

اصلاح کاتالیست زئولیت در فرایند تولید دیمتیل اتر از متانول، از طریق افزودن بهبود دهنده آلومیناسفات به ساختار کاتالیست

احسان کیانفر

دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

ehsan_kianfar2010@yahoo.com

ارسال: اردیبهشت ۹۷ پذیرش: مرداد ۹۷

چکیده

در این مقاله، ابتدا کاتالیست زئولیت از طریق روش هیدرو ترمال سنتز شد. این کاتالیست با پایه زئولیتی سنتز شده و آلومیناسفات به ساختار کاتالیست افزوده شده است. نتایج نشان داد وجود آلومیناسفات بر کارکرد کاتالیست بسیار موثر است. بر اساس نتایج بدست آمده بهترین شرایط کارکرد زمانی اتفاق می افتد که نسبت آلومیناسفات به آلومینا در کاتالیست ۰.۷ وزنی باشد و همچنین راکتور در دمای 485°C و میزان سرعت فضایی WHSV برابر $1\text{-}0.8\text{ h}^{-1}$ عمل کند. ساختار و موفولوژی کاتالیست سنتز شده با آنالیزهای XRD، SEM، XRF، BET بررسی شد. این کاتالیست در فرایند تبدیل متانول به دی متیل اتر در یک راکتور بستر ثابت تحت شرایط عملیاتی دمای 485°C درجه سانتی گراد، فشار ۱۱ اتمسفر، و دبی خوراک ۰/۵ سی سی بر دقیقه از خوراک (متانول خالص) ارزیابی شد. نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش میزان آلومیناسفات به آلومینا میزان تبدیل متانول افزایش یافته تا اینکه در یک مقداری ثابت می شود و در نسبت های بالاتر از ۰/۷ تغییری نمی کند. و همچنین با افزایش دما میزان تبدیل متانول افزایش می یابد به گونه ای که این مقدار در دمای 485°C به ۸۴ درصد می رسد.

کلمات کلیدی: فرایند تبدیل متانول به دی متیل اتر، بهبود دهنده های فلزی، راکتور بستر ثابت، کاتالیست ZSM-5.

۱- مقدمه

دی متیل اتر یکی از مواد پر کاربرد در پتروشیمی ها می باشد. این ماده بعنوان سوخت پاک مطرح است و این ماده می تواند جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی (خصوصا در این دهه اخیر و بروز مشکلات آلودگی هوا) باشد. یکی از مشکلات کاربرد الکل ها در موتورهای احتراقی رفتار بد اشتعالی آن است، این در حالی است که دی متیل اتر چنین مشکلی را ندارد. با استفاده از زئولیت می توان بخشی از نیازهای کشور برای بکارگیری این ماده را تامین کرد و همچنین ماده با ارزش مثل دی متیل اتر ساخته می شود که ارزش افزوده بسیار بالایی دارا می باشد. همچنین با انحصاری کردن ساخت این کاتالیست کشور را از وارد نمودن دانش این فرایند و همچنین خرید کاتالیست های مشابه بی نیاز می کند. بیشتر کاتالیست های استفاده شده برای این فرایند کاتالیست های جامد

می‌باشند که در آنها توزیع سایت‌های فعال اسیدی وجود دارد. پیشنهاد شده که برای این فرایند از کاتالیست‌های با تعداد زیاد سایت‌های اسیدی و با قدرت متوسط استفاده شود [۵-۱].

اولفین‌های سبک (اتیلن، پروپیلن و بوتن) مواد خام بنیادی در صنعت پتروشیمی هستند. در حال حاضر مقدار زیادی از اولفین‌های سبک از روش کراکینگ نفتا و گاز طبیعی بدست می‌آید. متانول نیز یک ماده‌ی خام مهم در صنعت پتروشیمی است. از آنجا که فن‌آوری تولید متانول از گاز طبیعی، زغال و هر منبع کربنی دیگر به خوبی بررسی شده است، واکنش تبدیل متانول به اولفین‌ها، مسیری جدید در تبدیل سوخت‌های فسیلی به هیدروکربن‌های با ارزش است. همچنین متانول که به عنوان ماده‌ی اولیه در این فرایند مطرح است، به میزان زیادی در دنیا تولید می‌شود [۶]. متانول ترکیب شیمیایی است که در تولید فرمالدهید، متیل‌ترشری‌بوتیل‌اتر (MTBE)، اسید استیک و محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی به کار می‌رود. هنگامی که در ایالت کالیفرنیا و سپس در دیگر ایالت‌های امریکا استفاده از متیل‌ترشری‌بوتیل‌اتر در بنزین ممنوع شد، تقاضا برای متانول کاهش یافت و تولیدکنندگان این ماده به فکر استفاده از متانول تولیدی در مسیرهای دیگر افتادند. یکی از این مسیرها استفاده از متانول در فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها است [۷]. تولید اولفین‌های سبک از متانول در سال ۱۹۷۷ میلادی هنگام توسعه‌ی فرایند تبدیل متانول به بنزین در شرکت موبیل به طور اتفاقی کشف شد [۸]. موبیل کاتالیست ZSM-5 را جهت تبدیل متانول به بنزین کشف کرد. کشف تبدیل متانول به بنزین نیز اتفاقی روی داد [۹]. هنگامی که دو گروه از این شرکت بر روی دو موضوع جداگانه کار می‌کردند، یکی از گروه‌ها سعی در تبدیل متانول به اکسیداتیلن در حضور ZSM-5 و دیگری سعی در متیلاسیون ایزوبوتان با متانول در حضور ZSM-5 را داشت؛ به جای ترکیب مورد نظر، ترکیبی از هیدروکربن‌های ناخواسته به وجود آمد. تحقیقات بعدی نشان داد که در واکنش تبدیل متانول به بنزین، اولفین‌ها مواد حدواسط هستند و این نقطه‌ی آغازین تحقیقات بر روی تبدیل متانول به اولفین‌ها بود [۱۰]. توزیع محصولات تبدیل متانول به اولفین‌ها، تحت تاثیر خواص کاتالیستی قرار دارد. سه دسته کاتالیست شامل زئولیت‌های ریزمنفذ، متوسط‌منفذ و درشت‌منفذ در انجام این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسته به نوع کاتالیست، پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار و سرعت فضایی، توزیع محصولات متفاوت خواهد بود. رقیق‌سازی متانول با مواد مختلف نظیر آب، اکسیژن، هیدروژن، مونواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن نیز بر توزیع محصولات اثر دارند. در حالت کلی مشاهده شده است که رقیق‌سازی متانول با آب و ارتقای خواص کاتالیست با بهبوددهنده‌های مناسب، انتخاب‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک را افزایش می‌دهد [۱۱].

اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن واسطه‌های مهمی در صنعت پتروشیمی هستند. مصرف جهانی اتیلن به عنوان اصلی‌ترین ماده در تولید پلی‌اتیلن، از ۸۰/۵ میلیون تن در سال ۱۹۹۸ به ۱۱۴ میلیون تن در سال ۲۰۰۵ افزایش یافته است. تقاضای جهانی برای پروپیلن نیز از ۳۰ میلیون تن به ۷۰ میلیون تن طی سال‌های ۱۹۹۲ تا ۲۰۰۵ افزایش یافته است [۱۲]. فرایندهای مختلفی برای تولید اولفین‌ها وجود دارد و نحوه‌ی توزیع محصولات، به خوراک و نوع فرایند مورد استفاده بستگی دارد. در حال حاضر سه روش تجاری جهت تولید اولفین‌ها وجود دارد که عبارتند از: کراکینگ هیدروکربن‌ها (نفتا، اتان، گازوئیل و LPG) در حضور بخار آب، کراکینگ کاتالیستی سیال FCC۱ و هیدروژن زدایی پارافین‌ها؛ علاوه بر این فرایندها، فرایندهای غیر تجاری مانند OCM۲ و MTO۳ نیز وجود دارد [۱۳]. هدف این مقاله، در ابتدا کاتالیست ZSM-5 از طریق روش هیدرو ترمال ساخته می‌شود و خواص فیزیکی و شیمیایی آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در ادامه کاتالیست ZSM-5 و فسفات آلومینیوم با یکدیگر مخلوط شده و در حرارت بالا قرار گرفته و به یکدیگر پیوند می‌خورند. برای تأیید ساخت کاتالیست و تعیین مشخصات آن از تست‌های SEM, TPD, BET, XRD استفاده می‌شود. در مرحله بعد، تست کاتالیست در یک راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی انجام

^۱Fluid Catalytic Cracking

^۲Oxidative Coupling Methan

^۳Methanol to Olefins

خواهد شد. در ادامه نتایج بدست آمده آنالیز شده و ارتباط بین نتایج تست‌های مشخصات و تست‌های فعالیت و انتخاب‌پذیری بررسی می‌شود تا بهترین شرایط برای ساخت این کاتالیست پیدا شود.

۱. خاندان و همکاران [۱۴] برای تولید دی‌متیل‌تر از کاتالیست زئولیت استفاده شده است برای این کاتالیست از بهبوددهنده‌های منیزیم، سدیم، زیرکونیم، آلومینیوم و روی استفاده شده است. نتایج تست TPD نشان داد که تعداد سایت‌های اسیدی ضعیف زمانی که از سدیم، روی و منیزیم استفاده شود، افزایش می‌یابد در حالی که تعداد سایت‌ها با قدرت اسیدی متوسط زمانی که از زیرکونیم و آلومینیوم استفاده می‌شود، افزایش می‌یابد. در نهایت کاتالیست با قدرت اسیدی متوسط و ضعیف، بهترین گزینه برای تولید دی‌متیل‌تر است. استفاده از تمام فلزات یاد شده منجر به افزایش انتخاب‌پذیری کاتالیست شده است. این در حالی است که استفاده از فلزاتی که قدرت اسیدی متوسط یا ضعیف روی سطح ایجاد می‌کند باعث افزایش پایداری کاتالیست می‌شود.

۲. تانگ و همکارانش [۱۵] یک سری از کاتالیست‌های زئولیتی برای تولید DME مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست‌های استفاده شده در این مطالعه بصورت کامپوزیتی از زئولیت‌ها است. در ساختار این کاتالیست از زئولیت‌های مزو و همچنین نانو استفاده شده است. بر اساس این نتایج زمانی که کاتالیست ترکیبی از یک زئولیت و کاتالیست فعال اکسید روی/مس بر روی پایه آلومینا باشد بهترین کارکرد را در این فرایند دارد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده از گرید آزمایشگاهی و خلوص مطلوب برخوردار بودند. جدول (۱) مشخصات مواد شیمیایی و نام شرکت‌های تولید کننده را نشان می‌دهد. در تمامی آزمایشات آب دی‌یونیزه در آزمایشگاه تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی جهت تهیه و اصلاح کاتالیست

مواد شیمیایی	فرمول	شرکت سازنده	کاربرد
آلومینات سدیم	NaAlO ₂	Riedel-deHaen	سنتر زئولیت
اسید سیلیسیک	H ₄ O ₄ Si	مرک	سنتر زئولیت
ترا پروپیل آمونیوم بروماید	C ₁₆ H ₃₆ BrN	مرک	سنتر زئولیت
هیدروکسید سدیم	NaOH	مرک	سنتر زئولیت
اتیلن	C ₂ H ₄	مرک	خوراک
نترات آمونیوم	(NH ₄)(NO ₃)	مرک	تبادل یونی
اتانول	C ₂ H ₆ O	مرک	اصلاح کاتالیست
آلومیناسفات	ALPO ₄	مرک	اصلاح کاتالیست

۲-۲- اصلاح کاتالیست ZSM-5 با محلول آلومیناسفات

برای ساخت کاتالیست ابتدا سود را با ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط کرده و سپس ۱۰ میلی لیتر TPAOH ۴۰ درصد به آن افزوده می‌شود در ادامه اکسید سیلیس به این مخلوط افزوده می‌شود و به مدت یک ساعت بهم زده می‌شود. (محلول ۱)، سپس سود را با ۱۰ میلی لیتر آب مخلوط کرده و به این مخلوط در حالی که بهم زده می‌شود، ۵ گرم NaAlO₂ و ۹۰ میلی لیتر متانول افزوده می‌شود این مخلوط به مدت یک ساعت بهم زده می‌شود سپس برای افزودن آلومیناسفات، به نمونه بدست آمده مخلوطی

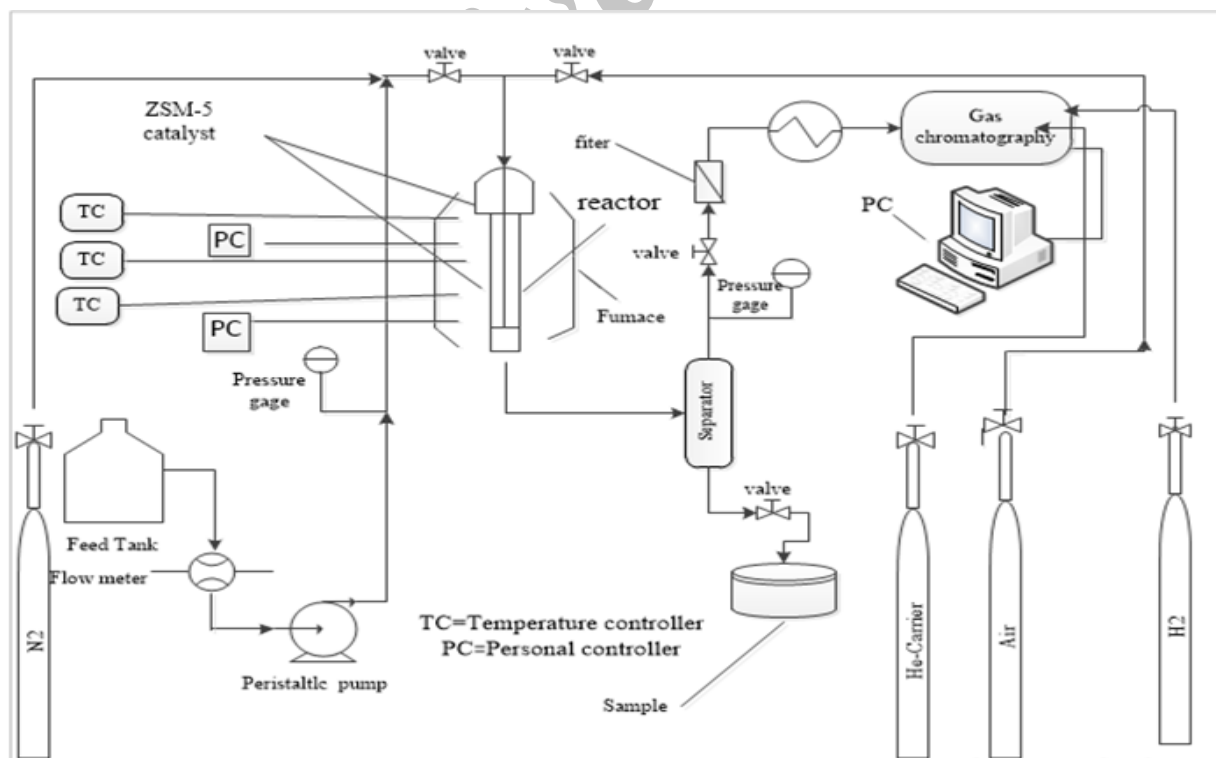
از آلومینیوم هیدرات در اسید فسفریک (۲۰ درصد مولی آلومینیوم هیدرات) افزوده می‌شود و به مدت یک ساعت بهم زده می‌شود در ادامه محلول ۱ بصورت قطره قطره به ظرف اضافه می‌شود و تا ۲ ساعت دیگر بهم زده می‌شود. سپس این مخلوط به ظرف اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۰۰ نگه داشته می‌شود. سپس رسوب تشکیل شده صاف شده و شستشوی آن با آب مقطر و استون انجام می‌شود. سپس این نمونه در یک راکتور کوارتز که جریان هوا بصورت پیوسته از آن می‌گذرد بارگذاری شده و در دمای ۵۵۰ °C، ۵ ساعت نگه داشته می‌شود. در این مرحله کاتالیست (آلومینافسفات به ساختار ZSM-5 افزوده شده است). آماده انجام تست‌های راکتوری است.

۳-۲- روشهای تعیین مشخصات اصلاح کاتالیست زئولیت ZSM-5 با محلول آلومینافسفات

ساختار بلوری کاتالیست‌های سنتز شده با آنالیز XRD، اندازه کریستال‌ها و مورفولوژی ذرات کاتالیست با آنالیز SEM انجام شد. در پایان، برای تعیین سطح مخصوص از آنالیز BET استفاده شد.

۴-۲- تست کاتالیست

مطابق شکل ۱ برای انجام تست‌های کاتالیست، راکتوری بستر ثابت طراحی شده است. در این سیستم امکان جداسازی فازهای گازی، آبی و آلی بدست آمده از واکنش وجود داشت. برای هر یک از فازهای محصولات این واکنش، آنالیز بصورت جداگانه انجام می‌شود. در این سیستم امکان تزریق جریان گاز و مایع بصورت همزمان وجود دارد و با این کار برای انجام تست‌های راکتور همراه خوراک، گاز بی اثر نیتروژن نیز وارد سیستم می‌شود. دبی جریان گاز از طریق کنترلر دبی گاز و برای مایع از طریق یک پمپ رفت و برگشتی قابل کنترل است. برای آنالیز فازهای آلی، آبی و گازی از دستگاه کروماتوگرافی استفاده شده است در این دستگاه بصورت همزمان از دو ستون موئین Plot-Q و CP-sil5 استفاده شده است. در ستون اول آنالیز جریان گازی و آبی از طریق یک دتکتور FID انجام می‌شود و از طریق ستون دوم آنالیز فاز آلی از طریق یک دتکتور TCD انجام می‌گیرد.



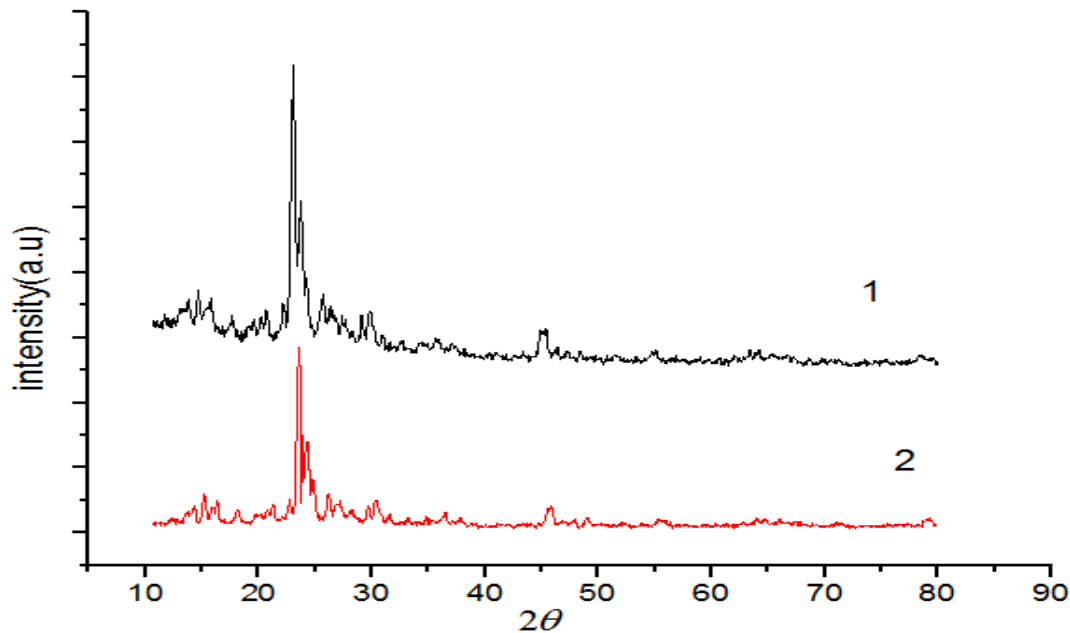
شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیست زئولیت جهت تولید دی‌متیل‌اتر از متانول

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیست

۳-۱-۱- نتایج آنالیز XRD

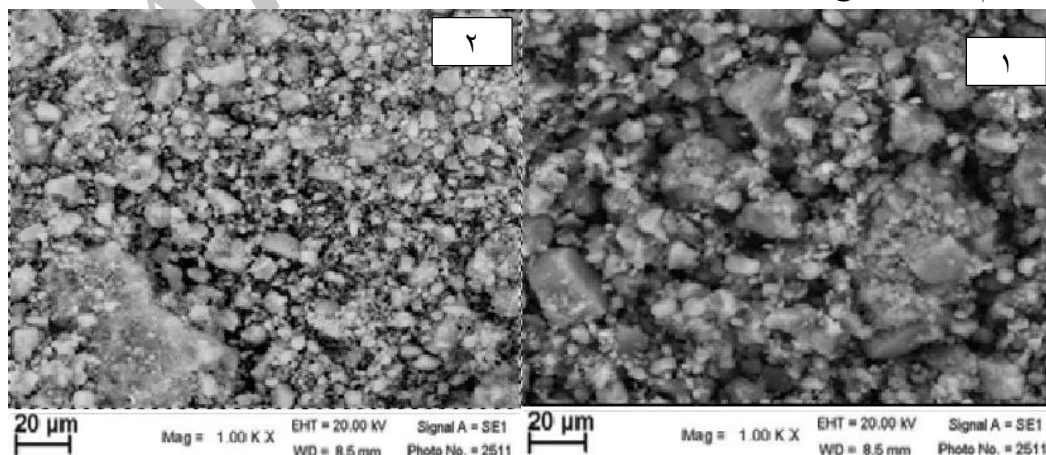
الگوهای XRD کاتالیست زئولیت اصلاح شده در محدوده ی زاویه ی پرتو دهی (2θ) $80-10^\circ$ با تغییر زاویه با نرخ $1.5-2^\circ/\text{min}$ می باشد. با توجه به داده های JCPDS با کد مرجع ۰۰۰۲-۰۴۴-۰۰ برای زئولیت پیک شاخص این نمونه در 2θ برابر 23.2° می باشد که در شکل ۲ مشاهده شده است و حاکی از تشکیل شده زئولیت می باشد. مقایسه داده های پراش سنجی اشعه ایکس نمونه زئولیت ساخته شده، حضور فاز کریستالی زئولیت را در ساختار در بلورین آن نشان می دهد.



شکل ۲- الگوی XRD کاتالیست ساخته شده (۱) افزودن بهبوددهنده آلومیناسفات (۲)

۳-۱-۲- نتایج آنالیز SEM

شکل ۳ نتایج آنالیز SEM کاتالیست کلسینه شده که با بزرگ نمای $10\ \mu\text{m}$ عکسبرداری شده است را نشان میدهد. همانطوریکه از میکروگراف مشاهده میشود کریستالهای نمونه ساخته شده از پراکندگی خوب برخوردار بوده و مورفولوژی کریستالها منظم است. این نتایج در توافق خوبی با اندازه کریستالی برآورد شده توسط داده های XRD میباشد.



شکل ۳- آنالیز SEM کاتالیست ساخته شده (۱) افزودن بهبوددهنده آلومیناسفات (۲)

۳-۱-۳- نتایج آنالیز XRF-BET

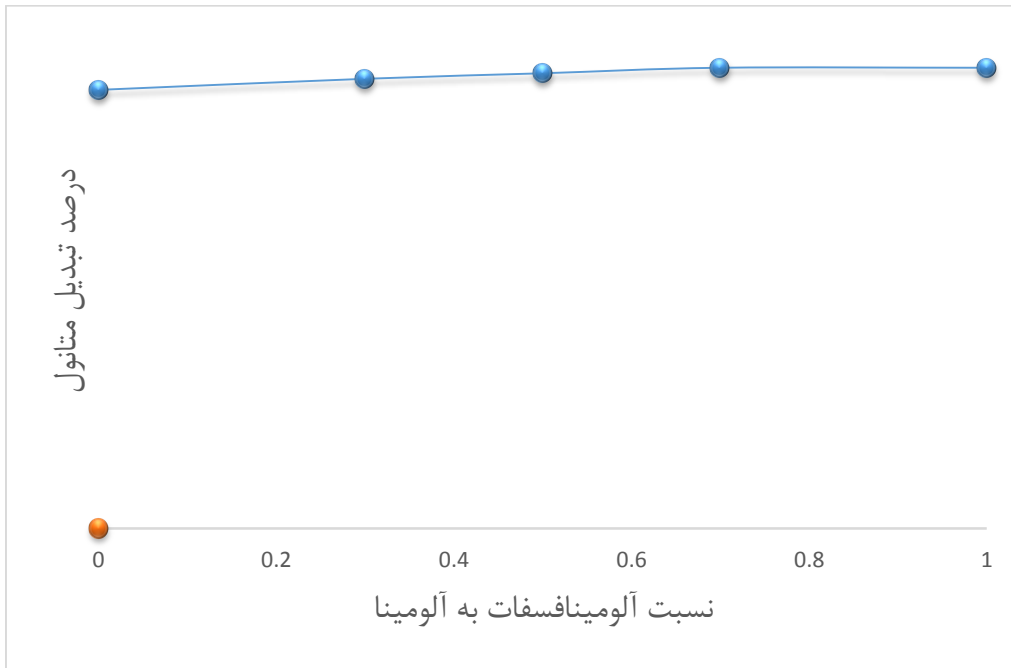
اندازه گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانو ذرات فلزی، نانو لوله‌ها، نانو الیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. برای بررسی تاثیر افزودن بهبوددهنده بر روی سطح ویژه کاتالیست تست BET بر روی ZSM-5 و همچنین روی کاتالیست پس از افزودن بهبوددهنده انجام شد. جدول ۲ نشان داد که سطح ویژه برای ZSM-5 برابر $300 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده که این مقدار با افزودن بهبوددهنده تا حدود ۱۵ درصد کاهش می‌یابد. به منظور تعیین ترکیبات مختلف و عناصر موجود در کاتالیست آنالیز XRF انجام می‌گیرد. توسط آنالیز XRF نسبت Si/Al در نمونه‌های مختلف کاتالیست تعیین می‌گردد.

جدول ۲- آنالیز XRF-BET کاتالیست‌های سنتز شده

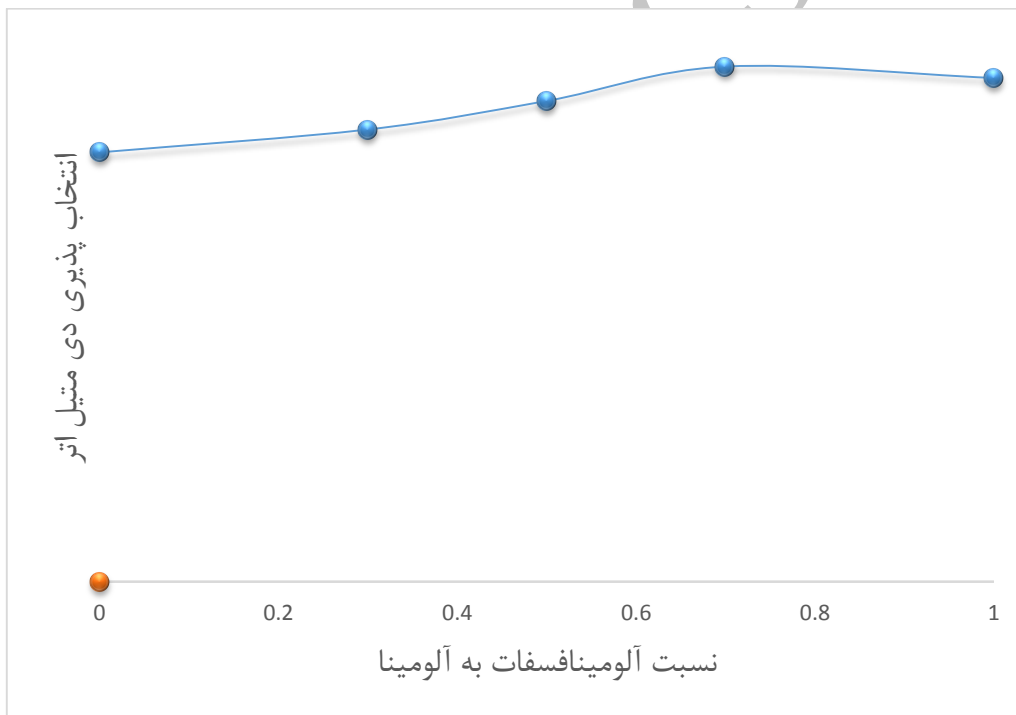
کاتالیست	Si/Al	مساحت سطح ویژه	حجم حفرات
		(m^2/g)	(cm^3/g)
ZSM-5	15	300	0.39
ZSM-5/ AIPO4	11	252	0.28

۳-۱-۴- بررسی تاثیر نسبت آلومیناسفات استفاده شده در کاتالیست

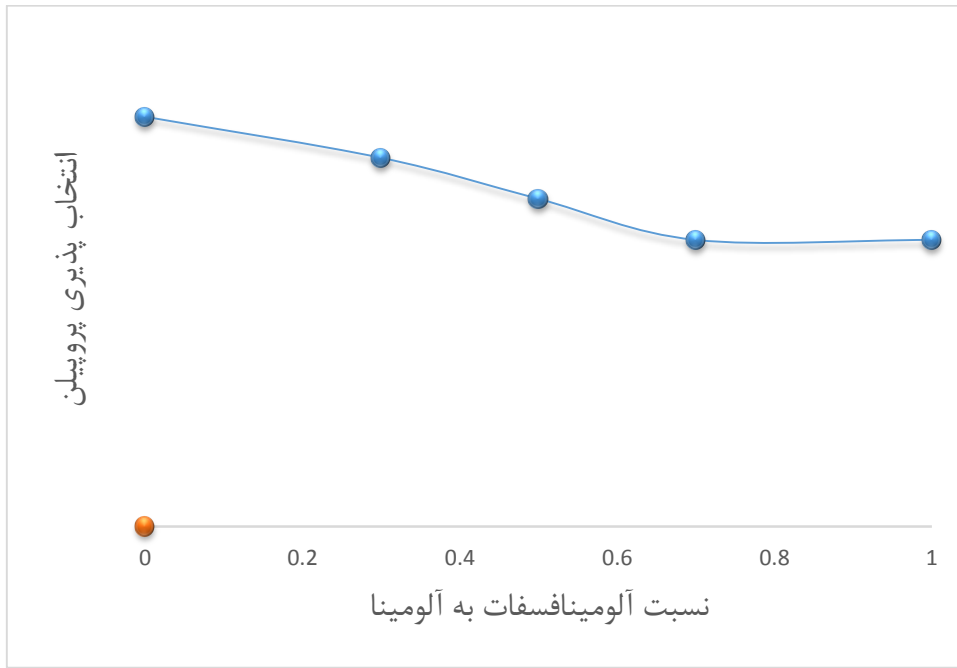
در این قسمت نسبت آلومیناسفات به آلومینا افزوده شده به کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است و تاثیر آن بر روی توزیع محصول در شکل‌های ۴ و ۵ و ۶ آورده شده است. تمامی تست‌ای انجام شده در این قسمت در دمای 485°C انجام شده‌اند. شکل ۴ با افزایش میزان آلومیناسفات به آلومینا میزات تبدیل متانول افزایش یافته تا اینکه در یک مقداری ثابت می‌شود و در نسبت‌های بالاتر از ۰/۷ تغییری نمی‌کند. با افزایش بهبوددهنده به کاتالیست از طرفی قدرت اسیدی سایت‌های اسیدی کاهش می‌یابد اما از طرف دیگر باعث افزایش تعداد سایت‌های اسیدی می‌شود. بنابراین با افزودن بهبوددهنده میزان تبدیل متانول به علت افزایش تعداد سایت‌های اسیدی افزایش می‌یابد. این روند از جایی به بعد ثابت می‌شود چراکه با افزودن بهبوددهنده به کاتالیست سطح ویژه آن کاهش می‌یابد و این دو پارامتر از جایی به بعد اثر یکدیگر را خنثی کرده و میزان تبدیل ثابت می‌ماند. شکل ۵ میزان انتخاب پذیری دی متیل اتر با افزایش نسبت آلومیناسفات ابتدا روند افزایشی داشته و سپس کاهش می‌یابد. این نمودار در نسبت ۰/۷ ماکزیمم مقدار خود را دارا است. شکل ۶ میزان انتخاب پذیری پروپیلن با افزایش نسبت آلومیناسفات در ابتدا روند کاهشی دارد و سپس در ۰/۷ درصد انتخاب پذیری ثابت می‌شود. شکل ۷ میزان نسبت آلومیناسفات بر انتخاب پذیری اتیلن تاثیر یکنواختی نگذاشته است به گونه‌ای که در ابتدا این نمودار افزایشی و سپس کاهشی و دوباره افزایشی است و شکل آن یک نقطه مینیمم و یک نقطه ماکزیمم دارد.



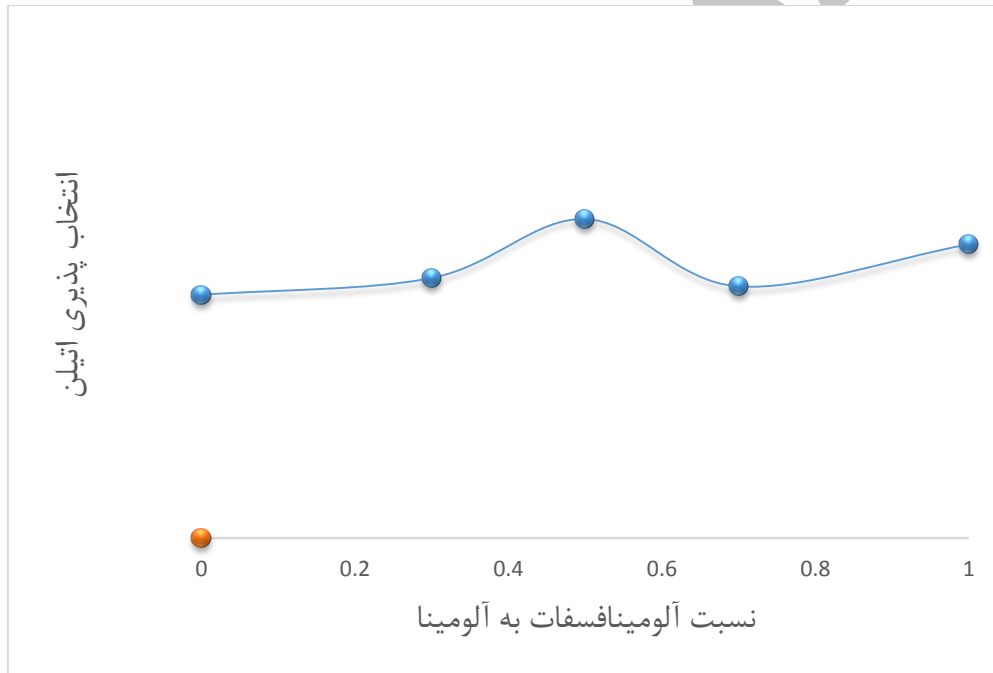
شکل ۴- منحنی تغییرات درصد تبدیل متانول برحسب تغییرات میزان آلومینا فسفات



شکل ۵- منحنی تغییرات انتخاب پذیری دی متیل اتر برحسب تغییرات میزان آلومینا فسفات



شکل ۶- منحنی تغییرات انتخاب پذیری پروپیلن برحسب تغییرات میزان آلومینا فسفات

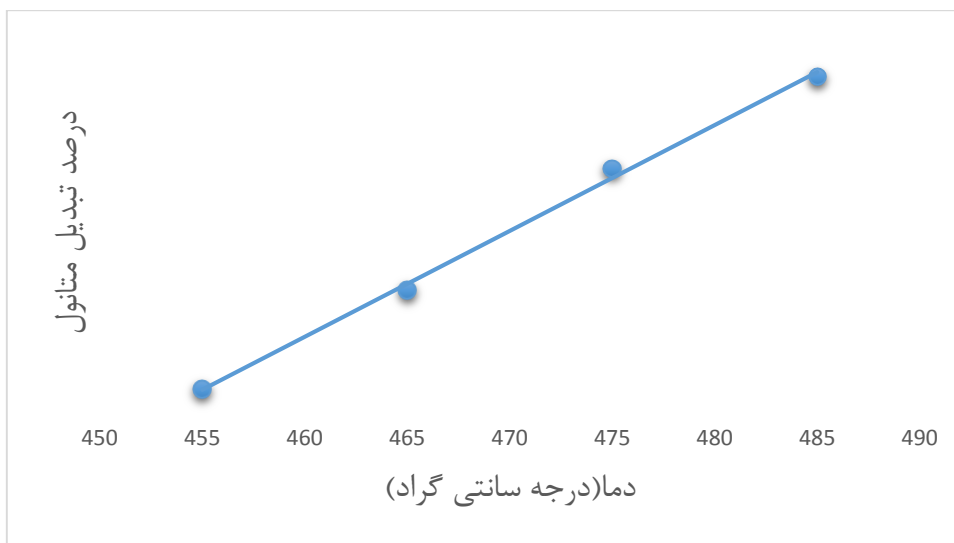


شکل ۷- منحنی تغییرات انتخاب پذیری اتیلن برحسب تغییرات میزان آلومینا فسفات

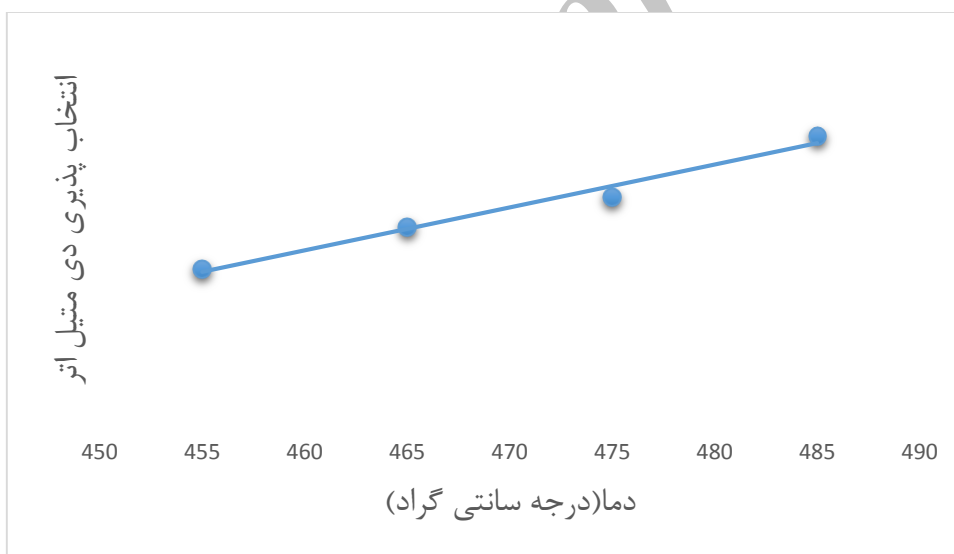
۳-۱-۵- بررسی تاثیر دما بر کارکرد کاتالیست

همانطور که در شکل ۸ ملاحظه می شود با افزایش دما میزان تبدیل متانول افزایش می یابد به گونه ای که این مقدار در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۸۵ به ۸۴ درصد می رسد. بنابراین با توجه به کارکرد این کاتالیست بهتر است در حداکثر دمای ممکن کارکرد کاتالیست انجام شود این در حالی است که دمای بالای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ ممکن است ساختار آن را بهم بزند پس بهترین کارکرد با توجه به این آزمایش حدود $^{\circ}\text{C}$ ۴۸۵ است. شکل ۹ با افزایش دما میزان انتخاب پذیری دی متیل اتر افزایش می یابد به طوری که میزان انتخاب پذیری در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۸۵ به میزان ۸۲/۵ درصد نیز می رسد. افزایش یافتن محصول اصلی یک فرایند در این حد، می تواند قابل توجه

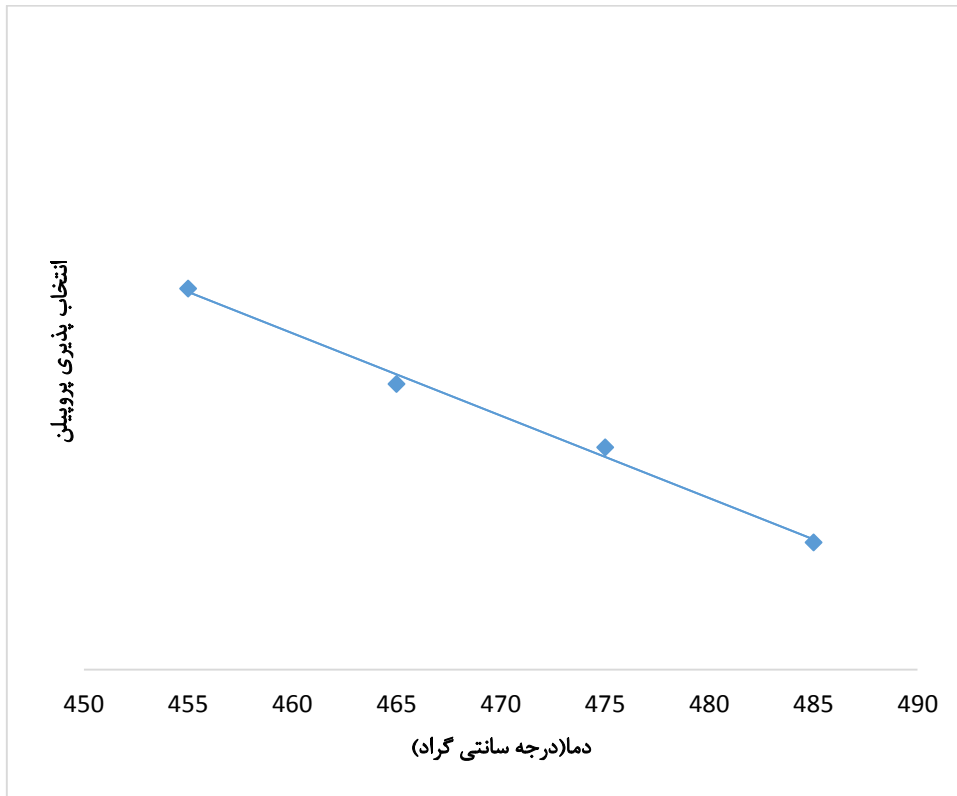
باشد. این در حالی است که شکل ۱۰ و ۱۱ مقدار انتخاب پذیری اتیلن و پروپیلن با افزایش دما کاهش می‌یابد نتایج نشان می‌دهد که با توجه به دما بهتر است در بالاترین دمای ممکن دما راکتور کار کند تا از طرفی میزان تبدیل صد درصد باشد و از طرف دیگر میزان انتخاب پذیری دی متیل اتر بالا و میزان انتخاب پذیری پروپیلن و اتیلن پایین باشد.



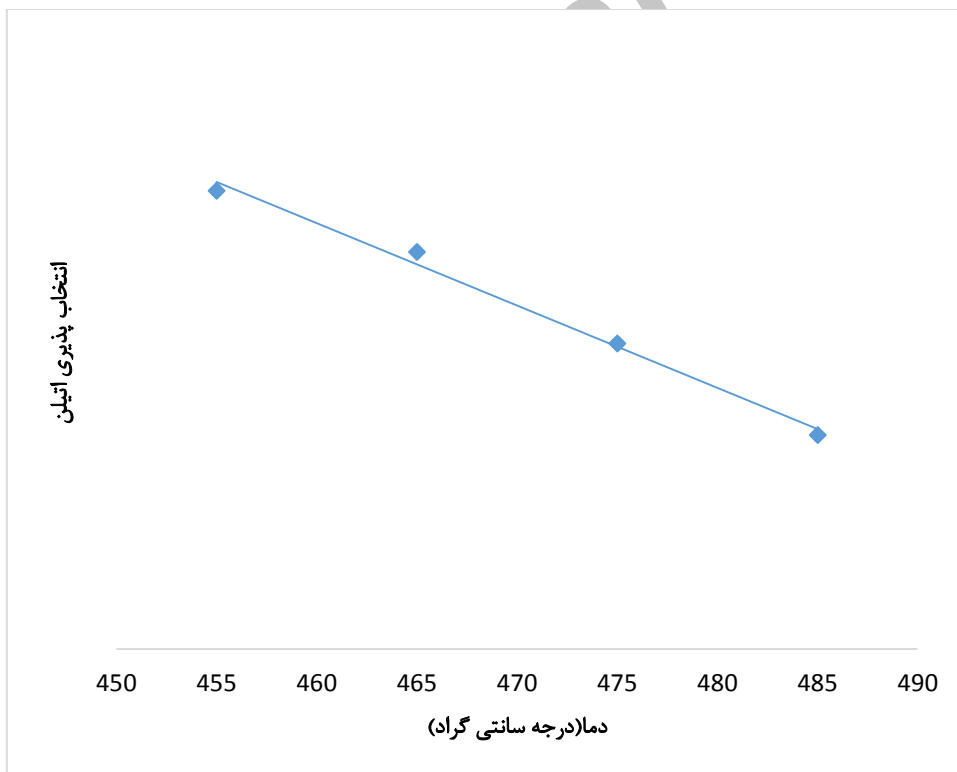
شکل ۸- منحنی تغییرات درصد تبدیل متانول بر حسب دما ($\frac{ALPO_4}{Al_2O_3} = 0.7$)



شکل ۹- منحنی تغییرات انتخاب پذیری دی متیل اتر بر حسب دما ($\frac{ALPO_4}{Al_2O_3} = 0.7$)



شکل ۱۰- منحنی تغییرات انتخاب پذیری پروپیلن بر حسب دما ($\frac{ALPO_4}{AL_2O_3} = 0.7$)



شکل ۱۱- منحنی تغییرات انتخاب پذیری اتیلن بر حسب دما ($\frac{ALPO_4}{AL_2O_3} = 0.7$)

۴- نتیجه گیری

هدف ساخت کاتالیست برای تولید دی متیل اتر با روش هیدروترمال و افزودن آلومیناسففات انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده بهترین شرایط راکتور در دمای 485°C و میزان سرعت فضایی 0.8 بر ساعت است. تغییرات دمای واکنش بر تامین میزان انرژی اولیه برای شروع واکنش و همچنین پیشرفت واکنش های احتمالی تاثیر گذار است که با توجه به نتایج بدست آمده افزایش دما تاثیری مثبتی بر این موضوع دارد اما این نکته را باید در نظر گرفت که کاتالیست ساخته شده در دمای بالاتر از 500°C نباید قرار گیرد چراکه ساختار بلوری آن بهم می ریزد لذا دمای بهینه کارکرد 485°C پیشنهاد می شود. محصولات جانبی این کاتالیست بیشتر مواد اولفینی می باشند. این مواد از ارزش افزوده بالایی در صنایع پتروشیمی برخوردارند و روش های مختلفی برای تولید آنها پیشنهاد شده است که یکی از این روش ها تولید این مواد از متانول می باشد. بنابراین با توجه به این خاصیت کاتالیست، پیشنهاد می شود این کاتالیست در جهت تولید مواد اولفینی از متانول بکار گرفته شود. تا از این طریق بتوان بخشی از نیازهای کشور به این مواد با ارزش را تامین کرد.

۴- مراجع

- 1.A. Al-Shammari, S. Ali, N. Yassir, A. Aitani, K. Ogunronbi, (2014), "Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures", Fuel ProNissing Technology 122, 12-22.
- 2.K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T.Hayakawa, Y. Yoshimura, K. Murata, F. Mizukami, (2012), "Dehydrogenative Cracking of n-Butane over Modified HZSM-5 Catalysts", Catalysis Letters, 81, 83-88.
3. R.Xu, J.Liu, C. Liang, Wen-hao, (2011)," Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5" J.Fuel Chemistry and Technology 39, 449-454.
- 4.A.J. Maia, B.G. Oliveira, P.M. Esteves, B. Louis, Y.L. Lam, M.M. Pereira, (2011), "Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation", Applied Catalysis A: General, 403, 58-64.
5. J. Lee, U. Hong, S. Hwang, M. Youn, I. Song, (2013), "Catalytic cracking of C5 raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: Effect of lanthanum content", Fuel ProNissing Technology, 109, 189-195.
- 6.H.Jang, H. Min, S. Hong, G. Seo, (2013), "Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites", Journal of Catalysis, 299, 240-248.
- 7.S.Y. Han, C.W. f, J.R. Kim, N.S. Han, W.C. Choi, C.H. Shin, Y.K. Park, (2014), "Selective formation of light olefins by the cracking of heavy naphtha over acid catalysts", Fuel, 153, 157,160.
8. T.Xue ,Q.Zhang , H.Song,(2012) , "Fluoride-treated H-ZSM5 as a highly selective and stable catalyst for the production of propylene from methyl halides", Journal of catalysis" , 295,232-241.
- 9.N. Xue, L. Nie, D. Fang, X. Guo, J. Shen, W. Ding, (2013), "Synergistic effects of tungsten and phosphorus on catalytic cracking of butene to propene over HZSM-5", Applied Catalysis A: General, 352, 87-94.
10. E.Themba, E. M.Tshabalala, S. Scurrrell,(2015), Aromatization of n-hexane over Ga , Mo and Zn modified H-zsm5 zeolite catalysts, Catalysis communication , 72,49-52.
- 11.A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, (2014), "Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 383, 23-30.

- 12.S. Majhi, K.K. Pant, (2014) "Direct conversion of methane with methanol toward higher hydrocarbon over Ga modified Mo/H-ZSM-5 catalyst", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2364–2369.
- 13.H. Jang, K. Ha, J. Kim, Y. Sugi, G. Seo, (2014)"Ceria and Lanthana as Blocking Modifiers for the External Surface of MFI Zeolite", Applied Catalysis A: General 476 175–185.
14. J .Abu-Dahrieh, ., D. Rooney, A.Goguet,., Y. Saih,., Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ -Al₂O₃, Chemical Engineering Journal, 203 , 201-211,(2012).
15. Tang, Q., Xu,H., Zheng,Y., Wang,J., Zhang,H. Li, J., Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, Applied Catalysis A: General, 413–414 , 36-42,(2012).

Archive of SID

Modification of Zeolite Catalyst in Dimethyl Ether Production from Methanol through Adding the Improver Alumina Phosphate

Ehsan Kianfar

Ph.D., Department of Chemical Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

Abstract

In this paper, first, the zeolite catalyst was synthesized by hydrothermal method. This catalyst was prepared by zeolite base while alumina phosphate was embedded in its structure. Next, the corresponded reactor tests were carried out in conditions where methanol with a purity of 99.9% was used. The results indicated that alumina phosphate is considerably effective on catalyst functionality. Given the results, the best performance is obtained when ratio of alumina phosphate to alumina is 0.7 weighted in catalyst and reactor serves in a temperature of 485 °C and space velocity of 0.8h⁻¹. Structure and morphology of synthesized catalyst was studied by such analyses as BET, XRF, SEM and XRD This catalyst was evaluated in the process of converting methanol to dimethyl ether in a constant reactor under operating conditions of 485 °C, 1 pressure and feed discharge of 0.5 cc / min of feed (pure methanol). The results of test demonstrations By increasing the amount of alumina phosphate to alumina, the conversion rate of methanol increased to a constant value and does not change in ratios higher than 0.7. As well as increasing the temperature, the methanol conversion rate increases to the amount of temperature 485 °C species reaches 84 percent.

Key Words: Conversion Methanol to dimethyl ether, Metal Enhancers, Fixed Reactor, ZSM-5 Catalyst