

التحول الحفزي للميتانول على الزيوليت السوري وعلى الزيوليت NaX المحمل بالحديد والزنك

الدكتور إبراهيم راهب*

(تاريخ الإيداع 19 / 2 / 2009. قُبِلَ للنشر في 2009/4/6)

□ الملخص □

درسنا تحول الميتانول على عينة من الخامات السورية الحاملة للزيوليت، وأجرينا مقارنة مع تحول الميتانول على الزيوليت NaX المحمل بالحديد والزنك. تبين أن هناك اختلافاً في البنية المسامية، وحيث تحوي عينة الزيوليت السوري على مسامات من النوع ميزو بشكل أساسي، بينما العينات الأخرى تحوي على مسامية دقيقة بشكل أكبر. تكون الفعالية الحفزية لعينة الزيوليت السوري أكبر وبشكل واضح من العينات الأخرى، وتصل إلى % 88.6 عند الدرجة 400°C وتتمتع بانتقائية عالية بالنسبة لإنتاج قطعة البنزن وتصل إلى % 78.4. بينما تكون فعالية العينة NaX أخفض من ذلك بكثير وعند جميع درجات الحرارة. تزداد الفعالية الحفزية بوجود الحديد والزنك على NaX. يكون التحول الأساسي للميتانول على عينة الزيوليت السوري باتجاه الحصول على قطعة البنزن C₅+، بينما يكون التحول الأساسي على العينات الأخرى هو إنتاج الهيدروكربونات C₁-C₄. تختلف نسبة المركبات C₁-C₄ باختلاف درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت السوري، الزيوليت NaX، الفعالية الحفزية، تحول الميتانول.
تم إنجاز هذا البحث في أثناء مهمة بحث علمي.

Catalytic Conversion of Methanol on Syrian Zeolite and NaX Zeolite Loading Fe and Zn

Dr. Ibrahim Raheb*

(Received 19 / 2 / 2009. Accepted 6/4/2009)

□ ABSTRACT □

We had studied the conversion of methanol on Syrian ore containing zeolite, and compared it with NaX zeolite loading Fe and Zn. There is a difference in the chemical composition and in the texture of the samples. Syrian zeolite contains mesoporous mainly, while the others are microporous.

The catalytic activity of the Syrian zeolite is more than NaX, and reaches to 88.6% at 400°C, and this sample has a high selectivity to produce the benzene fraction, and the selectivity was 78.4%. The activity of the NaX was minimal at all temperatures. We noted that the activity of the NaX increased when the Fe and Zn are present.

The main product of the conversion of methanol on the Syrian zeolite was benzene fraction, and low percent of C₁-C₄ hydrocarbons, while the product on the other samples was C₁-C₄ only. The content of C₁-C₄ was different depending on the temperature for all samples.

Key words: Syrian zeolite, zeolite X, catalytic activity, methanol conversion

* professor, department of chemistry, Faculty of science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعد النفط والغاز والفحم الحجري المصادر الأساسية للطاقة في العالم. يحتل النفط النسبة العظمى من الاستهلاك العالمي، لكن مع تناقص هذه المصادر وخاصة النفط نتيجة معدلات الاستهلاك العالية ونتيجة الأزمات العالمية في الطاقة خلال العقود الأخيرة، فقد بدأ التفكير بالبحث عن مصادر بديلة [1].

يشكل الوقود السائل عصب الطاقة المستخدمة عالمياً، لذلك بدأ البحث عن كيفية الحصول على هذا الوقود، وحيث أن الميثانول يمكن الحصول عليه بكميات كبيرة من الغاز والفحم، اللذين يشكلان احتياطاً كبيراً، ومن هنا بدأ البحث عن محفزات نوعية لتحويل الميثانول إلى الهيدروكربونات بشكل عام. أظهرت الزيوليتات فعالية عالية وانتقائية كبيرة، وذلك لما تتمتع به من بنية فراغية مميزة تحوي مسامات منتظمة ناتجة عن ناتجة عن ارتباطات رباعيات الوجوه SiO_4 و AlO_4 عن طريق جسور أوكسجينية. تحوي الزيوليتات على مراكز فعالة من نوع حمض-أساس. كانت شركة Mobil Oil أول من اكتشف عملية تحويل الميثانول (والإيثانول) إلى الهيدروكربونات باستخدام الزيوليت ZSM-5 [3,2].

استخدمت الزيوليتات في العمليات الصناعية لتحويل الميثانول إلى الغازولين MTG (Methanol to Gasoline) وإلى الأوليفينات MTO (Methanol to olefins) وبشكل عام إلى الهيدروكربونات MTH (Methanol to Hydrocarbons)، وشكلت هذه العمليات مواضيع بحثية هامة من الناحيتين الصناعية والأكاديمية، خاصة أن هذه العمليات تعدّ نظيفة من الناحية البيئية [4-6].

تحوي الزيوليتات على مراكز براونشتيد الحمضية حيث يمتاز الميثانول على هذه المراكز ويرتبط مع السطح الداخلي للمسامات وتتشكل رابطة هيدروجينية، ومن ثم تحطيم الرابطة C-O في الميثانول وتشكيل مجموعات الميثوكسي السطحية وتحدث عملية نزع الماء من الميثانول وتتشكل رابطة جديدة C-C من خلال تشكل ثنائي ميثيل إيتير والإيثيلين، اللذين يعدّان نقطة الانطلاق في تشكيل الهيدروكربونات [7-10].

يمكن تحويل الكربون في الفحم والغاز إلى CO ومن ثم إلى ميثانول من خلال تفاعل فيشر-ترويش، ومن ثم إلى الهيدروكربونات والوقود السائل عالي الأوكتان باستخدام الحفازات الزيوليتية [12,11].

تستخدم الزيوليتات المحملة بالعناصر وخاصة الانتقالية لزيادة الفعالية الحفزية كما في حالة تحميل الحديد والغالسيوم... الخ على الزيوليت ZSM-5 وعلى الزيوليتات الفوسفاتية، وذلك لإنتاج الهيدروكربونات وأكسدة البنزن إلى الفينول وتعطير (أرومة) الإيثان... الخ [13-15].

استخدمت الزيوليتات الفوسفاتية أيضاً في تفاعلات MTH وإنتاج المركبات الوسطية مثل الإيثيلين والفورم ألدهيد... الخ التي تعدّ المواد الأولية في الكثير من الصناعات الكيميائية [16-17].

يزداد اهتمام الباحثين بعمليات تحويل الميثانول والإيثانول إلى الهيدروكربونات باستخدام الزيوليتات، وحيث أن هذه العمليات لاتطلق عملياً ثاني أوكسيد الكربون إلى الجو الذي يساهم في الانحباس الحراري من جهة والتلوث من جهة أخرى، ولا تحوي هذه الصناعات على العناصر الثقيلة المرافقة للنفط، بالإضافة إلى ازدياد الطلب العالمي على الهيدروكربونات، واستخدام المواد الحيوية النباتية لإنتاج الميثانول والإيثانول ومن ثم الهيدروكربونات BTG [18-20] (Bio-ethanol to Gasoline).

هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى دراسة الفعالية الحفزية للخام الزيوليتي السوري في تفاعل تحول الميتانول ومقارنته مع بعض عينات الزيوليت الصناعي. يعتبر تفاعل تحول الميتانول إلى الهيدروكربونات مختلفة التفاعل الأساسي للحصول على الوقود السائل (البنزين التجاري) عالي الأوكتان، والحصول أيضاً على مركبات وسطية هامة جداً في الصناعات الكيميائية كالإيثلين وثنائي ميثيل إيثتر، وإن ما يميز هذا التفاعل هو عدم إطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون في الجو وما لذلك من أهمية كبيرة في حماية البيئة.

طرائق البحث ومواده:

تحضير العينات:

استخدمنا في هذه الدراسة أربع عينات:

العينة الأولى هي من الخام الطبيعي السوري الحامل للزيوليت من منطقة تل أم أذن وتحمل الرمز Z-79 ودون أية معالجة.

العينة الثانية هي عبارة عن الزيوليت الصناعي NaX وهو منتج تجاري من معمل إيشيمباي (Ishimbai) في روسيا.

العينة الثالثة ناتجة عن تحميل الزيوليت الصناعي NaX بعنصر الحديد بطريقة النقع (أو التشبع) (Impregnation) بالشكل الآتي: يحضر محلول مركز من نترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ويوضع الزيوليت في هذا المحلول (بمعدل 1ml من المحلول لكل غرام من الزيوليت) يترك المعلق الناتج في درجة حرارة الغرفة حتى الجفاف ثم يجفف الناتج في الدرجة $110^\circ C$ لمدة يوم ثم يكلس الناتج عند الدرجة $500^\circ C$ لمدة ست ساعات، وبعد التبريد إلى درجة حرارة الغرفة أعطيت هذه العينة الرمز Fe-NaX. أما **العينة الرابعة** فهي ناتجة عن تحميل الزيوليت NaX بعنصر الزنك باستخدام محلول نترات الزنك $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ وذلك بالطريقة نفسها المتبعة في حالة العينة الثالثة. أعطيت العينة الرابعة الرمز Zn-NaX.

توصيف العينات:

- تحديد التركيب الكيميائي: العينة الأولى Z-79 موصفة من قبلنا في عمل سابق من حيث التركيب الكيميائي وتحديد السطح النوعي... الخ [21]. حددنا التركيب الكيميائي لبقية العينات باستخدام تقنية الليزر (Laser mass-Spectroscopy) باستخدام جهاز من نوع Emal-2 لتحليل المواد الصلبة وذلك عن طريق تسليط شعاع ليزري عالي الطاقة وضيق الحزمة مصدره أكسيد الايتيريوم حيث تتشكل بلازما ويتولد تيار من الأيونات الذي يخضع لفرق جهد يؤدي إلى فصل الأيونات حسب طاقة كل منها وباستخدام كاشف يعتمد على فرق طاقة الأيونات يتم تحديد كمية كل عنصر.

- حددنا المساحة السطحية النوعية للعينات الثلاث من خلال معالجة بيانات منحنيات امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K استناداً إلى طريقة BET باستخدام جهاز من نوع Gemeni وذلك بعد تفريغ العينات عند الدرجة $250^\circ C$ والضغط 10^{-4} torr لمدة ست ساعات.

الفعالية الحفزية :

أجرينا الاختبارات الحفزية بطريقة التفاعل الثابت باستخدام مفاعل من الكوارتز قطره 2cm وطوله 20cm . يحوي المفاعل في منتصفه على وسادة ثابتة متقبة، توجد فوقها طبقة من الصوف الزجاجي لمنع سقوط الحفاز عبر الثقوب. تدخل المادة المتفاعلة والغاز الخامل من أعلى المفاعل ، الموصول من الأسفل مع مكثف يتصل مع مصيدة لجمع النواتج (سائل + غاز) تخرج الغازات من خلال فتحة وتمر عبر جهاز لتحديد حجم الغاز الناتج وضغطه. يسخن المفاعل من خلال وشيعة عن طريق جهاز تسخين رقمي. تقاس درجة الحرارة داخل المفاعل من خلال مزدوجة كهروحرارية من خلال أنبوب زجاجي نهايته في طبقة الحافز. المفاعل معزول عن الوسط الخارجي. توضع في المفاعل كمية محددة من الحافز وتمدد بكمية من مادة خاملة (قطع زجاجية) ويكون ارتفاع طبقة الحافز مع المادة الخاملة 5-8cm . قبل إدخال المادة المتفاعلة يسخن المفاعل إلى درجة حرارة التفاعل (400°C) مع إمرار تيار من غاز خامل أو من الهواء الجاف وذلك لتنشيط الحافز وطرده المكونات من داخل المسامات، ويبقى المفاعل في درجة الحرارة المطلوبة لمدة ساعة، ثم يقطع تيار الغاز ويتم إدخال المادة المتفاعلة (الميتانول) بتدفق ثابت 3ml/10min . أجرينا تحليل المركبات الناتجة السائلة والغازية باستخدام جهاز كروماتوغرافيا غازية GC-Mass من نوع CHROM 5 LABORATORNI PRISTROJE PRAHA باستخدام عمود شعري بطول 60 m وكواشف FID و TCD .

النتائج والمناقشة:

حددنا التركيب الكيميائي للعينات المدروسة كما يبين الجدول الآتي:

الجدول (1): التركيب الكيميائي للعينات المدروسة

Compound % mas.	sample			
	Z-79	NaX	Fe-NaX	Zn-NaX
Na ₂ O	3.70	10.44	9.56	9.36
MgO	1.70	0.50	0.42	0.48
Al ₂ O ₃	27.31	27.90	27.40	27.32
SiO ₂	40.22	58.68	54.45	51.75
K ₂ O	0.92	0.52	0.64	0.60
CaO	5.37	0.35	0.35	0.39
Fe ₂ O ₃	14.25	1.58	7.33	1.67
ZnO	---	---	---	8.20
Si/Al	1.47	1.86	1.74	1.69

نلاحظ من الجدول (1) أن العينة Z-79 تختلف من حيث التركيب الكيميائي عن العينات الأخرى. تكون نسبة الصوديوم منخفضة في العينة Z-79 بينما تكون أعلى بكثير في العينات الأخرى، وتكون نسبة Si/Al=1.47 في العينة Z-79 بينما تساوي هذه النسبة في العينات NaX, Fe-NaX, Zn-Nax القيم 1.69; 1.74; 1.86 على الترتيب . يكون الاختلاف في النسبة Si/Al في العينات الأخيرة نتيجة تحميل عنصري الحديد والزنك. نلاحظ نسبة الحديد العالية في العينة Fe-NaX ونسبة الزنك العالية في العينة Zn-NaX .

يظهر الجدول الآتي بعض عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

الجدول (2): بعض عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

	S _{BET} , m ² /g	V _P , ml/g	V _{mic} , ml/g	r _P , nm
Z-79	121	0.123	0.049	2.3
NaX	407	0.239	0.192	1.17
Fe-NaX	138.2	0.101	0.030	1.45
Zn-NaX	155.6	0.132	0.039	1.51

يبين الجدول (2) اختلافاً واضحاً في قيم عوامل البنية المسامية للعينات، حيث تكون المساحة السطحية النوعية للعيينة Z-79 صغيرة مقارنة مع العينات الأخرى. كما تحوي هذه العينة على مسامات من النوع ميزو بشكل أساسي، ويكون نصف قطر المسام الوسطي مساوياً 2.3nm بينما العينة NaX تحوي بشكل أساسي بنية مسامية دقيقة، وتصل نسبتها إلى حوالي 80% وتتناقص المساحة السطحية النوعية للعينتين Fe-NaX و Zn-NaX نتيجة دخول الحديد والزنك إلى المسامات وإغلاقها جزئياً، وتصل نسبة المسامية الدقيقة فيهما إلى حوالي 30% بينما نلاحظ تغيراً طفيفاً في نصف قطر المسام الوسطي للعينات الثلاث الأخيرة.

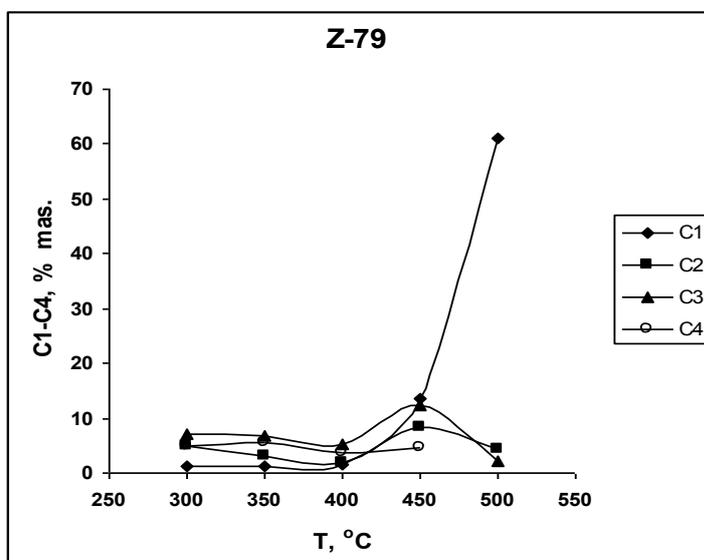
تبين من خلال دراسة الفعالية الحفزية للعينات أن العينة Z-79 تتمتع بفعالية عالية وانتقائية كبيرة بالنسبة للمركبات C5+ التي يتشكل منه البنزين التجاري، كما نلاحظ في الجدول (3).

الجدول (3): الفعالية الحفزية للعيينة Z-79 وتوزع المركبات الناتجة بتابعة درجة الحرارة

% mas.	T, °C				
	300	350	400	450	500
Conversion	62.4	80.1	88.6	90.4	95.3
C1	1.6	1.2	1.4	13.6	61.0
C2	4.8	3.1	1.7	8.2	4.2
C3	7.2	6.8	5.1	12.2	2.1
C4	4.9	5.7	3.7	4.5	---
DME	25.4	13.8	---	---	---
C5+	---	25.3	48.0	24.8	---
Total hydrocarbons	43.9	55.9	61.2	63.3	67.3
Selectivity C5+	---	45.2	78.4	39.2	---
Aromatics	---	20	42	24	---
others	18.5	24.2	27.4	27.1	28.0

نلاحظ من الجدول (3) ازدياد الفعالية الحفزية للعيينة Z-79 بازدياد درجة الحرارة، وأهم ما يميز هذه العينة انتقائيتها العالية بالنسبة للمركبات C5+ عند درجة الحرارة 400°C حيث تصل إلى 78.4%، ولا تظهر هذه المركبات عند الدرجة 300°C ويبدأ ظهورها عند الدرجة 350°C ثم تعود وتتناقص نسبتها عند الدرجة 450°C. تكون المنتجات الأساسية عند الدرجة 300°C هي ثنائي ميثيل إيثير (DME) و C2-C4، بينما عند ارتفاع درجة الحرارة إلى 500°C يكون الناتج الأساسي هو الميثان نتيجة تكسير المركبات الناتجة من جهة وازدياد تأثير مراكز لويس الحمضية التي تؤدي إلى إنتاج الميثان [23,22]. نلاحظ من الجدول (3) أن نسبة المركبات العطرية تصل

إلى 42% في الهيدروكربونات الناتجة عن تفاعل تحول الميثانول عند الدرجة 400°C . يظهر DME عند الدرجتين 300°C و 350°C ثم يختفي عند الدرجة 400°C لصالح تشكل الهيدروكربونات وبشكل خاص المركبات C5+ . تكون انتقائية العينة Z-79 بالنسبة للغازات C₁-C₄ مختلفة باختلاف درجة الحرارة كما يبين الشكل (1)



الشكل (1) : تغير نسبة C₁-C₄ بتابعة درجة الحرارة في تفاعل تحول الميثان الحفزي على العينة Z-79

نلاحظ من الشكل (1) أن توزيع الهيدروكربونات C1-C4 يختلف باختلاف درجة الحرارة، وتحول معظم الهيدروكربونات الناتجة إلى الميثان عند الدرجة 500°C . تسلك العينات Zn-NaX; Fe-NaX; NaX سلوكاً مختلفاً عن العينة Z-79 في تفاعل تحول الميثانول إلى الهيدروكربونات كما نلاحظ من الجدولين (3) و(4) .

الجدول (4) : الفعالية الحفزية للعينات Zn-NaX; Fe-NaX; NaX وتوزيع المركبات الناتجة بتابعة درجة الحرارة

NaX				
T, °C	300	350	400	450
Conversion,%mas	20.1	45.6	51.3	63.4
C1	4.6	15.0	37.2	79.7
C2	60.5	70.8	50.3	12.6
C3	31.2	11.4	10.2	6.1
C4	3.7	2.8	2.3	1.6
Fe-NaX				
T, °C	300	350	400	450
Conversion,%mas	61.5	70.6	78.4	80.2
C1	1.4	1.1	24.7	46.9
C2	79.3	84.2	54.0	33.4
C3	11.8	10.4	13.1	10.5
C4	5.7	4.3	8.2	9.2
Zn-NaX				
T, °C	300	350	400	450
Conversion,%mas	64.3	68.7	80.2	93.5

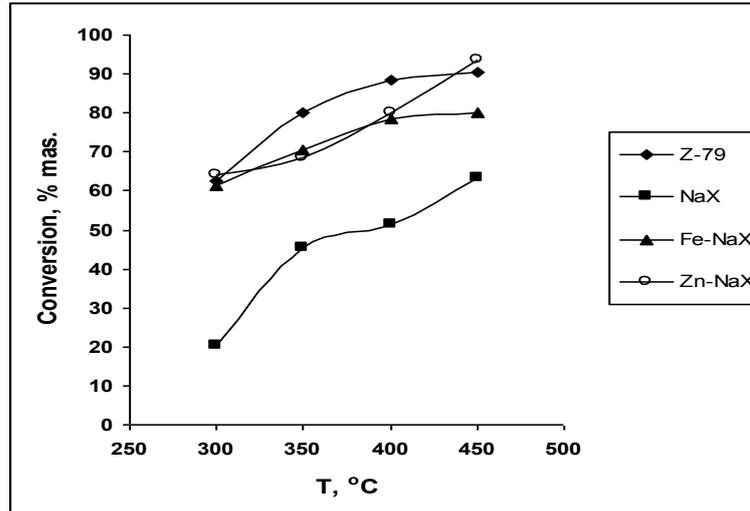
C1	15.6	12.1	45.5	63.7
C2	77.4	80.3	36.3	18.1
C3	5.4	6.2	15.1	14.8
C4	1.6	1.4	3.1	3.4

نلاحظ من الجدول (4) أن الهيدروكربونات الناتجة هي C₁-C₄ فقط ولم يلاحظ ظهور المركبات السائلة. تكون الفعالية الحفزية للعينة NaX صغيرة، وتزداد هذه الفعالية عند تحميل الزيوليت بعنصري الحديد والزنك. لا تظهر هذه العينات انتقائية واضحة بالنسبة للهيدروكربونات الناتجة، علماً أن نسبة الإيثيلين تكون أعلى ما يمكن عند الدرجة 350°C لجميع العينات، ولكن هناك نسب عالية من الهيدروكربونات الأخرى، وتزداد نسبة الميتان بشكل واضح بالنسبة لجميع العينات وذلك عند الدرجة 450°C

يبين الجدول (5) والشكل (2) مقارنة بين الفعالية الحفزية لجميع العينات المدروسة.

الجدول (5): الفعالية الحفزية للعينات المدروسة بتابعية درجة الحرارة.

T, °C	الفعالية الحفزية %			
	Z-79	NaX	Fe-NaX	Zn-NaX
300	62.4	20.1	61.5	64.3
350	80.1	45.6	70.6	68.7
400	88.5	51.3	78.4	80.2
450	90.4	63.4	80.2	93.5

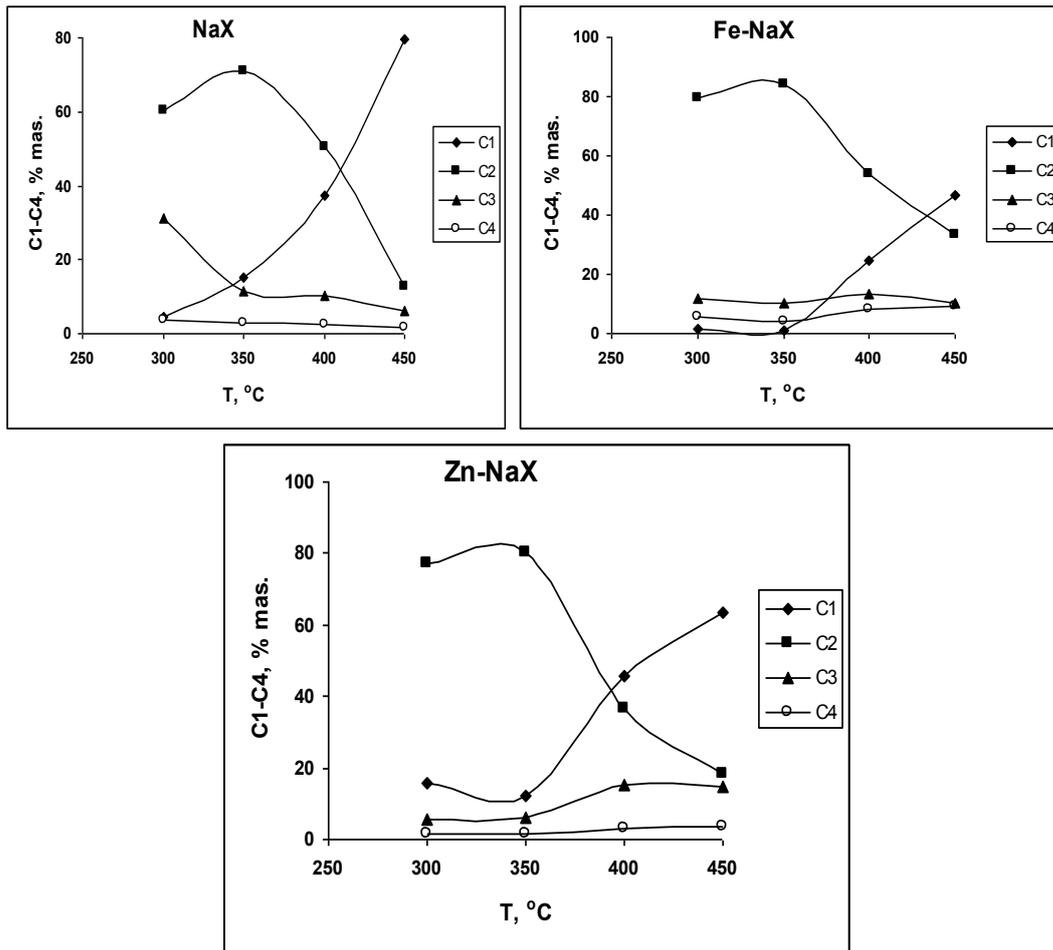


الشكل (2): تغير الفعالية الحفزية للعينات المدروسة بتابعية درجة الحرارة في تفاعل تحول الميتانول

نلاحظ من الشكل (2) أن الفعالية الحفزية لجميع العينات تزداد بازدياد درجة الحرارة، ويمكن تفسير ذلك بازدياد فعالية المراكز الحمضية (براونشتيد ولويس)، وتكون الفعالية أخفض ما يمكن للعينة NaX، ويظهر بشكل واضح تأثير وجود الحديد والزنك على الفعالية الحفزية.

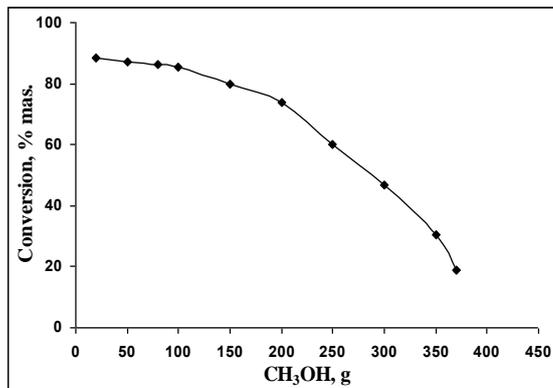
يختلف توزيع (انتقائية) الهيدروكربونات الناتجة عن تحول الميتانول باستخدام العينات NaX;

Zn-NaX; Fe-NaX بتابعية درجة الحرارة كما يبين الشكل (3).



الشكل (3) : توزيع C₁-C₄ بتابعة درجة الحرارة على العينات NaX; Fe-NaX; Zn-NaX

نلاحظ مما سبق أن العينة Z-79 تبدي فعالية حفزية وانتقائية عاليتين بالنسبة للهيدروكربونات C₅+ في تفاعل تحول الميتانول عند الدرجة 400°C كما يظهر في الجدول (3)، لذلك درسنا استطاعة هذه العينة لتحويل الميتانول وتأثير ذلك على الفعالية الحفزية عند درجة الحرارة المذكورة أعلاه، ويبين ذلك الشكل (4).



الشكل (4) : كمية الميتانول المتحولة على العينة Z-79 وتأثير ذلك على الفعالية الحفزية عند الدرجة 400°C (مقدرة بالغرام ميتانول بالنسبة لغرام واحد من العينة)

يبين الشكل (4) قدرة العينة Z-79 على تحويل الميتانول، ومن تمديد المنحني الناتج حتى يتقاطع مع المحور الذي يمثل كمية الميتانول حيث تكون الفعالية مساوية الصفر نحصل على السعة العظمى للتحويل، ونلاحظ من خلال ذلك أن هذه العينة تفقد فعاليتها الحفزية تماماً بعد تحويل كمية كبيرة من الميتانول إلى هيدروكربونات (~400 g/g). لكن من الناحية التطبيقية لا يستخدم الحفاز حتى يفقد فعاليته بشكل كامل، ويتم اللجوء عادة إلى إعادة تنشيط الحفاز وتأهيله من جديد، وهذا يتعلق بسعر الحفاز وكلفة تنشيطه [24].

وجد مما سبق أن العينة Z-79 تبدي فعالية كبيرة وانتقائية عالية وخاصة في إنتاج الهيدروكربونات C5+ عند الدرجة 400°C، ويعزى ذلك إلى البنية المسامية لهذه العينة واحتوائها بشكل أساسي على مسامات من النوع ميزو، وهذا على ما يبدو يسهل دخول الجزيئات المتفاعلة إلى داخل المسام وحيث تكون مراكز براونشتيد أكثر فعالية. تستطيع جزيئات الميتانول الامتزاز على سطح المسامات وتحدث عملية التحويل داخل هذه المسامات، ومن ثم تخرج النواتج إلى السطح. أما في حالة العينات على أساس الزيوليت X فإن عملية التحويل تكون على ما يبدو معاقة بالانتشار، لذلك تتكسر المركبات الناتجة وتتحول إلى الهيدروكربونات المنخفضة C1-C4. تؤدي إضافة الحديد والزنك للزيوليت X إلى ازدياد الفعالية الحفزية نتيجة ازدياد فعالية مراكز لويس الحمضية القوية والتي تساهم في إنتاج الهيدروكربونات المنخفضة ومن ثم تكسيرها باتجاه الميتان في درجات الحرارة العالية.

يعتمد تشكل الهيدروكربونات من الميتانول باستخدام الحفازات الزيوليتية على تحطيم الرابطة C-O في الميتانول وتشكيل رابطة جديدة C-C التي تكون الأساس في تشكل الهيدروكربونات، تحصل خلال ذلك عملية نزع ماء الميتانول بعد امتزازه على مراكز براونشتيد الحمضية وتشكيل رابطة هيدروجينية بين الميتانول وسطح الحفاز. تحدث هذه العملية داخل المسامات وتتشكل مجموعات الميتوكسي السطحية وهي عالية الفعالية وتكون نقطة البداية لتشكيل الرابطة C-C وتشكيل الهيدروكربونات اللاحقة عبر تشكل ثنائي ميتيل إيتير DME والإيتيلين وفق التالي [25].



ثم تحصل حمهة DME التي تؤدي إلى إنتاج الإيتيلين الذي بدوره يستخدم لإنتاج الأوليفينات الأعلى وإيزوالهيدروكربونات والمركبات العطرية وذلك عن طريق نقل بروتون من مجموعات الميتوكسي إلى ذرات الأوكسجين الجسرية في بنية الزيوليت، وبالتالي فإن ذرة الكربون الموجودة في المسام تخضع لعملية إعادة ترتيب وتنظيم لتشكيل عدد أكبر من الذرات حول مركز براونشتيد الحمضي وتكون مجموعات الميتوكسي عوامل مثيلة داخل المسام. تنتج الهيدروكربونات على مراحل عدة حيث تحدث في البداية عملية نزع ماء الميتانول والتحول إلى ثنائي ميتيل إيتير وتكون العملية عكوسة ومن ثم وعن طريق نزع الماء تتشكل الأوليفينات داخل المسام، ثم تدخل الأوليفينات في تفاعلات مختلفة مثل البلمرة والتحلل لتشكيل الألكانات المنفرعة والحلقية والمركبات العطرية وفق الآلية الآتية [17].



الاستنتاجات والتوصيات:

- تبدي العينة Z-79 الحاوية على الزيوليت فعالية حفزية أعلى من العينات الأخرى في تفاعل تحول الميتانول.

- تزداد الفعالية الحفزية للعينات المدروسة بازدياد درجة الحرارة.
- تتمتع العينة Z-79 بانتقائية عالية بانسبة للهيدروكربونات C5+ .
- تكون الفعالية الحفزية للعينات التي على أساس الزيوليت X بشكل أساسي في إنتاج الهيدروكربونات C1-C4 .
- تؤدي إضافة الحديد والزنك إلى الزيوليت X إلى زيادة الفعالية الحفزية.
- يختلف توزيع المركبات الناتجة عن العينات على أساس الزيوليت X باختلاف درجة الحرارة، وتتكرر معظم هذه المركبات إلى الميثان عند درجات حرارة عالية .
- متابعة البحث وخاصة حول الزيوليت السوري للحصول على فعالية أكبر وانتقائية عالية.

المراجع:

- [1]. OLAH.G.A.; GOEPPENT.A. *Beyond oil and gas.The Methanol Economy*. Willy VCH, Weinheim,Germany,2006,256.
- [2]. NIRANJANGOVIND; JAN ANDZELM; KURL REINEL; GEORGE FITZGEROLD. *Zeolite-Catalyzed Hydrocarbons Formation from Methanol:Desity Functional Simulations*. Int.J.Mol.Sci. 3, 2002,423-434.
- [3]. BAERLOCHER.C.; MEIER.W.M.; OLSON.D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier,Amsterdam,2001, 184.
- [4]. CHANG.C.D.; SILVESTR.A.J. *The Conversion of Methanol and Other O-compounds to Hydrocarbons Over Zeolite*. J.Catal. 47, 1977,249.
- [5]. SAUER.A. *Molecular models in Studies of Solids and Surfaces from Ionic Crystals and Semiconductors to Catalysts*. J.Chem.rev. 89, 1989,199.
- [6]. SINCLAIR.P.E.; CATLOW.C.R.A. *Computational Studies of the Methanol to Gasoline Process Improved Catalysts and Processes*. J.Chem.Soc.Faraday Trass. 92, 1996,2099.
- [7]. SANDRE.E.; PAYNE.M.C.; GALE.J.D. *First Principles Location of the Transition State for Formation of Dimethylether in a Zeolite*. Chem.Commun. 22, 1998,2445.
- [8]. BLSZKOWSKI.S.R.; VAN SANTENK .R.A. *Density Functional Theory Calculation of the Activation of Methanol by a Bronsted Zeolitic Proton*. J.Phys.Chem. 99, 1995, 11728.
- [9]. ZICOVICH-WILSON C.M.; VIRUELA.P.; CORMA.A. *Formation of Surface Methoxy Groups on H-Zeolites from Methanol.A Quantum Chemical Study*. J.Phys. Chem, 99, 1995,13224.
- [10].SCNCLAIR.P.E.; CATLAMC.R.A. *Zeolite-catalyzed Hydrocarbons Formation from Methanol*, J.Chem.Sci.Faraday TTrans. 93, 1997,333.
- [11]. HUTCHINGS G.J.;HUNTER R. *Hydrocarbons Formation from Methanol and Dimethylether,a Review of the Experimental Observations Concerning the Mechanism of Formation of the Primary Product*. Catal. Today, 6 , 1990, 279- 306.
- [12]. SHOH R.; GALE J.D.; PAYNE M.C. *Methanol Adsorption in Zeolites-A First-Principles Study*. J.phys. Chem. 100, 1996, 11688.
- [13]. NADIA REGINA C.F.; VALMIR CALSAVARA.; NELSON G.C.A.; ANTONIO M.N.; MOURO L.B. *Hydrocarbons From Methanol Using(Fe,Al)ZSM-5 Zeolites Obtained by Direct Synthesis*. Applied Catal. A: General 311, 2006,193-198.

- [14]. JIA J.; PILLAI K.S.; SACTLER W.M.H. *One-Step Oxidation of Benzene to Phynol With Nitrous Oxide Over Fe/MFI Catalyst*. J. Catal. 221, 2004, 119-126.
- [15]. PERES-RMIRE S.; KOMAR M.S.; BRUCKNER A. *Reduction of N₂O With CO Over Fe/MFI Zeolites: Influence of the Preparation Method on the Iron Species and Catalytic Behavior*. J. Catal. 223, 2004,13-27.
- [16]. BJORGEN M.; OLSBYE U.; SVELLE S.; KOLBOE S. *Conversion of Methanol to Hydrocarbons: The Reactios of the Heptamethylbenzenium Cation Over Zeolite H-Beta*. Catal. Lett. 93, 2004, 37.
- [17]. WANG W.; JIANGY J.; HUNGER M. *Mechanistic Investigations of the Methanol-to-Olefin(MTO) Process on Acidic Zeolite Catalysts by in situ Solid-State NMR Spectroscopy*. Catal. Today, 113, 2006, 102-114.
- [18]. LE VAN MAO R.; NGUYEM T.M and McLAUGHLIN G.P. *The Bioethanol- to-Ethylene(B.E.T.E)Process*. Appl.Catal. 1989, 265-277.
- [19]. ALDRIDGE A.; ALVERYKLOS X.E. and MUTHARASAN R. *Recovery of Ethanol From Fermentation Broths by Catalytic Conversion to Gasoline*.Industrial &Engineering Chemistry Process Design Dev. 23, 2005,733-737.
- [20]. NGUYEN T.M.; AND VAN MAO R.L. *Conversion of Ethanol in Aqueous Solution Over ZSM-5 Zeolite Study of the Reaction Network*. Appl. Catal. A General: 58. 1990,119-129.
- [21]. RAHEB I; KAWASS H., *Characterization of the Syrian ores containing zeolite in Om-Ezen area.*, Tishreen Univ. J. for stud. and sci. research, Basic Sci. Series, 27, 2005,69-78.
- [22]. MARCHI A., and FROMENT G. *Catalytic Conversion of Methanol into Alkanes on Mordenite-Like Zeolites*. Appl. Catal. A: 94. 1993, 91-103.
- [23]. KANG M., and INUI T. *Synthesis of NiSAPO-34 Catalysts Containing a Larger Concentration of Ni and Effect of its Sulfidation on Methanol Conversion*. J. of Molecul. Catal. 144, 1999,329-335.
- [24]. MORTEN BJORGEN.; FINN JOENSEN.; MARATIN SPANGSBERG.; et.at. *Methanol to Gasoline Over Zeolite H-ZSM-5: Improved Catalyst Performance by Treatment With NaOH*. Appl. Catal. A: 345, 2002, 43-50.
- [25]. CHUNG C.D.; CHU C.T.; and SOCHA R.P. *Methanol Conversion to Olefins Over ZSM-5: Effect of Temperature and Zeolite SiO₂/Al₂O₃*. J. of Catal. 86, 1984,289-296.