

مروری بر سنتز متانول، پیشنهاد سازوکار تولید بر اساس پتانسیل تعلیق کلوئیدی و روش DFT

اسدالله فرهادی*

استادیار، گروه علوم پایه، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: farhadichem@put.ac.ir

مقاله‌ی مروری

صفحه ۸ - ۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۲۳

چکیده

متانول یکی از رایج‌ترین ترکیبات شیمیایی در صنایع پتروشیمی می‌باشد. این ترکیب به‌عنوان سوختی که از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه و دارای آلودگی کمتری است استفاده می‌شود. متانول قابلیت تبدیل به ترکیبات اتری، الفین، پلیمر، اسید استیک، وینیل استات و ... است. در این تحقیق، ابتدا روش‌های تولید گاز متان به‌عنوان ماده اولیه متانول، سپس روش‌های تولید متانول با استفاده از گاز منواکسید کربن، دی‌اکسید کربن و متان بررسی شد. سنتز متانول از متان تحت شرایط حرارتی و تابش امواج نوری انجام می‌گیرد که به دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار بالای نیاز است. برای تعدیل شرایط واکنش از کاتالیزورهای مختلفی استفاده شد که نتایج نشان می‌دهد بهترین کاتالیزور، مشتقات فلز مس است. با استفاده از کاتالیزورهای بهینه‌شده تشکیل محصولات جانبی به حداقل رسید. همچنین با ثبت طیف پتانسیل تعلیق کلوئیدی و با کمک روش تابعیت چگالی سازوکاری برای تولید متانول پیشنهاد شد.

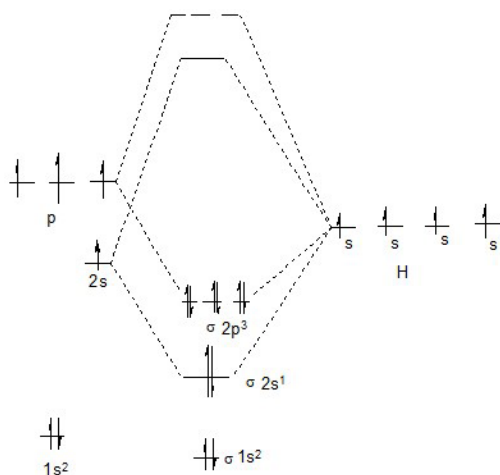
کلیدواژه‌ها: متانول، متان، منواکسید کربن، دی‌اکسید کربن، پتانسیل تعلیق کلوئیدی، روش تابعیت چگالی

۱. مقدمه

گلیکول، آمونیاک، اوره و ... را تشکیل می‌دهند. محصولات تولید شده در صنایع پتروشیمی را به چند دسته می‌توان تقسیم کرد که متانول، آمونیاک، الفین‌های سبک و ترکیبات آروماتیک جزء محصولات با ارزش قرار دارند. تقاضای عمده این مواد اولیه در تولید پلاستیک، الیاف مصنوعی، صنایع لاستیک‌سازی و تهیه کودهای نیتروژنی است. متانول و آمونیاک پرکاربردترین محصولات شیمیایی می‌باشد [۳]. گزارشات آژانس بین‌المللی انرژی نشان می‌دهد که متانول در بین محصولات پایه بیشترین رشد تا سال ۲۰۳۰ به میزان ۵۰ درصد و تا سال ۲۰۵۰ به میزان ۱۰۰ درصد را خواهد کرد [۴]. از مهم‌ترین منابع تولیدکننده ماده اولیه برای تولید متانول گاز طبیعی و

عرضه جهانی محصولات پتروشیمی با روند فزاینده‌ای در حال افزایش است و کشورهای خاورمیانه نقش بسزایی را در این روند دارند. گردش مالی پتروشیمی در سال ۲۰۱۹ از ۵,۷ تریلیون دلار عبور کرده و این متغیر در ده سال اخیر رشد سالیانه ۴ درصدی داشته است [۱ و ۲]. کشور ایران نزدیک به ۱۰ درصد ذخایر نفت و ۱۸ درصد ذخایر گاز جهان را دارد که یکی از بزرگ‌ترین منابع تأمین‌کننده خوراک صنایع پتروشیمی‌ها می‌باشد. تنوع محصولات تولیدی پتروشیمی، از عوامل اصلی پایداری در این صنعت هست. کشور ایران به‌طور متوسط طی ۱۰ سال اخیر، نزدیک به ۴۰ درصد محصولات تولیدی در مجتمع‌های پتروشیمی را صادر کرد. محصولات اصلی صادراتی ایران عبارتند از: پلی‌اتیلن، متانول، اتیلن





شکل ۱: دیاگرام اوربیتال مولکولی متان

۲-۲. اکسیداسیون مولکول متان

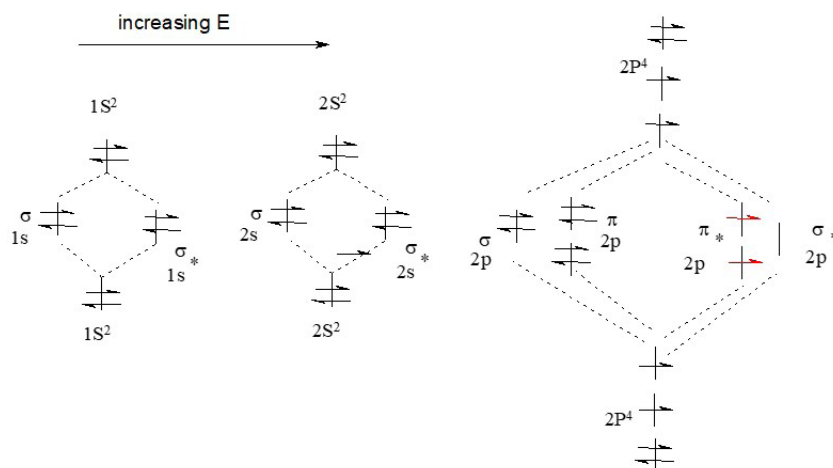
اکسیداسیون گاز متان در حضور کاتالیزور و بدون کاتالیزور (روش مستقیم) انجام می‌شود. در روش اکسیداسیون مستقیم متان، محصولات جانبی مانند فرم آلدهید و متانویک اسید نیز تشکیل می‌شود (واکنش ۱).



واکنش ۱: روش مستقیم اکسیداسیون متان

۲-۲-۱. سازوکار اکسایش متان

از آنجاکه انرژی شکست پیوند C-H متان و اکسیژن-اکسیژن به ترتیب ۱۰۳ و ۱۱۹ کیلوکالری/مول می‌باشد و با توجه به دیاگرام اوربیتال مولکولی اکسیژن که در لایه والانس این مولکول دوتا سطح اوربیتالی به صورت نیمه پر وجود دارد (شکل ۲) این ترکیب مانند یک ترکیب دی رادیکال عمل می‌کند بنابراین سازوکار ذیل را می‌توان برای اکسایش پیشنهاد کرد (شکل ۳).



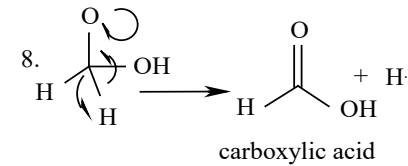
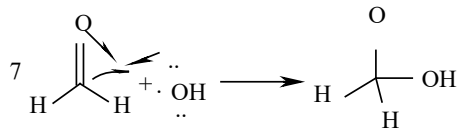
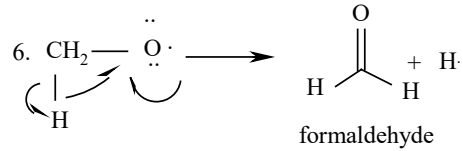
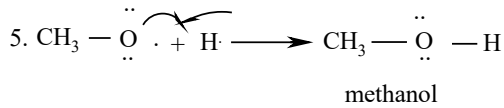
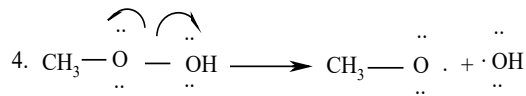
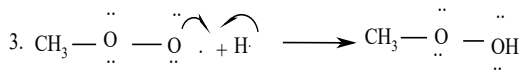
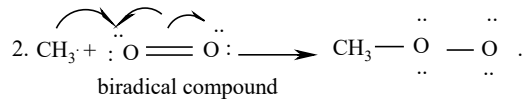
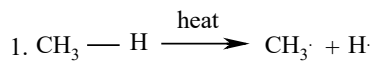
شکل ۲: دیاگرام اوربیتال مولکولی اکسیژن

زغال سنگ هست. امروزه گاز متان از پسماندهای مرغداری، غذایی، کود گوسفندی، پسماند کارخانه‌های تولید آبجو، ضایعات میوه‌ها و ... تولید می‌شود [۵-۹]. همچنین این گاز از طریق واکنش احیاء سنگ کربنات در حضور اکسید آهن و آب تهیه می‌شود [۱۰]. پسماندهای ظروف یکبار مصرف با روش بیوشیمی قابل تبدیل به گاز متان می‌باشد [۱۱]. یکی از مسائلی که امروزه زمینه تحقیقات بسیاری را فراهم آورده است استفاده از گاز طبیعی (متان) به عنوان منبع تأمین کننده انرژی و تبدیل آن به سوخت‌های مایع، مواد شیمیایی و مواد متانول با ارزش است. به دلیل کاربردهای گسترده متانول به خصوص در تولید سوخت‌های پاک مایع مصرف آن روز به روز فزونی می‌یابد. روش‌های مختلفی برای تولید متانول وجود دارد، در این مقاله سنتز متانول از گاز متان، مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن بررسی می‌شود.

۲. بخش تجربی

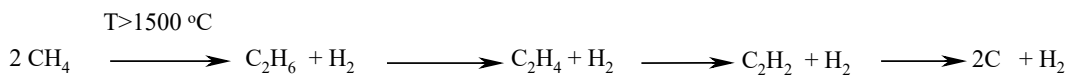
۲-۱. رسم دیاگرام اوربیتال مولکولی متان با کمک برنامه گوسین

مولکول متان فاقد گروه‌های عاملی است و به صورت مولکول غیر قطبی است بنابراین جزء دسته گازهای خنثی می‌باشد. همچنین برای شکستن پیوند C-H به ۱۰۳ کیلوکالری/مول انرژی نیاز است بنابراین اکسیداسیون مستقیم این مولکول و تولید متانول از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۱۲]. محاسبات دیاگرام اوربیتالی مولکول متان با کمک برنامه گوسین و دستور پایه B3LYP/6-311++G نشان می‌دهد که سطوح اوربیتال‌های مولکولی متان کاملاً پر شده می‌باشد. همچنین این مولکول چون فاقد زوج الکترون آزاد و اوربیتال خالی است بنابراین این گازی خنثی می‌باشد (شکل ۱) [۱۳].



شکل ۳: سازوکار اکسایش متان به روش مستقیم

از دیگر معایب روش اکسیداسیون مستقیم، در دماهای بالا مولکول متان از طریق واکنش رادیکالی منجر به تشکیل مولکول کربن می‌شود (واکنش ۲) [۱۴ و ۱۵].



واکنش ۲: تجزیه حرارتی متان در دماهای بالا

همچنین اکسیداسیون مستقیم این گاز باعث تولید گاز مونواکسید کربن و هیدروژن می‌شود که در مرحله دیگری گاز مونواکسید ایجاد شده از طریق واکنش احیاء قابلیت تبدیل شدن به متانول را دارد (واکنش ۳) [۱۴ و ۱۶].



واکنش ۳: تولید متانول از طریق اکسایش متان و احیاء مونواکسید کربن

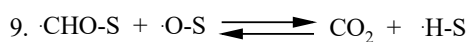
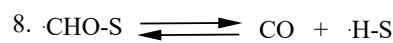
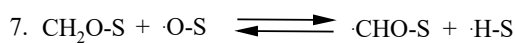
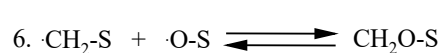
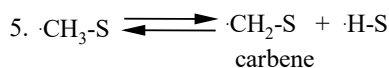
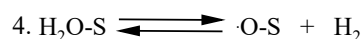
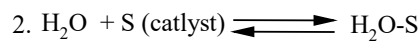
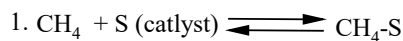
مولکول متان با آب واکنش داده و گاز مونواکسید کربن را ایجاد می‌کند که طی (واکنش ۴) در نهایت به متانول تبدیل می‌شود (واکنش ۳) [۱۴].



واکنش ۴: واکنش اکسایش متانول در حضور مولکول آب

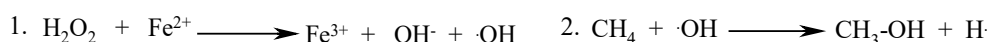
۲-۲-۲. سازوکار اکسایش متان در حضور آب

در این واکنش ابتدا مولکول آب و متان روی سطح کاتالیزور قرار می‌گیرند (جذب فیزیکی) سپس با شکست همولیتیک پیوندهای این مواد، واکنش از طریق تشکیل رادیکال آزاد منجر به تشکیل محصولات می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴: سازوکار اکسایش متان در حضور آب

سنتر متانول را از طریق واکنش اکسایش این گاز را در حضور هیدروژن پراکسید یا پراکسی سولفوریک اسید و کاتالیزور فرس سولفات گزارش کردند [۱۷]. سازوکار این واکنش به صورت ذیل می‌باشد. (شکل ۵) از آنجائیکه خصلت اسیدی هیدروژن متان بسیار کم است پس واکنش از مسیر رادیکالی پیش خواهد رفت.



شکل ۵: سازوکار تولید متانول از متان در حضور هیدروژن پراکسید- آهن سولفات

آلاینده‌های سه روش ذیل پیشنهاد می‌شود:

۱. برای استخراج نفت در برخی از مخازن نفتی که فشار پایین است می‌توان با تزریق این گاز بازدهی مخزن را افزایش داد.
۲. با استفاده از روش بیولوژیکی، این گازها قابل تبدیل به محصولات باارزش تری می‌باشد.

۳. امروزه در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی این گازهای گلخانه‌ای به ترکیبات متان و متانول تبدیل می‌شود [۲۲-۲۵].

قبل از اواخر دهه ۱۹۵۰، متانول با استفاده از گازهای مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن در حضور کاتالیزور $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ سنتز شد از معایب این روش فشار ۲۵-۳۵ مگاپاسکال و دمای بین ۵۹۰-۶۷۰ درجه کلون بود. در همان زمان که از کاتالیزور CuO/ZnO برای سولفورزایی گازهای استفاده شد، سنتز متانول با خوراک گازهای گلخانه‌ای و با کمک این کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت نتایج به دست آمده نشان داد که فعالیت این کاتالیزور نسبت به کاتالیزور $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ بهتر است و واکنش در دمای پایین‌تر (۵۰۰-۵۷۵ درجه کلون) و فشار ۵-۱۰ مگاپاسکال انجام می‌گیرد [۲۶]. تبدیل گاز دی‌اکسید کربن به متان در حضور گاز هیدروژن که از روش سازوکار واکنش‌های احیا انجام می‌گیرد تحت شرایط حرارتی، تابش امواج نوری، با استفاده از جریان الکتریکی و روش بیوژنتیکی انجام می‌شود [۲۷-۳۲]. احیا گاز مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن و تولید گاز متان تحت شرایط حرارتی، در دمای ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ بار انجام می‌شود (واکنش ۵) [۲۷ و ۳۳ و ۳۴].

با توجه به اینکه در سنتز متانول به روش مستقیم محصولات جانبی تولید می‌شود و به دماهای بالای نیاز است بنابراین سنتز این ترکیب با استفاده از کاتالیزورهای مختلف و در شرایط مختلف گزارش شد که در ادامه بررسی می‌شود. تحقیق در مورد اکسایش متان به شروع قرن ۲۰ برمی‌گردد زمانی که Lance و همکارانش در سال ۱۹۰۵

در سال ۱۹۲۱، Patart از کاتالیزور مس و مس بر پایه اکسیدهای مختلفی مانند $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ، V_2O_5 و ThO_2 سنتز متانول را در فشار ۱۵۰-۲۰۰ اتمسفر و دمای ۳۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از گاز متان را بررسی کرد [۱۸]. با توجه به تحقیقات انجام گرفته در مورد سنتز متانول از متان در ادامه ابتدا به سنتز تولید گاز متان پرداخته می‌شود.

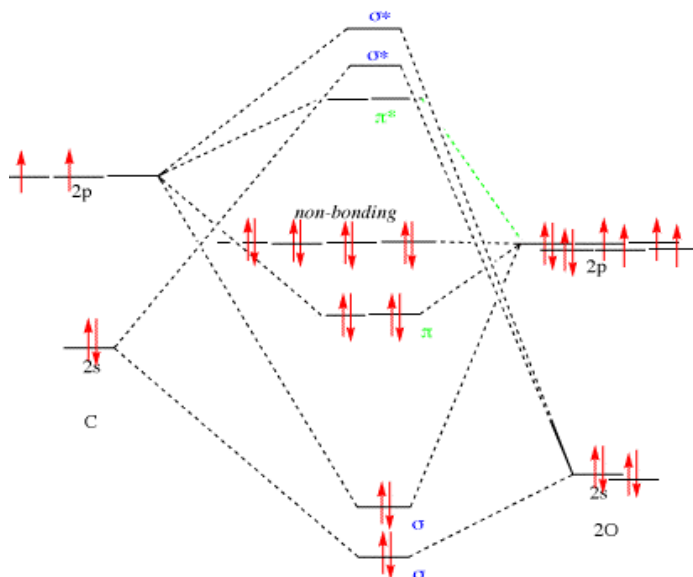
۲-۳. سنتز متان با استفاده از گازهای گلخانه‌ای

مصرف جهانی انرژی رو به افزایش است داده‌های گزارش شده سازمان انرژی جهانی در سال ۲۰۱۹ با توجه به رشد سریع اقتصادی در سراسر جهان و افزایش جمعیت، نشان می‌دهد که مصرف انرژی در سال ۲۰۱۸، در سراسر جهان ۲/۳ درصد افزایش یافته است تقریباً دو برابر میانگین نرخ رشد از سال ۲۰۱۰ است. اثرات زیان‌آور چنین مصرف انرژی، باعث انتشار گازهای گلخانه‌ای شد. در سال ۲۰۱۸، این سازمان روند افزایش گاز دی‌اکسید کربن را نسبت به سال ۲۰۱۷، ۱/۷ درصد گزارش کرد. با این حال، چالش‌های مربوط به انرژی‌های تجدیدپذیر نیازمند راه‌های جایگزین برای تبدیل آن به سوخت و مواد شیمیایی با رویکرد نوظهور X ، X Power-to- X شامل سوخت‌های متانول، هیدروژن، آمونیاک، ترکیبات اتری و ... می‌باشد) است [۱۹-۲۱]. مسائل زیست‌محیطی مرتبط با افزایش دمای زمین، به مصرف سوخت‌های فسیلی مرتبط می‌شود که این روند باعث شد که جهان به سمت استفاده کارآمد و مقرون‌به‌صرفه از انرژی‌های تجدیدپذیر سوق داده شود. با توجه به روند افزایشی زیاد گازهای گلخانه‌ای در سال‌های اخیر، برای کاهش غلظت این



واکنش ۵: احیای گازهای دی‌اکسید و مونواکسید کربن

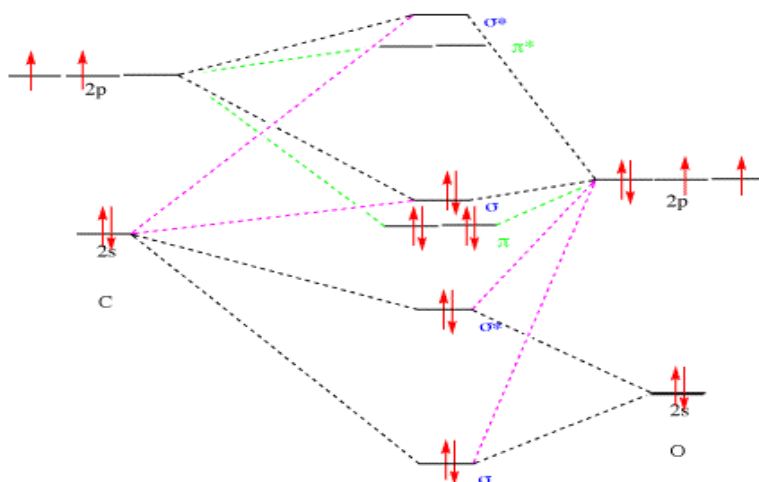
محاسبات تئوری انجام شده با روش DFT و با دستور B3LYP و پایه محاسباتی 6-311G++ Freq دیاگرام‌های اوربیتال مولکولی مربوط به ترکیبات مونواکسید و دی‌اکسید کربن در (شکل‌های ۶ و ۷) نمایش داده شد.



شکل ۶: دیاگرام اوربیتال مولکولی CO₂

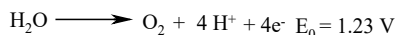
منتقل شود تا واسطه رادیکالی ایجاد شود و واکنش طی مراحل بعدی به متان تبدیل شود. همچنین چون واسطه‌های رادیکالی کربن تولید می‌شود بنابراین شکست پیوند مولکول هیدروژن هم باید به صورت همولیتیک صورت بگیرد. در این واکنش اگر اختلاف سطوح HOMO و LUMO این دو گاز کاهش یابد شرایط انجام واکنش ملایم‌تر خواهد شد علت انجام واکنش در محدوده دمایی زیاد از همین طریق قابل بررسی می‌باشد.

نتایج نشان می‌دهد که سطوح HOMO مربوط به این دو ترکیب توسط الکترون کاملاً پر شده است به همین دلیل این مولکول‌ها برای انجام واکنش نیاز به انرژی اکتیواسیون بالایی دارند [۳۵]. نتایج نشان می‌دهد که سازوکار واکنش از طریق ایجاد واسطه‌های رادیکالی انجام می‌شود. برای اینکه واکنش احیا گازهای مونواکسید و دی‌اکسید کربن انجام شود باید یک الکترون از سطوح اوربیتالی HOMO به سطوح اوربیتالی LUMO

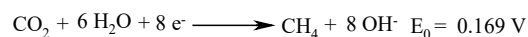


شکل ۷: دیاگرام اوربیتال مولکولی CO

واکنش احیای گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از روش الکتروشیمیایی از طریق (واکنش ۵) در دو محیط اسیدی و قلیایی انجام می‌شود [۳۶]. این نیمه واکنش در الکتروکاتود انجام می‌گیرد و واکنش آندی این روش، هیدرولیز آب است که می‌شود (واکنش ۶) [۳۷].



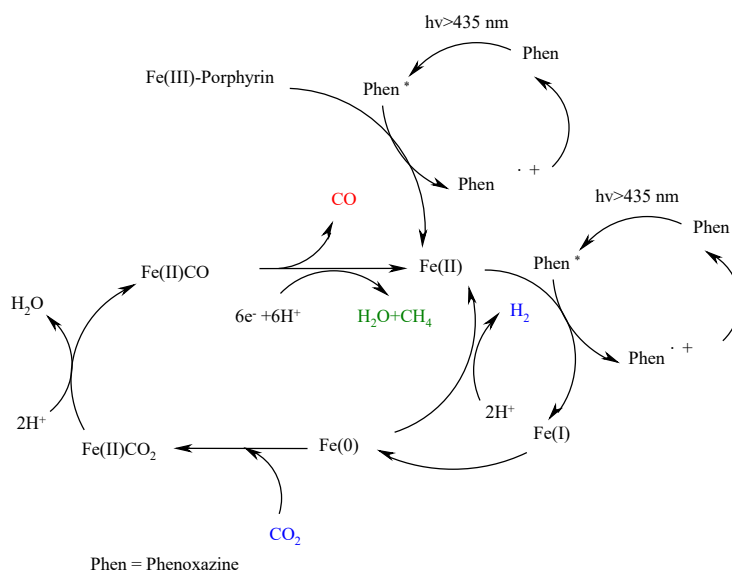
واکنش احیای گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از روش الکتروشیمیایی از طریق (واکنش ۵) در دو محیط اسیدی و قلیایی انجام می‌شود [۳۶]. این نیمه واکنش در الکتروکاتود انجام می‌گیرد و واکنش آندی این روش، هیدرولیز آب است که می‌شود (واکنش ۶) [۳۷].



واکنش ۶: سنتز ترکیبات هیدروکربن از طریق احیای گاز دی‌اکسید کربن با روش الکتروشیمیایی

در سنتز ترکیبات هیدروکربنی از طریق احیای گاز دی‌اکسید و مونواکسید کربن به روش الکتروشیمیایی ترکیباتی مانند: اسید فرمیک، کربن سیاه، متانول، اسید استیک، اتانال، اتانول و... ایجاد می‌شود که میزان این ترکیبات ایجاد شده به نوع الکترودهای مورد استفاده در این روش بستگی دارد [۳۷]. احیای گاز دی‌اکسید کربن در حضور آب و تابش نور مرئی و در فشار محیطی توسط گیاهان انجام می‌شود. بر اساس این الگوی طبیعی، واکنش احیای این گاز در مقیاس آزمایشگاهی، در حضور فوتوکاتالیزورهای چون آهن-پورفرین، مشتقات پیریدین-ایریدیم (III)، تیتانیوم اکسید و ... تحت تابش نور مرئی انجام می‌شود [۳۸]. برای انجام این واکنش می‌توان سازوکار ذیل را گزارش کرد. (شکل ۸) سازوکار واکنش از مسیر انتقال الکترون انجام می‌گیرد که باید در ابتدا گاز دی‌اکسید کربن به حالت تحریک شده تبدیل شود تا بتواند چنین واکنشی را انجام دهد. انجام واکنش در شرایط نور مرئی نیاز به استفاده از حسگرهای نوری است. از این حسگرهای نوری می‌توان به مشتقات دی‌هیدرو فنازین [۳۸] و فناکسازین [۳۹ و ۴۰] اشاره کرد.

در سنتز ترکیبات هیدروکربنی از طریق احیای گاز دی‌اکسید و مونواکسید کربن به روش الکتروشیمیایی ترکیباتی مانند: اسید فرمیک، کربن سیاه، متانول، اسید استیک، اتانال، اتانول و... ایجاد می‌شود که میزان این ترکیبات ایجاد شده به نوع الکترودهای مورد استفاده در این روش بستگی دارد [۳۷]. احیای گاز دی‌اکسید کربن در حضور آب و تابش نور مرئی و در فشار محیطی توسط گیاهان انجام می‌شود. بر اساس این الگوی طبیعی، واکنش احیای این گاز در مقیاس آزمایشگاهی، در حضور فوتوکاتالیزورهای چون آهن-پورفرین،



شکل ۸: سازوکار سنتز متان تحت تابش نور مرئی با کمک فوتوکاتالیزور آهن (III)-پورفرین و حسگر نوری فناکسازین

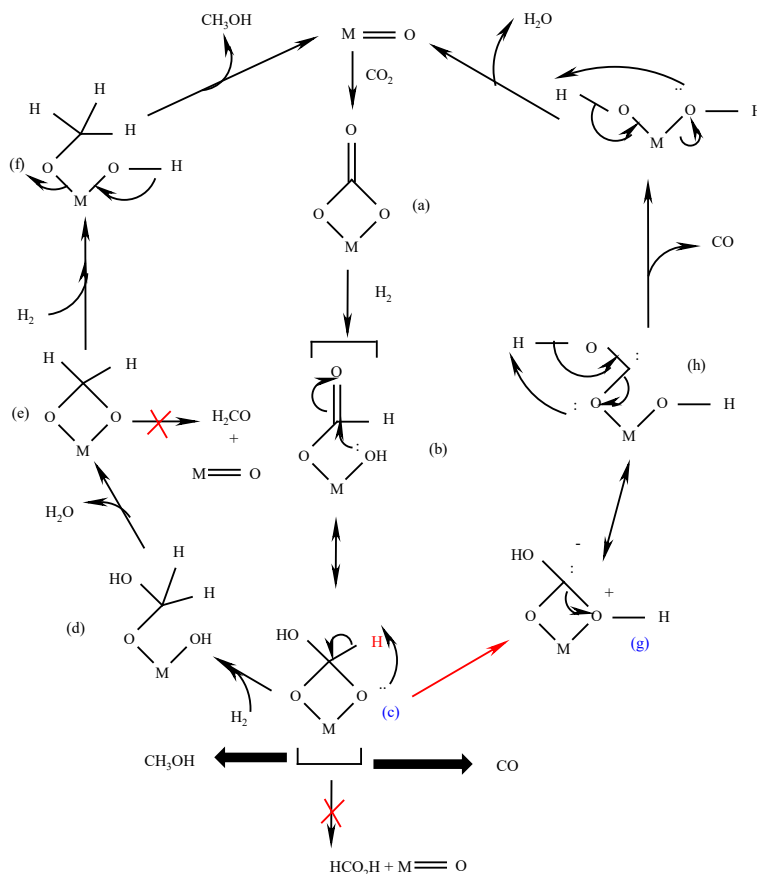
۱-۳-۲. سنتز متانول از گازهای گلخانه‌ای مونواکسید و دی‌اکسید کربن

رویکردهای فناورانه‌ای که امکان استفاده مؤثر از CO₂ و CO را برای تولید مواد شیمیایی و سوخت با ارزش افزوده فراهم کند، می‌تواند به حل مشکلات زیست‌محیطی ناشی از انتشار زیاد این گازهای گلخانه‌ای که مرتبط با استفاده از سوخت‌های فسیلی است کمک کند. علاوه بر تولید گاز متان

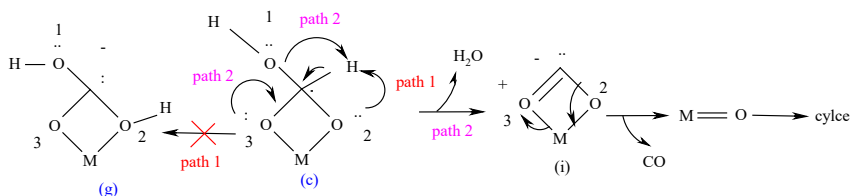
که از طریق واکنش احیای انجام می‌شود [۴۱ و ۴۲] محصول دیگری که می‌توان از CO₂ سنتز کرد متانول است [۴۳]. با این حال، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی تولید متانول از طریق واکنش هیدروژناسیون CO₂ در حال بررسی و مطالعه می‌باشد [۴۴]. تولید متانول از طریق سازوکار احیای

ساختی گراد به صورت انتخاب پذیری انجام می‌شوند [۴۶]. در سازوکار پیشنهاد شده در (شکل ۹)، تبدیل شدن واسطه (c) به (g) اشکال دارد زیرا زوج الکترون‌های اکسیژن‌های ۲ و ۳ به خاطر داشتن فرم رزونانسی با فلز مس خاصیت بازی کمتری نسبت به اکسیژن ۱ دارند بنابراین سازوکار تبدیل واسطه (c) به (g) و ادامه واکنش در (شکل ۱۰) گزارش شده. مراحل انجام شدن واکنش بر اساس نتایج گزارش شده در مقاله [۴۶] از نظر سازوکارهای واکنش‌های شیمی آلی صحیح نمی‌باشند بر اساس مراحل ۱-۱۳ سازوکار واکنش باید از مسیر تشکیل واسطه‌های رادیکالی انجام شود تا بتوان وجود اکسیژن و هیدروژن اتمی را تأیید کرد بنابراین برخی از مراحل اصلاح شده ۱-۱۳ در (شکل ۱۱) نشان داده شد.

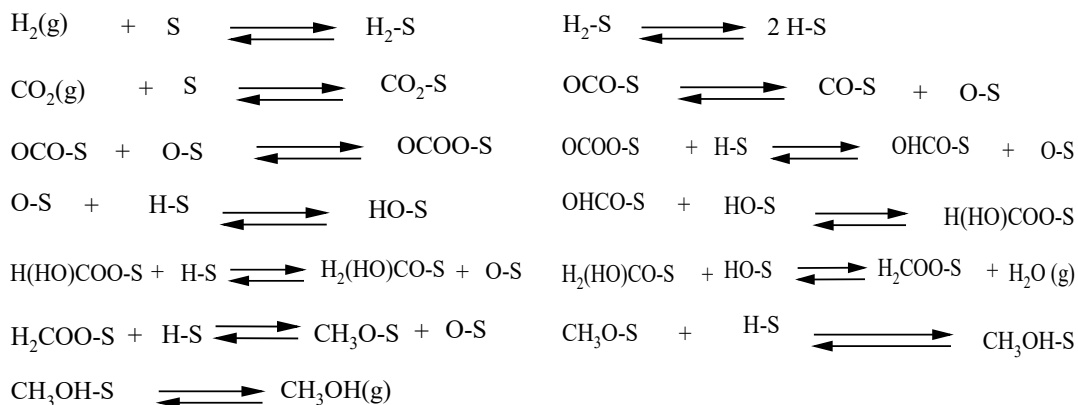
گازهای مونواکسید و دی‌اکسید کربن و در حضور کاتالیزور $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ بررسی شد [۴۵]. بر اساس سازوکار گزارش شده در (شکل ۹)، نتایج نشان می‌دهد که در اثر احیای گاز دی‌اکسید کربن در حضور این کاتالیزور علاوه بر متانول، گاز مونواکسید کربن نیز تولید می‌شود که در حضور آب این گاز به هیدروژن و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود [۴۶]. نتایج گزارش شده در این مقاله نشان می‌دهد که در مراحل تولید متانول، اسید فرمیک و فرمالدهید ایجاد نمی‌شود [۴۶]. Sahki و همکارانش اثرات فشار و دما را برای تولید متانول در حضور همین کاتالیزور را بررسی کردند نتایج گزارش نشان می‌دهد که تولید مونواکسید در فشار پایین و متانول در فشار بالا و در دمای ۲۳۰ درجه



شکل ۹: سازوکار سنتز متانول در حضور کاتالیزور $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [۴۶]



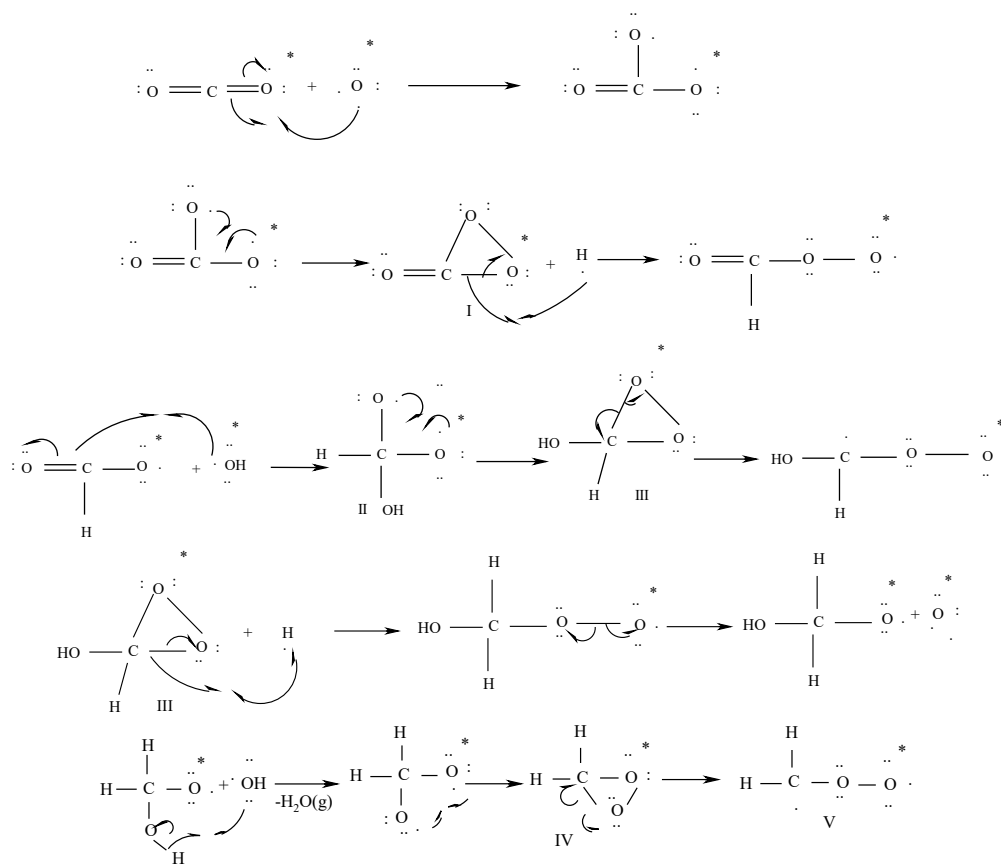
شکل ۱۰: اصلاح سازوکار پیشنهاد شده در شکل ۹



شکل ۱۱: واکنش‌های شیمیایی مربوط به سازوکار تولید متانول در حضور کاتالیزور

بر اساس واکنش‌های شیمیایی گزارش شده در مقالات سال‌های ۱۹۹۶ و ۲۰۱۱ [۴۶ و ۴۷] تولید متانول که در (شکل ۱۰) نشان داده شد با توجه به سازوکار گزارش شده در (شکل ۱۱)، این مکانیسم صحیح نیست و ساختار اصلاح شده این سازوکار در (شکل ۱۲) گزارش شد. همچنین ساختار I برای تشکیل ترکیب OHCOO^* در (شکل ۱۲) قابل پیش‌بینی است زیرا شبیه به این واسطه در ترکیبات آلی وجود دارد. تنها سازوکاری که تبدیل شدن ترکیب

OHCO^* را به H(HO)COO^* (معادله ۸)، تشکیل واسطه‌های II و III می‌باشد. (شکل ۱۲) واسطه III تشکیل شده قبل از باز شدن حلقه سه‌ضلعی می‌تواند با اتم هیدروژن واکنش داده و ترکیب $\text{H}_2(\text{HO)CO}^*$ (معادله ۹) را تولید کند. (شکل ۱۲) تشکیل ترکیب H_2CCO^* از سازوکار تشکیل واسطه IV و V پیش‌بینی می‌شود. (شکل ۱۲) واسطه V با اتم هیدروژن واکنش داده و محصول CH_3O^* را تولید می‌کند.



شکل ۱۲: اصلاح ساختار معادلات شیمیایی ۱-۱۳





۲-۴. نقش ZnO در سنتز متانول

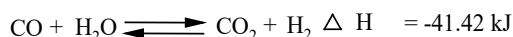
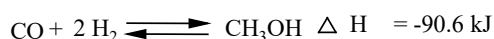
سنتز متانول توسط کاتالیزورهای دوتایی Cu/ZnO با نسبت‌های مولی متفاوت (۱۰/۹۰ تا ۹۰/۱۰) در ۴۹۳ درجه کلویین و در فشار اتمسفر مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که یک همبستگی مثبتی بین اکسید روی و اکسید مس در تولید متانول وجود دارد. با افزایش درصد اکسید روی سرعت تولید متانول افزایش می‌یابد [۴۸]. این اثر هم‌افزایی پیشنهادی در اکسید مس/روی دوتایی، باعث شده که خواص شیمیایی و فیزیکی این ترکیب در واکنش‌های شیمیایی بررسی شود [۴۹]. حداکثر فعالیت در یک محدوده ترکیبی متوسط (حدود ۷۰ مول درصد مس) مشاهده می‌شود، در حالی که مس و روی به تنهایی فعالیت ناچیزی از خود نشان می‌دهند [۴۸]. Klier بر اساس میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (SEM)، داده‌های اشعه ایکس و طیف‌های نوری وجود فلز مس به سه حالت ظرفیتی Cu^+ ، Cu^{2+} و Cu^0 را پیشنهاد کرد [۵۰]. در سال ۱۹۹۶، Fujitani و همکارانش بر اساس یافته‌های XRD پیشنهاد Klier را تأیید کرد [۵۱]. همچنین با کمک داده‌های XPS و core-level spectra وجود مس با سه حالت ظرفیتی در کاتالیزور $CuO/ZnO/Al_2O_3$ بررسی شد [۵۲-۵۵]. پیک $934/4$ الکترون ولت ظاهر شده با شدت زیاد در طیف core-level نشان می‌دهد که مس دوظرفیتی به صورت CuO در کاتالیزور $CuO/ZnO/Al_2O_3$ وجود دارد [۵۴].

۲-۵. نقش Al_2O_3 در کاتالیزور $CuO/ZnO/Al_2O_3$

در تولید متانول

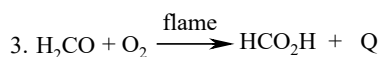
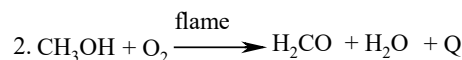
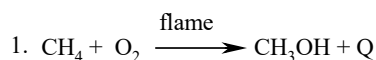
ترکیب آلومینیوم دارای خصلت اسیدی و بازی است در سنتز متانول نقش اسیدی این ترکیب بیشتر از خاصیت بازی می‌باشد افزایش خاصیت اسیدی آلومینا در سنتز متانول باعث تولید محصول جانبی دی‌متیل اتر می‌شود بنابراین برای کاهش این محصول جانبی از اکسید روی استفاده می‌شود. اکسید روی در این کاتالیزور نقش بازی دارد و باعث کاهش خاصیت اسیدی آلومینا می‌شود و در نهایت میزان تولید محصول جانبی اتر کاهش می‌یابد. [۵۶ و ۵۷] در طی سال‌های ۱۹۶۷-۱۹۹۰، گروه‌های تحقیقاتی زیادی سنتز متانول را با استفاده از کاتالیزورهای مختلفی از $CuO/ZnO/Al_2O_3$ از طریق واکنش احیاء گازهای منواکسید و دی‌اکسید کربن را بررسی کردند [۶۰-۶۸].

سنتز متانول بر پایه سوزاندن چوب و به روش BASF در سال ۱۹۲۳ و قبل از آن در آلمان بررسی شد در این روش فشار بالای ۳۰۰ اتمسفر و دمای بالای ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. (واکنش ۷) برای ملایم‌تر کردن شرایط سنتز متانول بر اساس این روش، Mittasch و همکارانش استفاده از کاتالیزور Cr_2O_3-ZnO را گزارش کردند [۶۹]. همین گروه تحقیقاتی در سال ۱۹۲۶ متانول را در حضور کاتالیزور آهن سنتز کردند [۷۰].

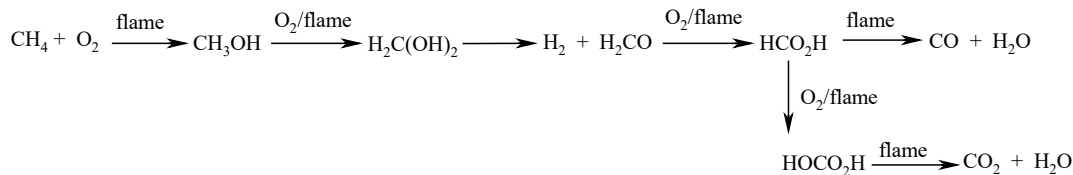


واکنش ۷: سنتز متانول بر اساس روش BASF

هیدروکربنی تهیه کرد. برای بررسی تأثیر دما و فشار در تولید متانول و محصولات جانبی، در این کار پژوهشی خوراک اولیه مورد استفاده مخلوطی از گازهای متان، مونواکسید و دی‌اکسید کربن، فرمالدهید در حضور گاز اکسیژن در دما و فشارهای مختلف بررسی شد. داده‌های گزارش شده نشان می‌دهد که افزایش فشار و کاهش دما نقش مؤثری در افزایش تولید متانول و کاهش محصولات جانبی مونواکسید و دی‌اکسید کربن دارد [۷۱].



شکل ۱۴: واکنش اکسایش متان به روش مستقیم و تولید متانول، دی‌اکسید و مونواکسید کربن



شکل ۱۴: سازوکار اکسایش مستقیم متان و تولید متانول، دی‌اکسید و مونواکسید کربن

الف) متیل الکل بود که باعث افزایش سرعت واکنش شد
 ب) اضافه کردن فرم‌آلدهید باعث افزایش سرعت واکنش اکسایش شد.
 ج) با اضافه شدن فرمیک اسید، سرعت واکنش افزایش یافت.
 د) اضافه شدن گاز NO₂ به مخلوط واکنش زمان اکسایش واکنش را کاهش داد.

نتایج گزارش شده در این تحقیق نشان می‌دهد که بهترین شرایط برای تولید متانول، دمای ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد است افزایش جزءهای سوم باعث کاهش زمان واکنش و کاهش محصولات جانبی در اثر اکسایش متان خواهد شد.

از آنجائی که دما، فشار و نسبت‌های استوکیومتری مختلف متان و اکسیژن در سنتز متانول و محصولات جانبی مؤثر می‌باشد Norrish و همکارانش سینتیک واکنش اکسایش متان را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق موارد بررسی شده عبارتند از:

۱. غلظت‌های مختلفی از اکسیژن و متان بررسی شد نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که نسبت‌های مختلفی از این دو ترکیب در نوع محصول و میزان راندمان آن‌ها مؤثر می‌باشد به‌عنوان مثال:

۱-۱. در واکنش اکسایش متان/اکسیژن، در نسبت‌های یکسان استفاده شده از این دو گاز، محصول هیدروژن و مونواکسید کربن تولید نشد.

۱-۲. استفاده از نسبت‌های مولی ۱/۵ به ۱ از اکسیژن به متان محصولات عمده ایجاد شده آب، مونواکسید کربن و فرمالدهید می‌باشد.

۲. بررسی تأثیر فشار کل مخلوط واکنش در ایجاد محصولات همچنین مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان می‌دهد که:

۲-۱. استفاده از گاز بی‌اثر نیتروژن: با افزایش فشار مخلوط واکنش، سرعت انجام واکنش افزایش یافت.

۲-۲. نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که تأثیر افزایش

William A. Bone و همکارانش قبل از سال ۱۹۳۵ اکسایش متان را بررسی کردند. این گروه تحقیقاتی عوامل مختلفی که در روی سرعت واکنش اکسایش متان مؤثر می‌باشند را در حالت‌های مختلفی (به‌صورت خالص و مخلوط‌های از این گاز) را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها همچنین به این نتیجه رسیدند که دمای پایین و فشار بالا نقش بسزایی در افزایش راندمان تولید متانول می‌تواند داشته باشد. همچنین در این تحقیق آزمایش تأثیر تابش امواج ماوراء بنفش-مرئی در اکسایش متان انجام شد [۷۲]. در این پژوهش، سنتز متانول را در شرایط زیر بررسی کردند:

۱. واکنش اکسایش گاز متان به‌صورت گاز خشک و مرطوب انجام گرفت. برای ایجاد گاز خشک مخلوط گاز متان و اکسیژن از روی ترکیب آبیگری P₂O₅ عبور داده شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که وجود رطوبت با درصد‌های مختلف باعث تولید بیشتر متانول می‌شود.
 ۲. مخلوط گاز خشک متان/اکسیژن را قبل از عمل اکسایش تا دماهای مختلف (به‌عنوان مثال ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد) گرم کردند مقایسه نتایج اکسایش در این حالت با حالتی که گاز را بدون گرم کردن اکسید کردن نشان می‌دهد که پیش گرم کردن مخلوط واکنش تأثیری زیادی روی سرعت این واکنش ندارد.

۳. برای انجام این واکنش از ظرف شیشه به ابعاد (طول) ۲۷۵، قطر ۵ سانتیمتر و حجم ۵۷۰ میلی‌لیتر) استفاده شد. در آزمایش‌های مختلفی نسبت سطح به حجم ظرف واکنش تغییر داده شد نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که این تغییر می‌تواند در سرعت اکسایش متانول ایجاد شده مؤثر باشد.

۴. همین شرایط را تحت تابش امواج ماوراءبنفش انجام شد و نتایج این آزمایش با روش حرارتی تغییرات زیادی نداشت.

۵. تغییر جنس ظرف واکنش از شیشه به کوارتز، در راندمان محصول فرمالدهید بسیار مؤثر بود

۶. در این تحقیق تأثیر جزء سوم به مخلوط واکنش متان/ اکسیژن بررسی شد جزء سوم اضافه شده شامل:



فشار مخلوط واکنش با اضافه کردن گازهای مونواکسید و دی‌اکسید کربن و آب در سرعت واکنش در مقایسه با مورد ۱-۲ کمتر است.

۲-۳. اضافه کردن HCl باعث افزایش راندمان تولید فرمالدهید می‌شود.

۲-۴. افزایش فشار مخلوط واکنش با اضافه کردن گاز NO₂ باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود.

۲-۵. تأثیر اضافه کردن ترکیبات کلر و ید مورد بررسی قرار گرفت که تأثیر کلر در واکنش نسبت به ید بیشتر است.

بر اساس نتایج گزارش شده در این تحقیق، این گروه تحقیقاتی معادله سینتیکی واکنش اکسایش ذیل را گزارش کردند (معادله ۱) [۷۳].

$$\text{Rate} = k[\text{CH}_4]^2[\text{O}_2]P \quad P = \text{فشار کل} \quad (1)$$

گروه تحقیقاتی Wiezevich در سال ۱۹۳۴ اکسایش گاز طبیعی را با کمک هوا (منبع تأمین‌کننده اکسیژن) مطالعه کردند. در این تحقیق برای اولین بار از فلز مس به‌عنوان کاتالیزور برای بهبود راندمان تولید متانول استفاده شد. مزیت‌های استفاده از این کاتالیزور باعث افزایش سطح تماس متان با اکسیژن و در نهایت افزایش سرعت واکنش اکسایش-کاهش می‌شود همچنین باعث بهتر انتقال گرما در سطح مولکول‌ها و راکتور می‌شود. غیرفعال شدن مس با ترکیبات گوگردی موجود در گاز طبیعی از معایب استفاده از این کاتالیزور می‌باشد. نتایج گزارش شده در این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیزورهای آهن و نیکل در فشار بالا و دما بالا درصد بهتری از متانول ایجاد می‌شود [۷۴].

در سال ۱۹۴۷، Blasiak استفاده از کاتالیزورهای هم‌رسوبی مس، روی و آلومینیوم به‌عنوان کاتالیزور فعال برای سنتز متانول را گزارش کرد [۷۵]. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که استفاده از این کاتالیزور در مقایسه با سایر کاتالیزورها دارای عملکرد بهتر در افزایش راندمان تولید متانول به‌صورت انتخاب پذیری دارد. به‌عنوان مثال در فشار ۳۰-۱۲۰ اتمسفر و در دمای ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد متانول تولید شده دارای راندمان بیش از ۹۹/۵ درصد می‌باشد. Boomer و همکارانش در تحقیقی واکنش مخلوط متان، اکسیژن و گاز نیتروژن را در حضور کاتالیزورهای مس، نقره، روی، نیکل و آلیاژ نیکل-مس بررسی کردند نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که کاتالیزور مس و آلیاژ نیکل-مس در

فشار بالا برای تولید متانول بهترین بازده را دارد [۷۶]. در این پژوهش موارد ذیل بررسی شد:

مخلوطی از گازهای هیدروکربنی که شامل متان، اتان و پروپان بود به‌عنوان خوراک اولیه استفاده شد.

در بررسی اکسایش مخلوط واکنش متان (۹۰ درصد) و نیتروژن (۱۰ درصد) محصول جانبی اتیلن تولید شد.

چون در خوراک اولیه از مخلوط گاز طبیعی استفاده شد، وجود گوگرد باعث غیرفعال شدن کاتالیزور گردد.

در این تحقیق از دو فرم پودر و قرصی شکل کاتالیزور استفاده شد نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که میزان متانول تولید شده در این دو حالت اختلاف زیادی دارد. به‌عنوان مثال:

۳. نتایج استفاده از فرم قرصی شکل فلز مس، روی و نقره تحت شرایط دما و فشار تقریباً یکسان، نشان می‌دهد که فلز مس در تولید متانول فعال‌تر می‌باشد.

۴. بررسی نتایج استفاده از پودرهای فلزات مس، روی، نیکل و نقره تحت شرایط واکنش تقریباً یکسان، نشان می‌دهد که پودر نقره فعال‌تر از دوتا کاتالیزور دیگر می‌باشد.

۵. نتایج به‌دست آمده از تولید متانول با استفاده از کاتالیزور آلایژ Monel (نیکل/مس) نشان می‌دهد که فعالیت این کاتالیزور نسبت به کاتالیزور فلز مس بیشتر است.

بررسی اکسید فلزات به‌عنوان کاتالیزور در اکسایش متان به متانول برای اولین بار در سال ۱۹۶۵ توسط Atroshchenko و همکارانش گزارش شد. در این تحقیق اکسایش مخلوط گازهای هیدروکربنی با اکسیژن هوا در حضور کاتالیزور هم‌رسوبی اکسید نقره (Ag₂O)-کانی Pumice (کانی‌های متخلخل، مانند فلدسپات) و اکسید کرم-Pumice مورد بررسی قرار گرفت نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که فقط محصول متانول و فرمالدهید تولید شد که درصد زیادی از محصول متانول می‌باشد. همچنین در این پژوهش از اکسید مولیبدن (MoO₃) و کاتالیزور هم‌رسوبی اکسید مولیبدن-کانی Pumice استفاده شد که نتایج نشان می‌دهد در فشار پایین محصول عمده فرم آلدهید است اما در فشار بالای ۲۰۰ اتمسفر این کاتالیزور با انتخاب پذیری بیشتری باعث تولید متانول می‌شود [۷۷]. به دلیل مؤثر بودن اکسید مولیبدن در تولید متانول از متان، در سال ۱۹۷۱، Dowden و همکارانش کاتالیزورهای هم‌رسوبی ذیل

را بررسی کردند:

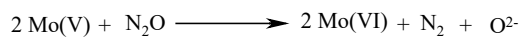
۱. کاتالیزور همروسوبی آلومینا-سیلیکات

۲. مولیبدات-روی

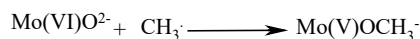
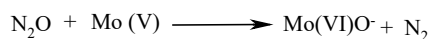
۳. مولیبدات-آهن

۴. مولیبدات-وانادیم

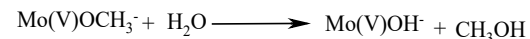
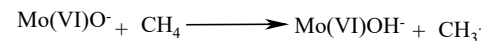
محصولات تولید شده در این روش متانول، فرم آلدهید، دی اکسید و مونواکسید کربن می باشد [۸۰]. اکسایش اتان در حضور کاتالیزور اکسید مولیبدات/ دی-نیتروژن اکسید باعث تولید محصول جانبی اتیلن می شود [۸۱ و ۸۲]. مطالعات اسپکتروسکوپی انجام شده توسط دستگاه رزونانس اسپین الکترون (e.s.f) نشان می دهد که یون منفی اکسیژن طی واکنش تولید می شود. [۸۳] در سال ۱۹۸۲، Li و همکارانش واکنش اکسایش متان را در حضور کاتالیزور اکسید مولیبدن-سیلیکات و عامل اکسید کننده نیتروژو اکسید بررسی کردند. تولید یون منفی اکسیژن از طریق (واکنش ۸) انجام می شود. سازوکار تولید متانول از متان در حضور این کاتالیزور در (شکل ۱۵) نشان داده شد.



واکنش ۸: تولید یون منفی اکسیژن در حضور کاتالیزور مولیبدات



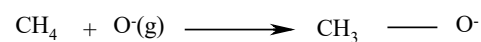
نتایج گزارش شده نشان می دهد که کاتالیزور $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MoO}_3)_3$ در دمای ۷۱۳ درجه کلوزین و فشار ۳۰ بار مؤثرتر می باشد [۷۸]. یکی از محصولات جانبی که در واکنش اکسایش متان ایجاد می شود ترکیب اتیلن می باشد. استفاده از کاتالیزور همروسوبی CuOMoO_3 ، نسبت به کاتالیزورهای همروسوبی ۱-۴ در فشار و دمای پایین تر باعث واکنش اکسایش متان می شود ولی محصولات جانبی مانند فرمالدهید، اتانول و استالدهید نیز تولید می کند [۷۹]. اکسایش متان در حضور گاز N_2O در مقالاتی گزارش شد.



شکل ۱۵: سازوکار تولید متانول از متان در حضور کاتالیزور مولیبدات [۸۴]

شکست این پیوند می تواند از طریق مکانیسم های چون تشکیل رادیکال، کربانیون و کربوکاتیون انجام شود. برای تولید چنین واسطه های از کاتالیزورهای مختلفی استفاده می شود که این روش باعث کاهش دما و واکنش اکسایش می شود به عنوان مثال از کاتالیزور $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ و PtCl_6^{2-} برای اکسایش متان استفاده شد که به صورت انتخابی باعث اکسایش این ترکیب شد [۸۷ و ۸۸]. همچنین پیوند کربن-هیدروژن متان در حضور نمک های جیوه (II) و اسیدسولفوریک شکسته شده و از طریق مکانیسم تشکیل کربوکاتیون باعث تولید استر متیل بی سولفات می شود [۸۹]. هیدروکربن ها، به ویژه هیدروکربن های اشباع (آلکان ها)، اجزای اصلی نفت و گاز طبیعی، مواد اولیه صنایع شیمیایی هستند؛ بنابراین، بدیهی است که تبدیل هیدروکربن های اشباع و همچنین آروماتیک، الفینی و استیلنی زمینه بسیار مهمی از شیمی معاصر را تشکیل می دهند. توسعه این زمینه به منظور پیدا کردن مسیرهای اساسی جدید برای تبدیل هیدروکربن ها به محصولات با ارزش تر مانند الکل ها، کتون ها، اسیدها و پراکسیدها ضروری است. در این ترکیبات مهم ترین

گاز یون اکسیژن و جذب شده از روی کاتالیزور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با متان وارد واکنش شده و باعث ایجاد متانول و فرم آلدهید می شود که محصول اصلی متانول می باشد. شرایط دمایی و جذب شدن گازها از روی کاتالیزور در این تحقیق بررسی شد. (واکنش ۹) اکسایش متان را در حضور آنیون اکسیژن را نشان می دهد [۸۵].



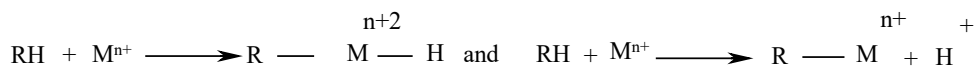
واکنش ۹: اکسایش متان با کمک یون منفی اکسیژن

سینتیک واکنش از معادله (۲) پیروی می کند [۸۴].

$$d[\text{CH}_4]/dt = -k [\text{N}_2\text{O}]^1 [\text{CH}_4]^0 \quad (1)$$

در سال ۱۹۸۵ Foster روش های مختلفی در مورد اکسایش متان و تبدیل آن به متانول را گزارش کرد [۸۶]. با توجه به اوربیتال مولکولی متان، این مولکول به دلیل داشتن تمام سطوح اوربیتالی کاملاً پر در دسته گازهای بی اثر قرار می گیرد؛ بنابراین برای اکسایش این ترکیب باید انرژی لازم برای شکست پیوند کربن-هیدروژن فراهم شود.

شدن این ترکیبات در دمای اتاق با استفاده از تابش امواج نوری انجام پذیر است. مکانسیم فعال شدن پیوند سیگمای کربن-هیدروژن در حضور کاتالیزور در (شکل ۱۶) نشان داده شد [۹۰]. سازوکار (شکل ۱۶)، نشان می‌دهد که فلز بین پیوند C-H قرار می‌گیرد و در نهایت از مسیرهای مختلفی چون تولید رادیکال و کاتیون باعث فعال شدن ترکیبات هیدروکربنی می‌شود.



شکل ۱۶: فعال شدن ترکیبات هیدروکربنی در حضور کاتالیزور

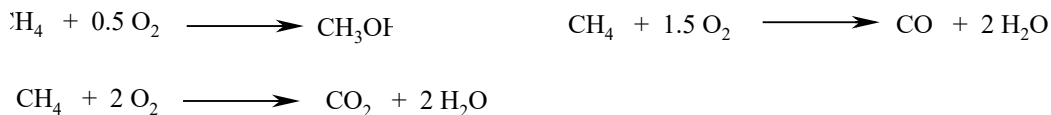
هیدرواکسید انجام می‌شود [۹۷-۱۰۱]. اکسایش متان به متانول به کمک فتوکاتالیزورهای نیمه‌هادی مس، لانتانیم، پلاتین بر پایه بستری اکسید تنگستن در دمای اتاق و در شرایط نور مرئی در سال ۲۰۰۰ گزارش شد [۱۰۲]. در این واکنش استفاده از ژئولیتی که بر پایه مس می‌باشد باعث انجام واکنش اکسایش در دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود [۱۰۳-۱۰۵]. اکسایش متان در حضور ژئولیت‌های که دارای فلزات آهن، کبالت و نیکل انجام شد [۱۰۶] در سال ۲۰۲۱، Krisnandi و همکارانش با کمک کاتالیزور Fe_2O_3/NaY اکسایش گاز متان را بررسی کردند نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که این کاتالیزور در شرایط ملایم‌تر و به صورت انتخابی واکنش را انجام می‌دهد [۱۰۷]. در سال ۲۰۲۰، اکسایش متان به متانول به روش مستقیم با کمک کاتالیزور مس بر پایه ژئولیت mordenite در دمای ۲۰۰ درجه سلیسیوس گزارش شد [۱۰۸]. در سال ۲۰۱۷، Mirani و همکارانش با استفاده از کاتالیزور $Cu/ZnO/Al_2O_3$ سنتز متانول را با گازهای منواکسید و دی‌اکسید کربن در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵۰ بار گزارش کردند [۱۰۹].

استفاده از مقادیر مولی مختلف از اکسیژن در اکسایش متان محصولات متنوعی را ایجاد می‌کند (شکل ۱۷) اکسایش گاز متان به متانول با انتخاب پذیری زیاد در حضور تک اتم طلا روی فسفر سیاه در حضور آب تحت شرایط تابش نور در سال ۲۰۲۱ گزارش شد [۱۱۰]. فسفر سیاه مانند گرافیت در انتقالات الکترون نقش بسیار فعال دارد. سازوکار این واکنش از طریق انتقال الکترون از فسفر به اکسیژن می‌باشد که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌شود (شکل ۱۸) [۱۱۰].

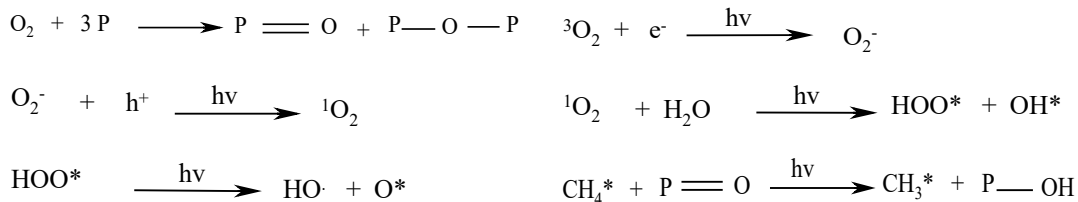
پیوند سیگمای کربن-هیدروژن است که برای فعال شدن این پیوند روش‌های مختلفی گزارش شد. ترکیبات آلکان‌ها اگر در دمای بین ۹۰۰-۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار بگیرند متحمل واکنش‌های رادیکالی می‌شوند و باعث ایجاد محصولات متنوعی می‌شوند. مولکول متان در دمای تقریباً ۶۰۰ درجه کلون و فشار ۵-۱۰ مگا پاسکال اکسید شده و به متانول و فرم‌آلدهید تبدیل می‌شود. همچنین فعال

در مقالات مروری که در سال ۱۹۹۷ و ۲۰۱۳ منتشر شد نتایج مربوط به فعال شده هیدروژن ترکیبات هیدروکربنی در حضور کاتالیزورهای مختلف گزارش شد [۹۰ و ۹۱]. سازوکار در همه‌ای این مقالات از (شکل ۱۶) پیروی می‌کنند. در تبدیل متان به متانول از کاتالیزورهای هموزن و هتروژن استفاده می‌شود برخی از این کاتالیزورها در مقاله مروری سال ۲۰۱۷ گزارش شد [۹۲]. به‌عنوان مثال یکی از کاتالیزورهای هموزن که در تولید متانول از متان استفاده شد متیل بی‌سولفیت در حضور جیوه بی‌سولفیت است که در سال ۱۹۹۳ توسط Periana و همکارانش گزارش شد [۹۳]. واکنش اکسایش متان از طریق فعال شدن پیوند C-H در حضور کاتالیزور انجام می‌شود که در محیط‌های هموزن مسیر واکنش از طریق ایجاد استرهای متانول و در نهایت هیدرولیز این واسطه‌ها باعث ایجاد متانول می‌شود [۹۲]. اکسایش متان توسط کاتالیزور آهن بر پایه ژئولیت در دمای اتاق گزارش شد در این روش از آهن آلفا استفاده شده و واکنش از مسیر تولید اکسیژن رادیکالی انجام می‌شود. همچنین از کاتالیزور مس بر پایه ژئولیت در اکسایش متان استفاده شد [۹۴-۹۶].

اکسایش متان توسط فتوکاتالیزورهای مختلف انجام می‌شود. فتوکاتالیزور تیتانیوم بر پایه ژئولیت Y در طول موج کمتر از ۲۰۰ نانومتر در دمای اتاق باعث سنتز متانول می‌شود. در این روش با کمک فتوکاتالیزور Ti/ZMS ، گاز دی‌اکسید کربن و آب به ترکیبات متان و متانول تبدیل می‌شود. سازوکار واکنش نشان می‌دهد که در این روش یون اکسیژن منفی ایجاد می‌شود [۹۷]. فتوکاتالیزور La/WO_3 به صورت انتخاب‌پذیر در دما و فشار محیط باعث انجام واکنش می‌شود واکنش از مکانیسم تشکیل رادیکال



شکل ۱۷: استفاده از نسبت‌های مختلف مولی اکسیژن در اکسایش متان



شکل ۱۸: سازوکار اکسایش متان در حضور کاتالیزور طلا-فسفر سیاه

مشقات مختلفی از کاتالیزور پلادیم در حالت‌های مختلفی از نظر شکل و فرم استفاده شد. نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که بهترین راندمان در تبدیل متان به متانول استفاده از فرم پودری کاتالیزور $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ می‌باشد. همچنین در این تحقیق از مخلوط گاز طبیعی استفاده شده که داده‌های نشان می‌دهد که این کاتالیزور به صورت انتخاب‌پذیری بالا باعث تولید متانول از متان می‌شود [۱۱۴].

۲-۶. بررسی اثر کاتالیزور با کمک طیف پتانسیل تعلیق کلئوئیدی (زتا-پتانسیل)

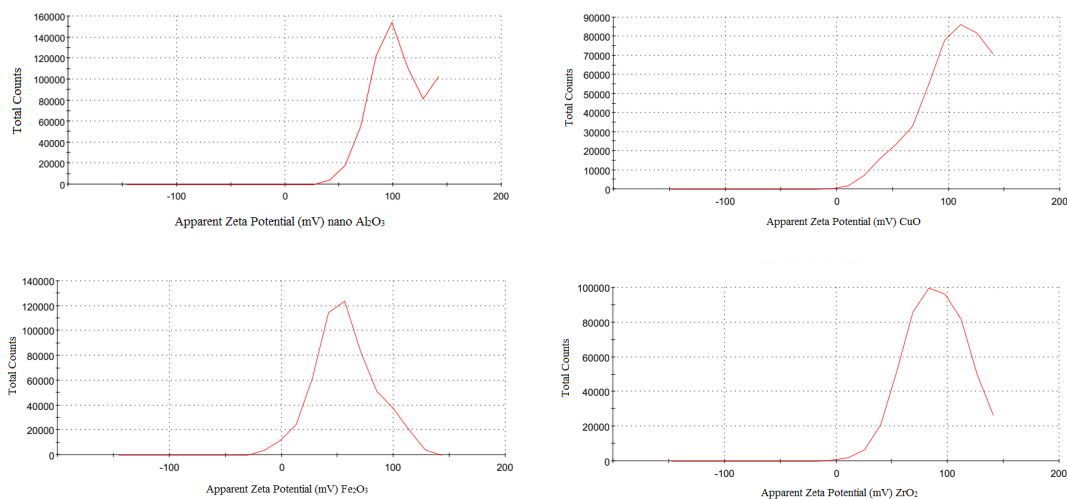
مکانیسم‌های گزارش شده در این مقاله، نشان می‌دهد که سنتز ترکیب متان از طریق جذب گازهای روی سطح کاتالیزور و از مسیر انتقال الکترون انجام می‌پذیرد؛ بنابراین، برای بررسی اثر کاتالیزورها در تولید متان، پتانسیل تعلیق کلئوئیدی (زتا-پتانسیل) بعضی از نانو ترکیبات در حلال آب در محدوده ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی ولت اندازه‌گیری شد. (شکل ۱۹) میانگین زتا-پتانسیل ثبت شده برای آلومینا ۱۲۳+، اکسید مس ۱۰۵+، اکسید آهن (۳) ۵۶/۹+ و برای اکسید زیرکونیوم ۸۰/۳+ می‌اشد. با توجه به اینکه پتانسیل تعلیق کلئوئیدی میزان بار در غشای بیرونی مولکول را نشان می‌دهد نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که آلومینا با داشتن زتا-پتانسیل بزرگ‌تر تمایل بیشتری به جذب ترکیبات باردار دارد؛ بنابراین با توجه به داده‌های گزارش شده در این پروژه یکی از دلایلی که ترکیب اکسید مس / آلومینا دارای شرایط واکنش‌پذیری بهتری برای تولید متان دارد افزایش پتانسیل غشای خارجی این ترکیب می‌باشد. با توجه به سازوکارهای گزارش شده برای تولید متانول و نتایج پتانسیل تعلیق کلئوئیدی، سازوکار ذیل پیشنهاد می‌شود (شکل ۲۰).

شکست پیوند سیگمای C-H متان و تبدیل آن به متانول یکی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی است که کارهای پژوهشی زیادی در این زمینه گزارش شد. Pappas و همکارانش تبدیل مستقیم متان به متانول را با استفاده از کاتالیزور مس بر پایه بستر زئولیت FER گزارش کردند. بستر زئولیت در این کاتالیزور باعث فعال شدن سطح کاتالیزور می‌شود و فلز مس است که نقش شکست پیوند سیگمای کربن-هیدروژن را انجام می‌دهد. با توجه به اینکه زئولیت FER به صورت شبکه است و دارای حفره می‌باشد بنابراین سازوکار این واکنش نشان می‌دهد کاتیون مس (I) در این حفرات قرار می‌گیرد و باعث انجام واکنش از طریق انتقال الکترون می‌شود؛ که از مزیت‌های این کاتالیزور، دما پایین اکسایش و راندمان بالا می‌باشد [۱۱۱]. همچنین با استفاده از کاتالیزور Cu-ZSM-5 در دمای ۲۰۰ درجه سلیسیوس و فشار ۱ اتمسفر سنتز متانول به روش مستقیم گزارش شد [۱۱۲].

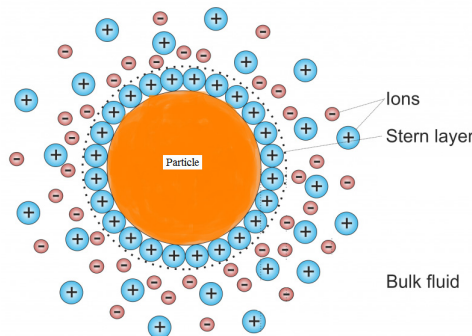
Yi و همکارانش با استفاده از کاتالیزور $\text{Ni-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط پلاسما، به صورت انتخاب‌پذیری و در دمای پایین اکسایش گاز متان به متانول را در سال ۲۰۲۱ بررسی کردند. در این تحقیق، ابتدا از کاتالیزور $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دو حالت پلاسما و بدون پلاسما بررسی شد که نتایج قابل قبولی حاصل نشد. سپس از $\text{NiO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تحت دو شرط گزارش شده استفاده شد نتایج گزارش شده نشان می‌دهد که این کاتالیزور در شرایط پلاسما راندمان تبدیلی بسیار بالای را دارد [۱۱۳].

در سال ۲۰۱۸ اکسایش گاز متان به متانول توسط کاتالیزور پلادیم سه لایه‌ای که به شکل شش ضلعی است در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. در این پژوهش از





شکل ۱۹: طیف پتانسیل تعلیق کلئوئید برای بعضی از نانو کاتالیزورها



شکل ۲۰: سازوکار جذب ترکیبات روی سطح کاتالیزور بر اساس پتانسیل الکتریکی غشاء بیرونی

۳. نتیجه‌گیری

می‌باشد به همین دلیل این کاتالیزورها نقش بسزایی در تبدیل گازهای گلخانه‌ای به متانول را دارند. همچنین استفاده از کاتالیزورهای ترکیبی باعث افزایش بار سطحی می‌شود که این عامل یکی از دلایل افزایش سرعت تولید متانول در شرایط ملایم‌تری می‌شود.

۴. تشکر و قدردانی

از دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز به خاطر حمایت مالی جهت انجام این تحقیق تشکر می‌شود.

مراجع:

- [1]. ICC& oxford economics (2019)
- [2]. European chemical industry council (Cefic)
- [3]. International energy agency (2018)

نتایج گزارش شده از سال ۱۹۰۰-۲۰۲۱ میلادی نشان می‌دهد که با توجه به اهمیت متانول در جهان، روش‌های مختلفی برای تولید این ترکیب گزارش شد. سنتز این ترکیب با استفاده از مواد اولیه منواکسید و دی‌اکسید کربن در فشار و دمای بالایی انجام می‌شود. سنتز این ترکیب با استفاده از گاز متان نیز گزارش شد که شرایط سنتز متانول از متان نسبت به روش استفاده از گازهای گلخانه‌ای ملایم‌تر می‌باشد. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که مشتقات فلز مس نسبت به سایر کاتالیزورها دارای راندمان بهتر و زمان انجام واکنش کمتری است. نتایج سنتز متانول از گاز متان نشان می‌دهد که واکنش‌های انجام شده از مکانیسم تشکیل واسطه‌های کربوکاتیون، کربانیون و یا رادیکالی انجام می‌شود

نتایج گزارش شده بر اساس طیف پتانسیل تعلیق کلئوئید بعضی از کاتالیزورهای مورد استفاده در سنتز متانول، نشان می‌دهد که بار در سطح این کاتالیزورها به صورت مثبت



- (1905) 352687.
- [18]. M. Patart, French Patent 540 (1921) 343.
- [19]. L. Capuano, DC: US Energy Information Administration (EIA), (2018) 21.
- [20]. S.R. Foit, I.C. Vinke, L.G.J. de Haart, R.A. Eichel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 5402–5411.
- [21]. D.M.A. Dueñas, M. Riedel, M. Riegraf, R. Costa, K.A. Friedrich, *Chem. Ing. Tech.* 92 (2020) 45–52.
- [22]. X. Fang, Y Men, F. Wu, Q Zhao, R. Singh, P. Xiao, T. Du, P.A. Webley, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 21913–21925.
- [23]. G. Zahedi, A. Elkamel, A. Lohi, A. Jahanmiri, M.R. Rahimpour, *Chem. Eng. J.* 115 (2005) 113–120.
- [24]. F. Azzolina-Jury, D. Bento, C. Henriques, F. Thibault-Starzyk, *J. CO₂ Util.* 22 (2017) 97–109.
- [25]. E. Fornero, D. Chiavassa, A. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Catal. Today*, 172 (2011) 158–165.
- [26]. J.S. Carl, A.M. Melanie, G.R. Robrt, *Appl. Catal.* 50 (1989) 247–263.
- [27]. G.A. Mills, F.W. Steffgen, *Catal. Rev.* 8 (1974) 159–210.
- [28]. H. Schulz, *Appl. Catal. Gen.* 186 (1999) 3–12.
- [29]. E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3112–3135.
- [30]. K. Wang, Z. Fang, X. Huang, W. Feng, Y. Wang, B. Wang, et al. *Chem. Commun.* 53 (2017) 9765–9768.
- [31]. K.S. Krishna, G. Gargi, D. Debasish, *Front. Microbiol.* 12 (2021) 1-9.
- [4]. International energy association (IEA), (2017)
- [5]. مقدمروشنی ا، شایگان ج، بابایی آ، محیط‌شناسی، ۶۲ (۱۳۹۱) ۸۳–۸۸.
- [6]. صالحی ک، خضرای س. م، حسینی ف، خسروانی پور مصطفی زاده ف، علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۶ (۱۳۹۳) ۴۰۱–۴۰۸.
- [7]. A. Brayan, Parra-Orobio, A. Donoso-Bravo, P. Torres-Lozada, *Ing. Compet.* 19 (2017) 219–227.
- [8]. M.A. Karim, B.L. Moss, *Ann. Civil. Environ. Eng.* 1 (2017) 34-41
- [9]. L.A.D. Santos, R.B Valença, L.C.S.D Silva, S.H.B.D Holanda, A.F.V.D. Silva, J.F.T. Jucá, A.F.M.S. Santos, *J. Clean. Prod.* 256 (2020) 120389-120399.
- [10]. H.P. Scott, R.J. Hemley, H. Mao, D.R. Herschbach, L.E. Fried, W.M. Howard, S. Bastea, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 101 (2004) 14023–14026.
- [11]. M.J. Krause, T.G. Townsend, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 3 (2016) 166–169.
- [12]. M. Ravi, M. Ranocchiarri, J.A. van Bokhoven, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2013) 16464–16483.
- [13]. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et.al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian (2009).
- [14]. A. Holmen, *Catal. Today*, 142 (2009) 2–8.
- [15]. A. Holmen, O.A. Rokstad, A. Solbakken, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 15 (1976) 439-444.
- [16]. R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *Materials* 12 (2019) 3902-3926.
- [17]. D. Lance, E.G. Elworthy, French Patent,

- M.B. Mohammed, H. Smain, *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 103 (2011) 391–403.
- [47]. K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment, *J. Catal.* 161 (1996) 1–10
- [48]. M.M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* 71 (2011) 37-44.
- [49]. K. Klier, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243-313.
- [50]. Klier K, *Appl. Surf. Sci.* 19 (1984) 267-289.
- [51]. T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 383 (1997) 285-298.
- [52]. Y. Zhu, X. Kong, S. Zhu, F. Dong, H. Zheng, Y. Zhu, Y.W. Li, *Appl. Catal., B*, 551 (2015) 166–167.
- [53]. L. Binglian, M. Junguo, S. Xiong, Y. Chongya, D. Hongmin, Z. Huanwen, D. Shaoliang, L. Lin, H. Yanqiang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 9030–9037.
- [54]. A. Sepúlveda, C. Márquez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Fierro, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 1067.
- [55]. W.L. Dai, Q. Sun, J.F. Deng, D Wu, Y.H. Sun, *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 172-179.
- [56]. R. Prins, *J. Catal.* 392 (2020) 336-346.
- [57]. M.S. Spencer, *Top.Catal.* 8 (1999) 259–266
- [58]. G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25 (1986) 101-107
- [59]. H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, *J. Catal.* 215 (2003) 188–198
- [60]. K.W. Jun, W-J. Shen, K.S.R. Rao, K-W. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 174 (1998) 231-238.
- [61]. B. Denise, R.P.A. Sneed, *Appl. Catal.* 28 (1986) 235-239.
- [32]. C. Cimon, P. Kadota, C. Eskicioglu, *Bioresour. Technol.* 297 (2020) 122440.
- [33]. W. Wei, G. Jinlong, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 2–10.
- [34]. C.I. Méndez, J. Ancheyta, *Chem. Eng. J.* 390 (2020) 124489-124493.
- [35]. D.P. Marc, Y. Binhang, G.C. Jingguang, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 62-73.
- [36]. W.S. Stafford, *Sci.* 24 (2021) 1-9.
- [37]. N. Stephanie, B. Erlend, B.S. Soren, L. Xinyan, K.E. Albert, H. Sebastian, S. Brian, E.LS Ifan, C. Karen, H. Christopher, K.N. Jens, F.J. Thomas, Ib. Chorkendorff, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7610–7672.
- [38]. J.C. Theriot, C.H. Lim, H. Yang, M.D. Ryan, C.B. Musgrave, G.M. Miyake, *Sci.* 352 (2016) 1082–1086.
- [39]. R.M. Pearson, C.H. Lim, B.G. McCarthy, C.B. Musgrave, G.M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 11399–11407.
- [40]. B.G. McCarthy, R.M. Pearson, C.H. Lim, S.M. Sartor, N.H. Damrauer, G.M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 5088–5101.
- [41]. R.D. María, I. Díaz, M. Rodríguez, A. Sáiz, *Int. J. Chem. React. Eng.* 11 (2013) 469–477.
- [42]. W. Shaobin, L. GQ (Max), J.M. Graeme, *Energy Fuels* 10 (1996) 896–904.
- [43]. V. Sebastian, W.G.T. James, S. Louis, V. Jeroen, *Sci.* 70 (2019) 43-88.
- [44]. B. Prapatsorn, N. Aroonsri, *Front. Energy Rese.* 7 (2019) 1-10.
- [45]. S.G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, J.B. Joshi, *Chem Eng Res Des.* 92 (2014) 2557–2567.
- [46]. S. Rachid, B. Ouarda, C. Ouiza, T. Rene´,





- [80]. J.W. Falconer, D.E. Hoare, R. Overend, *Commun. Flame*. 21 (1973) 339-344.
- [81]. W. Martir, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3728-3732.
- [82]. S.L. Kaliaguire, B.N. Shelimov, V.B. Kazanskii, *J. Catal.* 55 (1978) 384-393.
- [83]. R.S. Liu, M. Iwamoto, J.H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 78-79.
- [84]. H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4117-4121.
- [85]. R.S. Liu, M. Iwamoto, J.H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 78-79.
- [86]. N.R. Foster, *Appl. Catal.* 19 (1985) 1-11.
- [87]. R.G. Bergman, *Nature*, 446 (2007) 391-393.
- [88]. B.L. Conley, W.J. Tenn, K.J.H. Young, S.K. Ganesh, S.K. Meier, V.R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxgaard, J. Gonzales, W.A. Goddard, R.A. Periana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 251 (2006) 8-23.
- [89]. R.A. Periana, D.J. Taube, E.R. Evitt, D.G. Loffler, P.R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science*, 259 (1993) 340-343.
- [90]. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2879-2932.
- [91]. R. Waterman, *Organometallics*, 32 (2013) 7249-7263.
- [92]. M. Ravi, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, *Angew. Chem.* 56 (2017) 16464-16483.
- [93]. R.A. Periana, D.J. Taube, E.R. Evitt, D.G. Loffler, P.R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science* 259 (1993) 340-343.
- [94]. C. Hammond, M.M. Forde, M.H.A. Rahim, A. Thetford, HeQ, R.L. Jenkins, [62]. T. Tagawa, G. Pleizier, Y. Amenomiyac, *Appl. Catal.* 18 (1985) 285-293.
- [63]. Z. Xu, Z. Qian, L. Mao, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1658-1663.
- [64]. T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60(1987) 2663-2667.
- [65]. W.R.A.M. Robinson, *J.C. Mol, Appl. Catal.* 63 (1990) 165-179.
- [66]. Y. Kotera, M. Oba, K. Ogawa, K. Shimomura, H. Uchida, *J. Catal.* 53 (1976) 489-597.
- [67]. K. Klier, *Adv. Catal*, 31 (1982) 243-312
- [68]. M.A. Mcneil, C.J. Schack, R.G. Rinker, *Appl. Catal.* 50 (1989) 265-285.
- [69]. A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler, A.G. BASF, German Patent 415 (1925) 686.
- [70]. A. Mittasch, M. Pier, A.G. BASF, US Patent Application, 1 (1926) 1569775A.
- [71]. D.M. Newitt, A.E. Haffner, *Proc. R. Soc. Lond. Series A.* 134 (1932) 591-604.
- [72]. W.A. Bone, J.B. Gardner, *Proc. R. Soc.* 150 (1935) 297-328.
- [73]. R.G.W. Norrish, S.G. Foord, *Proc. R. Soc. A.* 157 (1936) 503-525.
- [74]. P.J. Wiezevich, P.K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 268-276.
- [75]. E. Błasiak, Polish Patent (1947) 34.
- [76]. E.H. Boomer, S.N. Naldrett, *Can. J. Res.* 25 (1947) 494-501.
- [77]. V.I. Atroshchenko, Z.M. Shchedrinskaya, N.A. Gavrya, *J. Appl. Chem.* 38 (1965) 643-649.
- [78]. D.A. Dowden, G.T. Walker, *Brit. Pat.* (1971) 1244001.
- [79]. H.J.F. Stroud, *Brit. Pat.*, 1 (1975) 398,385.

- [106]. A. R. Kulkarni, Z.-J. Zhao, S. Siahrostami, J.K. Norskov, F. Studt, *ACS Catal.* (2017) 1-24
- [107]. Y.K. Krisnandi, D.A. Nurani, D.V. Alfian, U Sofyani, M Faisal, I.R. Saragi, A.Z. Pamungkas, A.P. Pratama, *Heliyon*, 7 (2021) e08305-e08312.
- [108]. R. Zeng, L. Li, T. Shimizu, H.J. Kim, *J. Energy Eng.* 146 (2020) 4020061-4020065.
- [109]. N. Mirhosseini, M.R. Mirani, M. Hamidzadeh, R. Davarnejad, A. Taeb, *Adv. Environ. Technol.* 1 (2017) 53-58.
- [110]. L. Luo, J. Luo, H. Li, F. Ren, Y. Zhang, A. Liu, W.-X. Li, J. Zeng, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1218-1228.
- [111]. D.K. Pappas, E. Borfecchia, M. Dyballa, K.A. Lomachenko, A. Martini, G. Berlier, B. Arstad, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, S. Svelle, P. Beato, *Chem. Catal.* 11 (2019) 621-627.
- [112]. L. Burnett, M. Rysakova, K. Wang, J. González-Carballo, R.P. Tooze, F.R. García-García, *Appl. Catal. A-Gen.* 587 (2019) 117272-117282.
- [113]. Y. Yi, S. Li, Z. Cui, Y. Hao, Y. Zhang, L. Wang, P. Liu, X. Tu, X. Xu, H. Guo, A. Bogaerts *Appl. Catal. B: Environ.* 296 (2021) 120384-120395.
- [114]. D. Ferri, M. Elsener, O. Kröcher, *Appl. Catal. B: Environ.* 220 (2018) 67-77.
- N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, N.F. Dummer, D.M. Murphy, A.F. Carley, S.H. Taylor, D.J. Willock, E.E. Stangland, J. Kang, H. Hagen, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Angew. Chem.* 51(2012) 5129-5133.
- [95]. J. Xu, R.D. Armstrong, G. Shaw, N.F. Dummer, S.J. Freakley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 270 (2016) 93-100.
- [96]. K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh, Y. Román-Leshkov, *ACS Central Sci.* 2 (2016) 424-429.
- [97]. H. Yamashita, A. Shiga, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, S. Ehara, M. Anpo, *Energy Convers. Manag.* 36 (1995) 617-620.
- [98]. Z. Zakaria, S.K. Kamarudin, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 65 (2016) 250-261.
- [99]. F. Sastre, V. Fornés, A. Corma, H. García, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 1820-1825.
- [100]. S. Arif Sher Shah Md, C. Oh, H. Park, Y.J. Hwang, M. Ma, J.H. Park, *Adv. Sci.* 7 (2020) 2001946-2001970.
- [101]. Y. Fan, W. Zhou, X. Qiu, H. Li, Y. Jiang, Z. Sun, D. Han, L. Niu, Z. Tang, *Nat. Sustain.* 4 (2021) 509-515.
- [102]. C.E. Taylor, R.P. Noceti, *Catal. Today*, 55 (2000) 259-267.
- [103]. M.J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek, R. Lobo, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4447-4450.
- [104]. K. Narsimhan, V.K. Michaelis, G. Mathies, W.R. Gunther, R.G. Griffin, Y. Román-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1825-1832.
- [105]. J. Xu, R.D. Armstrong, G. Shaw, N.F. Dummer, S.J. Freakley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 270 (2016) 93-100.



Review of Methanol Synthesis, Proposal of Production Mechanism Based on Colloidal Suspension Potential and DFT Method

Asadollah Farhadi*

Assistant Professor, Department of Sciences, Ahvaz Petroleum Faculty, University of Petroleum Industry, Ahvaz, Iran

ARTICLE INFO

REVIEW ARTICLE

Article History:

Received: 14 March 2023

Revised: 23 April 2023

Accepted: 19 June 2023

Keywords:

Methanol

Methane

Carbon monoxide

Carbon dioxide

Colloidal suspension potential

Density Functional Theory

ABSTRACT

Methanol is one of the most common chemical compounds in petrochemical industries. It is used as a fuel that is economical and has less pollution. Methanol can be converted into ether, olefin, polymer, acetic acid, vinyl acetate, etc. compounds. In this research, at first the methods of producing methane gas as the initial material of methanol, then the methods of producing methanol from carbon monoxide, carbon dioxide and methane were investigated. The synthesis of methanol from methane is carried out under thermal and radiation of light waves conditions. Which requires a temperature above 200 °C and high pressure. Various catalysts were used to adjust the reaction conditions, and that the best catalyst is copper metal derivatives. By using optimized catalysts, the formation of by-products were minimized. Also, by recording the potential spectrum of the colloidal suspension and using the density functional theory method, a mechanism for methanol production was proposed.

DOR: [20.1001.1.25885251.1402.10.1.15](https://doi.org/10.1001.1.25885251.1402.10.1.15)

How to cite this article

A. Farhadi, Review of Methanol Synthesis, Proposal of Production Mechanism Based on Colloidal Suspension Potential and DFT Method. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2023; 10(1): 8 -27. (https://www.ijge.irangi.org/article_707969.html)

* Corresponding Author.

E-mail address: farhadichem@put.ac.ir, (A. Farhadi).

Available online 20 August 2023

2666-5468/© 2021 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

