

مقدمه‌ای بر عملکرد کاتالیست‌های مختلف در تبدیل متانول به متیلال

محمد رضا جامعی¹، مریم رنجبر*²، علی الیاسی³

1. کارشناسی ارشد شیمی معدنی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
 2. دانشیار، شیمی معدنی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
 3. دانشیار، مهندسی شیمی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
- دریافت: 94/6/30 پذیرش: 96/6/1

چکیده

در این مقاله عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن مختلفی مانند: کاتالیست‌های حاوی وانادیم، مولیبدن، رنیوم و زئولیت‌ها برای تبدیل متانول به متیلال آورده شده است. بررسی نشان می‌دهد که کاتالیست‌های وانادیم اکسید در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها بهترین عملکرد را از خود نشان داده اند. کاتالیست V_2O_5/TiO_2 تهیه شده به روش تلقیح و اصلاح شده اسیدی در دمای 423 K گزینش پذیری 93% نسبت به متیلال و 49% تبدیل متانول را از خود نشان داده است. همچنین در این مقاله تغییر عواملی مانند تعداد سایت‌های اسیدی، دما و فشار واکنش، روش‌های مختلف تهیه کاتالیست، دمای کلسینه کردن بر عملکرد کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی‌ها نشان داده است که از میان عوامل مختلف ذکر شده تعداد سایت‌های اسیدی در کاتالیست بیشترین نقش را در افزایش گزینش پذیری نسبت به تولید متیلال دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد افزایش بیش از اندازه خصلت اسیدی کاتالیست تاثیر منفی بر میزان گزینش پذیری نسبت تولید متیلال دارد.

کلمات کلیدی: دی‌متوکسی‌متان، متیلال، وانادیم پنتوکسید، متانول.

مقدمه

دی‌متوکسی‌متان¹ (DMM) با نام تجاری متیلال² یک فرآورده‌ی پرکاربرد و بااهمیت است که از واکنش اکسایشی متانول با اکسیژن و یا واکنش متانول و فرمالدهید تهیه می‌شود. امروزه با توجه به بحران انرژی و

* marandjbar@irost.ir

¹Dimethoximethane

²Methylal



آلودگی‌های زیست محیطی این ماده شیمیایی اهمیتی بیش از پیش یافته به طوری که مصرف و تقاضا برای آن افزایش یافته است. از دی‌متوکسی‌متان در ساخت و تهیه مواد شوینده، داروها، تهیه اسفنج‌ها، رنگ‌ها، چسب و رزین، محصولات خانگی، عامل پف دهنده و ساخت بسیاری از مواد شیمیایی دیگر، استفاده می‌شود. همچنین به دلیل وجود اکسیژن در ساختار مولکولی DMM و نیز عدد ستان بالا، از این ماده به عنوان افزودنی سوخت موتورهای دیزل تا 50 درصد استفاده شده و ثابت شده که در این حالت ضمن عملکرد مناسب موتور، آلودگی خروجی از آگزوز کاهش می‌یابد [1].

همان‌طور که در بالا بیان شد برای سنتز DMM از دو روش مرسوم استفاده می‌شود:

روش اول: واکنش اکسایش گزینشی متانول با اکسیژن:



و روش دوم: واکنش اکسایش گزینشی متانول با فرمالدهید:



تاکنون گزارش‌های فراوانی در مورد سنتز متیلال به روش اکسیده کردن تک مرحله‌ای متانول ارائه شده است. در این روش به کاتالیستی با دو نوع سایت فعال مورد نیاز است: یکی سایت اکسایش-کاهش و دیگری سایت اسیدی. برای افزایش راندمان تولید DMM، لازم است که کاتالیست ویژگی‌های اسیدی و اکسایش-کاهشی مناسب داشته باشد [2 و 3]. دی‌متوکسی‌متان به‌طور سنتی با استفاده از سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزگر تهیه می‌شود اما این روش موجب خوردگی شده همچنین در این روش دمای واکنش باید زیاد باشد که سبب تشدید خوردگی می‌گردد. با توسعه فناوری تولید DMM، کاتالیزگر سولفوریک اسید حذف و به جای آن از کاتالیزگرهای ناهمگن استفاده شده است [4]. کاتالیست‌هایی مانند: V-TiO₂، V-Mo-O، Mo/MCM-41 و PMoH-5.75/SiO₂ در گذشته برای فرآیند تبدیل متانول به متیلال استفاده شده اند، اما گزینش‌پذیری این کاتالیست‌ها نسبت به متیلال بسیار ناچیز گزارش شده است [5].

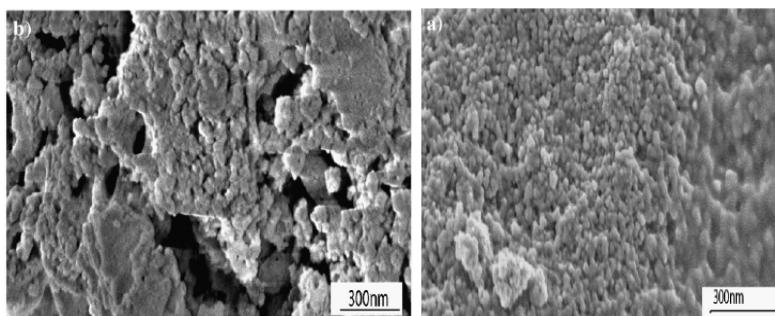
در سال 2000 کاتالیست‌های SbRe₂O₆ برای سنتز متیلال استفاده شدند و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به متیلال نشان دادند [5]. تاکنون در تحقیقات انجام شده برای تبدیل متانول به متیلال از کاتالیست‌های مختلفی نظیر کاتالیست‌های حاوی وانادیم، مولیبدن، نئوم و زئولیت‌ها استفاده شده است که در این مقاله ضمن معرفی این کاتالیست‌ها به نحوه ساخت و عملکرد فرآیندی آنها به هنگام تولید متیلال پرداخته می‌شود.

کاتالیست‌های حاوی وانادیم

همان‌طور که قبلاً بیان شد یک دسته مهم از کاتالیست‌های ناهمگن تبدیل متانول به متیلال کاتالیست‌های وانادیم اکسید است. تاکنون پژوهش‌های مختلفی برای سنتز و ارزیابی و بهبود خواص این دسته از کاتالیست‌ها صورت گرفته است. گائو¹ و همکارانش [6] تاثیر روش آماده سازی بر ویژگی‌های سطحی

¹Guo

کاتالیست و خواص کاتالیستی وانادیا - تیتانیا سولفات‌ها برای اکسایش نسبی متانول را مطالعه کردند. در این بررسی دو نوع کاتالیست وانادیا - تیتانیا سولفات‌ها تهیه شد. این دو کاتالیست یکی به روش احتراق سریع¹ (VTS) و دیگری به روش تلقیح² (SVT) تهیه شدند. نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داده است که کاتالیست VTS دارای ذرات نانو 30 نانومتر و ساختار منفذی است. در حالیکه مورفولوژی کاتالیست SVT درشت و دارای اشکال نامنظم بوده و همین موضوع باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال این کاتالیست می‌گردد. همچنین در کاتالیست VTS وانادیا و سولفات پراکندگی فراوان داشته در صورتی که در کاتالیست SVT وانادیا و سولفات به حالت تجمعی وجود دارند. همین امر باعث شده میزان کاهش‌پذیری و سایت‌های اسیدی کاتالیست VTS نسبت به SVT بیشتر باشد. در نتیجه کاتالیست VTS نسبت به کاتالیست SVT عملکرد بهتری در تبدیل متانول به متیلال و نیز گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به تولید متیلال از خود نشان می‌دهد. شکل 1 تصاویر SEM از کاتالیست‌های (a) VTS و (b) SVT را نشان می‌دهد.



شکل 1. تصویر SEM از کاتالیست‌های: (a) VTS و (b) SVT [6]

جدول 1 اثر روش آماده سازی کاتالیست بر گزینش‌پذیری DMM در دمای 403 K و شرایطی که میزان تبدیل متانول 45% است را نشان می‌دهد. در این شرایط میزان گزینش‌پذیری نسبت به DMM برای کاتالیست VTS، 92% و برای کاتالیست SVT، 53% است. این موضوع به خوبی تفاوت خواص اسیدی و اکسایش - کاهش دو کاتالیست را نشان می‌دهد.

جدول 1. اثر روش آماده سازی کاتالیست بر گزینش‌پذیری DMM [6]

درصد گزینش‌پذیری					نمونه
CO _x	متیلال	متیل فرمات	دی‌متیل اتر	فرمالدهید	
0	92	6	0	2	VTS
0	53	22	2	23	SVT

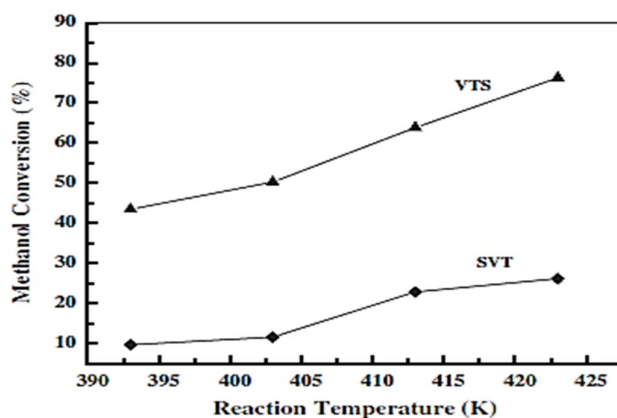
شرایط واکنش: Ar/O₂/CH₃OH=84.6/9.4/6.0، دمای واکنش 403 K و درصد تبدیل متانول 45 است. CO_x: CO₂, CO

¹ Vanadia Titana Sulfate Rapid Combustion

² Vanadia Titana Sulfate Impregnation

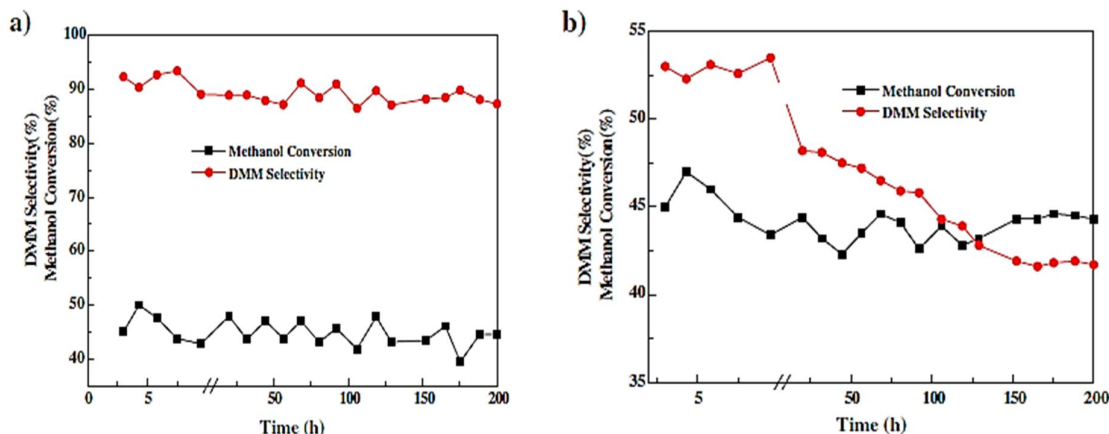


در شکل 2 اثر روش آماده‌سازی کاتالیست بر میزان تبدیل متانول در دماهای مختلف دیده می‌شود. برای مثال در دمای 413 K میزان تبدیل متانول برای کاتالیست VTS به 60% می‌رسد. در حالی که در همین دما برای کاتالیست SVT تنها 20% است. فعالیت بالاتر کاتالیست VTS مربوط به پراکندگی بالای وانادیا و سولفات در این کاتالیست بوده در حالی که کاتالیست SVT با وانادیای بلوری فعالیت کمتری دارد.



شکل 2. اثر روش‌های آماده‌سازی کاتالیست بر میزان تبدیل متانول در دماهای مختلف [6]

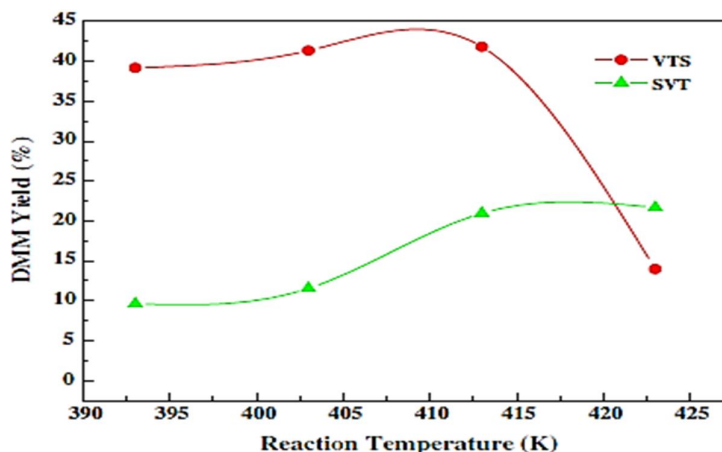
شکل 3 نشان می‌دهد که میزان تبدیل متانول با گذر زمان در هر دو کاتالیست VTS و SVT در دمای K 393 تقریباً ثابت است. در حالی که میزان گزینش‌پذیری نسبت به متیلال برای کاتالیست VTS با گذشت زمان تغییر چندانی نمی‌کند ولی این کمیت برای کاتالیست SVT به تدریج با گذشت زمان سیر نزولی را طی می‌کند. یعنی کاتالیست SVT داری پایداری کمتری نسبت به کاتالیست VTS است.



شکل 3. میزان پایداری کاتالیست‌های: (a) VTS و (b) SVT در دمای K 393 [6]

اثر دمای واکنش روی بازده DMM در شکل 4 نشان داده شده است. با توجه به این شکل برای کاتالیست VTS با افزایش دما از 393 K تا 423 K ابتدا بازده DMM از 39% به 42% افزایش یافته و بعد تا 14%

کاهش می‌یابد. در همان شرایط بازده برای کاتالیست SVT از 10% به 22% افزایش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به تعداد سایت‌های اکسایش - کاهش و اسیدی این دو نوع کاتالیست نسبت داد.

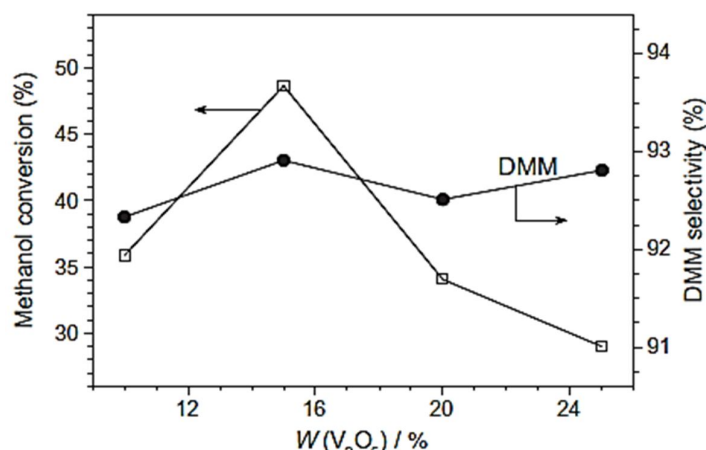


شکل 4. اثر دمای واکنش بر بازده DMM [6]

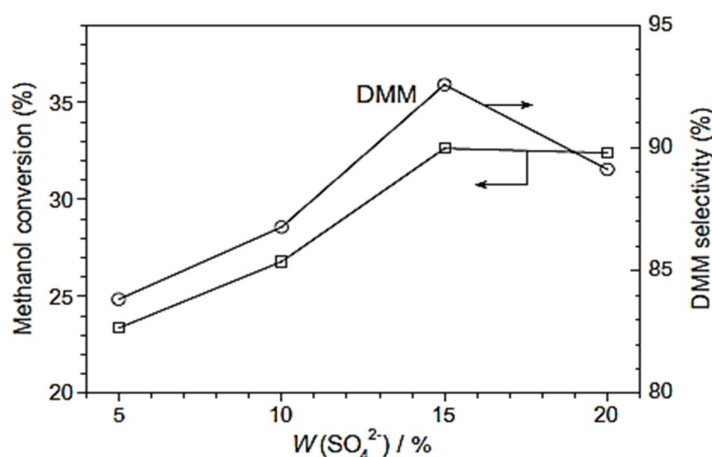
لی یو¹ و همکارانش [7] واکنش اکسایش گزینشی متانول به متیلال را بر روی کاتالیست V_2O_5/TiO_2 اصلاح شده اسیدی مورد بررسی قرار دادند. این کاتالیست که به روش تلقیح مرطوب آماده شده بود و با سولفوریک اسید اصلاح شده نشان داد که بالاترین فعالیت را برای اکسایش متانول به متیلال دارا است. این پدیده ناشی از اصلاح اسیدی کاتالیست و افزایش اسیدیته سطح آن است. همچنین ایشان نشان دادند که بهترین راندمان در تولید محصول (حاصل ضرب میزان تبدیل متانول در میزان گزینش پذیری نسبت به تولید متیلال) در دمای 423 K به دست می‌آید. نتایج ایشان نشان می‌دهد در دمای 423 K برای کاتالیستی که حاوی 15% V_2O_5 و 15% اسید است گزینش پذیری نسبت به متیلال 93% بوده و مقدار تبدیل متانول برای این کاتالیست 49% است. اثر مقدار V_2O_5 بر عملکرد کاتالیست در شکل 5 نشان داده شده است. طبق این شکل در صورتی که درصد V_2O_5 از 15% بیشتر شود میزان تبدیل متانول کاهش پیدا خواهد کرد. در حالی که گزینش پذیری نسبت به متیلال تغییر چندانی نمی‌کند. شکل 6 اثر مقدار اسید بر عملکرد کاتالیست را نشان می‌دهد. براساس نتایج ارائه شده در این شکل برای کاتالیستی که حاوی 10 درصد وزنی V_2O_5 است با افزایش درصد یون سولفات تا 15%، گزینش پذیری نسبت به متیلال و میزان تبدیل متانول به ترتیب تا 93 و 35 درصد افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر یون سولفات، گزینش پذیری کاهش ولی میزان تبدیل متانول ثابت می‌ماند.

به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که میزان اضافی اسید باعث مسمومیت کاتالیست می‌شود و گزینش پذیری را نسبت به متیلال کاهش می‌دهد.

¹ Lu



شکل 5. اثر درصد V_2O_5 بر عملکرد کاتالیست $V_2O_5/TiO_2-H_2SO_4$ در دمای 423 K ($W(SO_4^{2-}) = 15\%$) [7]



شکل 6. اثر درصد اسید استفاده شده بر عملکرد کاتالیست $V_2O_5/TiO_2-H_2SO_4$ در دمای 423 K ($W(V_2O_5) = 10\%$) [7]

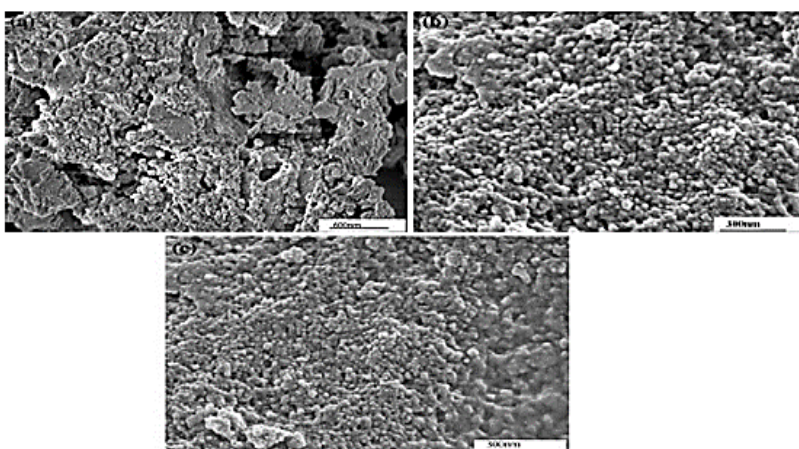
ژائو² و همکارانش [8] کاتالیست V_2O_5/TiO_2 سولفات را به روش‌های متفاوتی مانند هم‌رسوبی، سل ژل، هم‌رسوبی با پلی اتیلن گلیکول 1% جرمی و ساییدن مکانیکی، با 25% جرمی V_2O_5 تهیه و در دماهای مختلف کلسینه کردند. بررسی‌های ژائو و همکارانش نشان می‌دهد که دمای کلسینه شدن، روش‌های آماده‌سازی متفاوت و شستشو با آب مقطر باعث ایجاد تفاوت‌هایی در اسیدیته سطح کاتالیست می‌گردد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با به کارگیری روش هم‌رسوبی و استفاده از دمای 673 K برای کلسینه کردن کاتالیست بالاترین مساحت سطح به‌دست خواهد آمد. به‌طور خلاصه، نتایج کارهای ژائو و همکارانش نشان می‌دهد که ویژگی‌های اسیدیته سطح کاتالیست $VTiS^3$ تحت تاثیر: روش آماده‌سازی، دمای کلسینه شدن و

² Zhao

² Vanadia titana sulfate

نوع گونه‌های سولفور موجود در سطح کاتالیست می‌باشد. کاتالیست وانادیا-تیتانا سولفات‌ها آماده شده به روش هم‌رسوبی (VTiS-CP) بالاترین عملکرد را از خود نشان داد. به طوری که برای این کاتالیست در دمای 423K گزینش پذیری نسبت به متیلال 86% و میزان تبدیل متانول 61% است.

گائو⁴ و همکارانش [9] کاتالیست VO_x/TiO_2 را به روش‌های هم‌رسوبی⁵ VT-CP و احتراق سریع RC تهیه کرده و کاتالیست RC را به منظور افزایش خاصیت اسیدی، اصلاح نمودند (VTS-RC). تصاویر SEM این کاتالیست‌ها در شکل 7 نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح VT-CP زبر و دارای اشکال نامنظم بوده و اندازه ذرات آن بزرگتر از VT-RC⁶ و VTS-RC⁷ است. در حالیکه کاتالیست‌های VT-RC و VTS-RC دارای نانو ذرات با توزیع یکسان و مورفولوژی ماده همگن هستند. همچنین ذرات آن دارای اندازه‌های خیلی کوچک است به طوری که میانگین اندازه آنها حدود 30 نانومتر می‌باشد. دلیل کوچک بودن اندازه ذرات در کاتالیست‌های RC را احتمالاً می‌توان به تشکیل فرآورده‌های فاز گازی در مدت واکنش اشتعال با دمای بالا مربوط دانست [9].



شکل 7. تصاویر SEM از کاتالیست‌های: (a) VT-CP، (b) VT-RC و (c) VTS-RC [9]

کاتالیست VT-RC به دلیل کوچکی ذراتش و تشکیل محلول جامد $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ ، سایت‌های اسیدی بیشتر و کاهش‌پذیری قوی‌تری دارد. اضافه کردن سولفات بدون تاثیر گذاشتن بر روی کاهش‌پذیری باعث افزایش سایت‌های اسیدی می‌شود و در نتیجه کاتالیست‌های تهیه شده به روش احتراق سریع در مقایسه با کاتالیست‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به متیلال دارند. جدول 2 نشان می‌دهد که میزان تبدیل متانول و گزینش‌پذیری نسبت به متیلال برای کاتالیست VTS-RC به ترتیب 48/56 و 91/76 درصد است.

⁴ Guo

⁵ Vanadia Titana Coprecipitation

⁶ Vanadia Titana Rapid Combustion

⁷ Vanadia Titana Sulfate Rapid Combustion



جدول 2. مقایسه کاتالیست‌های VT در دمای 393 K برای اکسایش متانول [9]

درصد گزینش پذیری					درصد تبدیل متانول	کاتالیست
CO _x	DMM	MF	DME	FA		
0/24	66/34	12/13	1/33	19/96	30/05	VT-CP ^a
0/06	89/86	6/63	0/57	2/98	35/03	VT-RC ^a
0/07	91/76	5/63	0/57	1/98	48/56	VTS-RC ^a

a) Ar/O₂/CH₃OH = 84.6/9.4/6.0, 5000 ml gcat⁻¹ h⁻¹ 393 K

متیل فرمات MF فرمالدهید FA

لی یو⁸ و همکارانش [10] روی مواد مزوپروس V-Ce-Ti-O برای اکسایش گزینشی متانول به متیلال مطالعه کردند. آنها به دو روش سل-ژل و هیدروترمال این مواد را سنتز کرده و از طریق تلقیح بهبود دادند. به این ترتیب که V₂O₅ و سولفات را بر روی سطح این مواد افزودند که سبب تشکیل کاتالیست‌هایی شدند که ویژگی‌های مناسبی برای اکسیده کردن گزینشی متانول به متیلال را دارا بودند. در کار ایشان مواد مزوپروس V-Ce-Ti-O استفاده شده دارای مساحت سطح 160 m². g⁻¹ و اندازه منفذهای 4-5 نانومتر بوده که اسیدیته سطح و توانایی اکسایش-کاهش ضعیفی دارند. در جدول 3 نشان داده شده است که با افزودن همزمان V₂O₅ و سولفات این دو ویژگی به طور قابل توجهی بهبود یافته است. کاتالیست شماره 7 که دارای 17/7 درصد وزنی V₂O₅ و 5/5 درصد وزنی یون سولفات است، دارای بیشترین میزان تبدیل متانول و بهترین گزینش پذیری نسبت به متیلال 85% می‌باشد.

جدول 3. اکسایش گزینشی متانول روی کاتالیست‌های مختلف در دمای 423 K [10]

درصد گزینش پذیری				درصد تبدیل متانول	درصد وزنی			کاتالیست	شمار °
DME	MF	FA	DMM		SO ₄ ²⁻	V ₂ O ₅	Ce		
100	0	0	0	0/9	-	-	1/6	Ce-Ti-O	1
0	16	22	62	12	-	9/6	1/5	10V-Ce-Ti-O	2
1	51	22	26	31	-	18/0	1/1	20V-Ce-Ti-O	3
1	11	40	48	22	-	-	-	20V-Ti-O	4
1	7	1	91	40	2/5	17/8	1/0	2.5SO ₄ ²⁻ /20V-Ce-Ti-O	5
1	29	18	52	29	-	18/2	1/3	10V/10V-Ce-Ti-O	6
1	14	0	85	72	5/5	17/7	1/3	5SO ₄ ²⁻ -10V/10V-Ce-Ti-O	7

⁸ Luo

ژنگ⁹ و همکارانش [11] کاتالیست اصلاح شده اسیدی $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ برای اکسایش گزینشی متانول را مورد بررسی قرار دادند. ایشان کاتالیست‌های $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ را از روش تلقیح مرطوب تهیه و با محلول نیتریک اسید در $\text{PH}=4$ به روش تلقیح اصلاح اسیدی نموده و با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید در $\text{PH}=10$ اصلاح بازی کردند. در جدول 4 نرخ تبدیل اکسایش گزینشی متانول با سه کاتالیست مورد مطالعه توسط ژنگ و همکارانش گزارش شده است. این جدول نشان می‌دهد که برای همه کاتالیست‌های $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ افزایش دما باعث افزایش نرخ تبدیل می‌شود. در ضمن در دمای یکسان، کاتالیست‌های اصلاح شده اسیدی گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به متیلال در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر دارند.

جدول 4. اکسایش گزینشی متانول روی کاتالیست‌های اصلاح شده اسیدی و بازی $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ در شرایط واکنش یکسان [11] (g 1/4 کاتالیست، نسبت واکنش دهنده: $\text{MeOH}/\text{O}_2 = 1:2$ ، فشار واکنش 0/1Mpa و $2/\text{g MeOH h}^{-1} \text{gcat}^{-1}$)

درصد گزینش‌پذیری					درصد تبدیل متانول	دمای واکنش (K)	کاتالیست
FA	DME	DMM	MF	CO_x			
10/1	5/2	68/8	10/0	7/1	72/3	423	Acid-treated $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
16/2	3/5	52/3	20/2	8/2	85/6	473	
18/1	0/8	39/2	26/2	14/0	96/7	573	
18/3	2/6	43/2	24/4	12/1	65/5	423	$\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
20/2	2/0	38/2	26/5	19/6	75/3	473	
32/5	1/3	30/3	30/0	20/3	93/2	573	
8/2	0/2	0/2	73/2	18/2	20/3	423	Base-treated $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
2/9	0/1	0/2	76/4	20/4	40/4	473	
0/5	0/1	0/1	78/1	21/2	63/1	573	
0/0	99/5	0/0	0/5	0/0	30/1	423	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
0/2	98/6	0/0	1/2	0/0	43/5	473	
0/7	96/3	0/0	3/0	0/0	89/6	573	

به علاوه، جدول 4 نشان می‌دهد که کاتالیست اصلاح نشده نیز می‌تواند سه محصول اصلی فرمالدهید، متیل فرمات و DMM را ایجاد کند اما کاتالیست اصلاح شده اسیدی گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به DMM دارد و کاتالیست اصلاح شده بازی بیشترین گزینش‌پذیری را برای متیل فرمات دارد. در ضمن بیشترین میزان تبدیل متانول مربوط به کاتالیست اصلاح شده اسیدی است. این نتایج یکبار دیگر نشان می‌دهد که بین خواص اسیدی کاتالیست و گزینش‌پذیری محصولات ارتباط مشخصی وجود دارد.

⁹ Zeng



کاتالیست‌های حاوی مولیبدن

دسته مهم دیگر از کاتالیست‌های ناهمگن تبدیل متانول به متیلال کاتالیست‌های حاوی مولیبدن است. در این زمینه نیز کارهای پژوهشی مختلفی برای سنتز و ارزیابی و بهبود خواص آنها صورت گرفته که در زیر به‌طور مختصر مورد اشاره قرار می‌گیرد. تاورن پراسرتا¹⁰ و همکارانش [12] برای سنتز 1 و 1-دی‌متوکسی‌متان از متانول، از کاتالیست اکسیدهای ترکیبی آهن مولیبدات استفاده کردند. کاتالیست Fe-Mo-O در واکنش با غلظت بالای متانول گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به DMM دارد. درحالی‌که با کاهش غلظت متانول این ویژگی کاهش می‌یابد. آنالیزهای مختلف روی کاتالیست نشان داد، گونه‌های Fe و Mo در بیرونی‌ترین لایه کاتالیست وجود دارند و مراکز Fe دلیل وجود ویژگی‌های اکسایش - کاهش است و ویژگی‌های اسیدیته اکسیدهای ترکیبی آهن مولیبدات به جاهای خالی آنیونی نسبت داده می‌شود که به عنوان سایت‌های اسیدی لوپس عمل می‌کنند. شکل 8 کارآیی و عملکرد کاتالیست‌های اکسید ترکیبی آهن مولیبدات را در دمای 528 K نشان می‌دهد. در شکل A میزان درصد تبدیل متانول با مدت زمان جریان نشان می‌دهد که بالاترین میزان تبدیل متانول مربوط به FM04 و برابر 46% است. در ضمن کمترین میزان تبدیل مربوط به FM01 و برابر 17% است. البته شکل B نشان می‌دهد که بیشترین میزان گزینش‌پذیری نسبت به DMM روی کاتالیست FM01 است و برابر 93% است. میزان گزینش‌پذیری برای FM05 برابر 89% است در حالی‌که میزان تبدیل متانول برای آن 19% می‌باشد. گزینش‌پذیری نسبت به DMM برای FM02، FM03 و FM04 نسبتاً زیاد و برابر 85% است. در شکل C، FM04 که بالاترین میزان تبدیل متانول را دارد، بیشترین بازده DMM را نشان می‌دهد. عملکرد کاتالیستی خوب این کاتالیست به اثر هم‌افزایی بین گونه‌های Fe و Mo نسبت داده می‌شود.

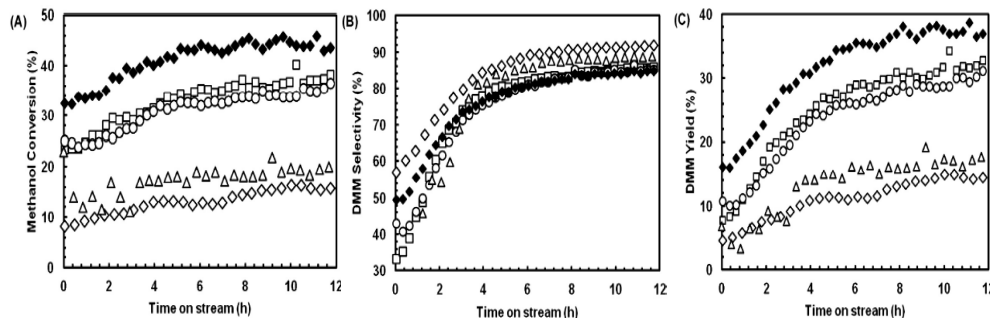
گائو¹¹ و همکارانش [2] از کاتالیست H₃PMO₁₂O₄₀/SBA-15 برای اکسایش متانول به متیلال استفاده کردند. در جدول 5 اثر روش آماده‌سازی کاتالیست روی اکسایش متانول نشان می‌دهد گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به DMM وقتی حاصل می‌شود که از کاتالیست آماده شده به روش IM¹² استفاده شود، که دلیل آن می‌تواند ناپایداری H₃PMO₁₂O₄₀ باشد. این موضوع به کمک طیف سنجی رامان تعیین شد و نشان داد که کاتالیست تهیه شده به روش DS¹³ پایداری بیشتری دارد. در جدول 6 اثر بارگذاری H₃PMO₁₂O₄₀ بر اکسایش متانول نشان می‌دهد که بارگذاری بیشتر H₃PMO₁₂O₄₀ باعث ایجاد سایت‌های اسیدی بیشتر می‌شود و هر چه درصد وزنی H₃PMO₁₂O₄₀ بیشتر می‌شود، گزینش‌پذیری DMM را کمتر می‌کند. بعلاوه اگر کاتالیست را حرارت دهیم بر روی ساختار آن تاثیر گذاشته، در نتیجه باعث کاهش مراکز اسید برونستد و تبدیل فاز به β-MoO₃ صورت می‌گیرد. این تبدیل فاز باعث کاهش گزینش‌پذیری نسبت به DMM می‌شود [2]. جدول 7 نشان می‌دهد که در دمای 773 K کمترین گزینش‌پذیری نسبت به متیلال را دارد.

¹⁰ Thavornpraserta

¹¹ Guo

¹² Impregnation

¹³ direct synthesis



شکل 8. ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های اکسیدهای ترکیبی Mo و Fe با مدت زمان جریان، (A) میزان تبدیل متانول. (B) گزینش پذیری نسبت به DMM و (C) بازده DMM. شرایط واکنش: $GHSV = 16 \text{ NL min}^{-1}\text{g}^{-1}$, $T = 528$.
 کاتالیست‌ها: FM01(\diamond), FM02(\square), FM03(O), FM04(\blacklozenge), FM05(Δ).
 کاتالیست $K, \text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{He} = 40/13/47 \text{ mol.}\%$.
 [12].

جدول 5. اثر روش آماده سازی کاتالیست روی اکسایش متانول [2]

درصد گزینش پذیری					درصد تبدیل متانول	کاتالیست
HCHO	DME	MF	DMM	Cox		
18/26	38/67	17/25	24/83	0/99	22/19	DS
22/65	20/91	21/97	34/01	0/69	20/69	IM

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ (13/2 wt%) pretreated at 773 K, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 6/0: 9/4 : 84/6, 453 \text{ K}, 4000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$

جدول 6. اثر بارگذاری $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ بر اکسایش متانول [2]

درصد گزینش پذیری					درصد تبدیل متانول	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (wt%)
HCHO	DME	MF	DMM	Cox		
16/76	14/73	12/88	53/80	1/83	17/79	9/1
12/18	32/81	13/76	39/57	1/68	22/41	13/2
18/39	31/31	18/80	29/29	2/21	25/53	16/6
15/63	36/79	20/60	25/00	2/94	37/80	20/9
14/17	47/81	22/88	11/79	3/35	47/55	28/5

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 6/0: 9/4 : 84/6, 453 \text{ K}, 4000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$

جدول 7. اثر عملکرد دما روی اکسایش متانول [2]

درصد گزینش پذیری					درصد تبدیل متانول	دما (K)
HCHO	DME	MF	DMM	Cox		
12/18	32/81	13/76	39/57	1/68	22/41	573
15/59	26/46	14/69	44/77	0/49	19/28	623
19/02	24/59	19/86	35/94	0/58	19/48	673
22/65	20/91	21/74	35/01	0/69	20/69	773

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ (13/2 wt%), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 6/0: 9/4 : 84/6, 453 \text{ K}, 4000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$



کاتالیست‌های حاوی رنیوم

از خواص منحصر به فرد کاتالیست‌های رنیوم اکسید، استفاده گسترده از آنها در انواع مختلف واکنش‌های کاتالیستی است. علت این تنوع استفاده، خواص اسیدی و اکسایش-کاهش این نوع کاتالیست‌ها است. از جمله کاربردهای این کاتالیست، تبدیل متانول به متیلال است که در ادامه به آن اشاره می‌شود. سیکوردل¹⁴ و همکارانش [13] تبدیل متانول به متیلال را به کمک دو کاتالیست اگزورنات¹⁵ با پایه TiO_2 آناز تجاری K03 و F01 مورد بررسی قرار دادند. در این کاتالیست‌ها دو ساختار متمایز وجود دارد و این تمایز ارتباط نزدیکی با پوشش سطح رنیوم روی کاتالیست دارد که دلیل آن استفاده از اتمسفر خنثی در مرحله کلسینه کردن و مرحله آماده سازی است. در جدول 8 نشان داده شده که هر دو کاتالیست ReF و ReK در تبدیل مستقیم متانول به متیلال فعال هستند و فعالیت هر دو به سرعت تحت جریان $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ کم می‌شود. مطابق این جدول کاتالیست ReK در دمای 513 K بهترین عملکرد را دارد و گزینش پذیری نسبت به DMM 80% و میزان تبدیل متانول 35% است.

جدول 8. فعالیت کاتالیستی در تبدیل متانول برای کاتالیست‌های ReF و ReK در دمای 473 و 513 کلون و تغذیه یک ساعته $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}/\text{O}_2$ با استفاده از یک راکتور کاتالیستی کلاسیک [13]

کاتالیست	خوراک	دما (K)	درصد تبدیل متانول	درصد گزینش پذیری					
				DME	F	MF	DMM	CH_4	CO_x
ReF	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$	473	2/2	8/2	0	69/5	0	0	22/3
	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$	513	6/7	13/7	0	58/8	0	11/3	16/2
	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}/\text{O}_2$	513	12/8	5/2	15/8	15/0	64/0	0	0
ReK	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$	473	2/7	7/4	0	66/7	0	0	25/9
	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$	513	10/4	13/2	0	34/8	0	11/9	40/1
	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}/\text{O}_2$	513	35/6	5/7	5/0	7/9	81/2	0	0/2

یوان¹⁶ و همکارانش [5] از کاتالیست‌های Re با ساپورت‌های اکسید آنتیموان و سیلیس برای اکسایش گزینشی متانول به متیلال استفاده کرده‌اند. در جدول 9 نتایج به دست آمده توسط ایشان ارائه شده است. مطابق این جدول کاتالیست SbRe_2O_6 بالاترین گزینش پذیری را در تولید DMM به میزان 92/5% در دمای 573 K از خود نشان داده است. مطالعات ایشان نشان داده است که سرعت واکنش با افزایش فشار نسبی متانول افزایش می‌یابد، در حالی که گزینش پذیری متیلال مستقل از فشار نسبی متانول و O_2 است. عملکرد بالای SbRe_2O_6 در سنتز گزینشی متیلال از متانول را ناشی از وجود انواع اکسیدهای Re در این کاتالیست

¹⁴ Secordel

¹⁵ oxorhenate

¹⁶ Yuon

دانسته‌اند که از روش اتصال ویژه با اکسیدهای Sb در سطح کریستال تشکیل شده و به پایداری لازم رسیده‌اند [5].

جدول 9. اکسایش متانول روی کاتالیست‌های مختلف Sb-Re-O در دمای 573K و کاتالیست‌های دیگر برای مقایسه [5]

کاتالیست	درصد تبدیل متانول	گزینش پذیری (%)						
		CH ₂ (OCH ₃) ₂	HCHO	CH ₃ OCH ₃	HCOOCH ₃	HCOOH	CO ₂	CO
SbRe ₂ O ₆	6/5	92/5	0	6/3	1/2	0	0	0
Sb ₄ Re ₂ O ₁₃	0	0	0	0	0	0	0	0
SbOReO ₄ · 2H ₂ O	4/7	1/0	0	99/0	0	0	0	0
Re ₂ O ₇ /Sb ₂ O ₃	2/5	7/4	49/8	42/7	0	0	0	0
Re ₂ O ₇ /SiO ₂	25/5	19/1	0	0/9	1/4	31/5	45/2	1/9
Re ₂ O ₇ /CSb ₂ O ₃	1/4	23/6	0	76/4	0	0	0	0
Sb ₂ O ₅	1/3		55/5	26/4	0	0	18/0	0
PMoH-5.75/SiO ₂	-	56	17	7	20	0	0	0
2mol%Mo/MCM-41	0/7	76/2	0	23/8	0	0	0	0
V/TiO ₂	-	40	60	0	0	0	0	0

وزن کاتالیست 200 mg، کاتالیست اصلاح شده تحت He یک ساعت قبل از آزمایش در دمای 573K آماده شد، مخلوط واکنش دهنده‌ها 86.3/9.7/4.0 (mol%)، = He/O₂/MeOH.

ایوازوا¹⁷ و همکارانش [14] تحقیقات خود را روی ReO_x روی پایه‌های مختلفی مانند TiO₂، SiO₂، V₂O₅، ZrO₂، α-Al₂O₃، α-Fe₂O₃ و γ-Fe₂O₃ متمرکز نموده و نتایج ایشان نشان داده است که در میان این کاتالیست‌ها، Re/α-Fe₂O₃ با 91% انتخاب‌پذیری نسبت به DMM و با 48% تبدیل متانول، بهترین عملکرد را در دمای 513 K داشته است. این گروه مطالعه خود را روی کاتالیست‌های آنتاز TiO₂ و اکسورنات SiO₂ تثبیت شده با فلز رنیوم ادامه داده و نتیجه گرفتند که بالاترین راندمان را کاتالیست Re/TiO₂ با 77% انتخاب‌پذیری نسبت به دی‌متوکسی‌متان و 44% تبدیل متانول دارد. اما نقطه ضعف این کاتالیست قیمت بالای ReO_x و ناپایداری آن در دمای واکنش است. و این موضوع در حال حاضر مانع استفاده از آن در سنتز تک مرحله‌ای دی‌متوکسی‌متان شده است.

نیکونوا¹⁸ و همکارانش [15] کاتالیست‌های دیگری از رنیوم اکسید با پایه TiO₂ آنتاز و با حفرات مزوپروس را به روش تلقیح تهیه نموده و تمامی واکنش‌های اکسایشی متانول را روی این کاتالیست‌ها در دمای °C 275 و تحت غلظت‌های 7% و 40% حجمی از متانول بررسی کردند. برای دو نمونه S₁ (ReO₃/TiO₂) با درصد وزنی رنیوم 1% و S₂ (ReO₃/TiO₂) با درصد وزنی رنیوم 2% در شرایطی که درصد حجمی متانول 7% باشد،

¹⁷ Iwasawa

¹⁸ Nikonova



تبدیل متانول به ترتیب 14% و 11% است و در شرایطی که درصد حجمی متانول 40% باشد تبدیل متانول به ترتیب 6/5% و 4% می‌باشد و در شرایطی که درصد حجمی متانول زیاد باشد، گزینش پذیری نسبت به فرمالدهید بیشتر است. برای دو نمونه S_3 ($ReO_3/Ta_2O_5/TiO_2$) با درصد وزنی رنیوم 3/5% و S_4 ($ReO_3/Ta_2O_5/TiO_2$) با درصد وزنی رنیوم 10% درصد تبدیل متانول بیشتر از دو نمونه قبل است و در شرایطی که درصد حجمی متانول زیاد باشد، گزینش پذیری نسبت به DMM بیشتر است و با افزایش دما تا $250^\circ C$ میزان گزینش پذیری نسبت به DMM افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش می‌یابد. این در حالی است که اگر درصد حجمی متانول کم باشد گزینش پذیری نسبت به فرمالدهید بیشتر است.

زئولیت‌ها

پاولنکو¹⁹ و همکارانش [16] کاتالیست‌های گرانولی شده با فاز H-ZSM-5 3-5 درصد از آلوموسیلیکا تهیه شده را برای سنتز دی‌متوکسی متان از متانول و فرمالدئید مورد استفاده قرار دادند. نتایج استفاده از H-ZSM-5 نشان می‌دهد فعالیت این کاتالیست‌ها از فعالیت زئولیت خالص بیشتر است و بین مقدار دی‌متوکسی متان به دست آمده و مقدار سایت‌های اسیدی برونستد موجود در کاتالیست‌ها هم‌بستگی خطی وجود دارد. بیشترین مقدار درصد متیلال در محصول واکنش، در نمونه شماره 5 در جدول 10 گزارش شده است.

جدول 10. عملکرد کاتالیست‌های زئولیت در سنتز DMM از متانول و فرمالدهید [16]

XS(%)	S(%)	X(%)	درصد حجمی اجزای مایع						ZSM-5 wt%	شماره نمونه
			DMM	CH ₂ O	Y	MF	MeOH	H ₂ O		
34/2	100	51/5	14/4	12/8	0	0	14/9	57/9	0	1
37/4	100	40/9	18/0	15/6	0	0	14/5	51/9	3	2
34/5	100	42/4	16/4	15/2	0	0	15/9	52/5	18	3
42/2	71/4	37/4	22/3	11/6	6/4	2/5	9/98	47/2	36	4
47/8	85/6	100	19/6	0	0	3/4	18/1	58/9	59	5
35/7	86/5	66/2	16/0	8/9	0	2/5	17/4	55/2	100	6
42/0	77/5	13/5	20/7	16/0	5/8	0/2	6/6	50/7	59/41	7

Y ترکیبات ناشناس. X درصد تبدیل فرمالدهید. XS درصد متیلال در محصول واکنش. S گزینش پذیری DMM.

ژانگ²⁰ و همکارانش [17] دی‌متوکسی متان را با استفاده از کاتالیست HZSM-5 سنتز نمودند. ایشان این کاتالیست را با استفاده از روش تبادل یونی حالت جامد HZSM-5 با CuCl₂ به دست آوردند. سپس با طیف جذبی پرتوی ایکس²¹ آن را مورد شناسایی قرار داده و نتیجه گرفتند که همه گونه‌های Cu تثبیت شده بر

¹⁹ Pavlenko

²⁰ Zhang

²¹ X-ray Absorption Spectrum

زئولیت به صورت Cu^+ بوده و مولکول‌های Cu^+ به صورت Cu-O با عدد کوردیناسیون 2/7 در ساختار زئولیت حضور دارند. دو محصول اصلی به دست آمده از تبدیل متانول با بکارگیری این کاتالیست، دی‌متیل‌کربنات و دی‌متوکسی‌متان هستند. کلیه آزمایش‌های انجام شده با کاتالیست‌های سنتز شده توسط ایشان نشان داده است که با افزایش تبدیل متانول مقدار گزینش‌پذیری نسبت به دی‌متیل‌کربنات کاهش می‌یابد در حالی که گزینش‌پذیری نسبت به DMM روند افزایشی دارد. برای کاتالیست‌های Cu-ZSM-5 مقدار گزینش‌پذیری نسبت به DMM برابر 40% گزارش شده است.

مقایسه کارایی کاتالیست‌های بکار رفته در سنتز متیلال از متانول

در جدول 11 خلاصه‌ای از عملکرد برخی از کاتالیست‌های به کار رفته در سنتز متیلال از متانول آورده شده است. از بررسی نتایج ارائه شده در جدول 11 می‌توان نتیجه گرفت که بهترین عملکرد از لحاظ گزینش‌پذیری نسبت تولید متیلال را $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ اصلاح شده اسیدی در دمای 423 K از خود نشان داده است. این در حالی است که بالاترین میزان تبدیل متانول را با بکارگیری کاتالیست $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ اصلاح شده در دمای 423 K می‌توان به دست آورد.

بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که متیلال به عنوان یک فرآورده‌ی پرکاربرد و با اهمیت از واکنش اکسایشی متانول و همچنین واکنش متانول و فرمالدهید تهیه می‌شود. در فرآیند تبدیل متانول به متیلال دو نوع سایت فعال مورد نیاز است: سایت‌های اکسایش-کاهش و سایت‌های اسیدی، لذا کاتالیستی مناسب است که دارای هر دو سایت فعال باشد. در میان کاتالیست‌های بررسی شده، کاتالیست‌های اکسید وانادیم در دمای پایین عملکرد بالایی از خود نشان دادند که می‌تواند به سایت‌های اسیدی و سایت‌های اکسایش-کاهش مربوط باشد. بررسی‌های انجام شده به کمک کاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد که روش‌های آماده‌سازی، دمای واکنش، دمای کلسینه، مقدار سایت‌های اسیدی، مساحت سطح ویژه و اندازه منافذ بر روی عملکرد کاتالیست تاثیر دارند و با تغییر هر یک گزینش‌پذیری DMM و درصد تبدیل متانول تغییر می‌کند. افزایش تعداد سایت‌های اسیدی در کاتالیست باعث افزایش گزینش‌پذیری متیلال می‌شود، البته مقدار اضافی اسید باعث مسمومیت و کاهش فعالیت سطح کاتالیست می‌شود. کاتالیست‌های تهیه شده در سایز نانو مساحت سطح بیشتری دارند و تعداد سایت‌های اسیدی و تعداد سایت‌های اکسایش-کاهش بیشتری دارند.



جدول 11. خلاصه‌ای از عملکرد برخی از کاتالیست‌های به کار رفته در سنتز متیلال از متانول

ردیف	نویسنده	کاتالیست	دما (K)	درصد تبدیل متانول	درصد گزینش پذیری نسبت به متیلال	مرجع
1	Guo و همکارانش	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SBA-15	453	17/79	53/8	[2]
2	Yuon و همکارانش	SbRe ₂ O ₆	573	6/5	92/5	[5]
3	Guo و همکارانش	V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SO ₄	403	45	92	[6]
4	Lu و همکارانش	V ₂ O ₅ /TiO ₂ اصلاح شده اسیدی	423	49	93	[7]
5	Zhao و همکارانش	V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SO ₄	423	61	86	[8]
6	Guo و همکارانش	VO _x / TiO ₂	393	48/56	91/76	[9]
7	Luo و همکارانش	مواد مزوپروس V-Ce-Ti-O	423	72	85	[10]
8	Zeng و همکارانش	Modified VO _x /Al ₂ O ₃	423	73/2	68/8	[11]
9	Thavornprasert و همکارانش	iron Fe-Mo-O molybdate mixed oxides	528	46	85	[12]
10	Secordel و همکارانش	Re/TiO ₂	513	35/6	81/2	[13]
11	Iwasawa و همکارانش	ReO _x	513	15/5	90/5	[14]
12	Nikonova و همکارانش	ReO _x / TiO ₂ , ReTaO _x /TiO ₂	250	23	67	[15]
13	Pavlenko و همکارانش	H-ZSM-5	453	17/79	53/80	[16]
14	Zhang و همکارانش	Cu-ZSM-5	403	-	40	[17]

منابع و مأخذ

1. R. Zhu., X. Wang., H. Miao., X. Yang, Z. Huang. (2011) Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine. *Fuel.*, 90, 1731–1737.
2. H. Guo., D. Li., H. Xiao., J. Zhang., W. Li., Y. Sun. (2009) Methanol selective oxidation to dimethoxymethane on H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 supported catalysts . *Korean J. Chem. Eng.*, 26, 902-906.
3. Y. Zhang., I. J. Drake., D. N. Briggs., A. T. Bell. (2006) Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5. *J Catal.*, 244, 219–229.
4. H. Kim., D. R. Park., S. Park., J. Jung., S. B. Lee., I. K. Song. (2009) Preparation, characterization, and catalytic activity of H₅PMo₁₀V₂O₄₀ immobilized on nitrogencontaining mesoporous carbon (PMo₁₀V₂/N-MC) for selective conversion of methanol to dimethoxymethane. *Korean J. Chem. Eng.*, 26, 660-665.
5. Y. Yuan., H. Liu., H. Imoto., T. Shido., Y. Iwasawa. (2000) Performance and Characterization of a New Crystalline SbRe₂O₆ Catalyst for Selective Oxidation of Methanol to Methylal. *J Catal.*, 195, 51–61.

6. H. Guo., C. Chen., Y. Xiao., J. Wang., Zh. Fan., D. Li., Y. Sun. (2013) Influence of preparation method on the surface and catalytic properties of sulfated vanadia–titania catalysts for partial oxidation of methanol. *Fuel Processing Technology.*, 106,77–83.
7. X. Lu., Z. Qin., M. Dong., H. Zhu., G. Wang., Y. Zhao., W. Fan., J. Wang. (2011) Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V_2O_5/TiO_2 catalysts. *Fuel.*, 90,1335–1339.
8. H. Zhao., S. Bennici., J. Shen., A. Auroux. (2010) Nature of surface sites of $V_2O_5-TiO_2/SO_4$ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane. *J Catal.*, 272,176–189.
9. H. Guo., D. Li., D. Jiang., W. Li., Y. Sun. (2010) The One-Step Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Nanostructure Vanadium-Based Catalysts. *Catal Lett.*, 135, 48–56 .
10. J. Liu., Q. Sun., Y. Fu., H. Zhao., A. Auroux., J. Shen. (2008) Preparation of Mesoporous V–Ce–Ti–O for the Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *Catal Lett.*, 126,155–163.
11. D. Zeng., Sh. Liu., G. Wang., H. Chen., J. Xu., F. Deng. (2013) Effect of Surface Acid Properties of Modified VO_x/Al_2O_3 Catalysts on Methanol Selective Oxidation. *Catal Lett.* 143,624-629.
12. K.-a. Thavornpraserta., M. Caprona., L. Jalowiecki-Duhamela., O. Gardolla., M. Trentesauxa., A.-S. Mamedea., G. Fanga., J. Fayea., N. Touatia., H. Vezina., J.-L. Duboisd., J.-L. Couturierf., F. Dumeignil. (2014) Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental.* 145, 126– 135.
13. X. Secordel, E. Berrier, M. Capron, S. Cristol, J.F. Paul, M. Fournier, E. Payen. (2010) TiO_2 -supported rhenium oxide catalysts for methanol oxidation: Effect of support texture on the structure and reactivity evidenced by an operando Raman study. *Catalysis Today* 155 , 177–183.
14. Y. Yuan., Y. Iwasawa. (2002) Performance and characterization of supported Rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to methylal. *J Phys Chem.*, 106, 4441-4449.
15. O. A. Nikonova., M. Capron., G. Fang., J. Faye., A.S. Mamede., L. Jalowiecki-Duhamel., F. Dumeignil., G. A. Seisenbaeva. (2011) Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM. *J. of Catal.*, 279. 310–318.
16. N. V. Pavlenko., Y. N. Kochkin., N. V. Vlasenko., K. N. Khomenko., V. V. Brei. (2000).Effect of crystallinity in HZSM-5 amorphous alumosilica systems on their catalytic properties in the synthesis of dimemtoxymethane. *Theo Exp chem.*, 36, 124-128.
17. Y. Zhang., D. N. Briggs., E. de Smit., A. T. Bell. (2007) Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite. *J of Catal.*, 251, 443–452.