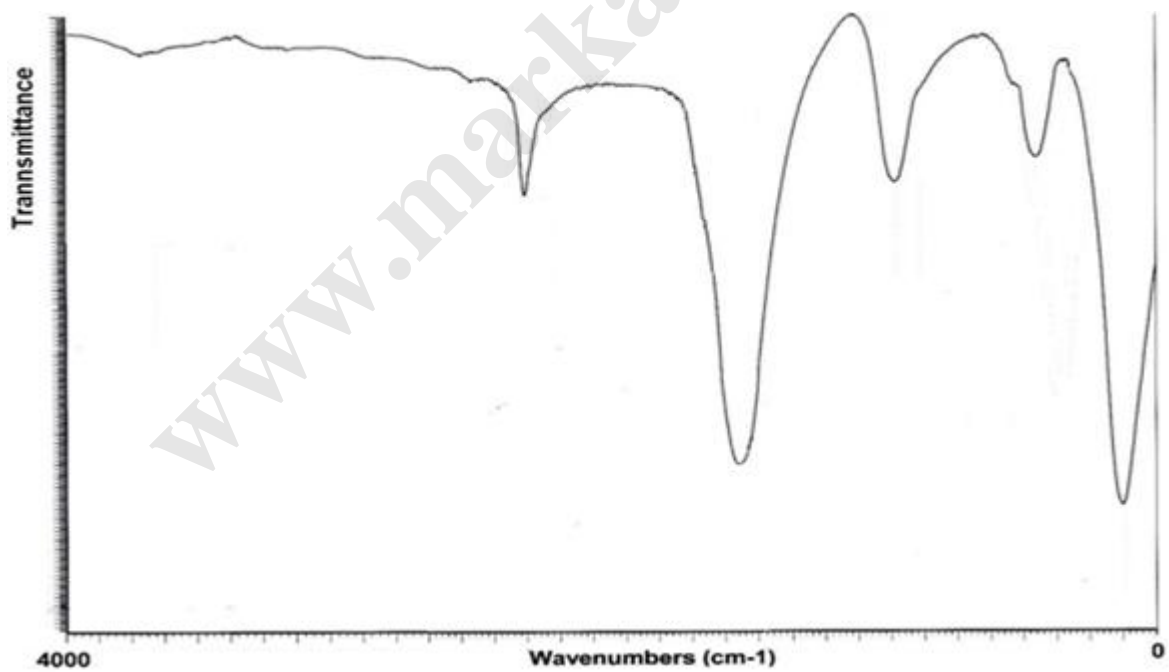
محلول B به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط همزده می شود.

سپس محلول A و B با یکدیگر مخلوط شده و به آن به مقدار لازم آلومینیم ایزوپروپوکساید افزوده شد. سپس مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت همزده شد تا محلول ژل مانند حاصل شود. بعد از این مرحله مخلوط به مدت ۱۸ ساعت به حال خود وا گذاشته شد. سپس ژل حاصل را صاف نموده و با آب مقطر چندین بار رسوب را شسته و حدود ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید. در مرحله بعد رسوب خشک شده در کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. قابل ذکر است که دمای کوره در مدت ۵ ساعت به ۵۰۰ درجه سانتی گراد رسید.

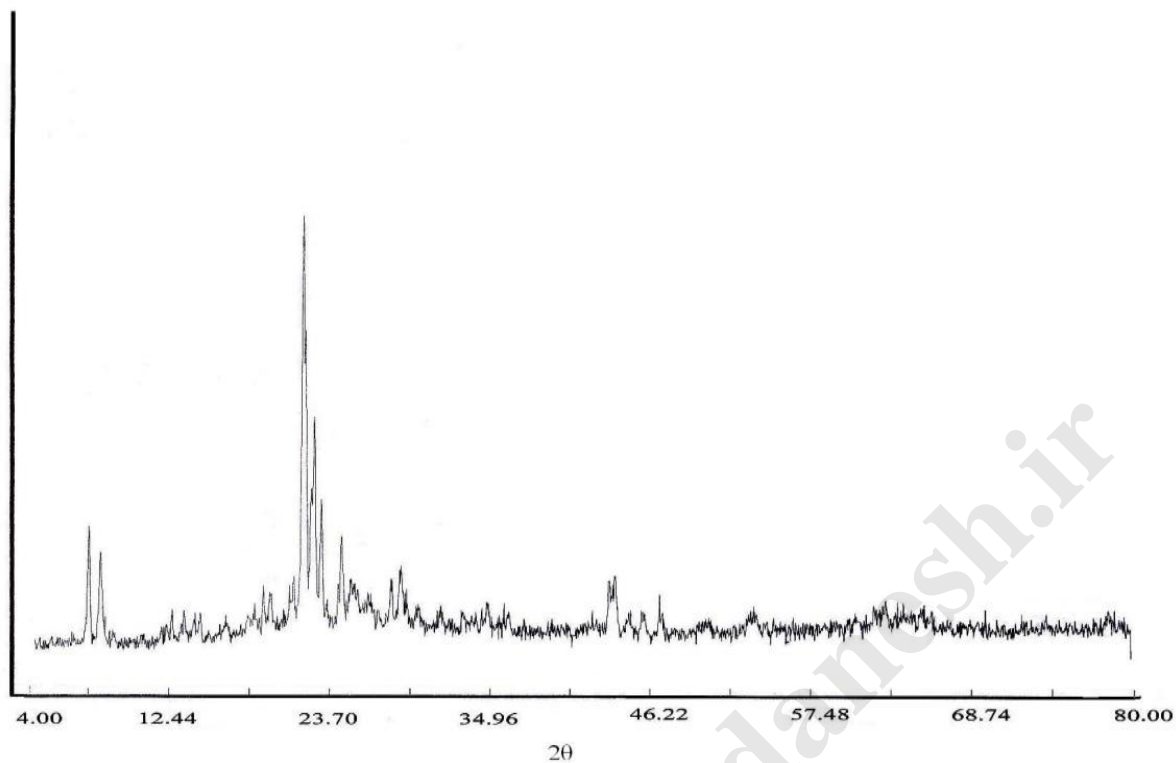
پس از تلقیح فلز روی مزوپور ساخته شده واکنش کاتالیستی در شرایط مشابه انجام و مشخص شد که هیچ گونه محصول آروماتیک تولید نشد.



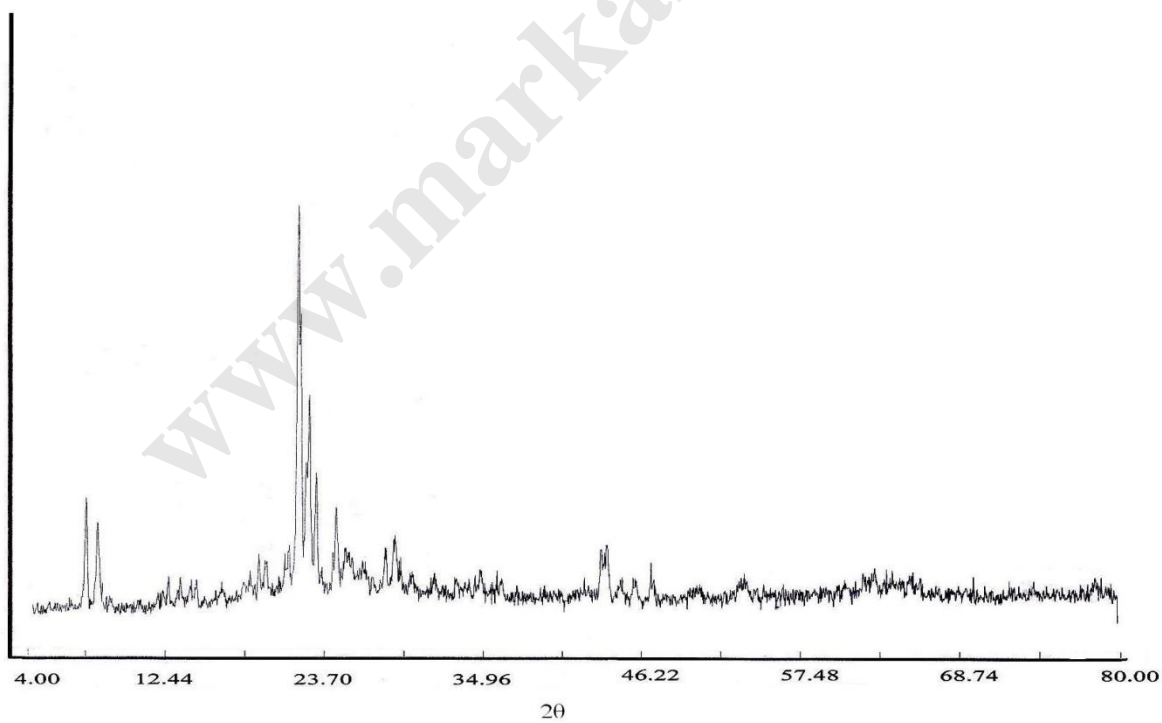
(شکل ۴-۱): طیف FTIR نمونه ZSM-۵ قبل از واکنش



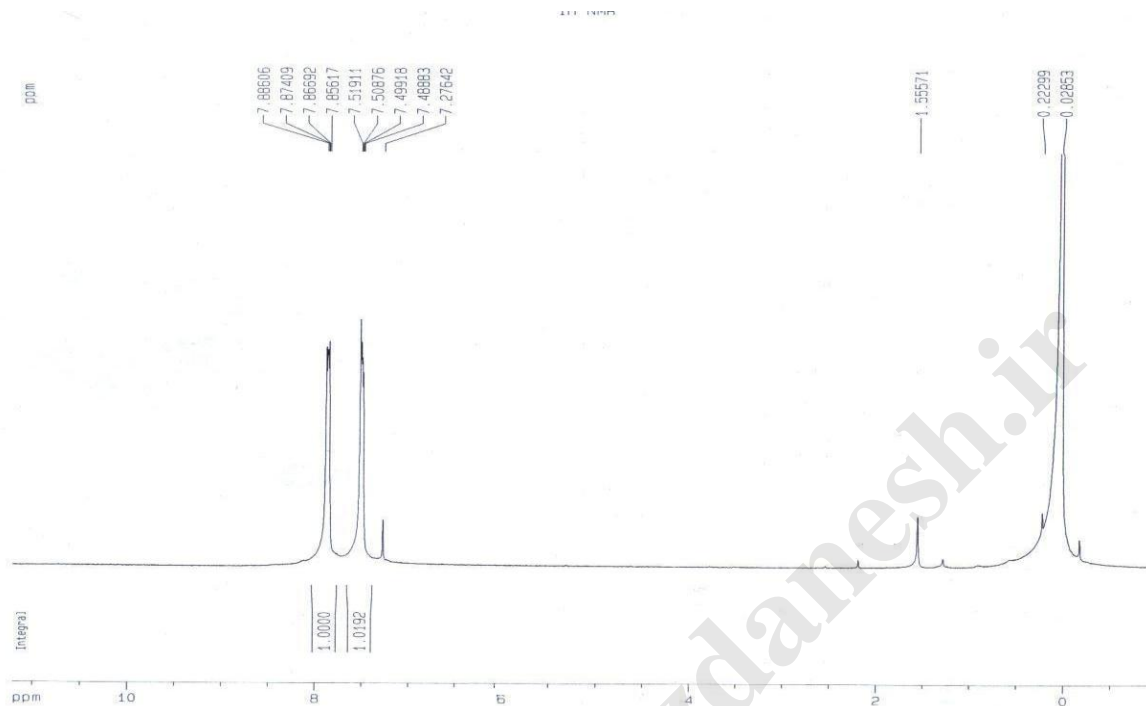
(شکل ۴-۲): طیف FTIR نمونه ZSM-۵ بعد از واکنش



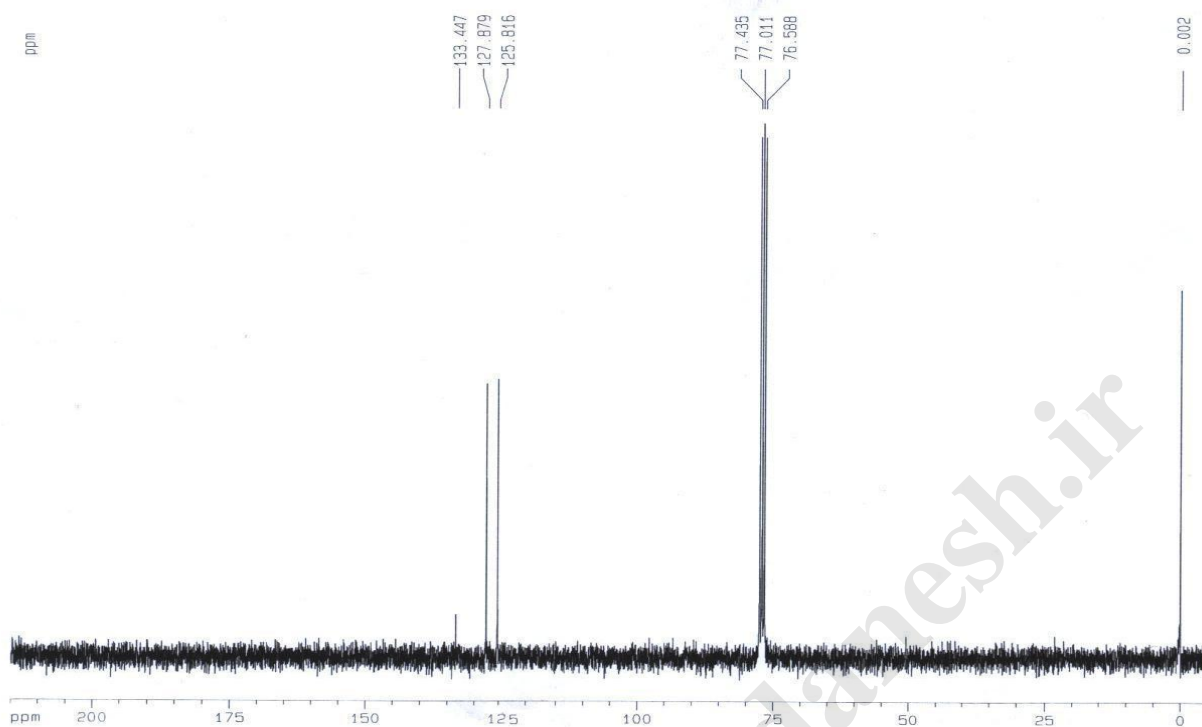
(شکل ۳-۴): طیف XRD زئولیت قبل از واکنش



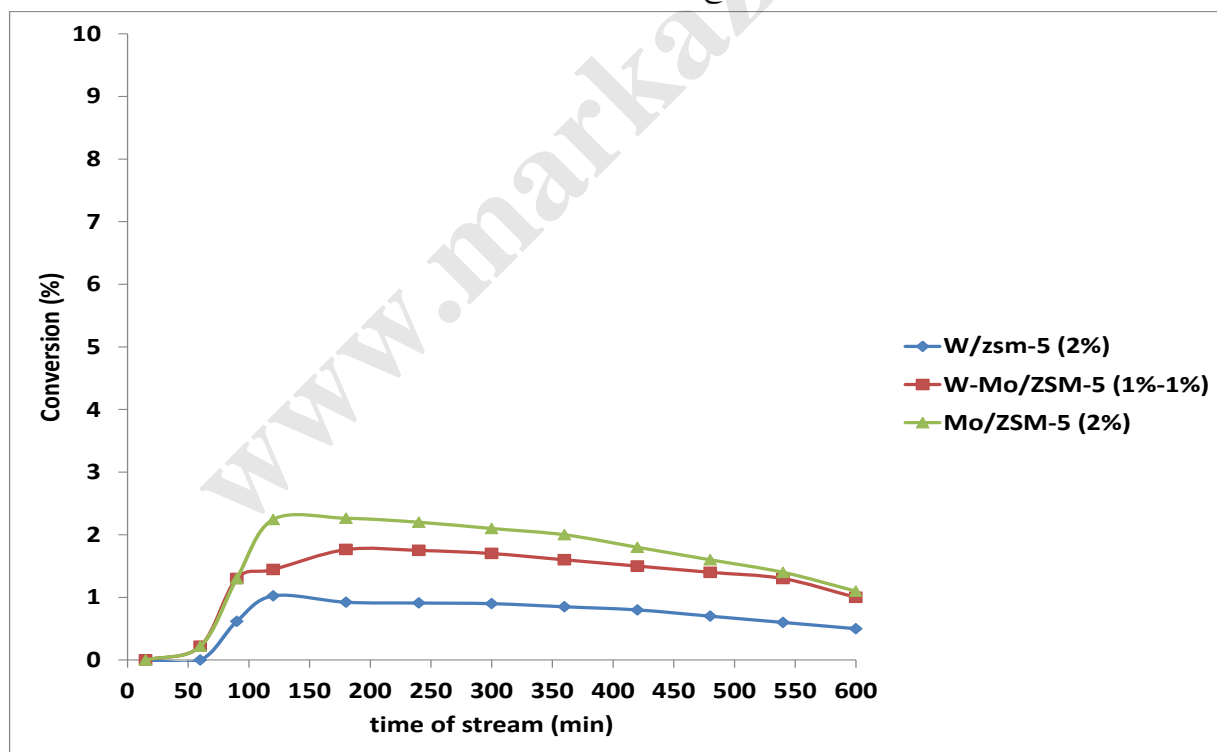
(شکل ۴-۴): طیف XRD زئولیت بعد از واکنش



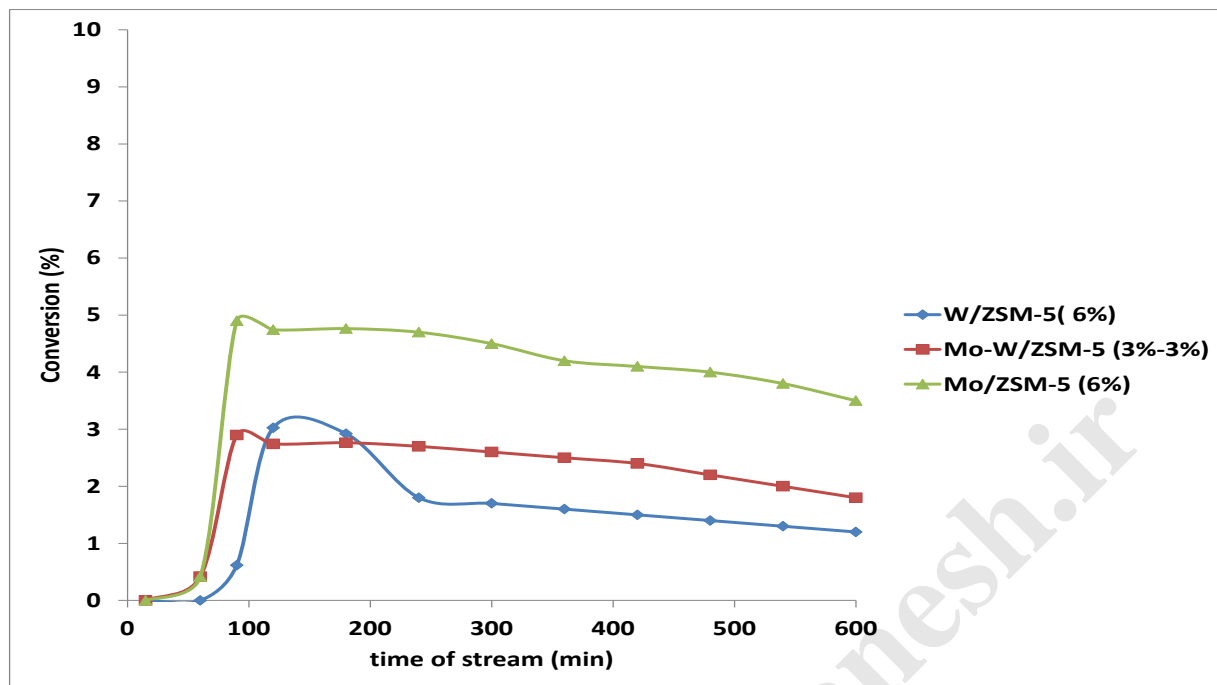
(شکل ۴-۵): طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه آروماتیک جمع آوری شده



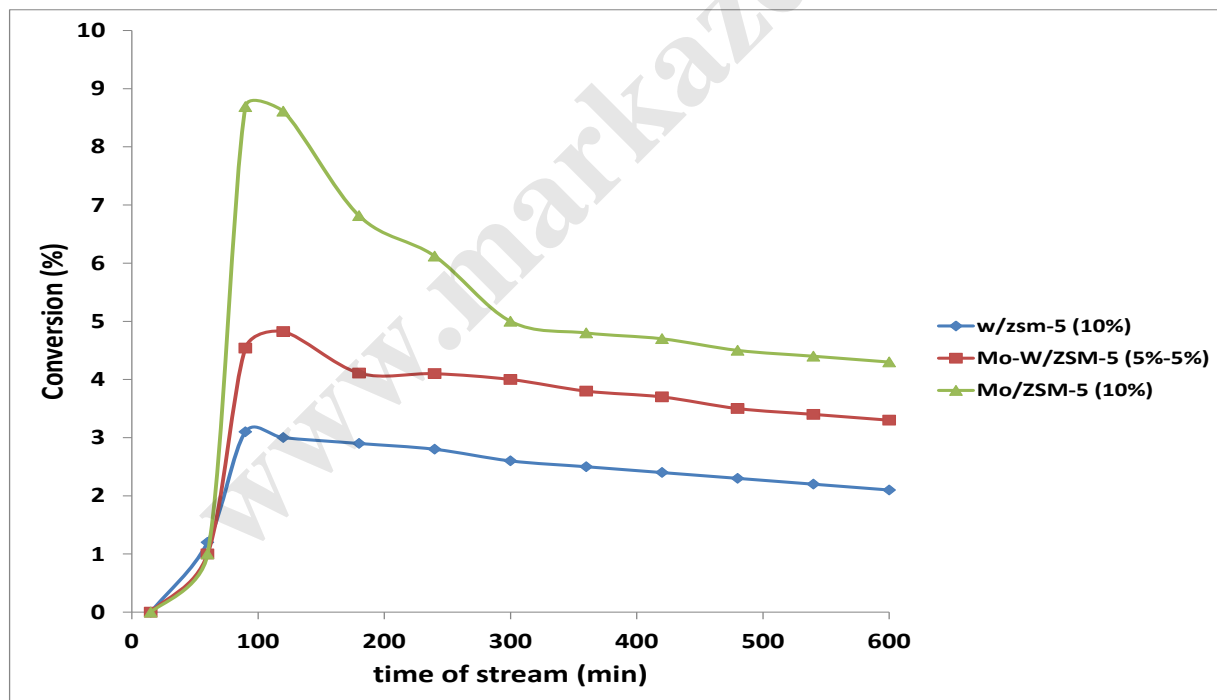
(شکل ۴-۶): طیف ^{13}C -NMR نمونه آروماتیک جمع آوری شده



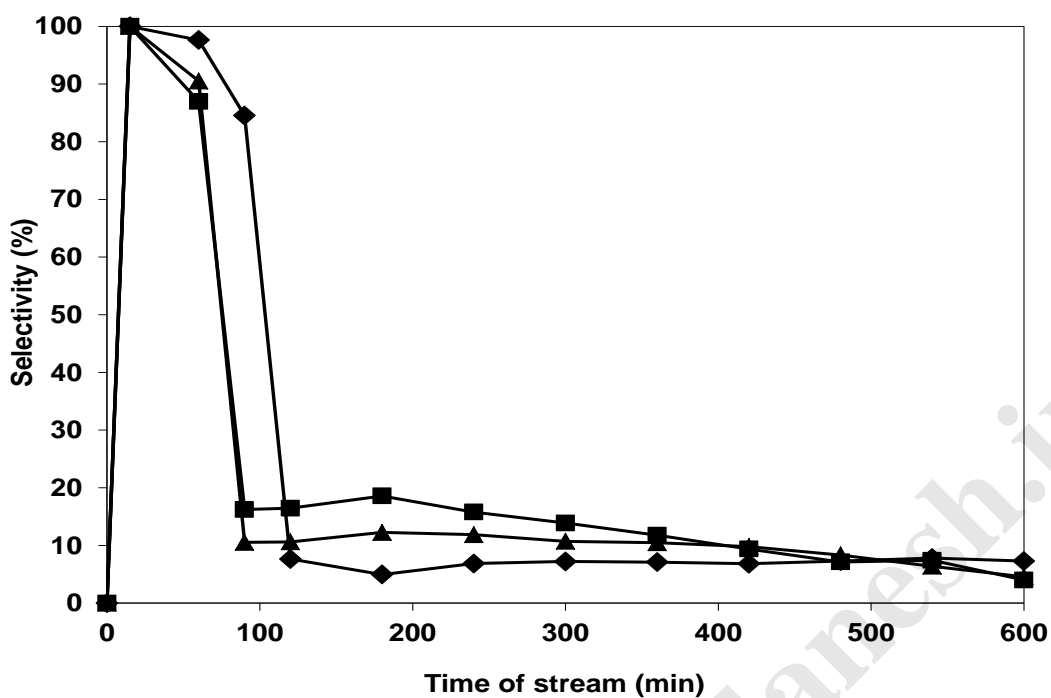
(شکل ۴-۷): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد



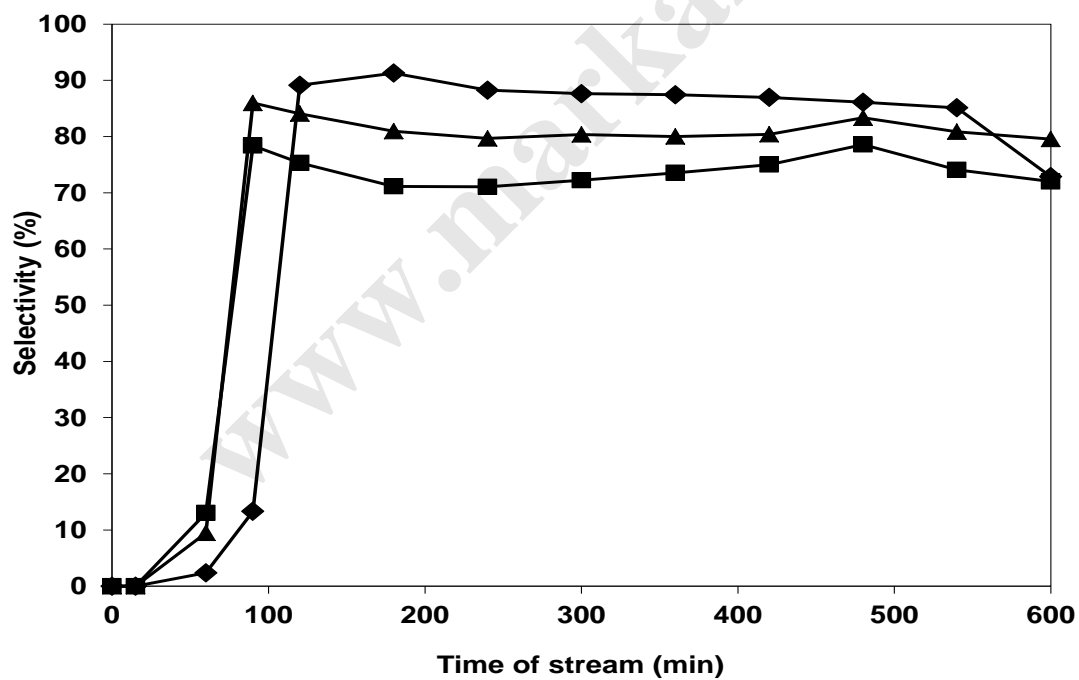
(شکل ۴-۸): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد



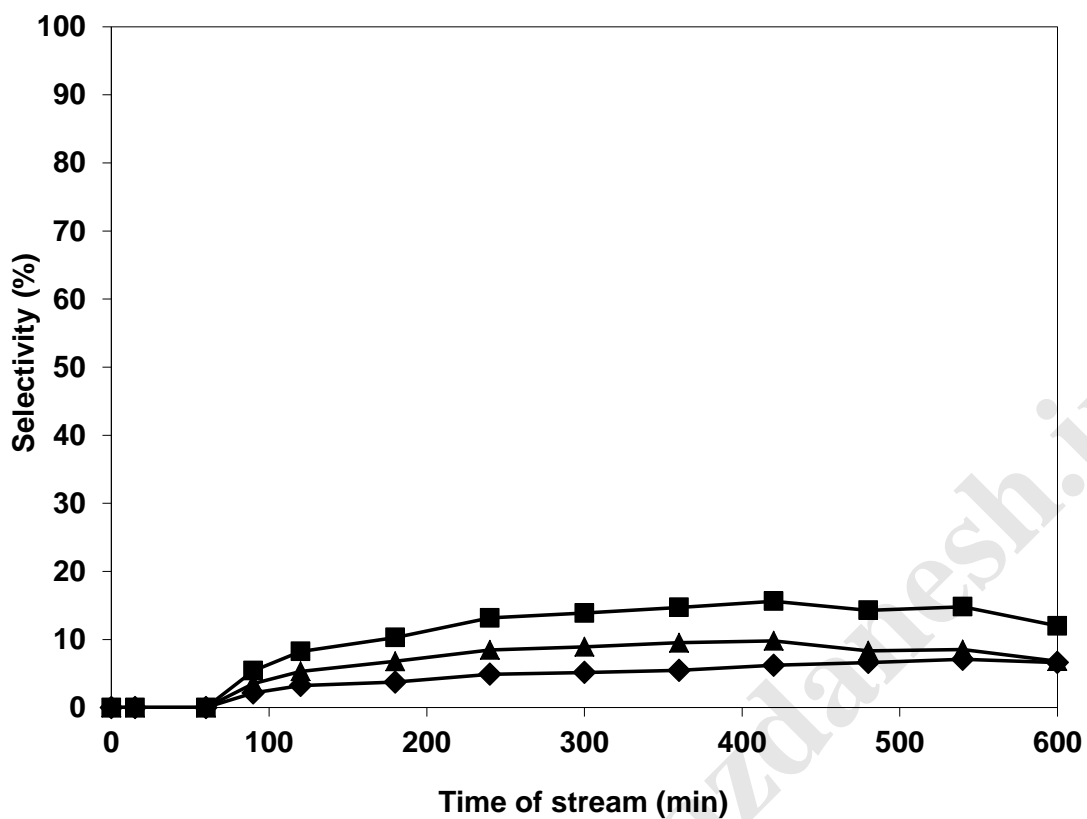
(شکل ۴-۹): درصد تبدیل کاتالیست‌ها در دمای ۸۰۰ سانتیگراد



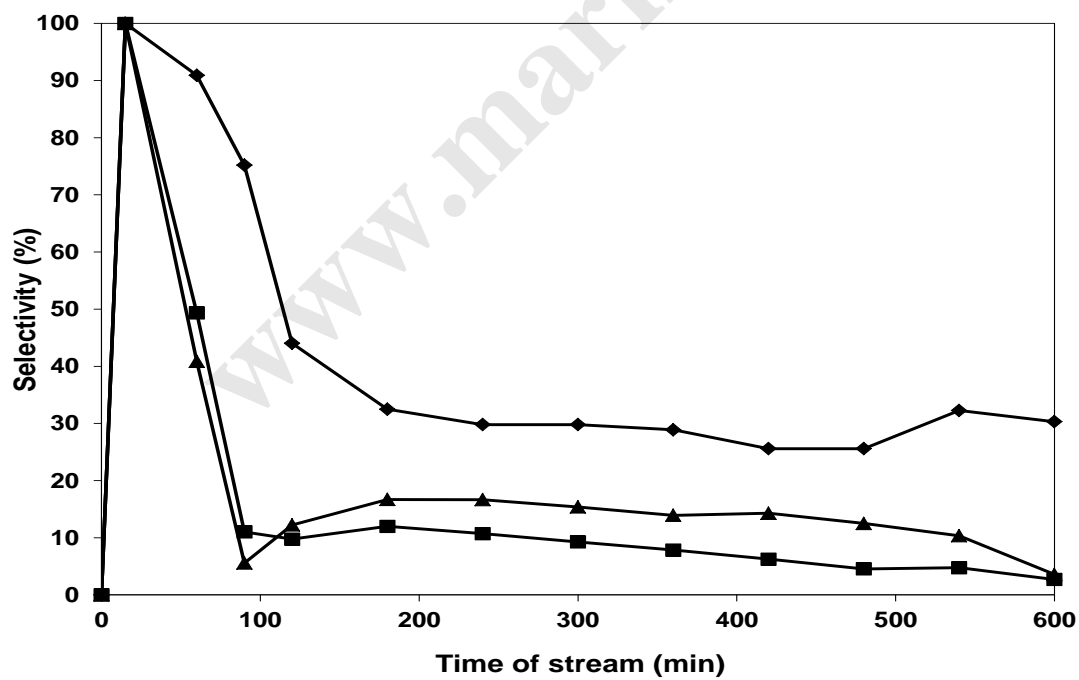
(شکل ۴-۱۰): گزینش پذیری اتیلن برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



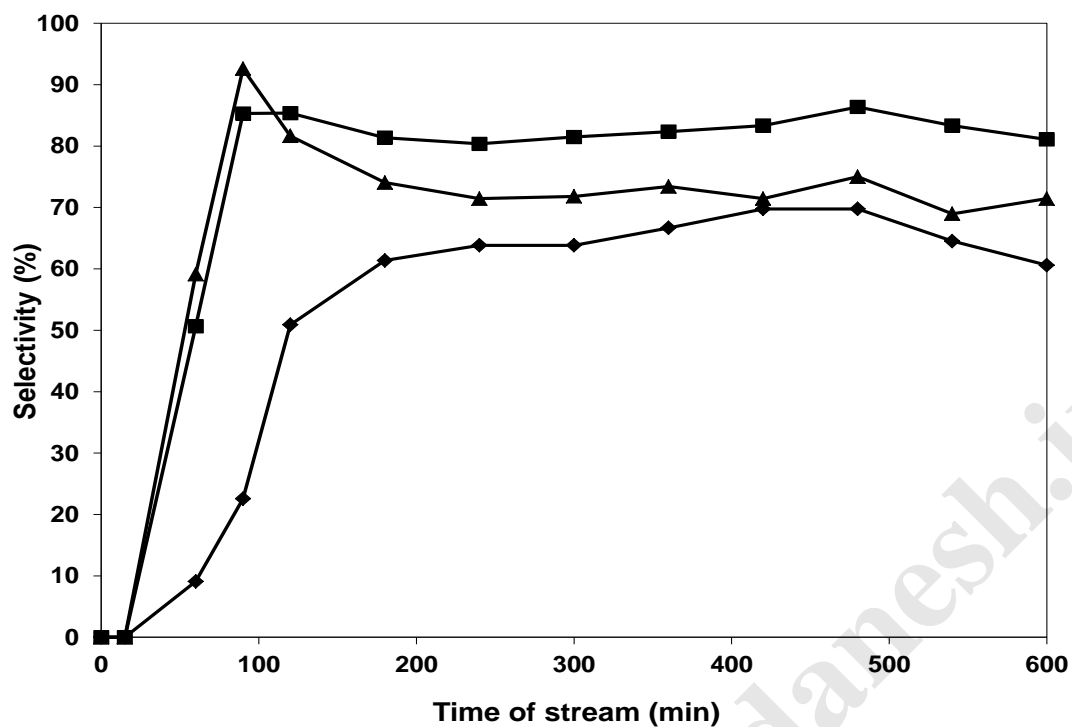
(شکل ۴-۱۱): گزینش پذیری بنزن برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



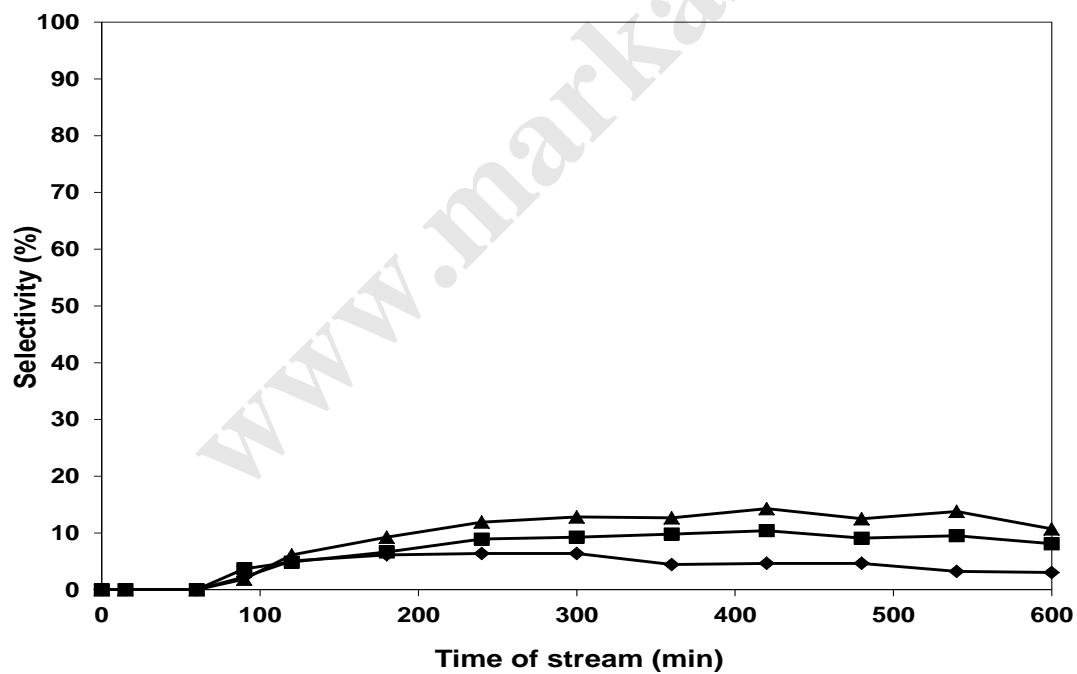
(شکل ۴-۱۲): گزینش پذیری نفتالن برای کاتالیست های Mo/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



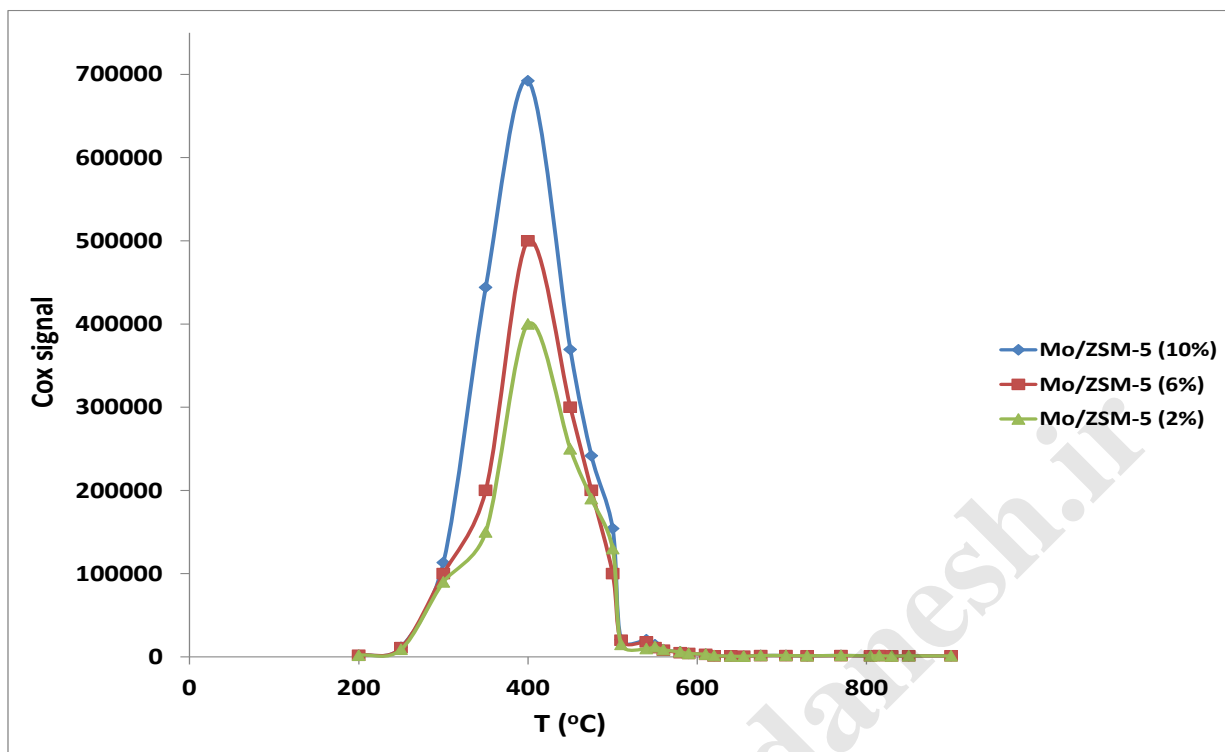
(شکل ۴-۱۳): گزینش پذیری اتیلن برای کاتالیست های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



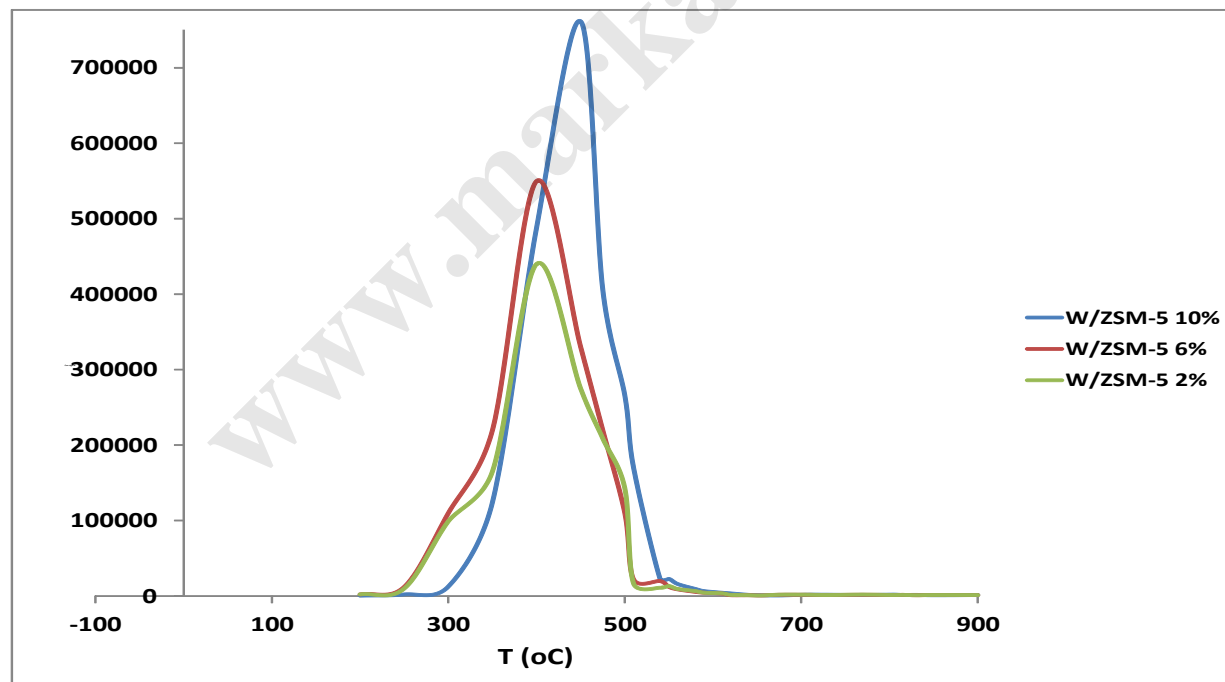
(شکل ۴-۱۴): گزینش پذیری بنزن برای کاتالیست های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



(شکل ۴-۱۵): گزینش پذیری نفتالن برای کاتالیست های W/ZSM-۵ (مربع: ۲٪، مثلث: ۶٪، لوزی: ۱۰٪)



شکل ۴-۱۶: نمودار TPO برای کاتالیست‌های Mo/ZSM-۵



شکل ۴-۱۷: نمودار TPO کاتالیست‌های W/ZSM-۵

فصل پنجم-بحث، نتیجه گیری و پیشنهادها

در این پایان نامه واکنش آروماتیزاسیون متان و تبدیل آن به بنزن روی کاتالیست‌های مولیبدن و تنگستن بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش مقدار فلز روی سطح کاتالیست درصد تبدیل متان به بنزن افزایش می‌یابد. مقایسه درصد تبدیل کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مولیبدن فعالیت و پایداری بیشتری دارند و هر چه میزان مولیبدن در کاتالیست بیشتر باشد درصد تبدیل و نیز فعالیت کاتالیست بیشتر می‌شود. با افزایش مقدار فلز روی کاتالیست درصد تبدیل افزایش می‌یابد. این مسأله اثبات می‌کند که فعال‌سازی اولیه متان روی سایت‌های فلزی کاتالیست انجام می‌شود. این فعال‌سازی منجر به انجام واکنش‌های بعدی و تولید بنزن نهایی می‌شود. این شرایط تأییدی بر مکانیسم دو عاملی است. این مکانیسم دو عاملی شامل دو مرحله است: (۱) شکستن هومولیز پیوند C-H و تشکیل رادیکال CH_3^\bullet و سپس اتیلن (۲) حلقه‌زایی گونه‌های اتیلنی در حضور سایت‌های اسیدی درون کانال‌های ZSM-۵ متان در ابتدای واکنش یون‌های M^{+6} را به گونه‌های M_2C احیا می‌کند. فعال‌سازی متان روی گونه‌های کربیدی رخ می‌دهد و منجر به تشکیل اتیلن بعنوان محصول اولیه می‌شود. سپس واکنش حلقه‌زایی روی سایت‌های اسیدی درون کانال‌های زئولیت انجام می‌شود.

نتایج بررسی طیف‌های FTIR نشان داد که طی انجام واکنش کک و کربن پلیمری (بصورت پلی‌آروماتیک) روی سطح خارجی زئولیت که حاوی گروه‌های پنتاسیل است می‌نشیند. در واقع فعال‌سازی متان روی سایت‌های فلزی همان‌طور که باعث تولید الیگومرها و ترکیبات حدواسط اتیلنی می‌شود سبب آن می‌شود که این الیگومرها بهم چسبیده و تولید کربن پلیمری کنند که روی سطح خارجی کاتالیست نشسته و باعث غیرفعال شدن آن می‌شود. همچنین وجود سایت‌های اسیدی برونستد زیاد در زئولیت از یک طرف عامل مهم در آروماتیزه شدن گونه‌های اتیلنی است و از طرف دیگر باعث تشکیل بیش از حد ترکیبات حدواسطی می‌شود که محصولات جانبی نظیر پلی‌آروماتیکها را تولید می‌کند و باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود.

نمودار TPO کاتالیست‌های مستعمل نشان داد ترکیبات حدواسط تولید کربن پلیمری کنند که روی سطح خارجی کاتالیست نشسته و باعث غیرفعال شدن آن می‌شود. همچنین وجود سایت‌های اسیدی برونستد زیاد در زئولیت از یک طرف عامل مهم در آروماتیزه شدن گونه‌های اتیلنی است و از طرف دیگر باعث تشکیل بیش از حد ترکیبات حدواسطی می‌شود که محصولات جانبی نظیر پلی‌آروماتیکها را تولید می‌کند و باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود.

در بررسی اثر قطر منافذ مشخص گردید که افزایش قطر کانال‌های پایه باعث کاهش احتمال حلقه‌زایی می‌شود. با توجه به قطر بنزن (در حدود ۵ آنگستروم) بنظر می‌رسد بهترین پایه برای تولید بنزن در واکنش آروماتیزاسیون متان زئولیت، ZSM-۵ می‌باشد.

کارهای آینده:

با استفاده از روش Sol-gel می توان کاتالیست های دو منفذی^۱ ساخت و فعالیت آنها را در واکنش تبدیل متان به بنزن مطالعه کرد. ساخت این کاتالیست ها می تواند مقدار کربن تشکیل شده روی سطح خارجی زئولیت را کاهش و طول عمر کاتالیست را افزایش دهد.

www.markazdanesh.ir

^۱ biporous catalysts

منابع و مأخذ

www.markazdanesh.ir

- [١] Kudo, T.; Kawamura, G.; Okamoto, H. *J. Electrochem. Soc.* ١٩٨٣, ١٣٠, ١٤٩١.
- [٢] Kudo, T.; Ishikawa, A.; Kawamura, G.; Okamoto, H. *J. Electrochem. Soc.* ١٩٨٥, ١٣٢, ١٨١٤. [٣] Brewer, L. *Science* ١٩٦٨, ١٦١, ١١٥.
- [٤] Mullins, D. R.; Overbury, S. H. *Surf. Sci.* ١٩٨٨, ١٩٣, ٤٥٥.
- [٥] Benziger, J. B.; Ko, E. I.; Madix, R. J. *J. Catal.* ١٩٧٨, ٥٤, ٤١٤.
- [٦] Kapoor, R.; Oyama, S. T.; Fruhberger, B.; DeVries, B. D.; Chen, J. G. *Catal. Lett.* ١٩٩٥, ٣٤, ١٧٩.
- [٧] Sunderland, K. J.; Slavin, A. J. *Surf. Sci.* ١٩٩٠, ٢٣٣, ٢٣٣.
- [٨] Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* ١٩٧٨, ٦٨, ٣٨٠١.
- [٩] Grant, J. L.; Fryberger, T. B.; Stair, P. C. *Surf. Sci.* ١٩٨٥, ١٥٩, ٣٣٣.
- [١٠] Hwu, H. H.; Zellner, M. B.; Chen, J. G. *J. Catal.* ٢٠٠٥, ٢٢٩, ٣٥.
- [١١] Sheppard, N. *Annu. Rev. Phys. Chem.* ١٩٨٨, ٣٩, ٥٨٩.
- [١٢] Chen, J. G.; Weisel, M. D.; Liu, Z.-M.; White, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* ١٩٩٣, ١١٥, ٨٨٧٥.
- [١٣] Ko, E. I.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* ١٩٨٠, ١٠٠, ٤٤٤٩.
- [١٤] Fruhberger, B.; Chen, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* ١٩٩٦, ١١٨, ١١٥٩٩.
- [١٥] Hwu, H. H.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* ٢٠٠٤, ٥٥٧, ١٤٤.
- [١٦] Hwu, H. H.; Chen, J. G. *J. Phys. Chem. B* ٢٠٠٣, ١٠٧, ١١٤٦٧.
- [١٧] Chen, J. G.; Colaianni, M. L.; Weinberg, W. H.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Phys. Lett.* ١٩٩١, ١٧٧, ١١٣.
- [١٨] Steininger, H.; Ibach, H.; Lehwald, S. *Surf. Sci.* ١٩٨٢, ١١٧, ٦٨٥.
- [١٩] Chen, J. G. *J. Catal.* ١٩٩٥, ١٥٤, ٨٠.
- [٢٠] Chen, J. G.; Fruhberger, B.; Eng, J., Jr.; Bent, B. E. *J. Mol. Catal. A* ١٩٩٨, ١٣١, ٢٨٥.
- [٢١] Eng, J., Jr.; Fruhberger, B.; Chen, J. G.; Bent, B. E. *Catal. Lett.* ١٩٩٨, ٥٤, ١٣٣.
- [٢٢] Avery, N. R.; Sheppard, N. *Proc. R. Soc. London, A* ١٩٨٦, ٤٠٥, ١.
- [٢٣] Chesters, M. A.; Horn, A. B.; Ilharco, L. M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* ١٩٩٠, ٥٤/٥٥, ٦٧٧.
- [٢٤] Eng, J., Jr.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* ١٩٩٨, ٤١٤, ٣٧٤.
- [٢٥] V. Keller, P. Wehrer, F. Garin, R. Ducros, G. Maire, J. Catal., ١٥٣ (١٩٩٥) ٩

- [26] V. Keller, P. Wehrer, F. Garin, R. Ducros, G. Maire, J. Catal., 166 (1997) 120-130
- [27] F. Garin, V. Keller, P. Wehrer, R. Ducros, G. Maire, J. Catal., 166 (1997) 136-147
- [28] A. Muller, V. Keller, R. Ducros and G. Maire, Catalysis Letters 30 (1990) 60-74.
- [29] M. K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K.E. Curry, L.T. Thompson, Appl. Catal. A. 183 (1999) 203-263.
- [30] Henn, F. C.; Diaz, A. L.; Bussell, M. E.; Hugenschmidt, M. B.; Domagala, M. E.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 0960.
- [31] Chen, J. G.; Fruhberger, B. *Surf. Sci.* 1996, 327, L102.
- [32] Liu, N.; Rykov, S. A.; Hwu, H. H.; Buelow, M. T.; Chen, J. G. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3894.
- [33] Sunderland, K. J.; Slavin, A. J. *Surf. Sci.* 1990, 233, 89.
- [34] Liu, N.; Rykov, S. A.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* 2001, 487, 107.
- [35] Liu, N.; Chen, J. G. *Catal. Lett.* 2001, 77, 30.
- [36] Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T. *J. Catal.* 1989, 110, 000.
- [37] Hwu, H. H.; Fruhberger, B.; Chen, J. G. *J. Catal.* 2004, 221, 170.
- [38] Fruhberger, B.; Chen, J. G.; Eng, J., Jr.; Bent, B. E. *J. Vac. Sci. Technol., A* 1996, 14, 1470.
- [39] Teplyakov, A. V.; Bent, B. E.; Eng, J., Jr.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* 1998, 399, L342.
- [40] Eng, J., Jr.; Bent, B. E.; Fruhberger, B.; Chen, J. G. *Langmuir* 1998, 14, 1301.
- [41] Pearlstine, K. A.; Friend, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 0898.
- [42] (169) Abon, M.; Bertolini, J. C.; Billy, J.; Massardier, J.; Tardy, B. *Surf. Sci.* 1980, 122, 390.
- [43] Grassian, V. H.; Muetterties, E. L. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 389.
- [44] Koel, B. E.; Crowell, J. E.; Bent, B. E.; Mate, C. M.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2949.
- [45] Eng, J., Jr.; Chen, J. G.; Abdelrehim, I. M.; Madey, T. E. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 9687.
- [46] Frantz, P.; Didziulis, S. V.; Fernandez-Torres, L. C.; Guenard, R. L.; Perry, S. S. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 6406.
- [47] Zellner, M. B.; Hwu, H. H.; Chen, J. G. *Surf. Sci.*,
- [48] Edamoto, K.; Nakane, T.; Noda, T.; Ozawa, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, 100, 91, 80.

- [۴۹] Hwu, H. H.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* ۲۰۰۳, ۵۳۶, ۷۵.
- [۵۰] Hwu, H. H.; Chen, J. G. *J. Vac. Sci. Technol., A* ۲۰۰۳, ۲۱, ۱۴۸۸.
- [۵۱] Hwu, H. H.; Chen, J. G.; Kourtakis, K.; Lavin, G. *J. Phys. Chem. B* ۲۰۰۱, ۱۰۵, ۱۰۰۳۷.
- [۵۲] Liu, N.; Kourtakis, K.; Figueroa, J.; Chen, J. G. *J. Catal.* ۲۰۰۳, ۲۱۵, ۲۵۴.
- [۵۳] Zellner, M. B.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* ۲۰۰۴, ۵۶۹, ۸۹.
- [۵۴] Guenard, R. L.; Ferná'ndez-Torres, L. C.; Kim, B.-I.; Perry, S. S.; Frantz, P.; Didziulis, S. V. *Surf. Sci.* ۲۰۰۲, ۵۱۵, ۱۰۳.
- [۵۵] Bugyi, L.; Oszko, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* ۲۰۰۰, ۴۶۱, ۱۷۷.
- [۵۶] Liu, Z. M.; Solymosi, F.; White, J. M. *Surf. Sci.* ۱۹۹۱, ۲۴۵, ۲۸۹.
- [۵۷] Sajkowski, D. J.; Oyama, S. T. *Appl. Catal. A* ۱۹۹۶, ۱۳۴, ۳۳۹.
- [۵۸] Rodriguez, J. A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci.* ۲۰۰۰, ۴۵۷, ۴۱۳.
- [۵۹] St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* ۲۰۰۲, ۵۱۱, ۲۹۴.
- [۶۰] Rodriguez, J. A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *J. Phys. Chem. B* ۲۰۰۰, ۱۰۴, ۱۱۵۱۵.
- [۶۱] Wiegand, B. C.; Uvdal, P.; Friend, C. M. *Surf. Sci.* ۱۹۹۲, ۲۷۹, ۱۰۵.
- [۶۲] Roe, C. L.; Schulz, K. H. *J. Vac. Sci. Technol., A* ۱۹۹۸, ۱۶, ۱۰۶۶.
- [۶۳] Roberts, J. T.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem.* ۱۹۸۸, ۹۲, ۵۲۰۵.
- [۶۴] Rodriguez, J. A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *J. Phys. Chem. B* ۲۰۰۰, ۱۰۴, ۱۱۵۱۵.
- [۶۵] Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* ۲۰۰۳, ۱۱۹, ۱۰۸۹۵.
- [۶۶] A. S.-Kolasa, M. Lewandowski, C. Sayag, G. D.-Mariadassou, *Catal. Today*, ۱۱۹ (۲۰۰۷) ۷-۱۲.
- [۶۷] Fernandez-Torres, L. C.; Perry, S. S.; Didziulis, S. V.; Frantz, P. P. *Surf. Sci.* ۲۰۰۲, ۵۱۱, ۱۲۱.
- [۶۸] S. S. Pansare, W. Torres, J. G. Goodwin Jr., *Cat. Commun.*, ۸ (۲۰۰۷) ۶۴۹-۶۵۴
- [۶۹] Serafin, J. G.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem.* ۱۹۸۸, ۹۲, ۶۶۹۴.
- [۷۰] A. S.-Kolasa, M. Lewandowski, C. Sayag, D. Brodzki, G. D.-Mariadassou, *Catal. Today*, ۱۱۹ (۲۰۰۷) ۳۵-۳۸.
- [۷۱] K. Weissermel, H.-J. Arpe: *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH; ۲۰۰۳.
- [۷۲] M. H. Peyrovi, M. R. Toosi, *React.Kinet.Catal.Lett.*, ۹۴ (۲۰۰۸) ۱۱۵-۱۱۹.
- [۷۳] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.*, ۲۱ (۱۹۹۳) ۳۵-۴۱.
- [۷۴] B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, ۱۷۵, ۳۳۸-۳۴۶ (۱۹۹۸)

- [٧٥] B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, ١٧٥, ٣٤٧–٣٥١ (١٩٩٨)
- [٧٦] J.-Z. Zhanga, M. A. Longa, R. F. Howe, *Catal., Today* ٤٤ (١٩٩٨) ٢٩٣–٣٠٠.
- [٧٧] F. Solymosi, A. Erdohelyi and A. Szoke, *Catal. Lett.* ٣٢ (١٩٩٥) ٤٣.
- [٧٨] C. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W. Zhang, T. Wu, L. Lin, *Catal. Lett.* ٥٦ (١٩٩٨) ٢٠٧.
- [٧٩] Y. Xu, W. Liu, S. Wong, L. Wang, X. Guo, *Catal. Lett.* ٤٠ (١٩٩٦) ٢٠٧.
- [٨٠] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, X. Li, T. Zhang, *J. Catal.* ١٥٧ (١٩٩٥) ١٩٠.
- [٨١] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* ١٦٩ (١٩٩٧) ٣٤٧.
- [٨٢] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, *J. Catal.* ١٩٥, ٣١٦–٣٢٥ (٢٠٠٠)
- [٨٣] S. Yuan, S. B. D.-A. Hamid, Y. Li, P. Ying, Q. Xin, E. G. Derouane, C. Li, *J. Mol. Catal. A: Chemical* ١٨٠ (٢٠٠٢) ٢٤٥–٢٥٨
- [٨٤] E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov, *J. A. Moulijn, Ind. Eng. Chem. Res.*,
- [٨٥] S. Tang, Y. Chen, J. Lin, K. L. Tan, *Catal. Commun.* ٢ (٢٠٠١) ٣١.
- [٨٦] A. Sarioglan, A. E.-Senatlar, Ö. T. Savasç, Y. B. Taârit, *J. Catal.*, ٢٢٦ (٢٠٠٤) ٢١٠–٢١٤
- [٨٧] J.-P. Tessonnier, B. Louis, S. Rigolet, M. J. Ledoux, C. P.-Huu *Appl. Catal. A*. ٣٣٦ (٢٠٠٨) ٧٩–٨٨.
- [٨٨] A. Sarioglan, Ö. T. Savasç, A. E.- Senatlar, A. Tuel, G. Sapaly, Y. B. Taârit, *J. Catal.* ٢٤٦ (٢٠٠٧) ٣٥–٣٩
- [٨٩] R. Ganesan, J. S. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, ٢٠٠٥, ٤٤, ٦٥٥٧–٦٥٦٠.
- [٩٠] D. E. Bergbreiter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, ١٩٩٩, ١١١, ٣٠٤٤
- [٩١] Kitchin, J. R. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Delaware, ٢٠٠٤.
- [٩٢] Reinke, P.; Oelhafen, P. *Surf. Sci.* ٢٠٠٠, ٤٦٨, ٢٠٣.
- [٩٣] Jansen, S. A.; Hoffmann, R. *Surf. Sci.* ١٩٨٨, ١٩٧, ٤٧٤.
- [٩٤] Didziulis, S. V.; Butcher, K. D.; Perry, S. S. *Inorg. Chem.* ٢٠٠٣, ٤٢, ٧٧٦٦.
- [٩٥] Liu, P.; Rodriguez, J. A. *Catal. Lett.* ٢٠٠٣, ٩١, ٢٤٧.
- [٩٦] Hammer, B.; Nørskov, J. K. *Nature* ١٩٩٥, ٣٧٦, ٢٣٨.

- [۹۷] Kitchin, J. R.; Khan, N. A.; Barteau, M. A.; Chen, J. G.; Yakshinsky, B.; Madey, T. E. *Surf. Sci.* ۲۰۰۳, ۵۴۴, ۲۹۵.
- [۹۸] Kitchin, J. R.; Nørskov, J. K.; Barteau, M. A.; Chen, J. G. *J. Chem. Phys.* ۲۰۰۴, ۱۲۰, ۱۰۲۴۰.
- [۹۹] Kitchin, J. R.; Nørskov, J. K.; Barteau, M. A.; Chen, J. G. *Phys. Rev. Lett.* ۲۰۰۴, ۹۳, ۱۵۶۸۰۱.
- [۱۰۰] Kunimori K, Ikeda Y, Soma M, Uchijima T. *J Catal*, ۱۹۸۳;۷۹:۱۸۵.
- [۱۰۱] Den Otter GJ, Dautzenberg FM. *J Catal* ۱۹۷۸;۵۳:۱۱۶.
- [۱۰۲] B. Viswanathan, Katsumi Tanaka, Isamu Toyoshima, *Langmuir* ۱۹۸۶, ۲, ۱۱۳-۱۱۶.
- [۱۰۳] Logarde, P.; Murata, T.; Vlaic, G.; Freund, E.; Dexpert, H.; Bornonville, J. P. *J. Catal.* ۱۹۸۳, ۸۴, ۳۳۳.

Study of activity of bimetallic catalysts supported on ZSM-5 in catalysts conversion of methane to benzene.

Abstract

Methane aromatization reaction and its conversion to benzene on molybdenum and tungsten with ZSM-5 zeolite base at 400 °C were studied. Respective catalysts were made by metal salt insertion on zeolite with different weight percentage between 2 to 10. Catalysts were identified by XRD and FTIR techniques and their structures were considered before and after reaction. Also, catalysts action and conversion percentage and gained products selectivity were measured. The result showed that increasing metal amount on catalyst surface causes methane to benzene conversion percentage to increase. Catalysts conversion percentage comparison shows that molybdenum catalyst have more action and stability and the more molybdenum in catalyst, the more conversion percentage and catalyst action. Increasing metal amount on catalyst causes conversion percentage to increase. This proves that primary activation of methane is conducted on the catalyst metal site. This condition leads to subsequent reaction and final production of methane. This condition is viewed as confirmation of two-factor mechanism. The mechanism includes two phase: 1) homolysis breaking of C-H bond and formation of CH₃ radical and then ethylene, 2) Ethylene species cyclogenecity in the presence of acid sites within ZSM-5 channels. Considering reaction on mesoporous base showed that no aromatic product was produced. This suggests that increasing diameter of base channels causes cyclogenecity probability to decrease.

Emad Salehinejad



Islamic Azad University

Qaemshahr Branch

Faculty of Science- Department of Chemistry

**M.S.c Thesis
On Applied Chemistry**

Title:

**Study of Activity of Bimetallic Catalysts Supported on ZSM- δ in
Catalysts Conversion of Methane to Benzene.**

Thesis Advisor:

Mohammad Reza Toosi Ph.D

Consulting Advisor:

Madjid Moradian Ph.D

By:

Emad Salehinejad

February ۲۰۱۲

www.markazdanesh.ir