

سنتر و تعیین مشخصات کاتالیست ترکیبی ZSM-5/Beta بدون استفاده از قالب و مدل سازی سینتیکی در فرایند تبدیل متانول به بنزین

سیده فائزه میرشفیعی^۱، رضا خوشبین^۲، رامین کریمزاده^{۳*}، زهرا نرگسی^۲

۱- دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، f.mirshafiee@modares.ac.ir

۲- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramin@modares.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی شیمی، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، r.khoshbin@bzte.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۰، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۰۷)

چکیده: جستجو برای یافتن روش‌های جایگزین برای تولید سوخت‌های مهمی همچون بنزین بسیار اهمیت دارد. یکی از این فناوری‌ها، فرایند تبدیل متانول به بنزین بوده که در آینده جایگاه اقتصادی بالایی خواهد داشت. فعالیت زئولیت ZSM-5 که کاتالیست متداول این فرایند است با گذشت زمان و در اثر رسوب کک کاهش می‌یابد، در نتیجه تولید یک کاتالیست مقاوم در برابر کک از لحاظ صنعتی مورد توجه است. در این پژوهش، کارایی کاتالیست ترکیبی متشکل از زئولیت‌های ZSM-5 و Beta در بهبود توزیع محصولات مایع و مقدار رسوب کک مورد مطالعه قرار گرفته است. برای کاهش در هزینه‌ها، این دو زئولیت بدون استفاده از قالب و با استفاده از منبع طبیعی سبوس برنج سنتر شدند. نتایج نشان می‌دهد با ورود زئولیت بتا، اسیدیته کاتالیست ترکیبی کاهش داشته که این امر در کنار بهبود خواص ساختاری کاتالیست از طریق ایجاد حفرات مزو، موجب بهبود عملکرد در فرایند MTG شده است به گونه‌ای که بر روی این کاتالیست، زمان غیرفعال شدن، ۶۰ درصد نسبت به کاتالیست ZSM-5 افزایش داشته است. همچنین بررسی سینتیک فرایند با استفاده از مدل توده‌ای کرامبیک که شامل سه توده متانول/دی متیل اتر، اولفین‌های سبک و بنزین بوده است نشان داد نتایج حاصل از مدل دارای تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از آزمایشگاه است.

کلیدواژگان: زئولیت ترکیبی، ZSM-5، Beta، بدون قالب، سینتیک توده‌ای

مقدمه

سوخت‌های هیدروکربنی مایع، به‌علت انرژی بالا و همچنین حمل و نقل آسان، نقش مهمی را در زنجیره انرژی جهانی ایفا می‌کنند [۱]. افزایش تقاضای انرژی سبب شده بشر همواره در جستجوی فناوری‌های جدید باشد. برای تولید سوخت هیدروکربنی مانند بنزین، فناوری و مسیرهای مختلفی وجود دارند، یکی از فرایندهای متداول، روش فیشر تروپش^۱ است، بنزین تولیدی به کمک این فرایند، دارای عدد اکتان بالایی نیست و محصول، شامل ترکیبات اکسیژن‌دار و اولفینی فراوانی است که کیفیت بنزین را کاهش می‌دهد، ضمن آنکه هزینه تولید بالاتری نیز دارد. فرایند دیگر برای تولید این سوخت ارزشمند،

1. Fischer tropsch

تبدیل متانول به بنزین^۱ است که در دهه اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲]. یکی از موارد مهم در این فرایند، کاتالیست مورد استفاده است.

زئولیت‌های میکرو حفره به‌طور گسترده به‌عنوان کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن در صنعت مورد استفاده هستند، این نوع از کاتالیست‌ها به‌علت مساحت سطح بالا، سایز حفرات و اسیدیته قابل تنظیم، دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می‌باشند [۳]. یکی از این زئولیت‌های پرکاربرد زئولیت ZSM-5 است که گزینش‌پذیری بالایی نسبت به محصولات هیدروکربنی محدوده بنزین دارد. چالشی که در رابطه با زئولیت متداول ZSM-5 در فرایند تبدیل متانول به بنزین وجود دارد، کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان به‌واسطه نشست کک است. غیرفعال شدن سریع بر روی زئولیت ZSM-5 به‌دلیل وجود حفرات نسبتاً کوچک در ساختار این زئولیت است. از جمله روش‌هایی که برای افزایش طول عمر کاتالیست می‌توان به‌کار برد، استفاده از فناوری کاتالیست‌های ترکیبی^۲ است که با بهره‌گیری همزمان از مزایای دو زئولیت سبب بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود. ژائو و همکاران، زئولیت ترکیبی Y-β که زئولیت Y به‌عنوان هسته و بتا به‌عنوان پوسته است را در هیدروکراکینگ^۳ VGO به‌کار گرفتند. با استفاده از این زئولیت ترکیبی، بازده سوخت جت و نفتای سنگین ۵۰ درصد افزایش و بازده دیزل ۱۲ درصد کاهش نسبت به نمونه ترکیب فیزیکی داشته است که این افزایش در بازده، به‌دلیل ایجاد حفرات سلسله مراتبی بوده است. همچنین، بهترین نتیجه از لحاظ فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به محصولات میان تقطیر برای زئولیت ترکیبی با ۲۰ درصد وزنی زئولیت بتا حاصل شد [۴]. دی و همکاران، تبدیل متانول به بنزین با استفاده از کاتالیزور ترکیبی ZSM-5/MCM-48 را مورد مطالعه قرار دادند. بر روی این کاتالیست، گزینش‌پذیری به آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های بالای ۵ کربن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۴۴/۳ درصد و ۳۴/۵ درصد بوده است در حالی که بر روی زئولیت ZSM-5 گزینش‌پذیری ۸۲/۳ درصد و ۲۷/۳ درصد بوده است. بهبود کیفیت حاصل شده، به‌خاطر حضور زئولیت MCM-48 بوده که با قرار گرفتن بر روی زئولیت ZSM-5، سبب بهبود مشخصات انتقال جرمی و کاهش ممانعت‌های نفوذی و همچنین سبب کاهش اسیدیته سطحی حفرات در کامپوزیت شده است [۵]. لی و همکاران، از زئولیت ترکیبی ZSM-5/Beta در تبدیل مخلوط آروماتیک‌های ۸-کربنی متشکل از متا زایلین، اورتو زایلین و اتیل بنزن برای تولید پارازایلین استفاده کردند. نتایج نشان داد کاتالیست ترکیبی پایداری بالایی در طول ۱۰۰ ساعت واکنش داشته است. تولید پارازایلین نیز از ۲۴/۸ درصد بر روی زئولیت بتا و ZSM-5 به حدود ۹۹ درصد بر روی زئولیت ترکیبی افزایش داشته است [۶]. وو و همکاران، سنتز کاتالیست ترکیبی SAPO-34/ZSM-5 با استفاده از روش کریستالیزاسیون دو مرحله‌ای را مورد هدف قرار دادند. نتایج نشان دادند در طی این اقدام، قدرت سایت‌های اسیدی قوی و ضعیف تعدیل شده و حفرات مزوی بسیاری شکل گرفتند که منجر به افزایش کانورژن متانول تا ۹۸ درصد شد. همچنین، این نمونه در مقابل تشکیل کک مقاومت بالایی از خود نشان داد، به‌گونه‌ای که در فرایند MTO طول عمر ۱۳۸۰ دقیقه‌ای داشته است [۷].

با توجه به مطالعات انجام شده، به‌نظر می‌رسد استفاده از غربال مولکولی ترکیبی ZSM-5/Beta باعث افزایش پایداری کاتالیست در برابر نشست کک شود. چون زئولیت بتا یک زئولیت بزرگ حفره با سایز تقریبی ۰/۶۷ نانومتر است در نتیجه انتظار می‌رود عملکرد بهتری در هنگام غیرفعال شدن از زئولیت‌های متوسط حفره مانند زئولیت ZSM-5 نشان دهد [۸]. همچنین محصول اصلی زئولیت بتا در فرایند تبدیل متانول، ترکیبات سبک‌تری مانند آلکان‌ها و اولفین‌ها می‌باشند که استفاده از این اولفین‌ها به‌عنوان پیش ماده تولید کننده بنزین می‌تواند به افزایش تولید بنزین کمک کند [۹]. اگرچه کاربرد زئولیت بتا در بسیاری از کاربردهای کاتالیستی اثبات شده است، اما به‌دلیل استفاده از قالب در سنتز این نوع از زئولیت، استفاده از آن در مقایسه با کاتالیست‌های متداول تجاری مانند زئولیت Y محدود شده است [۱۰]. استفاده از این قالب‌های ساختار دهنده هزینه

1. Methanol to gasoline
2. Composite catalyst
3. Vacuum gas oil

بسیار بالایی دارد، نیاز به استفاده بالایی از انرژی در طی کلسیناسیون دارد و درعین حال آلودگی‌هایی برای محیط زیست ایجاد می‌کند [۱۱]. سوی و همکاران، توانستند بدون استفاده از قالب، تنها در طی زمان کریستالیزاسیون ۸ ساعت، زئولیت بتای مزوحفره با مشخصات حفره‌ای بسیار مناسبی سنتز کنند. نتایج نشان دادند این نمونه ظرفیت جذب بالایی داشته است به‌گونه‌ای که در جذب متیلن بلو، ظرفیت ۴ برابری نسبت به زئولیت بتای معمولی از خود نشان داد [۱۲]. ژنگ و همکاران، زئولیت بتا را در غیاب قالب و با استفاده از دانه‌های رادیکالی شده سنتز کردند. نتایج نشان دادند زئولیت بتای حاصل شده غنی از آلومینیوم بوده و ضمناً در حضور این دانه‌ها، زمان کریستالیزاسیون تا ۳۳ درصد کاهش داشته است [۱۳]. لذا، در این پژوهش برای کاهش در هزینه‌ها، سنتز این دو زئولیت و در نهایت زئولیت ترکیبی، بدون استفاده از قالب و با استفاده از منبع طبیعی ارزان قیمت سیوس برنج انجام شده است.

یکی از ابزارهای مهم برای فهم بهتر فرایند و توصیف عملکرد کاتالیست، مدل‌سازی سینتیکی فرایند است. سینتیک واکنش یکی از مهمترین اطلاعاتی است که برای مدل‌سازی رآکتورهای شیمیایی و شبیه‌سازی انواع رآکتورها در شرایط عملیاتی مختلف مورد نیاز است [۱۴]. به‌دلیل پیچیدگی فراوان واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین، عموماً از مدل سینتیکی توده‌ای^۱ استفاده می‌شود. در این مدل گروه‌های مولکولی مشابه را به‌صورت یک توده در نظر گرفته که با ساده‌سازی معادلات سینتیکی، پیشگویی نسبتاً واقعی از فرآیند مورد نظر ارائه می‌شود. از اواخر دهه ۷۰ میلادی مطالعات گسترده‌ای برای یافتن مدل سینتیکی مناسب برای واکنش تبدیل متانول به اولفین و بنزین بررسی شد. چانگ و سیلوستری اولین مدل سینتیکی را برای این فرایند ارائه کردند [۱۵]. طبق این مدل، متانول و دی‌متیل اتر به سرعت به تعادل می‌رسند سپس این گروه ابتدا به الفین‌های سبک و در نهایت به الفین‌های سنگین، پارافین‌ها و آروماتیک‌ها تبدیل می‌شوند. از آنجایی که تولید DME بر اساس یک واکنش تعادلی پیش می‌رود، بنابراین مخلوط ترکیبات اکسیژن‌دار در حال تعادل (متانول، دی‌متیل اتر و آب) را می‌توان به‌عنوان یک گروه سینتیکی منفرد در نظر گرفت. چن و ریگان نیز اذعان کردند که واکنش مواد اکسیژن‌دار بر روی زئولیت ZSM-5 می‌تواند به‌صورت یک واکنش اتوکاتالیستی ناپدید می‌شود. سرعت از بین رفتن ترکیبات اکسیژن‌دار درجه یک بوده است و مدلی که این تیم تحقیقاتی پیشنهاد دادند با داده‌های تجربی سازگاری خوبی داشته است [۱۶]. در پژوهش دیگری، چانگ بر اساس تعدادی فرضیات مدل پیشنهادی چن و ریگان را بهبود داد. در این مدل فرض شده است متانول و دی‌متیل اتر همواره در حالت تعادل بوده و می‌توان آن‌ها را یک گروه واحد قلمداد کرد. همچنین سرعت تولید و مصرف ترکیبات حدواسط فعال، نسبت به گروه اکسیژن‌دارها از درجه اول است. در این مدل الفین‌ها را می‌توان به‌صورت یک گروه تلقی کرد و سرعت تولید و مصرف الفین‌ها از درجه اول است [۱۷]. در سال ۱۹۸۳ میهاییل و همکاران نیز، مدل خود را بر اساس نوع غیر توده‌ای برای زئولیت ZSM-5 با نسبت $SiO_2/Al_2O_3=20$ ارائه کردند که در آن مکانیزم واکنش متشکل از ۵۳ واکنش و ۳۲ ترکیب بوده است. در این مدل فرض شد که دی‌متیل اتر در یک واکنش تعادلی با متانول، یون CH_2 : تولید کرده و سپس این یون به ترکیبات اکسیژن‌دار حمله کرده که در طی آن ابتدا ترکیبات اولفینی سبک شکل گرفته و پس از آن اولفین‌های سنگین تولید خواهند شد [۱۸]. در سال ۲۰۰۱ نیز، گایوبو و همکارانش یک مدل سینتیکی برای تبدیل متانول به بنزین ارائه کردند که شامل ۸ واکنش و ۵ گروه بود که در آن اثر آب در واکنش به‌صورت عبارتی در مخرج کسر گزارش شده بود تا اثر آب موجود در محیط واکنش، بر میزان سرعت تشکیل محصولات مختلف تعیین شود [۱۹]. به‌دلیل پیچیدگی فراوان واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین، با وجود تحقیقات گسترده‌ای که انجام شده است، هنوز مکانیزم این واکنش‌ها به‌طور کامل و دقیق مشخص نشده است و ابهاماتی در این زمینه وجود دارد.

بنابراین در این پژوهش با توجه به اهمیت فرایند تبدیل متانول به بنزین، تلاش شد مشخصات پایداری و انتقال جرم کاتالیست متداول این فرایند با استفاده از فناوری "کاتالیست ترکیبی" بهبود یابد. در این راستا، سنتز زئولیت ترکیبی ZSM-5/Beta مورد هدف قرار گرفت. ضمناً، برای کاهش هزینه تمام شده ساخت این کاتالیست، سنتز زئولیت ZSM-5 و Beta و در

1. Lumped kinetic model

نهایت زئولیت ترکیبی، بدون استفاده از قالب و با استفاده از منبع طبیعی سبوس برنج انجام شده است. همچنین، با توجه به اهمیت این فرایند از منظر سینتیک واکنش، پارامترهای سینتیکی با انتخاب مدل سینتیک توده‌ای مناسب و حل معادلات حاصل شده به کمک نرم‌افزار متلب^۱، به دست آمده است. به منظور توسعه مدل سینتیکی، آزمایش‌ها در سه دمای ۳۸۰، ۴۰۰ و ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد و برای زمان ماند‌های ۲۰، ۳۳ و 66 h^{-1} در رآکتور بستر ثابت آزمایشگاهی انجام شده است. با استفاده از مدل ارائه شده، توزیع محصولات نیز برحسب تغییرات زمان ماند برای دماهای مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

برای سنتز زئولیت ZSM-5، از خاکستر سبوس برنج که در آزمایشگاه فراوری شده به عنوان منبع سیلیسیم، آلومینیوم هیدروکسید به عنوان منبع آلومینیوم، سدیم هیدروکسید به عنوان عامل قلیایی و آب دو بار تقطیر شده استفاده شده است. برای سنتز زئولیت بتای بدون قالب، از خاکستر سبوس برنج به عنوان منبع سیلیسیم، سدیم آلومینات به عنوان منبع آلومینیوم، سدیم هیدروکسید به عنوان عامل قلیایی، زئولیت بتای تجاری به عنوان دانه و آب دو بار تقطیر شده استفاده شده است. برای فراوری سبوس برنج از اسید کلریدریک استفاده شده است. آمونیوم نیترات برای تبدیل کاتالیست به فرم پروتونی و متانول به عنوان خوراک فرایند، از دیگر موادی بودند که در این سنتز استفاده شده‌اند. سبوس برنج از یکی از شالیکوبی‌های شمال کشور تهیه شده و سایر مواد شیمیایی از شرکت‌های معتبر تولید کننده مواد شیمیایی با خلوص بالا خریداری شدند که جزئیات آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده برای آماده‌سازی کاتالیست

Table 1- Material used for preparing catalysts

Materials	Formula	Application	Company
Methanol	CH_3OH	Feed	Dr.Mojallali
Ammonium nitrate	NH_4NO_3	Ion exchange Agent	Ghatran Shimi
Sodium chloride	NaCl	Ion exchange Agent	Dr.Mojallali
Hydrochloric Acid	HCl	Acid Treatment	Dr.Mojallali
Aluminum Hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Aluminum Source	Riedel-de Haën
Sodium Aluminat	NaAlO_2	Aluminum Source	TECHNICAL
Sodium Hydroxide	NaOH	Alkaline Agent	Dr.Mojallali
Commercial Beta zeolite	Beta	Seed	Zeolite

روش سنتز کاتالیست

برای سنتز کاتالیست ZSM-5 و Beta، ابتدا دستورالعمل فراوری سبوس برنج و نحوه آماده‌سازی نمونه بتایی که قرار است به عنوان دانه در سنتز بتای بدون قالب استفاده شوند، ذکر شده است و در ادامه سنتز زئولیت بتا و زئولیت ترکیبی شرح داده شده است.

فراوری سبوس برنج

برای تهیه SiO_2 ، سبوس برنج ابتدا با محلول یک مولار HCl با نسبت ۱:۱۰ w/v% به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰-۸۵ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات اسیدشویی قرار می‌گیرد. در ادامه بعد از خنثی‌سازی تا $\text{pH}=7$ و فیلتر کردن این سوسپانسیون،

1. MATLAB
2. Weight Hourly Space Velocity

سبوس برنج حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار داده می‌شود و در نهایت درون کوره با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت مورد پیرولیز قرار گرفته که در نهایت پودری سفید رنگ حاصل می‌شود.

سنتر زئولیت بتا

برای سنتر زئولیت بتا از ترکیب مولی $\text{SiO}_2:1/40\text{Al}_2\text{O}_3:0.36\text{Na}_2\text{O}:40.3\text{H}_2\text{O}$ استفاده شده است. در سنتر زئولیت بدون حضور قالب، دانه زئولیتی نقش اساسی در هدایت رشد بلورهای زئولیت هدف دارد. در این پژوهش، از دانه بتای تجاری به فرم سدیمی در طی سنتر استفاده شده است. برای آماده‌سازی این دانه، با توجه به اینکه زئولیت بتای تجاری به شکل آمونیوم خریداری شده است، ابتدا درون کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود تا به حالت پروتونی تبدیل شود. در ادامه، برای تعویض به فرم سدیمی، این نمونه تحت عمل با محلول سدیم کلرید یک مولار با نسبت ۱:۱۰۰ به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته، نمونه خشک شده و این عملیات سه بار تکرار می‌شود. در نهایت بعد از آخرین مرحله، نمونه در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود. این نمونه به صورت Na^+ BEA نام‌گذاری شده است که طبق تحلیل XRF، دارای $\text{Si}/\text{Al}=8.35$ است.

برای سنتر زئولیت بتا در غیاب قالب، ابتدا ۰/۱۰۲ گرم سدیم آلومینات را در آب مقطر حل کرده، ۰/۶۶۸ گرم سدیم هیدروکسید را به این محلول اضافه کرده و اجازه می‌دهیم تا محلول کاملاً شفاف حاصل شود. سپس ۱/۵ گرم از سیلیکات حاصل از فرآوری سبوس برنج و ۰/۱۵۴ گرم از زئولیت بتای دانه را به آرامی و درحین هم‌زدن به محلول فوق اضافه کرده و ده دقیقه هم زدن ادامه پیدا می‌کند. در نهایت ژل حاصل به اتوکلاو دارای پوشش تفلونی منتقل شده و پس از آب‌بندی کامل به درون آن در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸/۵ ساعت قرار گرفت. پس از سپری شدن زمان مورد نظر و خنک‌سازی اتوکلاو، محتویات درون آن به کمک قیف بوختر متصل به پمپ خلأ صاف شده و برای کاهش pH چندین بار با آب دوبار تقطیر شده شستشو داده شد. بلورهای به‌دست آمده روی شیشه ساعت قرار گرفته و برای خشک شدن، به مدت ۲۴ ساعت درون آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. نام‌گذاری زئولیت سنتر شده به صورت TF-BEA انجام شد.

سنتر زئولیت ترکیبی

سنتر زئولیت ترکیبی با ترکیب مولی $40 \text{SiO}_2: 1 \text{Al}_2\text{O}_3: 4.5 \text{Na}_2\text{O}:1500 \text{H}_2\text{O}$ انجام شده است، بدین صورت که ابتدا سدیم هیدروکسید و آلومینیوم هیدروکسید با آب مقطر مخلوط شده تا محلول آلومینیومی شکل گیرد. در مرحله بعد با مخلوط کردن سبوس برنج فرآوری شده با آب مقطر، دوغاب سیلیسیم اکسید تشکیل می‌شود که بعد از اضافه کردن تدریجی محلول آلومینیومی به این دوغاب و اختلاط به مدت ۴۵ دقیقه، زئولیت بتای سنتر شده بدون قالب با نسبت وزنی ۳۰ درصد (نسبت به سیلیکا) اضافه می‌شود. همان‌طور که مطالعه قبلی‌مان نشان داد، برای زئولیت ZSM-5/Beta سنتر شده با زئولیت بتای تجاری، غلظت ۳۰ درصد از زئولیت بتا، غلظت بهینه‌ای بوده است [۲۰]. در نتیجه در این مرحله غلظت ۳۰ درصد وزنی از زئولیت بتای بدون قالب به کار گرفته شده است. بعد از ۴۵ دقیقه اختلاط، ژل حاصل به اتوکلاو انتقال داده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۸۲ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. سنتر زئولیت ZSM-5 مشابه بوده فقط مرحله اضافه شدن زئولیت بتا حذف می‌شود. بعد از این مدت، محصول به‌دست آمده فیلتر شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. زئولیت سنتر شده به فرم سدیمی بوده و برای استفاده در فرایند تبدیل متانول به بنزین، باید توسط فرایند تعویض یونی به فرم پروتونی درآید. بدین منظور زئولیت ZSM-5/Beta را با محلول ۱ مولار آمونیوم نیترات مخلوط کرده، دوغاب حاصل را به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگاه‌داشته تا عملیات تبادل یونی صورت گیرد. نمونه بعد از هر مرحله تعویض یونی، خشک شده و این عملیات دو بار دیگر نیز تکرار شد. در نهایت بعد از آخرین مرحله، نمونه در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود. جهت شکل‌دهی کاتالیست نیز، پودر کاتالیست سنتر شده و ۵

درصد وزنی بنتونیت توسط آب یونزدایی شده به حالت خمیری درآمده و سپس با استفاده از شابلون به شکل استوانه‌های کوچک با ابعاد $1/5 \times 2/5$ میلی‌متر حاصل شدند. در نهایت، بعد از خشک شدن این قرص‌ها درون آون، نمونه‌های شکل‌دهی شده به مدت ۴ ساعت در کوره با دمایی ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

تعیین ویژگی‌های کاتالیست

به‌منظور مطالعه ساختار بلوری کاتالیست‌های سنتز شده از تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD ساخت شرکت BRUKER مدل D8 Advance کشور آلمان در محدوده $2\theta = 5-80^\circ$ با استفاده از تشعشع $CuK\alpha$ انجام شده است. برای تعیین عناصر تشکیل دهنده ماده مورد نظر، از تحلیل XRF استفاده شده است که با اندازه‌گیری طول موج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف نمونه مورد آزمون، عناصر تشکیل دهنده ماده مورد نظر شناسایی شده و با اندازه‌گیری شدت امواج هر عنصر اندازه‌گیری می‌شود. تحلیل مذکور به کمک دستگاه ساخته شده توسط شرکت فیلیپس^۱ مدل PW2404 ساخت کشور هلند انجام شد. از تحلیل $N_2/ads-de$ برای تعیین مشخصات سطحی کاتالیست سنتز شده استفاده شده و سطح ویژه BET به‌وسیله دستگاه اندازه‌گیری سطح Belsorp mini ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شده است. برای بررسی ذرات نمونه‌ها و تعیین مورفولوژی آن‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) و تصاویر FE-SEM موجود به کمک دستگاه TESCAN-MIRA3 ساخت کشور چک گرفته شده است. برای بررسی خواص اسیدی کاتالیست‌های سنتز شده، تحلیل NH_3-TPD ساخت شرکت میکرومتریکس^۲ ساخت کشور آمریکا مورد استفاده قرار گرفت. برای این کار ابتدا $0/2$ گرم از نمونه به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در جریان هلیوم با دبی ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه گرم می‌شود، سپس تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خنک شده و نمونه در معرض جریانی از گاز آمونیاک با دبی ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه قرار گرفته تا آمونیاک کاملاً جذب شود، در مرحله بعد نمونه تحت جریان هلیوم قرار گرفته تا مولکول‌های آمونیاکی که به‌صورت فیزیکی جذب شده‌اند، از سطح دفع شوند. آنگاه دمای نمونه تا رسیدن دما به دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد بالا می‌رود تا عملیات دفع انجام شود و در عین حال با دستگاه مجهز به آشکارساز حرارتی مورد پایش قرار می‌گیرد. تحلیل حرارتی نمونه‌های کک گرفته نیز با استفاده از دستگاه PerkinElmer ساخت کشور آمریکا انجام شده است. در این آنالیز، دمای نمونه با شیب دمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هوا بالا برده می‌شود که تغییرات وزنی کاتالیست در طی افزایش دما، به مقدار کک تجمع یافته در کاتالیست نسبت داده می‌شود.

سامانه آزمایشگاهی تبدیل متانول به بنزین

عملکرد کاتالیست‌های نانو ساختار سنتز شده در واکنش تبدیل متانول به بنزین در رآکتور بستر ثابت (طول: ۶۰ سانتی‌متر و قطر ۱ سانتی‌متر) در شرایط عملیاتی یک اتمسفر، دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت فضایی $20 h^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفته است. یک گرم از زئولیت شکل‌دهی شده در مرکز رآکتور بارگذاری می‌شود، به‌منظور تثبیت مکان کاتالیست‌ها درون رآکتور، حدود یک سانتی‌متر از قسمت تحتانی و فوقانی بستر با پشم کوارتز پر می‌شود. رآکتور مورد استفاده درون یک کوره قرار دارد که دما را در محدوده ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه می‌دارد. تا زمان رسیدن دمای بستر به دمای واکنش، جریان نیتروژن با دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از روی بستر کاتالیست عبور داده می‌شود، پس از رسیدن به دمای مورد نظر خوراک متانول به کمک پمپ سرنگی به رآکتور تزریق می‌شود. محصول تولید شده بعد از عبور از کندانسور به دو فاز گازی و فاز مایع تقسیم شده و محصولات گازی غیرقابل کندانس شدن در فلر سوزانده می‌شود. محصول مایع نیز که شامل فاز آبی و فاز آلی بوده است، فاز آلی به‌عنوان بنزین با استفاده از یک سرنگ از فاز آبی جدا شده و به‌منظور شناسایی ترکیبات موجود در آن از دستگاه

1. Philips
2. Micromeritics

کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی استفاده می‌شود. شکل ۱، نمای ساده‌ای از سامانه ارزیابی عملکرد رآکتوری مورد استفاده را نشان می‌دهد.

در فرایند MTG، برای مطالعه عملکرد کاتالیست و همچنین مقایسه نمونه‌های مختلف، بررسی دو پارامتر تبدیل متانول و بازده/گزینش پذیری به محصول بسیار اهمیت دارد. با توجه به واکنش تعادلی بسیار سریع متانول به دی متیل اتر، این دو ماده به‌عنوان یک واکنش دهنده در نظر گرفته می‌شوند [۲۱]:

$$X_{MeOH}(\%) = (M_{MeOH(in)} - M_{MeOH(out)}) / M_{MeOH(in)} \times 100 \quad (1)$$

که در آن $M_{MeOH(in)}$ و $M_{MeOH(out)}$ به ترتیب، جرم متانول ورودی (به‌عنوان خوراک) و متانول تبدیل نشده در محصول برحسب گرم می‌باشند.

$$Yield(\%) = M_i / M_{MeOH(in)} \times 100 \quad (2)$$

همچنین، M_i وزن محصول مدنظر برحسب گرم است. پارامتر دیگری که از تقسیم کردن این دو پارامتر به دست می‌آید گزینش پذیری نامیده می‌شود که بدین صورت تعریف می‌شود:

$$Product\ selectivity(\%) = M_i / (M_{MeOH(in)} - M_{MeOH(out)}) \times 100 \quad (3)$$

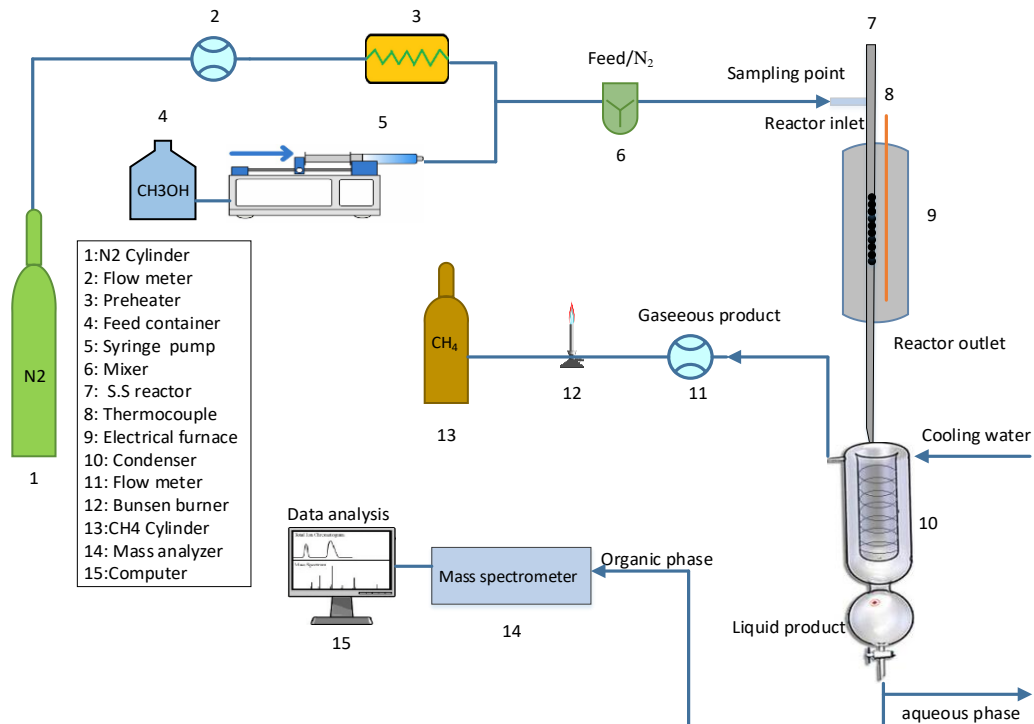


Figure 1- The setup configuration for the MTG tests

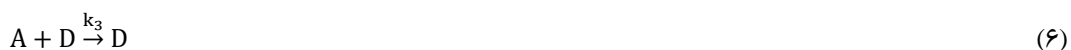
شکل ۱- طرح‌واره ساده از سامانه ارزیابی عملکرد رآکتوری

مدل سینتیکی پیشنهادی

در این بخش مدل سینتیکی پیشنهادی ارائه و روش حل آن همراه با فرضیات مربوطه شرح داده شده است. مدل سینتیکی که برای این فرایند انتخاب شده است، مدل کرامبک^۱ است. این مدل به علت داشتن معادله سرعت نسبتاً ساده، نسبت به سایر

1. Krambeck

مدل‌ها برای حل شدن نیاز به اطلاعات آزمایشگاه کمتری دارد. در عین حال مطالعات مختلف انجام شده نشان دادند که این مدل با داده‌های تجربی همخوانی بالایی دارد به گونه‌ای که شرکت اکسون-موبیل^۱ برای توصیف سینتیک فرایند MTG از این مدل استفاده می‌کرده است. در این مدل برای توصیف سینتیکی پیشرفت فرایند تبدیل متانول به بنزین از سه توده شامل متانول/دی متیل اتر، الفین‌های سبک و هیدروکربن‌های مایع (بنزین) استفاده می‌شود. مدل کرامبک در هر دو رآکتور بستر ثابت و بستر سیال استفاده شده است و پاسخ خوبی داشته است [۲۲]. واکنش‌های ارائه شده در این مدل عبارتند از:



در مکانیزم فوق، A نشان‌دهنده ترکیبات اکسیژن‌دار، C ترکیبات الفینی و D ترکیبات هیدروکربنی در محدوده جوش بنزین هستند [۲۳]. برای توسعه این مدل تعدادی فرضیات به کار گرفته شده‌اند که عبارتند از:

الف) خوراک در ورودی بستر کاملاً تبخیر می‌شود.

ب) همه واکنش‌ها به صورت ابتدایی و برگشت‌ناپذیر فرض شده‌اند.

ج) از گرادیان دمایی درون رآکتور صرف‌نظر می‌شود.

د) از اختلاط جریان در جهت شعاعی صرف‌نظر می‌شود.

به دست آوردن پارامترهای سینتیکی مدل نیاز به حل کردن معادلات پیوستگی جرم هر یک از اجزا دارد. رآکتور مورد استفاده از نوع بستر ثابت با جریان پلاگ^۲ است. با توجه به ابعاد کوچک رآکتور و ناچیز بودن گرادیان غلظت و دما، رابطه موازنه جرم به شکل زیر ساده خواهد شد:

$$\frac{dy_i}{d\left(\frac{W}{FM_0}\right)} = r_i \quad (۸)$$

در این رابطه، W جرم کاتالیست (gr) و FM₀ فلوی جریان متانول (gr/hr) است. با جایگذاری سرعت‌ها، معادلات حاصل

از سه توده مدل کرامبک را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$r_1 = \frac{dy_1}{dt} = -(k_1 y_1 + k_3 y_1 y_3) \quad (۹)$$

$$r_2 = \frac{dy_2}{dt} = k_1 y_1 - k_2 y_2^2 - k_4 y_2 y_3 \quad (۱۰)$$

$$r_3 = \frac{dy_3}{dt} = k_2 y_2^2 + k_3 y_1 y_2 + k_4 y_2 y_3 \quad (۱۱)$$

در این روابط y_i کسر جرمی توده i ، زمان اقامت و k_i ثابت سرعت برای واکنش i است که طبق معادله آرنیوس به دما وابسته است و به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$k_i = k_{i,0} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (۱۲)$$

در این رابطه $k_{i,0}$ فاکتور ثابت مربوط به فرکانس برخورد ذرات و E_i انرژی فعال‌سازی است.

همان‌طور که مشاهده می‌کنید معادلات توسعه یافته برای مدل پیشنهادی، شامل سه معادله و چهار ثابت سرعت است. هدف مسئله به دست آوردن فاکتور $k_{i,0}$ و انرژی فعال‌سازی است، بنابراین تعداد مجهولات مسئله هشت عدد است. با توجه به اینکه تعداد مجهولات مسئله از تعداد معادلات بیشتر است، این معادلات به صورت تحلیلی قابل حل نبوده و باید به صورت عددی همراه با بهینه‌سازی حل شوند. شکل ۲، الگوریتم حل معادلات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

1. Exxon Mobil
2. Plug flow

برای حل معادلات، ابتدا توسط کاربر اطلاعات آزمایشگاهی شامل y_1 ، y_2 و y_3 در دمای T_1 وارد می‌شود در ادامه برای حل معادلات، به k_1 تا k_4 حدس اولیه داده می‌شود. معادلات فوق حل شده و y_i^{model} به دست می‌آید، مقادیر y_i آزمایشگاهی با مقادیر حاصل از مدل مقایسه شده، در صورتی که اختلاف این دو زیاد باشند حدس اولیه تغییر داده می‌شود و این چرخه تا جایی ادامه می‌یابد که این اختلاف به کمترین مقداری که تعریف شده برسد. در این حالت ثوابت سرعت در دمای T_1 به دست می‌آیند که این مراحل برای دو دمای دیگر نیز تکرار می‌شوند. در نهایت با رسم نمودار $\ln k_i$ بر حسب $\frac{1}{T}$ و استفاده از شیب و عرض از مبدا این نمودارها، فاکتور $k_{0,i}$ و انرژی فعال‌سازی قابل محاسبه هستند. برای بهینه‌سازی پارامترهای سینتیکی، تابع خطا به شکل زیر تعریف شده است:

$$EOF = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^3 w_j (y_{i,j}^{\text{exp}} - y_{i,j}^{\text{model}})^2 \quad (13)$$

حل معادلات در نرم‌افزار متلب و با کمک تابع ODE45 (بر اساس روش رانگ-کوتا مرتبه ۴) صورت گرفته و برای کمینه کردن تابع هدف پیشنهادی نیز از الگوریتم Levenberg-Marquardt استفاده شده است.

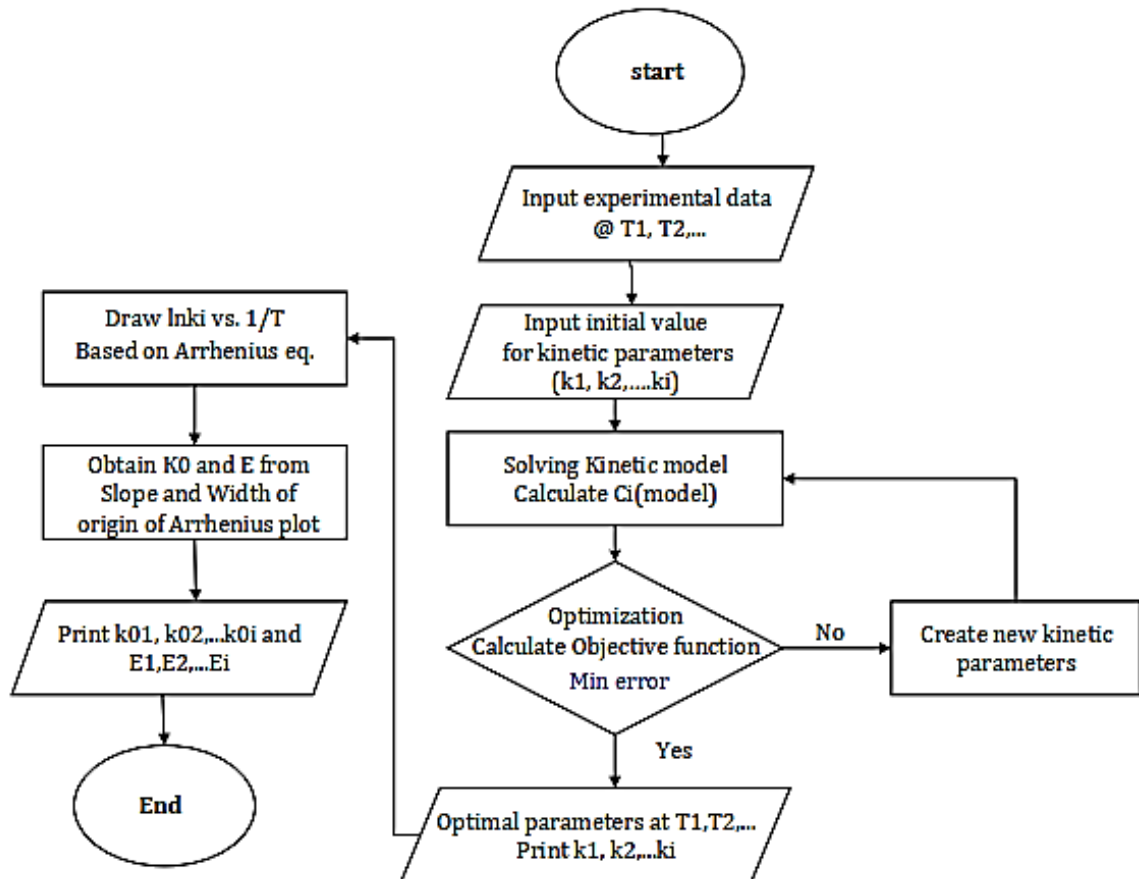


Figure 2- Algorithm of kinetic model to obtain kinetic parameters [24]

شکل ۲- الگوریتم حل مدل سینتیکی برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی [۲۴]

برای تعیین ثابت سرعت واکنش و همچنین سنجش اعتبار نتایج حاصل از مدل، آزمایش‌ها در رآکتور بستر ثابت، بر روی کاتالیست ترکیبی ZSM-5/Beta و در سه سطح دمایی و سه سطح WHSV مطابق با جدول ۲ انجام شدند.

جدول ۲- متغیرهای عملیاتی در بررسی سینتیک فرایند تبدیل متانول به بنزین

Table 2- Operational variables in kinetical investigation of MTG process

Variable	Level 1	Level 2	Level 3
Temperature(°C)	380	400	420
WHSV(hr ⁻¹)	20	33	66

بحث و نتایج

در این بخش ابتدا نتایج حاصل از تعیین مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده شرح داده می‌شود و در بخش دوم نتایج حاصل از حل مدل سینتیکی ارائه خواهد شد.

نتایج تعیین مشخصات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌ها

در ادامه نتایج حاصل از ابزارهای مختلف برای تعیین مشخصات کاتالیست به تفصیل مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد.

تحلیل XRD

مطابق شکل ۳، در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت ZSM-5 سنتز شده در غیاب قالب و با منبع طبیعی سبوس برنج، خطوط طیفی در زوایای ۷/۸، ۸/۸، ۲۳، ۲۳/۹، ۲۴/۵، ۲۷/۸، ۳۰/۲، و ۳۴/۸ درجه، مطابقت ساختار این زئولیت با الگوی استاندارد ۰۰۰۲-۰۴۴-۰۰ را تأیید می‌کنند [۲۵]. همچنین پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۷/۸ و ۲۱/۷۵ درجه مطابقت ساختار زئولیت بتای بدون قالب با الگوی استاندارد ۰۰۷۴-۰۰۴۸ را تأیید می‌کنند. ضمن آنکه هیچ‌گونه پیک اضافه دیگری مبنی بر وجود ناخالصی رویت نمی‌شود. الگوی XRD نمونه ZSM-5/Beta نیز نشان می‌دهد که نمونه کاتالیست ترکیبی با موفقیت سنتز شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار بلوری ZSM-5 با اضافه شدن زئولیت بتای بدون قالب، آسیبی ندیده است و تمامی پیک‌های اصلی مربوط به دو زئولیت ZSM-5 و زئولیت بتا قابل مشاهده می‌باشند که بر حضور همزمان دو فاز درون کاتالیست ترکیبی ساخته شده دلالت دارد، همچنین هیچ‌گونه پیک جدیدی مبنی بر وجود فازهای ناخالص نیز مشاهده نمی‌شود.

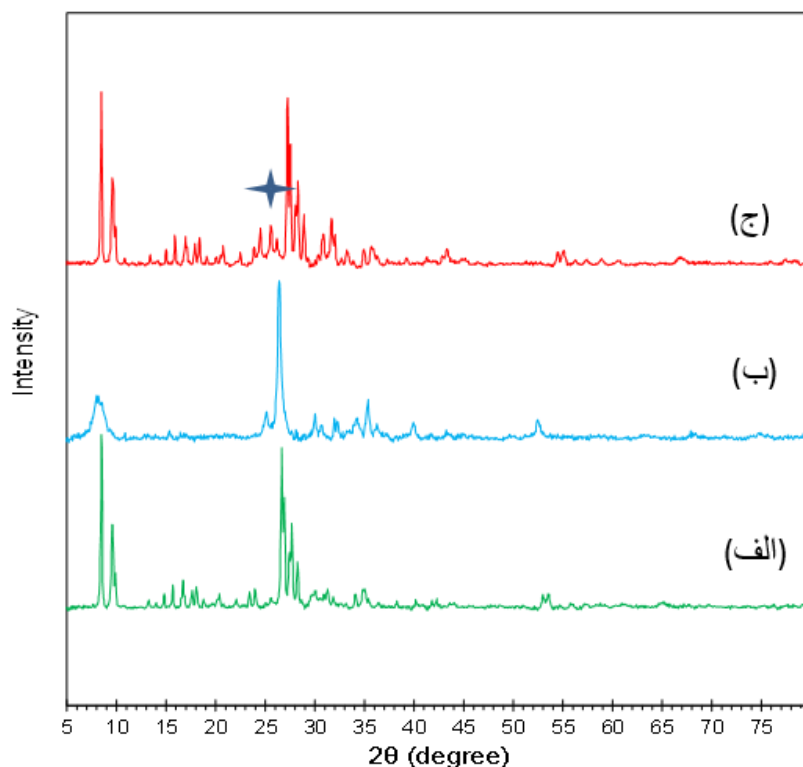


Figure 3- XRD patterns of (a) ZSM-5 , (b) TF-BEA and (c) ZSM-5/Beta

شکل ۳- طیف XRD نمونه‌ها شامل (الف) ZSM-5، (ب) TF-BEA و (ج) ZSM-5/Beta (ستاره: پیک زئولیت بتا)

تحلیل FE-SEM

برای شناسایی و بررسی شکل و اندازه و توزیع ذرات تشکیل دهنده بلورهای زئولیت سنتز شده، از تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) استفاده شده است که تصاویر آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویر نیز مشاهده می‌شود، کاتالیست ZSM-5 سنتز شده مورفولوژی شش وجهی با سایز ذرات $2/9 \times 0/8 \times 0/6$ میکرومتری را دارا است. تصویر مربوط به نمونه بتای سنتز شده بدون قالب نیز نشان می‌دهد، بلورهای به دست آمده ساختاری هشت وجهی دارند که مشابه با مورفولوژی زئولیت بتای طبیعی Tschernichite است [۲۶]. اندازه متوسط کریستال‌ها در حدود ۲۰۰ نانومتر بوده و خود متشکل از ذرات کوچکتر با سایز تقریبی ۲۰ نانومتر می‌باشند که این مشاهدات با سایر گزارش‌های مربوط به سنتز زئولیت بتا بدون استفاده از قالب مطابقت دارد [۲۷]. از مقایسه شکل ۴ (الف) و شکل ۴ (ج) نیز مشاهده می‌شود برای کاتالیست ترکیبی ZSM-5/Beta، ذرات نانومتری بتا به‌طور نسبتاً همگنی بر روی بلورهای شش وجهی ZSM-5 توزیع شده‌اند و توده‌های به هم چسبیده تشکیل نشدند. همین نانو بودن ابعاد زئولیت بتا در کاتالیست ترکیبی سبب می‌شود محصولات به خاطر مسیر نفوذ کوتاه‌تر ساختمان زئولیت را سریع‌تر ترک کرده و در نتیجه مقدار نشست کک کاهش خواهد یافت [۲۸]. همچنین در تصویر مربوط به کاتالیست ترکیبی، هیچ‌گونه فاصله‌ای بین دو زئولیت مشاهده نمی‌شود که این ارتباط تنگاتنگ حضور پیوندهای شیمیایی بین دو زئولیت را تأیید می‌کند [۲۹].

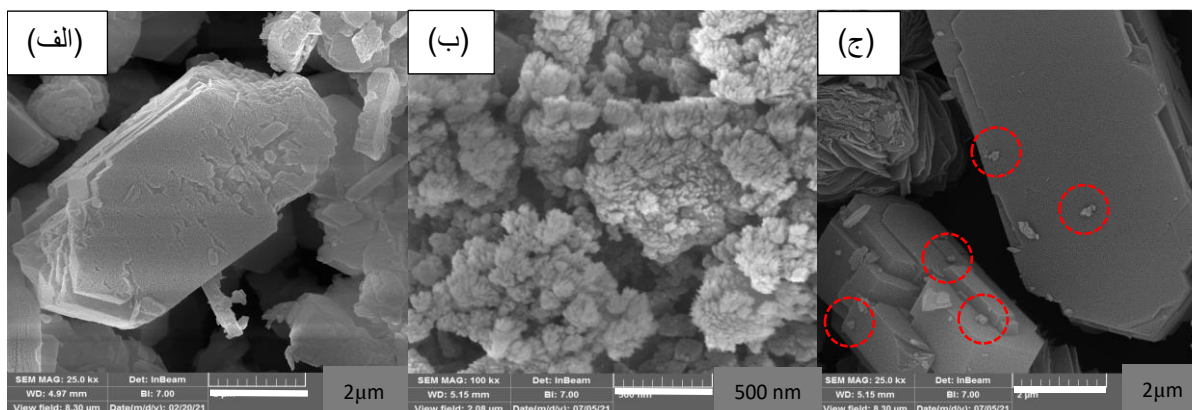


Figure 4- FE-SEM analysis of samples including (a):ZSM-5, (b):TF-BEA and (j):ZSM-5/Beta
 شکل ۴- تصاویر FE-SEM از نمونه‌های سنتز شده شامل (الف):ZSM-5، (ب):TF-BEA و (ج):ZSM-5/Beta

تحلیل BET

خصوصیات سطحی کاتالیست‌های سنتز شده، توسط روش BET مورد ارزیابی قرار می‌گیرد که در جدول ۳ آورده شده است. با مقایسه نتایج ظاهر شده، مشارکت زئولیت بتا در ساختار زئولیت ZSM-5 سبب شده مساحت سطح BET نسبت به زئولیت ZSM-5 کاهش، اما مساحت سطح خارجی نسبت به ZSM-5 افزایش یافته است. همچنین، افزودن زئولیت بتای بدون قالب حجم حفرات کل را ۴۵ درصد افزایش داده است. حجم میکروحفره و حجم مزو حفره نیز به ترتیب ۲ درصد و ۳۰۰ درصد افزایش یافته است. در واقع، بتای بدون قالب وقتی به زئولیت ZSM-5 اضافه می‌شود، حفرات مزوی خوبی ایجاد می‌کند. علت را می‌توان در آن جستجو کرد که زئولیت بتا در محیط قلیایی پایداری نسبتاً کمی دارد و همین امر سبب می‌شود هنگام ورود زئولیت بتا به ژل سنتزی زئولیت ZSM-5، تعدادی از گونه‌های سیلیکونی موجود در ساختار زئولیت بتا، استخراج شده و در نتیجه یک جای خالی و به تعبیری حفرات مزو ظاهر شوند. ضمن آنکه زئولیت بتا خود حفرات مزوی بالایی دارد. البته سیلیکون استخراج شده توسط محلول بازی، با آلومینیوم تأمین شده در ژل سنتزی واکنش می‌دهد و رشد زئولیت بتا بر روی زئولیت ZSM-5 را ارتقا می‌دهد [۳۰]. افزایش در قطر متوسط حفره ZSM-5/Beta نیز نشان از مشارکت زئولیت بتا در ساختار زئولیت ZSM-5 است چرا که زئولیت بتا دهانه حفرات بزرگتری نسبت به زئولیت ZSM-5 دارد [۳۱].

Table 3- Textural properties of synthesized samples

جدول ۳- نتایج تحلیل جذب/ دفع نیتروژن نمونه‌های سنتز شده

Sample	S_{BET}^a	S_{EXT}^b	S_{micro}^b	V_{total}^c	V_{micro}^b	V_{meso}^d	A.P.D(nm)	Total acid amount ^e
TF-BEA	116.90	46.01	70.89	0.120	0.0230	0.097	28.50	-
ZSM-5	231.96	11.03	220.93	0.125	0.0900	0.035	2.16	1.54
ZSM-5/Beta	220.89	11.71	209.18	0.231	0.0920	0.139	4.19	1.29

a: BET_Method (m^2/gr)

b: t-plot Method (m^2/gr): Volume adsorbed at $p/p_0 = 0.99$ (ml/gr)

d: $V_t - V_{Micro}$ (ml/gr)

e: mmol NH_3/g

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنید، در فشارهای نسبی پایین، تمامی نمونه‌ها ایزوترم جذب- دفع نیتروژن نسبتاً مشابهی دارند که مشابه با ایزوترم مواد میکروحفره-مزو حفره است اما در فشار نسبی‌های بالاتر، شیب ایزوترم‌ها و اندازه لوپ آن

متفاوت است، لوپ هیستریزس^۱ موجود در فشارهای نسبی بالا حاکی از حضور حفرات مزو در کنار حفرات میکرو در ساختار این زئولیت‌ها است. ایزوترم ظاهر شده برای نمونه بتای بدون قالب نشان می‌دهد این نمونه حجم حفرات مزوی نسبتاً خوبی دارد. این امر سبب شده است با افزودن زئولیت بتای بدون قالب به زئولیت ZSM-5، اندازه لوپ هیستریزس کاتالیست ترکیبی، بزرگتر از ZSM-5 شود که نشان از افزایش در حجم حفرات مزو است. این نتیجه، با نتایج ارائه شده در جدول ۳ مطابقت دارد. همچنین، مقایسه زئولیت ZSM-5 و ZSM-5/Beta در تحلیل BJH نشان می‌دهد که زئولیت ZSM-5، حفراتی کوچکتر از دو نانومتر دارد، در حالی که جابجایی نمودار به سمت شعاع‌های بزرگتر در نمونه ZSM-5/Beta برحفرات مزوی ایجاد شده پس از مشارکت زئولیت بتا در ساختار زئولیت ZSM-5 دلالت دارد. این نتیجه با نتایج ارائه شده توسط ونگ و همکاران همخوانی دارد، که در آن افزایش در سایز حفرات پس از اضافه شدن زئولیت بتا مشاهده شده است [۳۱].

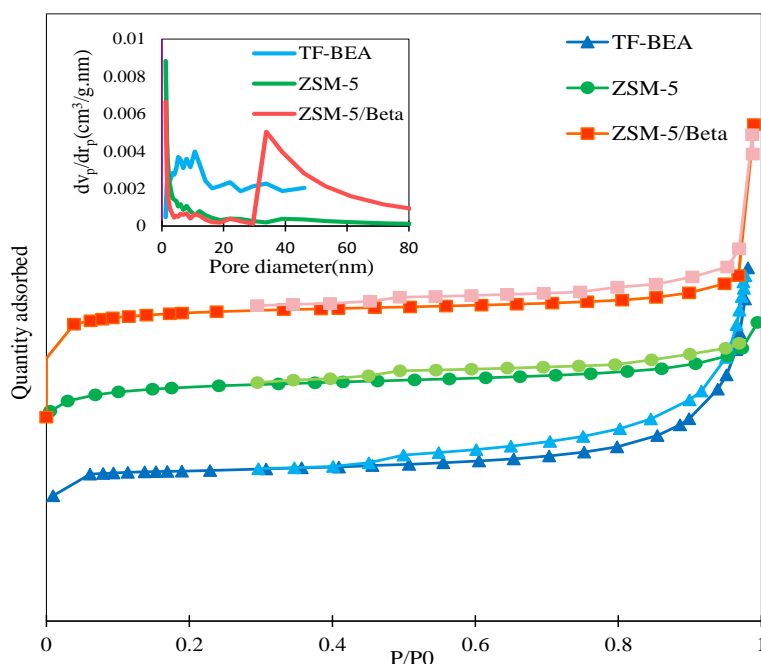


Figure 5- N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of the synthesized samples.

شکل ۵- ایزوترم‌های جذب/ دفع نیتروژن و توزیع سایز حفرات BJH (نمودار داخلی) نمونه‌های سنتز شده

تحلیل NH_3 -TPD

برای تعیین عملکرد کاتالیستی زئولیت‌های سنتز شده در طی واکنش تبدیل متانول به بنزین، یکی از پارامترهای تأثیرگذار اسیدیته، کاتالیست است، یکی از ابزارهای قدرتمند به‌منظور بررسی تعداد سایت‌های اسیدی فعال و قدرت مکان‌های اسیدی، آنالیز NH_3 -TPD است. طبق الگوهای TPD نشان داده شده در شکل ۶، برای دو نمونه زئولیت ZSM-5 و ZSM-5/Beta، این دو زئولیت ماهیت اسیدی متفاوتی دارند. با توجه به اینکه پیک‌های ظاهر شده در بازه دمایی ۱۹۰-۲۳۰ و ۳۰۰-۳۳۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب بیانگر سایت‌های اسیدی ضعیف (ناشی از Al‌های غیرساختاری) و سایت‌های اسیدی قوی (ناشی از Al‌های ساختاری) می‌باشند، دمای واجذب سایت‌های اسیدی ضعیف در نمونه ترکیبی بیشتر از کاتالیست اولیه ZSM-5 است که می‌تواند نشان‌دهنده قدرت بیشتر این سایت‌های اسیدی در نمونه ترکیبی باشد. همچنین، برای کاتالیست ترکیبی کاهش

1. Hysteresis

و افزایش شدت پیک‌ها به ترتیب در دمای بالاتر و پائین‌تر مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده کاهش تعداد سایت‌های اسیدی قوی و افزایش در سایت‌های اسیدی ضعیف است. در فرایند تبدیل متانول به بنزین، سایت‌های اسیدی ضعیف عهده‌دار تولید دی‌متیل اتر و سایت‌های اسیدی قوی منجر به تبدیل اولفین‌های سبک تولید شده در طول واکنش به ترکیبات پارافینی، اولفینی و آروماتیکی سنگین‌تر هستند. با توجه به اینکه تنها مقدار کمی از سایت‌های اسیدی قوی برای تبدیل متانول به محدوده بنزین کافی است و مازاد آن منجر به تشکیل کک می‌شود [۳۲]، بنابراین برای داشتن عملکرد مناسب در فرایند MTG تعداد کمی از این سایت‌ها کافی هستند. با توجه به شکل ۶ و جدول ۳، کاتالیست ترکیبی دارای تعداد سایت‌های اسیدی کمتری است، علی‌الخصوص تعداد سایت‌های اسیدی قوی آن که یکی از عوامل اصلی رسوب کک بر روی حفرات کاتالیست هستند کمتر بوده در نتیجه این نمونه می‌تواند پایداری بیشتری را در تبدیل متانول به بنزین نسبت به کاتالیست ZSM-5 از خود نشان دهد. البته در نهایت عملکرد مناسب کاتالیست در فرایند MTG در گرو بهینه‌سازی عامل اسیدیته با سطح ویژه کاتالیست و مشخصات بافتی آن است [۳۳].

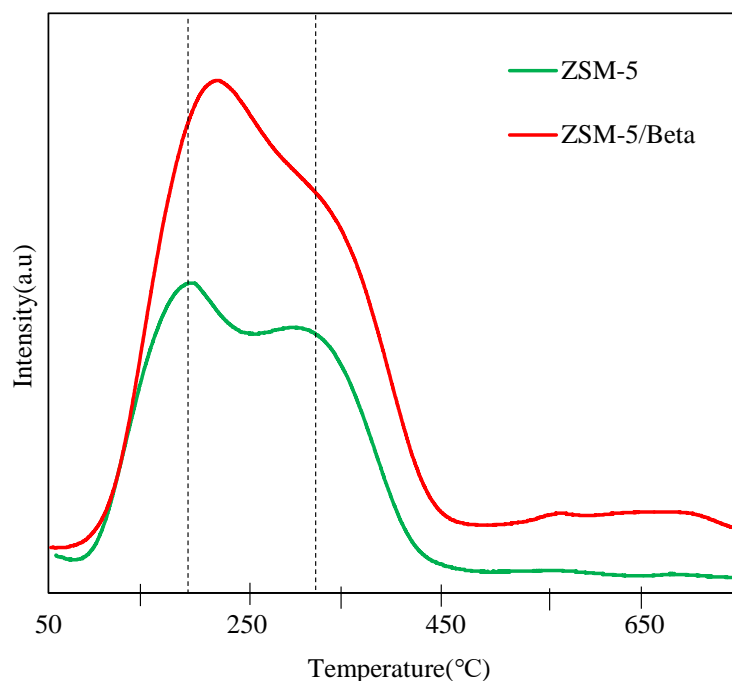


Figure 6- NH₃-TPD analysis of the prepared samples

شکل ۶- آنالیز برنامه ریزی شده دمایی جذب / واجذب آمونیاک نمونه‌های سنتز شده

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در تبدیل متانول به بنزین

در شکل ۷، تأثیر اضافه کردن زئولیت بتا در ساختار زئولیت ZSM-5 بر میزان پایداری این کاتالیست در فرایند MTG بررسی شد. برای نمونه زئولیت ZSM-5، کاهش درصد تبدیل متانول ابتدا با شیب نسبتاً شدیدی رخ می‌دهد که به علت کاهش فعالیت کاتالیست و انسداد سایت اسیدی فعال در اثر رسوب کک بر روی نمونه‌ها است. در ادامه، کاهش درصد تبدیل با شیب کمتری رخ می‌دهد و برای زئولیت بتا، کاهش ثانویه درصد تبدیل دارای شیب کمتری است. نمونه ZSM-5/Beta سنتز شده با بتای بدون قالب، اگرچه مساحت سطح کمتری نسبت به زئولیت ZSM-5 دارد، اما به علت وجود حفرات مزو که جذب متانول بر روی سایت‌های اسیدی را افزایش می‌دهند و همچنین به علت وجود سایت‌های اسیدی لوئیس بیشتر بر روی این نمونه که تبدیل

متانول را افزایش می‌دهند، درصد تبدیل بالاتری دارد. همچنین این زئولیت اسیدیته کمتری دارد و احتمال تولید کک بر روی آن کمتر است. همچنین حفرات مزوی به‌وجود آمده خروج ترکیبات سنگین پیش ساز کک را تسهیل کرده و در نتیجه نشست این ترکیبات و تشکیل کک به تعویق خواهد افتاد. همان‌طور که اشاره شد، حجم حفرات بالاتر بر روی کاتالیست ترکیبی، سرعت جذب متانول بر روی سایت‌های اسیدی را افزایش می‌دهد که این موضوع با یافته‌های سایر محققان مطابقت دارد [۳۴]. در حقیقت اثر هم افزایی این دو زئولیت در کنار یکدیگر منجر به عملکرد بهتر این کاتالیست شده است [۳۵]. طبق قرارداد، مدت زمانی از واکنش که در آن درصد تبدیل متانول بیش از ۸۰ درصد است به‌عنوان زمان غیر غیرفعال شدن کاتالیست و یا به تعبیری طول عمر کاتالیست تعریف شده است [۳۶]. با در نظر گرفتن این نکته، طول عمر کاتالیست بر روی نمونه ترکیبی، ۶۰ درصد بیشتر از نمونه مرجع ZSM-5 بوده است، در نتیجه کاتالیست ترکیبی پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد.

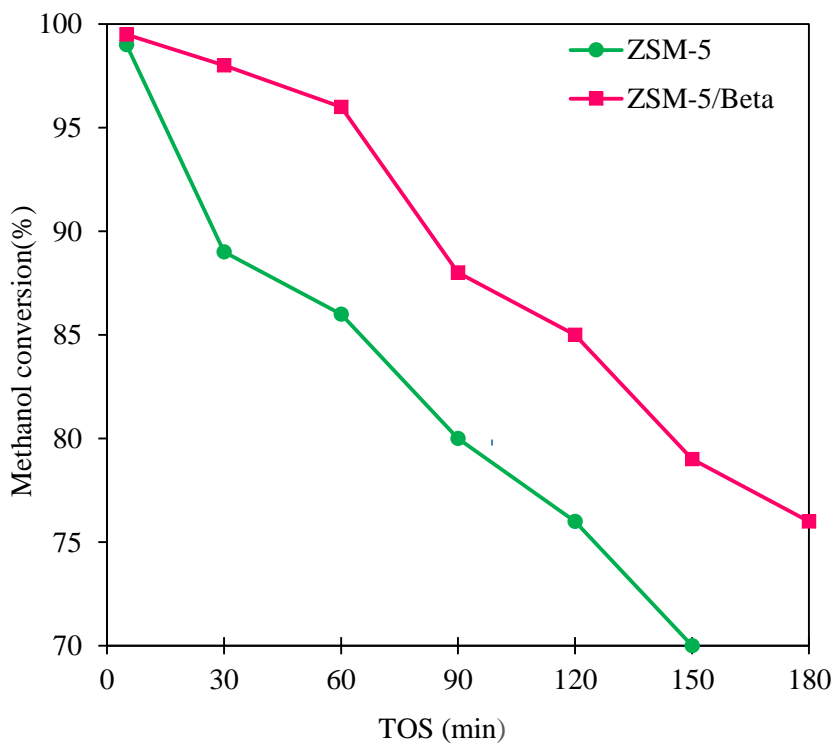


Figure 7- Methanol conversion as a function of time on stream

شکل ۷- درصد تبدیل متانول برحسب زمان واکنش بر روی کاتالیست‌های سنتز شده

کاتالیست ترکیبی در عین پایداری بیشتر، گزینش‌پذیری بیشتری نیز نسبت به ترکیبات آروماتیکی مطابق با شکل ۸ از خود نشان می‌دهد. دلیل آن را هم می‌توان به حفرات مزوی موجود در کاتالیست ترکیبی در کنار اسیدیته مناسب و کافی آن نسبت داد [۳۷]. همان‌طور که اشاره شد اسیدی بودن سایت‌های فعال زئولیت در فرایند MTG، عمدتاً باعث تبدیل ترکیبات الفینی و نفتنی به ترکیبات آروماتیک و پارافینی می‌شود و در نتیجه گزینش‌پذیری به بنزین را افزایش می‌دهد اما در عین حال اگر مقدار آن بیشتر از حد نیاز باشد، سرعت تشکیل کک از طریق واکنش‌های نامطلوب و نشست ترکیبات آروماتیکی سنگین را افزایش می‌دهد. چنانچه این مسئله با حفرات مناسب کاتالیست جبران نشود، در نهایت منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود [۳۸]. همچنین، همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن زئولیت بتا گزینش‌پذیری نسبت به محصولات اولفینی کاهش یافته است که نشان می‌دهد بخش اعظمی از اولفین تولید شده بر روی این کاتالیست، طی واکنش‌های بعدی به بنزین تبدیل

شده است [۳۹]. ضمناً بر روی کاتالیست ترکیبی در مقایسه با کاتالیست ZSM-5، گزینش پذیری به آروماتیک‌های آلکیل‌دار افزایش داشته است. اگرچه افزایش در میزان آروماتیک‌های آلکیل‌دار می‌تواند نشانه‌ای از افزایش عدد اکتان بنزین تولیدی باشد ولی این ترکیبات نیز باید محتوایی مطابق استاندارد داشته باشند، در غیر این صورت منجر به مشکلات محیط‌زیستی شده که برای سلامتی انسان‌ها مضر هستند [۴۰].

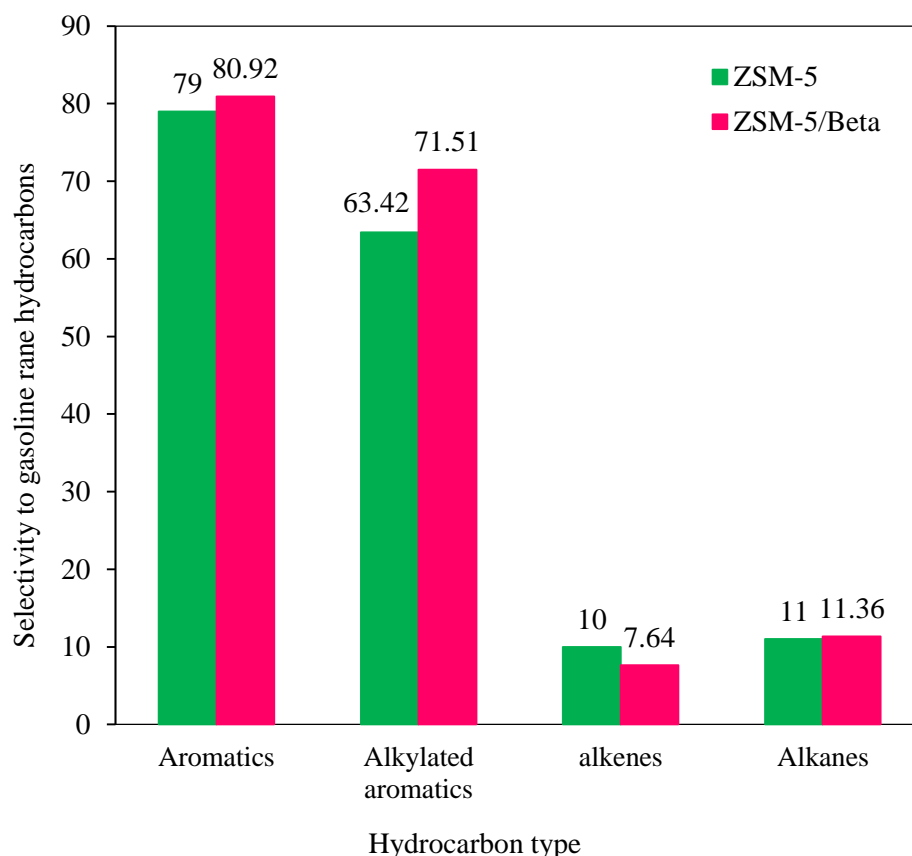


Figure 8- Distribution of liquid product over the synthesized samples.

شکل ۸- گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن‌های محدوده بنزین بر روی کاتالیست‌های مختلف

کاتالیست‌های کک گرفته در هر آزمایش، به‌منظور تعیین میزان کک مورد آنالیز TGA قرار می‌گیرند که نتایج حاصله در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما وزن نمونه‌ها در محدوده دمایی ۸۲۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد که مربوط به احتراق کک است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقدار کک تشکیل شده بر روی نمونه ZSM-5 بیشتر از نمونه ZSM-5/Beta است. همان‌طور که نتایج تحلیل NH_3 -TPD نشان داد، زئولیت ترکیبی اسیدیته کمتری دارد که انتظار می‌رود کک تشکیل شده بر روی این نمونه نیز کمتر باشد، ضمن آنکه مزو بودن حفرات این نمونه هم سبب شد که طول عمر این کاتالیست از نمونه مرجع ZSM-5 نیز بیشتر شود. حجم بالای حفرات مزو با ایجاد دسترسی بیشتر واکنشگرها به سایت‌های اسیدی، موجب تقلیل محدودیت‌های نفوذی برای مولکول‌های بزرگ من جمله پیش‌سازهای کک می‌شوند.

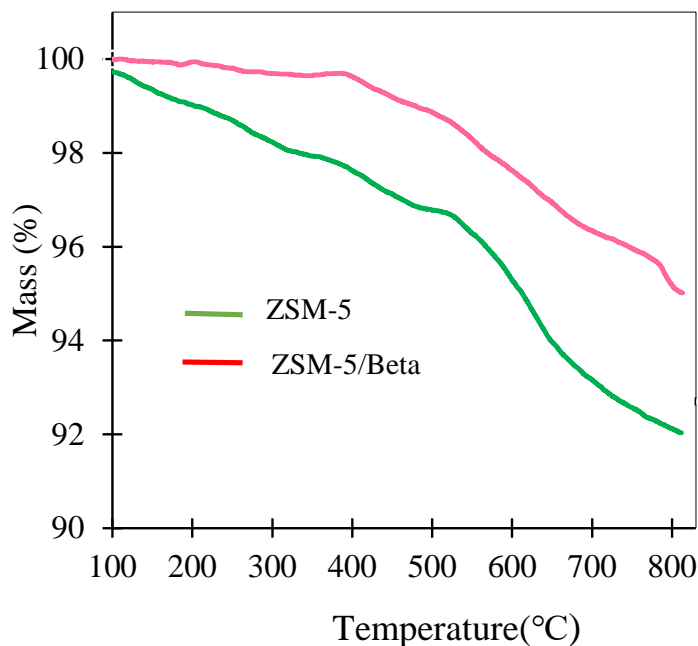


Figure 9- TGA analysis of coked samples
 شکل ۹- نمودار TGA کاتالیست‌های مورد استفاده

نتایج مدل سینتیکی پیشنهادی

در این بخش، نتایج حاصل از مدل سینتیکی پیشنهاد شده مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که پیش‌تر نیز اشاره شد، مدل سینتیکی توده‌ای پیشنهاد شده در این پژوهش شامل سه توده متانول/دی متیل اتر، اولفین‌های سبک و هیدروکربن‌های مایع در محدوده جوش بنزین است. با حل معادلات پیوستگی جرم براساس فرضیات ذکر شده و بکارگیری الگوریتم شکل ۲، ثوابت سرعت در سه دمای مختلف بدست آمده‌اند. برای دادن حدس اولیه برای k_i از مراجع [۴۱،۴۲] استفاده شده است. با رسم نمودار $\ln k_i$ برحسب $\frac{1}{T}$ و استفاده از شیب و عرض از مبدا این نمودارها طبق شکل ۱۰، فاکتور $k_{0,i}$ و انرژی فعال‌سازی قابل محاسبه شده است که این نتایج در جدول ۴ ارائه شده است.

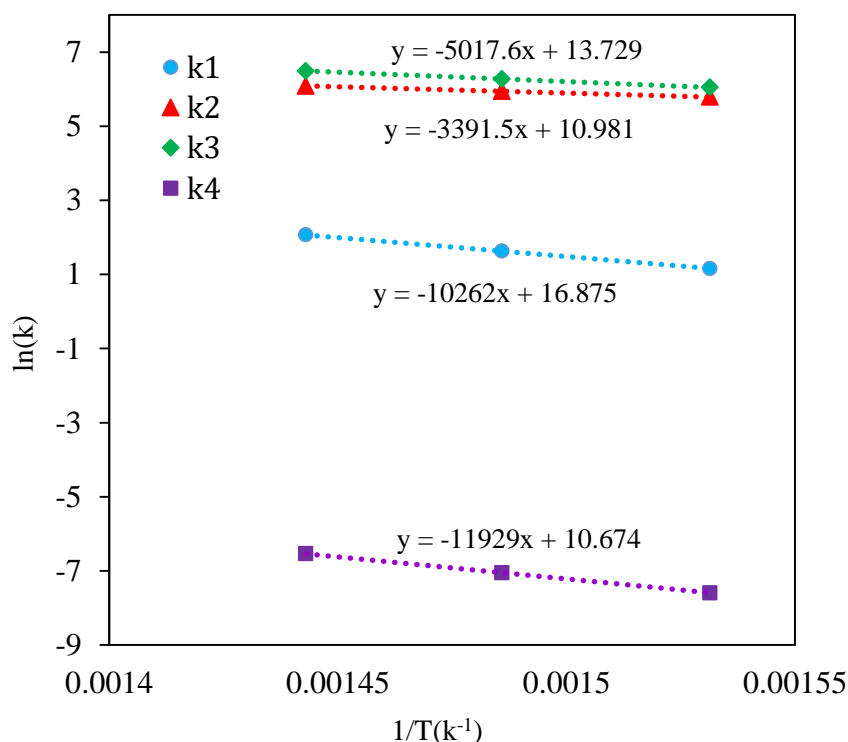


Figure 10- Arrhenius diagram for determining kinetic parameters

شکل ۱۰- نمودارهای آرنیوس برای تعیین پارامترهای سینتیکی

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی مسیرهای پیشنهادی در مدل کرامبک

Table 4- Kinetical parameters of the proposed path in the Krambeck model

Number	Reaction route	$E_i (\frac{kJ}{mol})$	$k_{0,i} (\frac{1}{hr})$
1	$MeOH / DME(A) \xrightarrow{k_1} lightolefns(C)$	85	21316671
2	$2C \xrightarrow{k_2} products(D)$	28	58747
3	$A + D \xrightarrow{k_3} D$	41	917125
4	$C + D \xrightarrow{k_4} D$	99	43217

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش‌های دو و سه کمتر از سایر واکنش‌ها می‌باشند یعنی تبدیل اولیه اولفین‌های سبک به بنزین نسبت به سایر واکنش‌ها راحت‌تر انجام می‌شود در حالی که مرحله انتهایی واکنش انرژی فعال‌سازی بالایی داشته که موجب می‌شود این واکنش سخت‌تر انجام شود. همچنین اعدادی که برای پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده‌اند با محدوده پارامترهای سینتیکی گزارش شده در منابع مطابقت دارند [۴۲،۴۱].

برای اعتبارسنجی مدل سینتیکی به‌کار گرفته شده، ترکیب وزنی توده حاصل از مدل با مقادیر آزمایشگاهی در اشکال ۱۱ تا ۱۳ مورد مقایسه قرار گرفت. همان‌طور که مشاهده می‌شود اختلاف اندکی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل وجود دارد، بیشترین اختلاف بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج مدل ۱۰ درصد بوده که متعلق به توده DME/متانول در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد است. اختلاف کم بین نتایج مدل و نتایج آزمایشگاهی نشان دهنده دقت و اعتبار بالای مدل کرامبک در ارائه سینتیک پیشرفت فرایند MTG است. در نظر داشته باشید پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده برای خوراک، شرایط عملیاتی و کاتالیستی است که در این پژوهش به‌کار گرفته شده و با تغییر هریک، پارامترهای سینتیکی متفاوتی به‌دست خواهند آمد.

همان‌طور که در نمودار درصد وزنی DME در دماهای مختلف مشاهده می‌شود، در زمان اقامت پایین در نمودار DME یک نقطه بیشینه مشاهده می‌شود و پس از آن با افزایش زمان اقامت مقدار آن کاهش می‌یابد. در زمان ماند پایین DME به‌عنوان محصول اولیه تولید می‌شود ولی با افزایش زمان اقامت بر روی کاتالیست، DME به محصولات دیگر تبدیل می‌شود در نتیجه مقدار آن کاهش می‌یابد. همچنین، با دقت در هر یک از شکل‌های زیر می‌توان اثر تغییر WHSV بر توزیع محصولات را نیز بررسی کرد. با افزایش WHSV که متناسب با زمان اقامت پایین در راکتور آکتور است، محصولات اولیه شکل گرفته شده، بستر کاتالیستی را سریع‌تر ترک کرده در نتیجه این محصولات زمان کافی برای طی کردن زنجیره رشد هیدروکربنی نداشته و محصولات سبک‌تری تولید می‌شوند [۴۳]. در واقع، در زمان اقامت کم خوراک کمتری تبدیل می‌شود و مقادیر کمی بنزین و مقادیر بالایی از ترکیبات اکسیژنی تولید خواهد شد. در حالی که در زمان‌های اقامت بیشتر، عکس آن مشاهده می‌شود. همچنین در یک زمان اقامت ثابت، مشاهده می‌شود که با افزایش دما درصد وزنی بنزین افزایش و درصد وزنی ترکیبات اکسیژن‌دار کاهش یافته است، چرا که با افزایش دما انرژی بیشتری برای انجام واکنش‌های فرایند تبدیل متانول به بنزین تامین شده در نتیجه در دماهای بالاتر احتمال اینکه تمامی خوراک تبدیل شود بیشتر است. ضمناً مشاهده می‌شود با افزایش دما، درصد وزنی اولفین‌های سبک به مقدار جزئی کاهش داشته است که احتمالاً به‌خاطر شکسته شدن این ترکیبات در اثر شکست حرارتی است [۴۴].

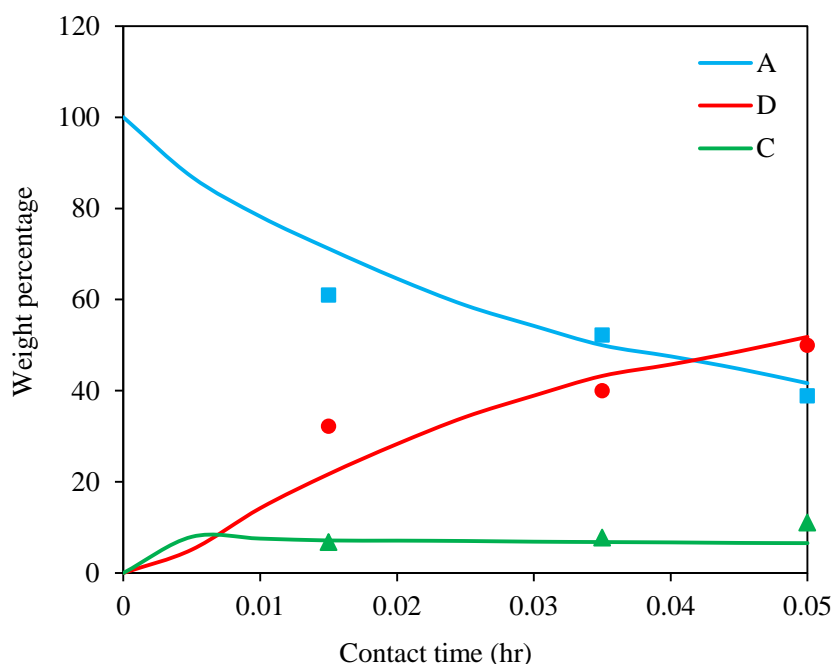


Figure 11- Mass fraction of components vs time on stream at 380°C

شکل ۱۱- تغییرات جز وزنی اجزا برحسب زمان اقامت در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد

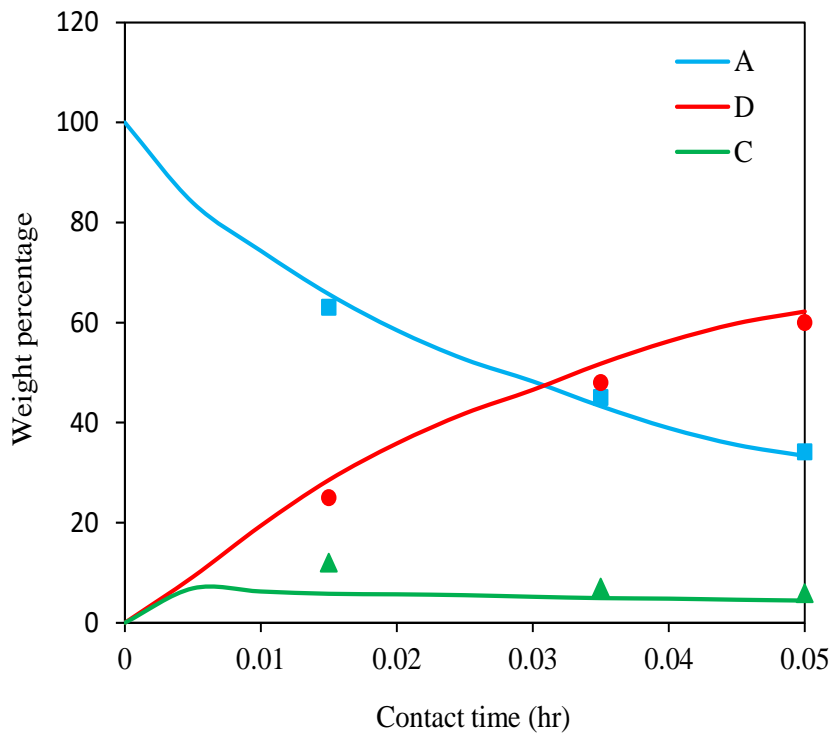


Figure 12- Mass fraction of components vs time on stream at 400°C
 شکل ۱۲- تغییرات جز وزنی اجزا بر حسب زمان اقامت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

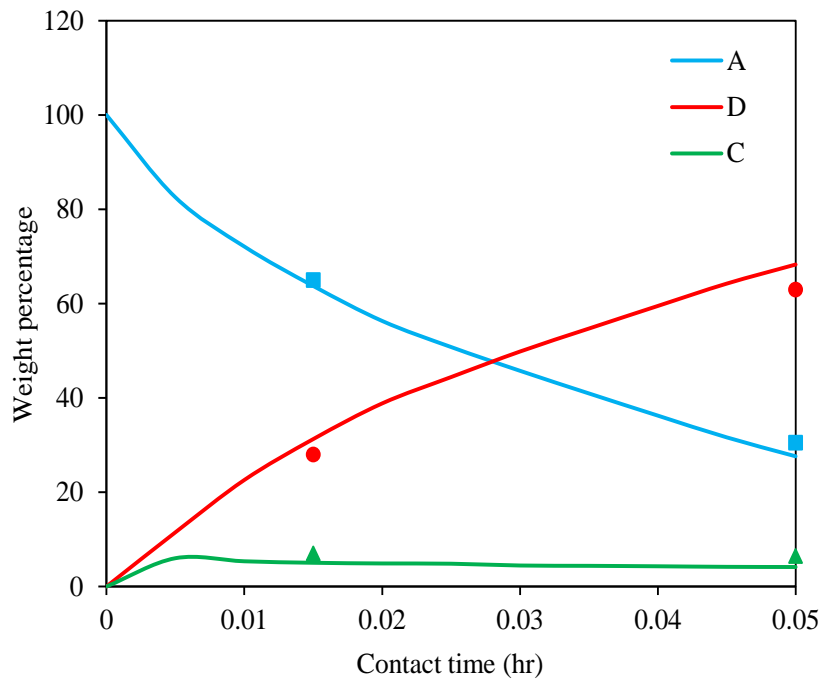


Figure 13- Mass fraction of components vs time on stream at 420°C
 شکل ۱۳- تغییرات جز وزنی اجزا بر حسب زمان اقامت در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

زئولیت ZSM-5 به‌خاطر دارا بودن حفرات میکرو، به‌شدت تحت تأثیر کک‌گرفتگی قرار دارد که منجر به مسدود شدن کانال‌های زئولیت و در نتیجه غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل استفاده از زئولیت‌های ترکیبی است که می‌تواند با بهره‌گیری از مزایای همزمان دو زئولیت سبب بهبود خواص انتقال جرم و در نتیجه افزایش در طول عمر کاتالیست شود. در این پژوهش، غربال مولکولی ترکیبی ZSM-5/Beta با استفاده از زئولیت بتا به‌عنوان دانه سنتز شده و در فرایند تبدیل متانول به بنزین مورد استفاده قرار گرفته است. به‌منظور کاهش در هزینه‌های به‌کارگیری زئولیت بتا، این زئولیت بدون استفاده از قالب و با استفاده از منبع طبیعی سبوس برنج سنتز شده است. نتایج حاصل از پژوهش بر روی این زئولیت‌ها نشان می‌دهد، حضور زئولیت بتا با محتوای ۳۰ درصد وزنی در کنار زئولیت ZSM-5 با اثر گذاشتن بر روی مشخصات اسیدی و بافتی باعث افزایش فعالیت کاتالیست و در نتیجه تأخیر در غیرفعال شدن این کاتالیست‌ها در فرایند MTG شده است. نتایج نشان دادند با ورود زئولیت بتای بدون قالب، اسیدیته کاتالیست ترکیبی کاهش داشته که این امر در کنار بهبود خواص ساختاری کاتالیست از طریق ایجاد حفرات مزو، موجب بهبود عملکرد در فرایند MTG شد به‌گونه‌ای که بر روی این کاتالیست ترکیبی، طول عمر کاتالیست ۶۰ درصد افزایش نسبت به کاتالیست اولیه ZSM-5 داشته است.

همچنین بررسی مدل سینتیک فرایند تبدیل متانول به بنزین بر روی این کاتالیست با استفاده از مدل توده‌ای کرامبک که شامل سه توده متانول/دی‌متیل اتر، اولفین‌های سبک و بنزین بوده است نشان داد نتایج حاصل از مدل دارای تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از آزمایشگاه است و با دقت خوب می‌توان از این مدل سینتیکی برای توصیف فرایند تبدیل متانول به بنزین بر روی کاتالیست ZSM-5/Beta استفاده کرد.

منابع

- [1] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>.
- [2] Z. Liu, X. Dong, Y. Zhu, A.-H. Emwas, D. Zhang, Q. Tian, Y. Han, Investigating the Influence of Mesoporosity in Zeolite Beta on Its Catalytic Performance for the Conversion of Methanol to Hydrocarbons, *ACS Catal.* 5 (2015) 5837–5845. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01350>.
- [3] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 2817–2823. <https://doi.org/10.1021/jp990861y>.
- [4] Q. Zhao, B. Qin, J. Zheng, Y. Du, W. Sun, F. Ling, X. Zhang, R. Li, Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano-β zeolite shells: Synthesis and application in hydrocracking of VGO oil, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.056>.
- [5] Z. Di, C. Yang, X. Jiao, J. Li, J. Wu, D. Zhang, A ZSM-5/MCM-48 based catalyst for methanol to gasoline conversion, *Fuel.* 104 (2013) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.079>.
- [6] J. Li, Y. Meng, C. Hu, H. Xiang, L. Cui, Z. Hao, Z. Zhu, Controlling reactive pathways in complex one-pot using novel shape-selective catalyst with multifunctional active-sites, *Chem. Commun.* 54 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8CC06087H>.
- [7] H. Wu, F. Liu, Y. Yi, J. Cao, Catalytic and deactivated behavior of SAPO-34/ZSM-5 composite molecular sieve synthesized by in-situ two-step method, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 1844–1853. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.017>.
- [8] B. Qin, X. Zhang, Z. Zhang, F. Ling, W. Sun, Synthesis, characterization and catalytic properties of Y-β zeolite composites, *Pet. Sci.* 8 (2011) 224–228. <https://doi.org/10.1007/s12182-011-0139-8>.
- [9] M. Bjørgen, S. Akyalcin, U. Olsbye, S. Benard, S. Kolboe, S. Svelle, Methanol to hydrocarbons over large cavity zeolites: Toward a unified description of catalyst deactivation and the reaction mechanism, *J. Catal. - J CATAL.* 275 (2010) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.08.001>.
- [10] K. Zhang, S. Fernandez, J.A. Lawrence, M.L. Ostraat, Organotemplate-Free β Zeolites: From Zeolite Synthesis to Hierarchical Structure Creation, *ACS Omega.* 3 (2018) 18935–18942. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02762>.
- [11] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4533–4535. <https://doi.org/10.1021/cm801167e>.
- [12] T.-L. Cui, J.-Y. He, M. Hu, C.-S. Liu, M. Du, Secondary template-free synthesis of hierarchical beta zeolite nanocrystals with tunable porosity and size, *Microporous Mesoporous Mater.* 309 (2020) 110448.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110448>.
- [13] H. Zhang, C. Wu, M. Song, T. Lu, W. Wang, Z. Wang, W. Yan, P. Cheng, Z. Zhao, Accelerated synthesis of Al-rich zeolite beta via different radicalized seeds in the absence of organic templates, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110633>.
- [14] A.G. Gayubo, P.L. Benito, A.T. Aguayo, I. Aguirre, J. Bilbao, Analysis of kinetic models of the methanol-to-gasoline (MTG) process in an integral reactor, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 63 (1996) 45–51. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(95\)03075-1](https://doi.org/10.1016/0923-0467(95)03075-1).
- [15] C.D. Chang, A.J. Silvestri, The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts, *J. Catal.* 47 (1977) 249–259. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90172-5).
- [16] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A.E. Sánchez Del Campo, A.M. Tarrío, J. Bilbao, Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 292–300. <https://doi.org/10.1021/ie990188z>.
- [17] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: Process technology, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 49–66. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [18] R. Mihail, S. Straja, G. Maria, G. Musca, G. Pop, Kinetic model for methanol conversion to olefins, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22 (1983) 532–538. <https://doi.org/10.1021/i200022a031>.
- [19] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Castilla, M. Olazar, J. Bilbao, Catalyst reactivation kinetics for methanol transformation into hydrocarbons. Expressions for designing reaction-regeneration cycles in isothermal and adiabatic fixed bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 5059–5071. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00194-4).
- [20] F. Mirshafiee, R. Karimzadeh, R. Khoshbin, Free template synthesis of novel hybrid MFI/BEA zeolite structure used in the conversion of methanol to clean gasoline: Effect of Beta zeolite content, *Fuel.* 304 (2021) 121386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121386>.
- [21] F. Meng, X. Wang, S. Wang, Y. Wang, Fluoride-treated HZSM-5 as a highly stable catalyst for the reaction of methanol to gasoline, *Catal. Today.* 298 (2017) 226–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.019>.
- [22] M. Castilla, Simulation and Optimization of Methanol Transformation into Hydrocarbons in an Isothermal Fixed-Bed Reactor under Reaction-Regeneration Cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998).
- [23] P.H. Schipper, F.J. Krambeck, A reactor design simulation with reversible and irreversible catalyst deactivation, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 1013–1019. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87187-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87187-1).
- [24] R.K. Zahra Nargessi, Six-lumped kinetic model for catalytic cracking of heavy gas oil over zeolite Y; considering deactivation catalyst, *Fuel Combust.* 14 (2021) 47–60.
- [25] R. Khoshbin, R. Karimzadeh, The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 973–982. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.01.001>.
- [26] Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo, CO₂ adsorption–desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA-free synthesis, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 125–133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.033>.
- [27] G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4184–4191. <https://doi.org/10.1021/cm900462u>.
- [28] N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Nanocrystalline zeolite beta and zeolite Y as catalysts in used palm oil cracking for the production of biofuel, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 3177–3189. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0216-8>.
- [29] M. Pan, J. Zheng, Y. Liu, W. Ning, H. Tian, R. Li, Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil, *J. Catal.* 369 (2019) 72–85. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.032>.
- [30] J. Zheng, Q. Zeng, Y. Zhang, Y. Wang, J. ma, X. Zhang, S. Wanfu, R. Li, Hierarchical Porous Zeolite Composite with a Core–Shell Structure Fabricated Using β -Zeolite Crystals as Nutrients as Well as Cores, *Chem. Mater.* 22 (2010). <https://doi.org/10.1021/cm101418z>.
- [31] X. Wang, L. Zhao, S. Guo, Synthesis of H β (core)/SAPO-11 (shell) Composite Molecular Sieve and its Catalytic Performances in the Methylation of Naphthalene with Methanol, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 3829–3834.
- [32] H. Huang, H. Zhu, Q. Zhang, C. Li, Effect of acidic properties of hierarchical HZSM-5 on the product distribution in methanol conversion to gasoline, *Korean J. Chem. Eng.* 36 (2019) 210–216. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0209-3>.
- [33] F. Mirshafiee, R. Karimzadeh, R. Khoshbin, Effect of Textural Properties of Y, ZSM-5 and Beta Zeolites on Their Catalytic Activity in Catalytic Cracking of a Middle Distillate Cut Named RCD, *J. Oil, Gas Petrochemical Technol.* 8 (2021) 60–74.
- [34] B. Song, Y. Li, G. Cao, Z. Sun, X. Han, The effect of doping and steam treatment on the catalytic activities of nano-scale H-ZSM-5 in the methanol to gasoline reaction, *Front. Chem. Sci. Eng.* 11 (2017) 564–574. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1654-y>.
- [35] X. Jiang, X. Su, X. Bai, Y. Li, L. Yang, K. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, W. Wu, Conversion of methanol to light olefins over nanosized [Fe,Al]ZSM-5 zeolites: Influence of Fe incorporated into the framework on the acidity and catalytic performance, *Microporous Mesoporous Mater.* 263 (2018) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.029>.
- [36] Z. Hu, H. Zhang, L. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, H. Xu, W. Shen, Y. Tang, Highly stable boron-modified hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite for the methanol to propylene reaction, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2891–2895. <https://doi.org/10.1039/C4CY00376D>.

- [37] M. Sadrara, M.K. Khorrani, A.B. Garmarudi, J.T. Darian, F. Yaripour, Optimization of desilication parameters in fabrication of mesoporous ZSM-48 zeolite employed as excellent catalyst in methanol to gasoline conversion, *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121817. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121817>.
- [38] K.-Y. Lee, S.-W. Lee, S.-K. Ihm, Acid Strength Control in MFI Zeolite for the Methanol-to-Hydrocarbons (MTH) Reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 10072–10079. <https://doi.org/10.1021/ie5009037>.
- [39] F. Mirshafiee, R. Khoshbin, R. Karimzadeh, A green approach for template free synthesis of Beta zeolite incorporated in ZSM-5 zeolite to enhance catalytic activity in MTG reaction: Effect of seed nature and temperature, *J. Clean. Prod.* (2022) 132159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132159>.
- [40] M. Li, Y. Huang, I. Oduro, Y. Fang, Selective conversion of small bio-oxygenates into high quality gasoline precursors over deactivated ZSM-5 in MTG reaction, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.028>.
- [41] H. Zaidi, K. Pant, Combined experimental and kinetic modeling studies for the conversion of gasoline range hydrocarbons from methanol over modified HZSM-5 catalyst, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1404–1411. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0232-5>.
- [42] P.L. Benito, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Castilla, J. Bilbao, Concentration-Dependent Kinetic Model for Catalyst Deactivation in the MTG Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 81–89. <https://doi.org/10.1021/ie950124y>.
- [43] S. Soltanali, R. Halladj, A. Rashidi, Z. Hajjar, The effect of HZSM-5 catalyst particle size on gasoline selectivity in methanol to gasoline conversion process, *Powder Technol.* 320 (2017) 696–702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.096>.
- [44] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Chorghand, Methanol conversion to light olefins over nanostructured CeAPSO-34 catalyst: Thermodynamic analysis of overall reactions and effect of template type on catalytic properties and performance, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 462–475. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.014>.

English Abstract

Synthesis and specification of template free ZSM-5/Beta composite catalyst and kinetic modeling for the methanol to gasoline (MTG) process

Faezeh Mirshafiee¹, Reza Khoshbin², Ramin Karimzadeh^{1*}, Zahra Nargesi³

1-Department of Chemical engineering, Tarbiat modares, Tehran, Iran, email (f.mirshafiee@modares.ac.ir)

1- Department of Chemical engineering, Tarbiat modares, Tehran, Iran, email (ramin@modares.ac.ir)

2-Department of Chemical and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Qazvin, Iran, (R.khoshbin@bzeng.ikiu.ac.ir)

3-Department of Chemical engineering, Tarbiat modares, Tehran, Iran, email (Zahra.Nargessi@modares.ac.ir)

*Corresponding author

(Received: 2022/02/09, Received in revised form: 2022/03/11, Accepted: 2022/03/27)

The search for alternative ways to produce important fuels such as gasoline is crucial. One of these technologies is the process of converting methanol to gasoline, which will have a high economic position in the future. A common catalyst for the MTG process is the ZSM-5 zeolite, which, despite its many benefits, is rapidly deactivated. Therefore, the production of a suitable catalyst with high stability and resistance to coke deposition is of great interest in the industry. In this study, the efficiency of a composite catalyst consisting of ZSM-5 and Beta zeolites in improving coke stability and distribution of liquid products has been studied. To reduce the costs, the two zeolites were synthesized using a template free method and using a cheap natural source like rice husk. The results showed that introducing Beta zeolite decreases the acidity of the composite catalyst, improves the structural properties of the catalyst by creating mesopores, and improves the performance in the MTG process so that deactivation time increases by 60%. Moreover, the study of process kinetics using the Krambeck model, which included 3 lumps of methanol/dimethyl ether, light olefins, and gasoline, showed that the results of the model are in good agreement with the results of the laboratory data.

Keywords: Composite catalyst, ZSM-5, Beta, Template free, lumped kinetic