



مطالعه واکنش زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیزورهای حاوی Mn، W و یون قلیایی؛ تاثیر تخلخل پایه سیلیس

وجیهه ترابی^۱، عظیم ملک زاده^۲، عباسعلی خدادادی^۳، یدالله مرتضوی^۴

۱ و ۲. دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

۳ و ۴. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

E-mail: vajihe_man@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق تاثیر تخلخل پایه بر واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM) روی کاتالیزورهای سه فلزی منگنز، تنگستن و یون قلیایی با پایه ژل سیلیس متفاوت در راکتور بستر ثابت، جریان حجمی خوراک ورودی ۱۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، نسبت متان به اکسیژن ۵ به ۱ و نسبت متان به هوای ۱ به ۱ با $GHSV = 13200 \text{ ml/gr}_{\text{cath}}$ مطالعه شد. یون قلیایی عامل انتقال فاز کاتالیزور از بی‌شکل به بلوری است. هدف اصلی در این تحقیق دستیابی به کاتالیزوری با گزینش‌پذیری بالا برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان است. یون قلیایی به عنوان تقویت‌کننده ساختاری این نقش را ایفا می‌نماید. با توجه به بلوری شدن کامل کاتالیزورها، تخلخل پایه در رسیدن به کاتالیزوری مطلوب تاثیر دارد و در تهیه کاتالیزور لازم است که پایه تخلخل کافی داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: زوج شدن اکسایشی متان، OCM، گزینش‌پذیری، یون قلیایی، ژل سیلیس

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، گرایش معدنی

۲- استاد یار، گرایش معدنی، تخصص کاتالیست

۳- دانشیار، رشته مهندسی شیمی، تخصص کاتالیست

۴- دانشیار، رشته مهندسی شیمی، تخصص کاتالیست



۱- مقدمه

افزایش رو به رشد منابع گاز طبیعی، تخمین ۷۱۰۰-۶۱۸۳ تریلیون فوت مکعب ذخایر گازی جهان را در پی دارد. طبق روند کنونی مصرف سالانه‌ی دنیا، دسترسی به منابع گازی تا ۷۰-۶۰ سال دیگر مورد انتظار است [۱]. منطقه‌ی خاورمیانه حدود ۳۰ درصد ذخایر گاز طبیعی دنیا را در خود دارد. در این میان سهم ایران حدود ۱۷ درصد از کل ذخایر گاز طبیعی جهان (بیش از ۹۷۴ تریلیون فوت مکعب)، است که پس از روسیه در رتبه‌ی دوم جهانی قرار دارد [۲]. با توجه به فراوانی و ارزان بودن گاز طبیعی در ایران گسترش تحقیقات پیرامون آن به منظور تبدیل گاز طبیعی به محصولات پتروشیمی با ارزش می‌تواند تحولی عظیم در عرصه‌ی انرژی ایجاد کند. در حال حاضر، گاز طبیعی پس از جداسازی اجزای نامطلوب نظیر H_2S و CO_2 به طور عمده به عنوان سوختی تمیز و ارزان مصرف می‌شود. بیش از ۹۰٪ گاز طبیعی متان است. از آنجایی که متان نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی پایدارتر است، شکستن پیوندها در این مولکول نیاز به انرژی نسبتاً زیادی دارد. متان با انرژی پیوندی 105 kcal/mol از پایدارترین آلکان‌ها به حساب می‌آید. با وجود پایداری این مولکول، پژوهش‌های بسیاری برای وارد کردن این مولکول در واکنش‌ها صورت گرفته است. بنابراین تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر به خصوص اتیلن، به عنوان ترکیب کلیدی محصولات پتروشیمی، جایگاه بسیار مهمی از لحاظ اقتصادی و علمی دارد. همچنین تعداد زیادی از منابع گاز طبیعی در نقاط دوردستی قرار گرفته است که انتقال از طریق شبکه‌ی خط لوله به مناطق مصرف را غیر اقتصادی می‌سازد. از این رو سعی بر این است تا گاز طبیعی و در مرحله‌ی اول متان، به مواد با ارزش‌تری تبدیل گردد.

از اوایل ۱۹۸۰ فرایند تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های بالاتر معرفی شد. واکنش زوج شدن اکسایشی متان (Oxidative Coupling of Methane, OCM) از فرایندهای مهم تبدیل مستقیم گاز طبیعی است. در این واکنش متان در حضور اکسنده به اتان و اتیلن تبدیل می‌گردد [۳]. اکسیداسیون به محصولات نامطلوب CO و CO_2 ، عامل اصلی کاهش گزینش پذیری و بازده واکنش، از مشکلات این فرایند است. دستیابی به کاتالیزوری با عملکرد بهتر از لحاظ گزینش پذیری و بازده هدف اصلی می‌باشد. کاتالیزورهای مناسب برای OCM معمولاً از دسته اکسیدهای فلزی یا مخلوط آن‌ها هستند. تاکنون بررسی‌ها و مطالعات زیادی در زمینه کاتالیزورهای واکنش زوج شدن اکسایشی متان انجام شده است [۲]. اکسیدهای فلزی شامل اکسیدهای فلزی قلیایی، اکسیدهای فلزی قلیایی خاکی و اکسیدهای فلزی خاکی کمیاب (لانتانیدها) و اکسیدهای فلزات واسطه یا ترکیب دو یا سه نوع از آن‌ها به عنوان کاتالیزورهای موثر در این واکنش به کار گرفته شده‌اند. همچنین نمک‌های هالوژن فلزات قلیایی و یون‌های هالوژن به عنوان تقویت کننده به کار گرفته شده‌اند. برای دستیابی به کاتالیزوری موثر برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان انواع ترکیبات بررسی شده‌اند [۳]. به عنوان نمونه اکسیدهای فلزات قلیایی که با فلزات قلیایی خاکی تقویت شده‌اند، منیزیم روی پایه اکسید سرب و اکسید



سیزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
و اولین کنفرانس بین‌المللی منطقه‌ای مهندسی شیمی و نفت

لاتانیم روی پایه اکسید سرب کاتالیزورهای فعال و گزینش‌پذیری هستند. البته، قلمرو تقویت‌کننده‌ها و پایه‌ها مشخص نیست. با این حال با توجه به محل استقرار آن‌ها در جدول تناوبی کاتالیزورهای OCM را می‌توان در سه دسته اصلی ترکیبات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، ترکیبات لاتانیدها و اکتیدها و فلزات واسطه طبقه‌بندی نمود [۳]. انتخاب پایه مناسب در کاتالیزورهای پایه‌دار که بخش عمده کاتالیزور را شامل می‌شود، امری مهم در تهیه کاتالیزور مناسب و فعال است. انتخاب بهینه مساحت سطح، واکنش مفید گروه‌های متیل حد واسط افزایش یافته و این امر موجب افزایش گزینش‌پذیری محصولات می‌شود. تحقیقات نشان داد که بلوری شدن باعث می‌شود که سطح سیلیس از حدود $300 \text{ m}^2/\text{g}$ در هنگام کلسینه شدن به $2 \text{ m}^2/\text{g}$ کاهش یابد.

لامبرت و همکارانش تاکید داشتند که تبدیل فاز بی‌شکل سیلیس به بلوری طی ۵۰ ساعت در 1500°C درجه سانتیگراد صورت می‌گیرد و این مهم برای فعالیت کاتالیزور به نفع OCM لازم است. یون قلیایی Na گونه‌ی مناسبی برای بلوری کردن سیلیکای بی‌شکل به فرم بلوری است. این تغییر شکل بلوری سبب تغییر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور به نفع OCM می‌گردد. تنگستن همراه یون سدیم این تغییر فاز را تقویت کرده و سرعت تبدیل فاز را افزایش می‌دهد. این در حالی است که تنگستن و منگنز، به تنهایی یا با هم بر هم کنشی با سیلیس ندارند. کاتالیزور سه فلزی $(\text{Mn}+\text{Na}_2\text{WO}_4)/\text{SiO}_2$ از جمله کاتالیزور مطلوب گزارش شده برای این واکنش است [۴]. در این تحقیق تاثیر تخلخل پایه بر فعالیت این کاتالیزور در واکنش زوج شدن اکسایشی متان بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

کاتالیزورهای پایه دار بررسی شده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است. پایه‌های استفاده شده شامل ژل سیلیس شرکت آلدریچ (نوع داویسیال، گرید ۶۴۵، با مشخصات اندازه ذرات ۱۰۰-۶۰۰ مش، مساحت ذرات $300 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، اندازه حفره 150 \AA و حجم حفره $1/15 \text{ cm}^3/\text{g}$)، ژل سیلیس شرکت LOBA Chemei (اندازه ذرات ۱۲۰-۶۰ مش و حجم حفره $0/5 \text{ cm}^3/\text{g}$) و بلور کوارتز طبیعی غیر متخلخل با اندازه ذرات ۱۰۰-۶۰ مش می‌باشد. کاتالیزورها با پایه سیلیس به روش تلقیح تر و با پایه کوارتز طبیعی به روش دوغابی تهیه شدند.

برای ساخت کاتالیزورها به روش تلقیح تر، از نیترات‌های فلزی و محلول اسید تنگستیک تهیه شده در آمونیاک، شرکت مرک، به عنوان پیش ماده استفاده شد [۵-۶]. ابتدا ژل سیلیس به مدت ۱ شبانه روز در دمای 150°C درجه سانتیگراد خشک شد. محلول نمک گونه‌ی مورد نظر با غلظت مشخص به مقدار گرم لازم از ژل سیلیس خشک، اضافه شد. این عمل، برای کاتالیزورهای سه‌فلزی، در سه مرحله تکرار شد. در تمام مراحل حجم آب استفاده شده برای حل کردن نمک فلزی، دو برابر درصد وزنی ژل سیلیس در هر کاتالیزور است. نمک منگنز در آب حل و به ژل سیلیس خشک اضافه و یک شبانه روز در دمای 150°C درجه سانتیگراد خشک شد.



سپس تلقیح روی نمونه خشک با میزان مشخص از محلول تنگستن تکرار شد. محلول تنگستن از حل کردن ۱/۵ گرم پودر زرد رنگ اسید تنگستیک در ۲۵ سی سی آمونیاک غلیظ (۳۵ درصد شرکت مرک) تهیه شد. نمونه‌ی تهیه شده برای دومین بار یک شبانه روز در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در مرحله سوم محلول نمک سدیم به نمونه‌ی خشک اضافه و یک شبانه روز در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. نمونه تهیه شده به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

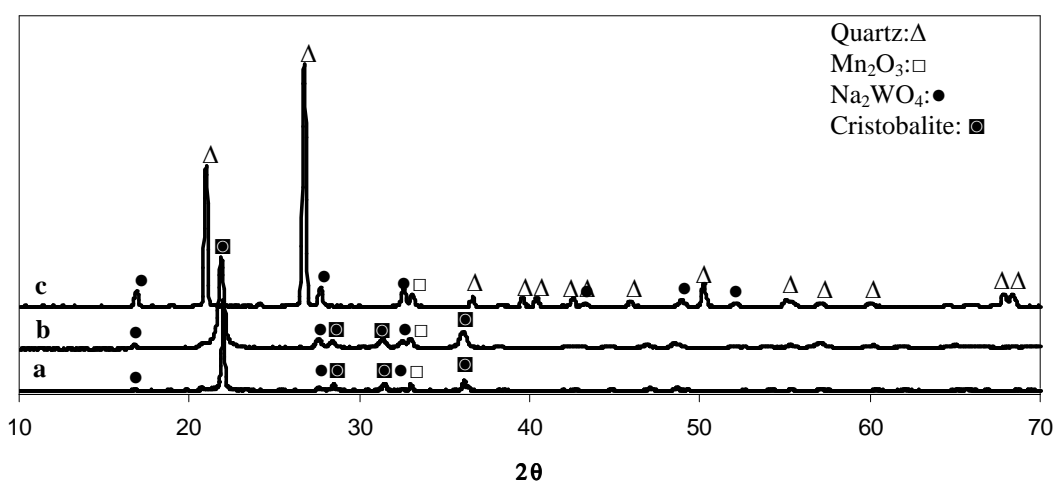
در روش دوغابی برای ساخت کاتالیزورها، از نیترات‌های فلزی، محلول اسید تنگستیک در آمونیاک ساخت شرکت مرک، به عنوان پیش ماده استفاده شد [۷-۹]. ابتدا بلور کوارتز طبیعی ساییده و به اندازه ۶۰-۱۰۰ مش دانه بندی شد. سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. نمک منگنز در آب حل و به دانه‌های کوارتز اضافه شد. یک شبانه روز در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و سپس ۲۴ ساعت دیگر در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در تمام مراحل حجم آب استفاده شده برای حل کردن نمک فلزی ۲ برابر درصد وزنی کوارتز استفاده شده در تهیه هر کاتالیزور است. افزودن اجزای بعدی روی نمونه خشک به ترتیب با میزان مشخص از محلول تنگستن، نیترات فلز قلیایی تکرار شد. نمونه‌ی حاصل برای مرتبه دوم یک شبانه روز در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و سپس ۲۴ ساعت دیگر در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. نمونه تهیه شده به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

قبل از انجام تست کاتالیزوری، طی تزریق ۲۰ میکرولیتر از گازهای خروجی از راکتور، تست شاهد، تبدیلی مشاهده نشد. به منظور تست عملکرد کاتالیزوری، ۵۰۰ میلی گرم کاتالیزور، روی پشم سرامیک در راکتور کوارتز مجهز به ترموکوپل متصل به دیواره خارجی، قرار داده شد. ثابت ماندن نسبت گازهای واکنش دهنده و اندازه گیری سرعت جریان حجمی در طول آزمایش اهمیت بسزایی دارد. به این منظور از جریان سنجی حبابی استفاده شد. اساس کار جریان سنج حبابی که در این سیستم به کار برده شد، حرکت حباب درون آن بر اثر جریان گاز می‌باشد. در این صورت با استفاده از زمان سنج، زمان عبور حباب در حجم مشخصی اندازه گیری و از تقسیم حجم بر زمان در شرایط آزمایش، سرعت جریان حجمی گاز تعیین می‌گردد. سرعت جریان حجمی گازها، قبل از انجام آزمایش، از مسیر کنار گذر و همچنین در طی انجام واکنش اندازه گیری شد (سرعت جریان حجمی خوراک ورودی ۱۴۰ mL/min). عملکرد کاتالیزور به طور جداگانه در سه دمای ۷۷۵، ۸۰۰ و ۸۲۵ درجه سانتیگراد بررسی شد.

به منظور تشخیص ساختار نمونه‌ها، الگوی پراش نمونه‌های پودری قبل و بعد از واکنش با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل ادونس - دی‌ایت شرکت بروکر، مجهز به منبع تابش Cu-K α فیلتر شده با نیکل با طول موج $1/54.056 \text{ \AA}$ در گستره‌ی $10 - 70 = 2\theta$ ثبت شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

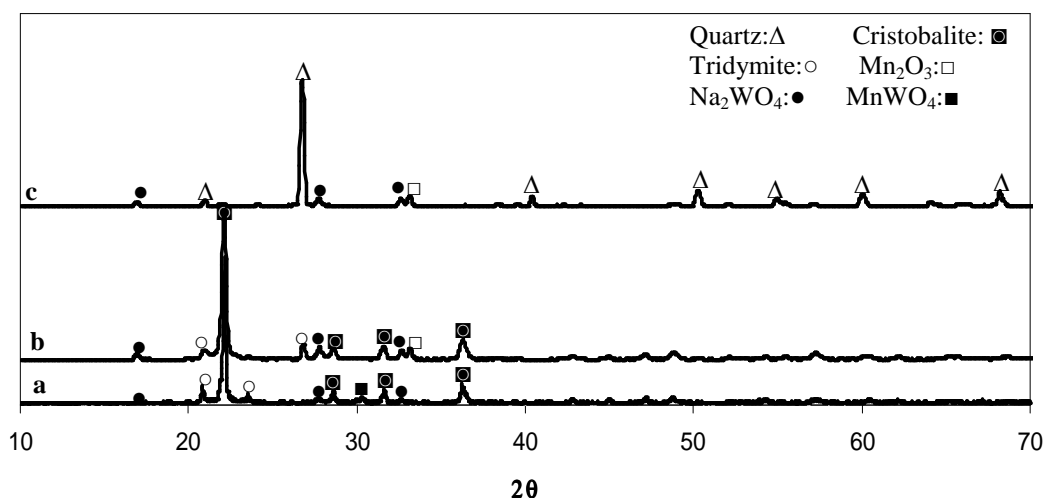
۳-۱- الگوی پراش پرتو ایکس: الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورهای پایه‌دار سه‌فلزی در محدوده $2\theta = 10 - 70$ قبل و بعد از واکنش در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. میزان بلورینگی در این کاتالیزورها بعد از ۹ ساعت تست عملکرد تا حدودی بهبود یافت. در تجزیه و تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورها، فازهای اصلی کوارتز کریستوبالیت، تری‌دیمیت، Mn_2O_3 و $MnWO_4$ شناسایی شد. تعیین گونه‌های بلوری Mn_2O_3 و $MnWO_4$ در الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورها قبل و بعد از واکنش نشان‌دهنده‌ی پایداری این دو فاز بلوری در شرایط واکنش زوج شدن اکسایشی متان است.



شکل ۱: مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزورهای پایه‌دار حاوی $W 3.13\% + Na 0.78\% + Mn 4\%$ قبل از انجام تست عملکرد با بسترهای (a) SiO_2 Alderich، (b) SiO_2 LOBACHemie (c) Natural Quartz

یون Na^+ گونه‌ی مناسبی برای تبدیل سیلیس بی‌شکل به فرم بلوری تحت شرایط ملایم، ۸ ساعت کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، است [۱۰-۱۱]. گونه‌ی تنگستن همراه یون سدیم این تغییر فاز را تقویت و سرعت تبدیل فاز را افزایش می‌دهد. این تغییر شکل بلوری سبب تغییر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور به نفع OCM می‌شود [۷]. الگوی پراش XRD کاملاً بلوری کاتالیزور تنگستات سدیم بر پایه‌ی سیلیس نشان می‌دهد فلز قلیایی، به‌خصوص به فرم تنگستات، مسیر رسیدن به ساختار بلوری را هموار می‌کند [۱۴-۱۱، ۴]. اگرچه بلوری شدن از پارامترهای کاتالیزور مناسب است، اما نوع ساختار بلوری تأثیری ندارد [۱۵]. سیلیس بی‌شکل طی بلوری شدن به فرم کریستوبالیت یا کوارتز می‌رسد [۱۵]. یون قلیایی عامل اصلی رسیدن به فرم بلوری تحت شرایط ساخت کاتالیزور است [۱۴-۱۱، ۴]. مشاهده اکسید فلزی Mn_2O_3 در کاتالیزورها نشان‌دهنده تشکیل گونه‌های بلوری اکسید فلزی در این کاتالیزورهاست. فازهای Mn_2O_3 و $MnWO_4$ در کاتالیزورها شناسایی شد.

تعیین این دو فاز در کاتالیزورها بیانگر برقراری برهم کنش مناسب بین منگنز و تنگستن با یکدیگر و با پایه سیلیس در حضور یون قلیایی است.



شکل ۲: مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزورهای حاوی 4%Mn+0.78Na+3.13%W روی پایه SiO₂ Alderich (a) SiO₂ LOBACHEMIE (b) Natural Quartz (c) پس از تست عملکرد نسبت ۱/۱ متان به هوا و ۵/۱ متان به اکسیژن.

۳-۲- تست عملکرد: هدف اصلی در این تحقیق دستیابی به کاتالیزوری با گزینش پذیری بالا برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان بود. نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده است. در مقایسه با کاتالیزور پایه دار سیلیس، یعنی (4%Mn+0.78%Na+3.13%W)/SiO₂ کاتالیزور تهیه شده با پایه کوارتز طبیعی از عملکرد بسیار پایینتری برخوردار می باشد. به نظر تخلخل پایه استفاده شده عامل مهمی در تشکیل کاتالیزوری فعال و گزینش پذیر، طی کلسینه شدن در ۸۰۰ درجه سانتیگراد است. کوارتز طبیعی غیر متخلخل است اما سیلیس سنتزی متخلخل است. گونه های فلزی در حضور یون قلیایی برهم کنش بهتری با بستر سیلیس متخلخل برقرار می کند. تغییر ساختار کاتالیزور به فرم بلوری به عنوان نقش ساختاری یون قلیایی در نظر گرفته می شود [۱۴-۱۱]. طبق نتایج حاصل از تست عملکرد کاتالیزوری بلوری شدن برای دستیابی به کاتالیزوری مطلوب لازم است اما نوع بلوری شدن تاثیر زیادی بر عملکرد کاتالیزور ندارد [۱۵] (جدول ۱). اندازه گیری هدایت الکتریکی کاتالیزورها در شرایط واکنش زوج شدن اکسایشی متان نشان می دهد که هدایت الکتریکی کاتالیزورها با افزایش دما تغییر می کند. تغییر هدایت الکتریکی کاتالیزور با دما را می توان به افزایش تحرک حامل های بار نسبت داد. محدوده دمای واکنش زوج شدن اکسایشی متان ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد است. در دماهای پایین تر، میزان تبدیل و گزینش پذیری، کم یا واکنشی انجام نمی شود. بررسی هایی جهت دستیابی به کاتالیزورهای پایین انجام شده است [۱۶]. با افزایش دما، میزان تبدیل متان و گزینش پذیری افزایش می یابد. با این حال در دمای بالاتر و بسته به نوع کاتالیزور، به دلیل تبدیل بخشی از محصولات به CO و



CO₂، گزینش پذیری کاهش می‌یابد. از طرفی با توجه به مشکلات عملیاتی در دمای بالا، از جمله محدودیت جنس واکنشگاه، تصعید بعضی از مواد سازنده‌ی کاتالیزور یا تخریب کاتالیزور در دمای بالا، بسیاری از بررسی‌ها در دمای کم‌تر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد صورت گرفته است. افزایش گزینش پذیری C₂₊ با دما در بیشتر کاتالیزورهای OCM قابل مشاهده و به‌طور معمول بین ۷۵۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود [۱۷].

جدول ۱: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه‌های متفاوت ($\delta = \frac{CH_4}{O_2}$ یا $\delta = \frac{CH_4}{Air}$)

کاتالیزور	پایه	اکسید کننده	دما (°C)	درصد تبدیل (mol%)	گزینش- پذیری (mol%)	بازده	$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$	σ_{OX} (MΩ ⁻¹)	$\frac{\sigma_{OCM}}{\sigma_{OX}}$
(Mn+Na+W)/SiO ₂	Alderich	O ₂	۷۷۵	۳۴	۷۳	۲۵	۱/۸	۲/۳۳	۰/۵
	Alderich	Air	۷۷۵	۳۲	۷۶	۲۴	۲/۷	۱/۱۳	۲/۷
	Alderich	O ₂	۸۰۰	۳۵	۷۲	۲۵	۱/۹	۲/۳۳	۰/۶
	Alderich	Air	۸۰۰	۳۱	۷۸	۲۴	۱/۸	۱/۱۳	۲/۷
	Alderich	O ₂	۸۲۵	۳۵	۷۲	۲۵	۲	۲/۳۳	۱/۸
	Alderich	Air	۸۲۵	۳۱	۷۵	۲۴	۱/۹	۱/۳۱	۴۰/۴
(Mn+Na+W)/SiO ₂	LOBACHemie	O ₂	۷۷۵	۱۵	۸۰	۱۲	۰/۷	۰/۹۶	۸/۸
	LOBACHemie	Air	۷۷۵	۱۳	۷۶	۱۰	۰/۴	۰/۳۷	۱/۲
	LOBACHemie	O ₂	۸۰۰	۲۷	۷۹	۲۱	۱/۹	۱/۸۳	۵/۳۰
	LOBACHemie	Air	۸۰۰	۲۱	۸۱	۱۷	۱	۰/۵۴	۱۴/۹
	LOBACHemie	O ₂	۸۲۵	۲۷	۷۷	۲۱	۲/۴	۲/۲	۸/۴
	LOBACHemie	Air	۸۲۵	۲۶	۸۱	۲۱	۱/۲	۰/۷۹	۳۴۳/۷
(Mn+Na+W)/NQ	Natural Quartz	O ₂	۷۷۵	۳	۷۸	۳	۰/۷	۰/۰۴	۴/۱
	Natural Quartz	Air	۷۷۵	۲	۷۶	۲	۰/۸۲	۰/۳	۱/۶
	Natural Quartz	O ₂	۸۰۰	۱	۸۰	۳	۱۰/۷	۰/۷۲	۰/۴۱
	Natural Quartz	Air	۸۰۰	۶	۸۰	۵	۰/۶۳	۰/۶۱	۰/۴
	Natural Quartz	O ₂	۸۲۵	۳	۸۲	۳	۰/۸	۱/۳۸	۰/۲
	Natural Quartz	Air	۸۲۵	۷	۸۳	۵	۰/۸	۲/۱۳	۰/۹

مراجع

- [1] s. fletcher, Worldwide look at reserves and production, Oil & Gas. Journal. 104 (2006) 22-25.
- [2] J.H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, Catal. Today. 63 (2000) 165-174.
- [3] G.E. Keller, M. M. Bhasin, Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. J. Catal. 73 (1982) 9-19.



- [4] S. Ji, T. Xiao, S. Li, C. Xu, R. Hou, K. S. Coleman, M. L. H. Green, The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal. A.*, 225 (2002) 271-284.
- [5] A.M. Maitra, Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane. *Appl. Catal.* 104 (1993) 11-59.
- [6] J.H. Edwards, R. J.Tyler, The oxidative coupling of methane in a fluidised-bed reactor, *Catal. Today.* 4 (1989). 345-354.
- [7] Z. Jiang, C. Yu, X. Fang, S. Li, H. Wang, Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate(Na₂WO₄)/silica system. *J. Phys. Chem.* 97 (1993). 12870.
- [8] Y. Liu, R. Hou, X. Liu, J. Xue, S. Li, Studies in the surface science and catalysis, *Natural Gas Conversion.* 119 (1998) 307-315.
- [9] S.Tang, Q. Hong, H. Chen, J. Lin, K.L Tan, 17th North American Catalysis Society Meeting, Toronto, Ontario, Canada (2001)
- [10] Z. Jiang, H. Gong, S. Li, Studies in the surface science and catalysts spillover and migration of surface species on catalysts. Elsevier. 112 (1997) 481-490.
- [11] A. Malekzadeh, M. Abedini, A. Khodadadi, M. Amini, H. K. Mishra, A. K. Dalai, Critical influence of Mn on low-temperature catalytic activity of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane. *Catal. Letters.* 84 (2002) 45-51.
- [12] S. Ji, T. Xiao, S. Li, L. Chou, B. Zhang, C. Xu, R. Hou, A.P.E. York, M.L.H. Green, Surface WO₄ tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M-W-Mn/SiO₂ catalysts. *J. Catal.* 220 (2003) 47-56.
- [13] J. H.Lunsford, The Catalytic oxidative coupling of methane, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 34 (1995) 970-980
- [14] S. Ji, T. Xiao, S. Li, C. Xu, R. Hou, K.S.Coleman, M.L.H. Green, The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane, *Appl. Catal. A.* 225 (2002) 271-284.
- [15] A. Malekzadeh, A. Khodadadi, A.K. Dalai, M. Abedini, Oxidative coupling of methane over lithium doped (Mn+W)/SiO₂ catalysts, *J. Natural Gas Chem.* 16 (2007) 121-129.
- [16] Q. Xian-quiring, W. Ning-bew, T. Kam-chung, Z. Qi-ming, Low temperature catalysts for oxidative coupling of methane. *J. Chem. Tech. Bio.* 65 (1996) 303-308.
- [17] L. Mleczko, U. Pannek, V. M. Niemi, J. Hiltunen, Oxidative coupling of methane in a fluidized-bed reactor over a highly active and selective catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 54-61.



Oxidative Coupling of Methane (OCM) over Catalysts containing Mn, W and alkali ion; support porosity effect

Vajiheh Torabi^{a*}, Azim Malekzadeh^a, Yadollah Mortazavi^b, Abasalil Khodadadi^b

a: School of Chemistry, Damghan University (DU), Damghan, I. R. Iran.

b: Catalysis and Nanostructured Materials Research Laboratory, School of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, I. R. Iran.

E-mail: vajihe_man@yahoo.com

Abstract

Oxidative coupling of methane was studied over trimetallic catalyst containing Mn, W and alkali ion over SiO₂ as support under fixed bed condition with CH₄/air = 1, CH₄/O₂ = 5 feed flow rate of 140 mL/min (STP) and GHSV = 13200 mL/g_{Cat}. The aim of research is attaining a catalyst with high activity–selectivity. Role of the support porosity on the catalyst performance was studied. This is researched by selection of porous SiO₂ and quartz as support.

Keywords: Oxidative Coupling of Methane, OCM, Selectivity, Alkali ion, Silica