

تبدیل متانول به هیدروکربن‌های آروماتیک با استفاده از گاما آلومینا و زئولیت H-Beta

علی الیاسی* و سیدحیدر محمودی نجفی

پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۸/۱۶

چکیده

در این مقاله نتایج مربوط به استفاده از دو کاتالیست گاما آلومینا و زئولیت H-Beta برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌های آروماتیکی ارائه شده است. در آزمایش‌های انجام شده از یک راکتور بستر ثابت عمودی با جریان خوراک از بالا به پایین استفاده شد. گاما آلومینا در بالاترین بخش راکتور قرار داده شده تا با عبور متانول از روی آن به دی‌متیل‌اتر تبدیل شود و در ادامه از زئولیت H-Beta برای تبدیل دی‌متیل‌اتر به هیدروکربن آروماتیک استفاده شده است. هر دو کاتالیست تبدیل متانول و تبدیل دی‌متیل‌اتر دارای ابعاد بین ۱ تا ۲ mm و نسبت وزنی آنها ۱ به ۱ و در هر آزمایش حدود ۲ g مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به‌علاوه نسبت سیلیس به آلومینا در زئولیت H-Beta مورد استفاده ۷/۹ و سطح ویژه آن $500 \text{ m}^2/\text{g}$ است. همچنین اصلی‌ترین جزء گاما آلومینای استفاده شده Al_2O_3 با سطح ویژه $192 \text{ m}^2/\text{g}$ است. آزمایش‌ها در گستره دمایی ۲۵۰ تا ۳۷۰°C انجام گرفته است. سرعت فضایی (WHSV) مطلوب برای کاتالیست H-Beta در دمای ۳۷۰°C معادل $7/11 \text{ h}^{-1}$ (بدون در نظر گرفتن وزن گاما آلومینا) به‌دست آمده است. براساس آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی انجام گرفته بر روی نمونه‌های خروجی از راکتور اصلی‌ترین ترکیب آروماتیک تولیدشده هگزامتیل‌بنزن است که توسط روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز و تشدید مغناطیسی هسته پروتون و کربن شناسایی شده است. اگر چه هیدروکربن‌های دیگری نظیر تری‌اتیل‌بنزن، اتیل‌پنتامتیل‌بنزن و دی‌متیل‌اتیل‌بنزن نیز در مواد خروجی از راکتور مشخص شده‌اند.

کلمات کلیدی: تبدیل متانول، زئولیت، دی‌متیل‌اتر، هیدروکربن، گاما آلومینا

مقدمه

و از زیر مجموعه‌های این فرآیند می‌توان به تبدیل متانول به الفین (MTO)، متانول به بنزین (MTG)، متانول به پروپن (MTP) و متانول به آروماتیک‌ها (MTA) اشاره کرد [۱]. کاتالیست مرسوم برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها زئولیت‌ها هستند. ترکیبات زئولیت خانواده‌ای از ترکیبات آلومینوسیلیکات بلورین هستند که ضمن داشتن پایداری حرارتی زیاد، ظرفیت تبادل یونی بالایی نیز دارند.

ایران یکی از بزرگ‌ترین کشورهای تولید کننده متانول است و تبدیل متانول به هیدروکربن‌های مختلف گام مهمی در فرآیندهای تبدیلات گاز طبیعی به حساب می‌آید. در این خصوص می‌توان از فرآیند کلی تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها (MTH) نام برد

*مسئول مکاتبات

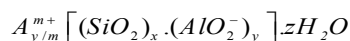
eliassi@irost.ir

آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2447.2132)

تاثیر انتخابی و گزینش پذیری آن و شرایط واکنش می تواند منجر به تشکیل اولفین ها (MTO)، برش های بنزین (MTG)، پروپن (MTP) و یا آروماتیک ها (MTA) شوند. معمولاً برای نشان دادن شمای عمومی تبدیل متانول به هیدروکربن ها از مسیر نشان داده شده در شکل ۱ استفاده می شود.

در مورد مکانیسم تبدیل متانول به هیدروکربن ها، مطالعات و کارهای پژوهشی بسیاری صورت گرفته است و گزارشات قابل توجهی در این زمینه وجود دارد [۳-۶]. همان طور که اشاره شد زئولیت هایی که دارای نسبت سیلیس به آلومینای بالایی باشند برای واکنش های MTH مناسب هستند. برای مثال زئولیت ZSM-5 با فرمول ساختاری $Na_n Al_n Si_{1-n} O_2$ یک زئولیت سنتزی دارای پایداری گرمایی و خاصیت اسیدی بالا می باشد که سرعت غیرفعال شدن کمی دارد. تبدیل هیدروکربن ها با استفاده از ZSM-5 عموماً منجر به تشکیل ترکیبات آروماتیک یا زنجیری شاخه دار با تعداد کربن در گستره C_7-C_{10} می شود. این زئولیت که نامش کوتاه شده عبارت (Zeolite Socony Mobile) است، برای اولین بار در شرکت نفتی موبیل (Mobil Oil Corporation) ساخته شد و به خاطر خواص کاتالیستی آن بسیار مورد توجه قرار گرفت [۷]. زئولیت ZSM-5 به طور گسترده ای در بسیاری از فرآیندهای کاتالیستی پتروشیمی مانند فرآیندهای کراکینگ، ایزومریزاسیون و آلکیلاسیون استفاده می شود [۸ و ۹]. تبدیل متانول به هیدروکربن ها با به کارگیری زئولیت H-Beta نیز نظیر ZSM-5 به عنوان یک زئولیت پرسیلیس امکان پذیر بوده و برای اولین بار برای چنین تبدیلاتی معرفی شد [۱۰].

فرمول عمومی زئولیت ها به صورت زیر است:



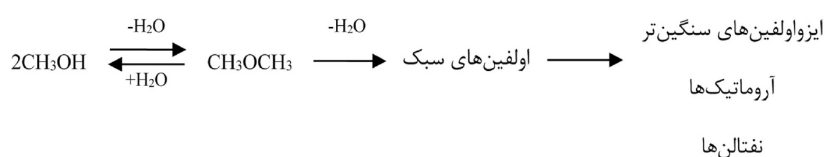
که در آن A یک کاتیون با بار m، (x,y) تعداد چهاروجهی به ازای هر سلول واحد و x/y نسبت مولی سیلیسیم به آلومینیم (Si/Al) است. این مواد به طور کلی به دو دسته زئولیت های طبیعی و زئولیت های سنتزی تقسیم می شوند. زئولیت های سنتزی نیز به سه دسته قابل تقسیم هستند که عبارتند از:

الف- زئولیت هایی که سیلیسیم کم (و یا آلومینیم زیاد) دارند (کم سیلیسیم یا پرآلومینیم) زئولیت های X و A جزء این دسته از زئولیت ها هستند که بالاترین مقدار کاتیون را دارا بوده و به طور وسیعی به عنوان عامل تبادل یونی استفاده می شوند.

ب- زئولیت هایی که سیلیس متوسط دارند. زئولیت Y جزء این دسته از زئولیت ها است. نسبت Si/Al در این نوع زئولیت ها حدود ۱/۵ تا ۳/۸ است و از نظر هندسی شبیه زئولیت X هستند. کاهش مقدار آلومینیم منجر به ایجاد پایداری گرمایی و اسیدی این نوع از زئولیت ها می شود و این عامل باعث شده است که از این نوع زئولیت ها در فرآیند تبدیل هیدروکربن ها استفاده شود.

ج- زئولیت هایی که سیلیس زیاد دارند (پرسیلیس) این دسته شامل زئولیت هایی است که نسبت Si/Al در آنها بین ۱۰ تا ۱۰۰ و یا بیشتر است. مقدار اسیدیته این زئولیت ها می تواند برای واکنش های کاتالیستی تبدیل متانول به هیدروکربن ها مناسب باشد [۲]. تبدیل متانول به هیدروکربن ها با کمک کاتالیست های زئولیتی با توجه به نوع کاتالیست،

پارافین های نرمال و



شکل ۱ شمای عمومی از مسیر تبدیل متانول به هیدروکربن ها

ژئولیت H-Beta: ساخت شرکت Sud-Chemie آلمان و با کد H-Beta25 است. مشخصات این کاتالیست در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات گاماآلومینای مورد استفاده

جزء اصلی	Al ₂ O ₃
حداکثر ۰/۱	Na ₂ O (درصد وزنی)
حداکثر ۰/۱۵	Fe ₂ O ₃ (درصد وزنی)
۰/۶۵۰	دانسیته (g/cm ³)
۱۹۲	سطح ویژه (m ² /g)
۴۵۰	حجم ویژه حفرات (cm ³ /g)
۴۷۰	شعاع حفرات (nm)

جدول ۲ مشخصات ژئولیت H-Beta مورد استفاده

> ۶	Al ₂ O ₃ (درصد وزنی)
> ۹۰	SiO ₂ (درصد وزنی)
< ۰/۱	Na ₂ O (درصد وزنی)
حدود ۷/۹	Si/Al (نسبت وزنی)
> ۵۰۰	سطح ویژه (m ² /g)

دستگاه‌های مورد استفاده

برای آنالیز و شناسایی نمونه‌های خروجی از راکتور و محصولات به‌دست آمده از دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنج جرمی^۱ (مدل CP3800 و Saturn 2200 ساخت شرکت Varian هلند) روش‌های طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته^۲ (500 MHz ساخت شرکت Bruker آلمان)، زیرقرمز^۳ (مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان) و همچنین دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب (مدل ۵۱۰ ساخت شرکت Büchi) استفاده شده است. برای ارزیابی فرآیندی کاتالیست هتروژن و انجام فرآیند، از یک دستگاه چند منظوره کاتالیست مجهز به راکتور بستر ثابت استفاده شد که در کارهای پیشین استفاده قرار گرفته بود [۱۳].

یک مطالعه تکمیلی در استفاده از این کاتالیست به انجام رسید [۱۱]. در گزارش مذکور از ژئولیت H-Beta (با نسبت Si/Al=۱۳) تهیه شده از شرکت PQ Zeolite BV برای انجام واکنش MTH استفاده شد. واکنش در دمای ۴۰۰°C و با ۱۴۰ mg کاتالیست و با سرعت‌های فضایی ۷/۲ و ۰/۸ h⁻¹ انجام شد. در این آزمایش‌ها فشار جزئی متانول ۱۶۰ یا ۱۲۲ mbar و فشار کل ۱ atm بوده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که محصولات اصلی واکنش اتان، پروپان، ایزوبوتان، هگزامتیل‌بنزن و پنتامتیل‌بنزن است. به‌علاوه این محققین متوجه شدند که درصد آروماتیک‌ها در محصولات به‌دست آمده با گذشت زمان انجام واکنش (TOS) تغییر می‌کند. در سال‌های بعد نیز استفاده از ژئولیت H-Beta به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های تبدیلی متانول به هیدروکربن‌ها گسترش یافت [۱۲].

در مطالعه حاضر قابلیت یک نوع ژئولیت تجاری H-Beta برای تبدیل دی‌متیل‌اتر به آروماتیک‌ها در کنار استفاده از گاماآلومینا برای تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل ارائه شده و مورد ارزیابی قرار گرفته است. نسبت سیلیسیم به آلومینیم در کار حاضر حدود ۷/۹ به ۱ است و دما کمتر از ۳۷۰°C بوده که هر دو کمتر از کار گزارش شده توسط Mikkelsen [۱۱] است. به علاوه در پژوهش حاضر از دو کاتالیست گاماآلومینا و H-Beta استفاده شده که از این لحاظ نیز با کار Mikkelsen متفاوت است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

متانول: با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شده از شرکت پتروشیمی ایران
گاماآلومینا: تهیه شده از شرکت BASF آلمان با کد Kat. D10-10 S4. ویژگی‌های این ماده در جدول ۱ نشان داده شده است.

1. Gas Chromatography-Mass Spectrometry
2. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
3. Fourier Transform- Infrared Spectroscopy

بحث و نتایج

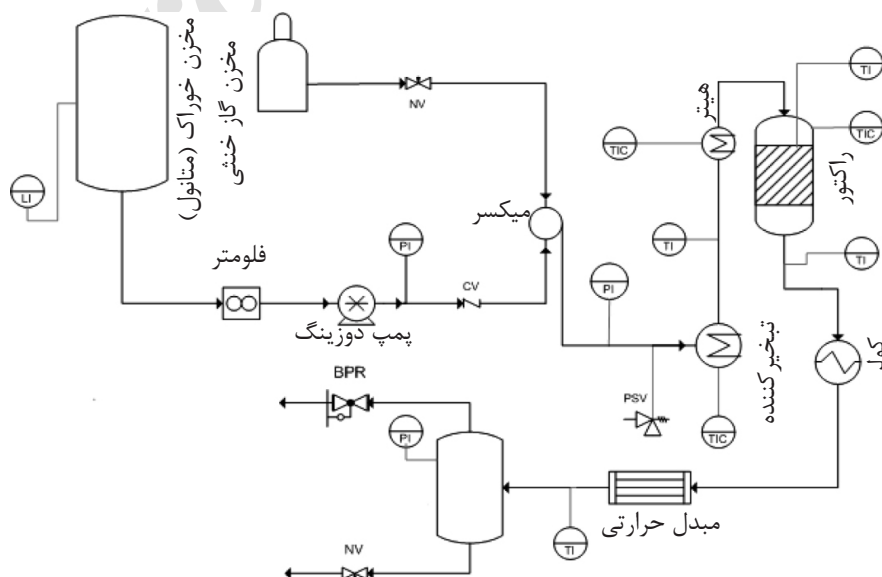
در این آزمایش‌ها در ناحیه ورودی راکتور گاما آلومینا و در ناحیه بعد از آن زئولیت ریخته شده است. در ناحیه اول با آب‌گیری از متانول، دی‌متیل‌اتر تولید می‌شود و در ادامه، دی‌متیل‌اتر بر روی زئولیت واکنش داده و به هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. با به‌کارگیری گاما آلومینا می‌توان از متانول آب‌گیری نموده تا DME تشکیل شود و سپس DME به‌دست آمده بر روی کاتالیست دوم (H-Beta) به هیدروکربن تبدیل خواهد شد. در صورتی‌که فقط از زئولیت برای واکنش‌های فوق استفاده شود، به‌دلیل فعالیت زیاد زئولیت علی‌رغم انجام واکنش‌های آب‌گیری و تبدیل DME به هیدروکربن، با کراکینگ بخشی از متانول، بر روی سطح زئولیت کربن تشکیل شده و فعالیت آن را زودتر کاهش خواهد داد، اما با انجام آب‌گیری بر روی گاما آلومینا این پدیده کمتر رخ خواهد داد. قابل ذکر است که در دماهای کمتر از 200°C واکنشی رخ نمی‌دهد. اما واکنش تولید دی‌متیل‌اتر در دماهای بالاتر از 220°C آغاز و در دماهای بالاتر از 300°C ماده جامد بلوری سوزنی شکلی تشکیل می‌گردد که در متانول نامحلول اما در کلروفرم به‌خوبی قابل حل است.

نمودار جریان فرآیند (PFD) این دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده است.

نحوه انجام آزمون راکتوری

کاتالیست‌های تهیه شده به دقت وزن گردیده (2 g) و درون راکتور بستر ثابت عمودی قرار داده شدند. جهت جریان مواد در این راکتور از بالا به پایین بوده و در این مسیر ابتدا کاتالیست گاما آلومینا و در ادامه کاتالیست H-Beta قرار داده شد. بستر کاتالیستی در فاصله بین دو صفحه توری که در راکتور نصب شده ریخته و ثابت نگاه داشته می‌شود.

با تنظیم کنترل‌کننده دمایی در هر آزمون راکتوری، دما در حد مورد نظر تنظیم گردید. متانول قبل از ورود به بستر راکتور حرارت داده شده تا به‌صورت گاز فوق داغ (و با دمای مشخص) وارد بستر کاتالیستی شود. پس از پایا شدن سیستم، محصولات تولید شده به همراه خوراک گازی واکنش نداده از راکتور خارج شده و وارد یک جداکننده می‌گردند که توسط حمام آب سرد خنک نگه داشته شده است. در جداکننده محصول به دو بخش مایع و گاز تفکیک گشته تا امکان آنالیز هر یک فراهم شود.



شکل ۲ PFD سیستم کاتالیست مورد استفاده برای ارزیابی کاتالیست H-Beta در تبدیل متانول به آروماتیک‌ها. جداکننده گاز و مایع، LI نشانگر سطح مایع، NV شیر سوزنی، PI فشارسنج، CV شیر یک طرفه، PSV شیر اطمینان، TIC کنترل‌کننده و نمایشگر دما، BPR تنظیم‌کننده فشار پشت خط

نشان داده شده است. در طیف تشدید مغناطیسی هسته پروتون فقط یک پیک یکتایی در ناحیه ppm ۲/۲۹ مربوط به پروتون‌های متصل به کربن‌های سیرشده مشاهده شده است. در حالی که در طیف تشدید مغناطیسی هسته کربن دو پیک در نواحی ۱۷/۲ و ۱۳۲/۵ ppm ملاحظه شدند که می‌توانند به ترتیب مربوط به کربن‌های سیرشده و سیرنشده یا آروماتیک باشند.

همچنین نقطه ذوب این ماده در دامنه ۱۶۲ تا ۱۶۵°C قرار دارد. با توجه به نتایج به‌دست آمده و با مقایسه مشخصات مذکور با مراجع، ماده جامد بلوری تشکیل شده هگزامتیل‌بنزن با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{18}$ است که ساختار آن در شکل ۶ نشان داده شده است. نقطه ذوب گزارش شده برای این ترکیب در مراجع ۱۶۴ تا ۱۶۶°C است که با مقدار اندازه‌گیری شده در این تحقیق کاملاً مطابقت دارد [۱۵]. برای تایید ساختار، طیف زیرقرمز این ماده با مراجع موجود مقایسه شده است که کاملاً با آنها هم‌خوانی دارد (شکل ۴-ب). همچنین در طیف ^1H-NMR هگزامتیل‌بنزن در مراجع یک پیک یکتایی در ۲۲/۲ ppm و در طیف $^{13}C-NMR$ آن نیز دو پیک در نواحی ۱۶/۸ و ۱۳۲ ppm گزارش شده‌اند که ساختار پیشنهادی را تایید می‌کنند [۱۴]. با توجه به قطعیت یافتن تشکیل یک هیدروکربن حلقوی در واکنش متانول بر روی گاما‌آلومینا و زئولیت H-Beta، مسلم گردید که کاتالیست‌های مورد استفاده قابلیت انجام واکنش تبدیل متانول به ترکیبات آروماتیک (MTA) را دارند. جهت آزمون بیشتر، محصول خروجی از راکتور تحت آزمون کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) قرار گرفت. برای این منظور به نمونه به‌دست آمده ابتدا کلروفرم اضافه شد و سپس فاز آلی جدا شده و تحت آزمون قرار گرفت. کروماتوگرام گازی نمونه خروجی از راکتور در شکل ۷ نشان داده شده و اجزاء تشکیل‌دهنده آن براساس بانک اطلاعاتی موجود در جدول ۴ مشخص شده‌اند.

تصویری از بلورهای این ماده که در اطراف ترموول راکتور مورد استفاده تشکیل شده، در شکل ۳ نشان داده شده است. آنالیز CHNS بر روی ماده جامد سوزنی شکل، نشان‌دهنده هیدروکربنی بودن این ماده است. نتایج حاصل در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که جدول ۳ نشان می‌دهد ماده به‌دست آمده هیدروکربنی بوده و نسبت کربن به هیدروژن این ماده حدود ۸ به ۱ است. بر این اساس فرمول کلی این ماده بلوری به‌صورت $(C_2H_3)_n$ قابل تصور است.



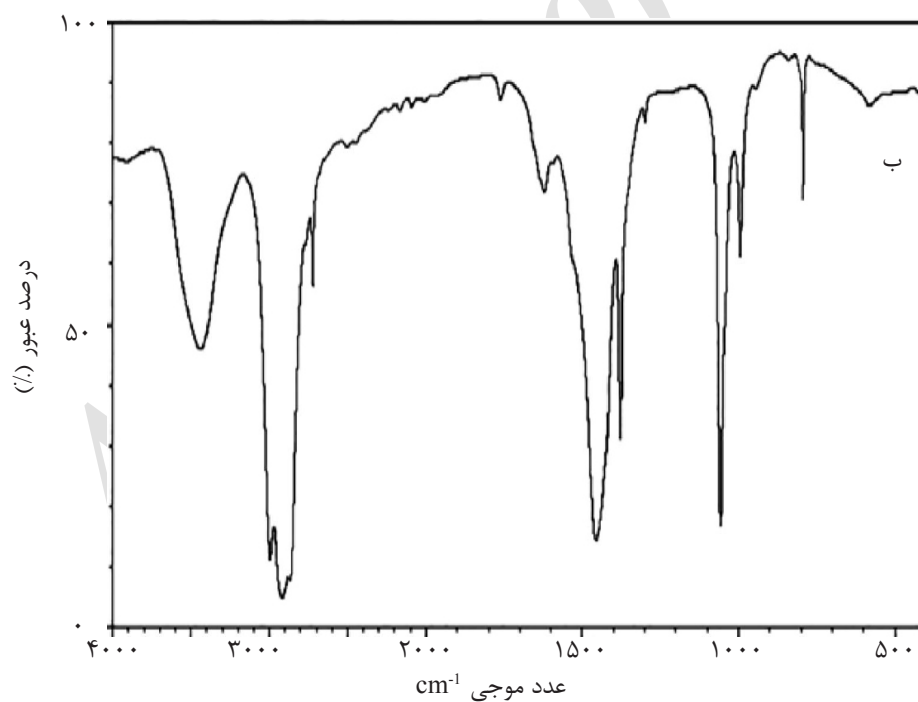
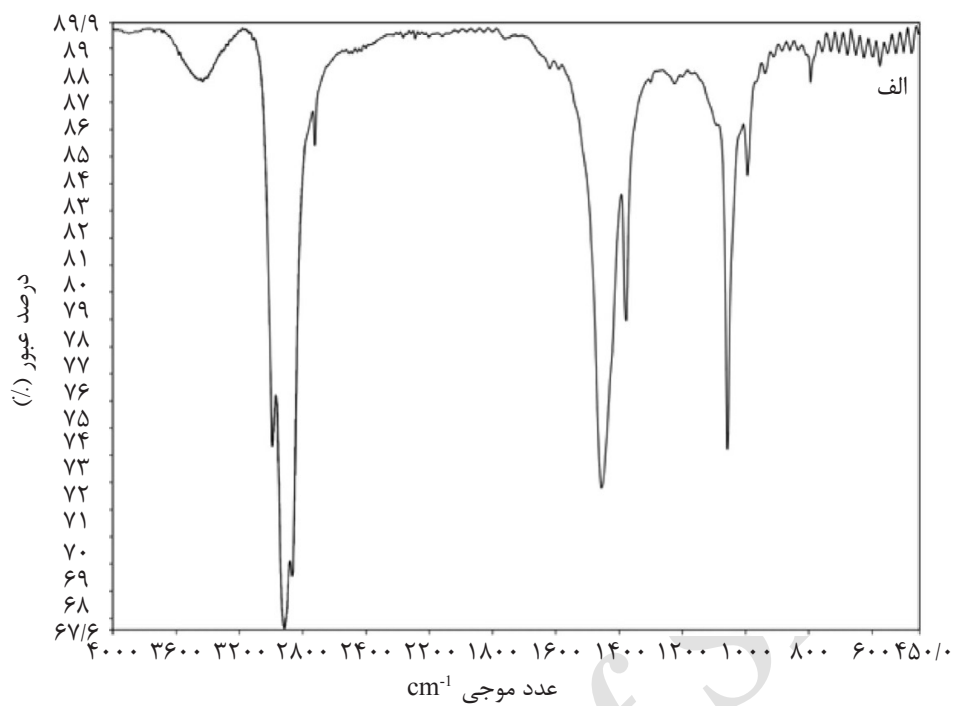
شکل ۳ تصویری از بلورهای جامد سوزنی تشکیل شده در اطراف ترموول راکتور

جدول ۳ نتایج آنالیز CHNS نمونه جامد بلوری خروجی از راکتور

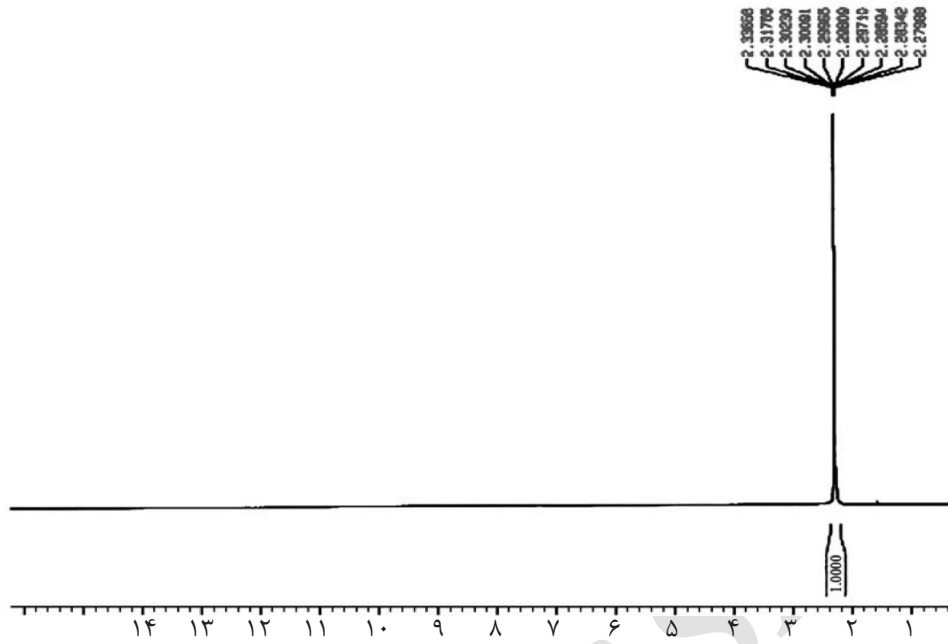
%H	%C
۱۰/۳۹۸۱	۸۱/۴۸۷۲

در طیف زیرقرمز این ماده بلوری چندین جذب قوی در نواحی ۱۳۷۸/۱، ۱۴۵۵/۴، ۲۹۱۶/۸، ۲۹۹۲/۷ و $1057/1 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوندهای C-H سیرشده، ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک، ارتعاشات خمشی پیوندهای C-H (گروه‌های متیل) هستند (شکل ۴-الف).

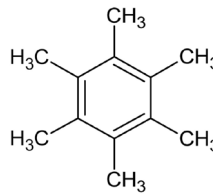
به‌علاوه برای شناسایی دقیق ساختار نمونه بلوری، طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته پروتون (^1H-NMR) و کربن ($^{13}C-NMR$) نیز تهیه شدند. طیف ^1H-NMR که نمونه‌ای از محصول بلوری به‌دست آمده در این تحقیق می‌باشد، در شکل ۵



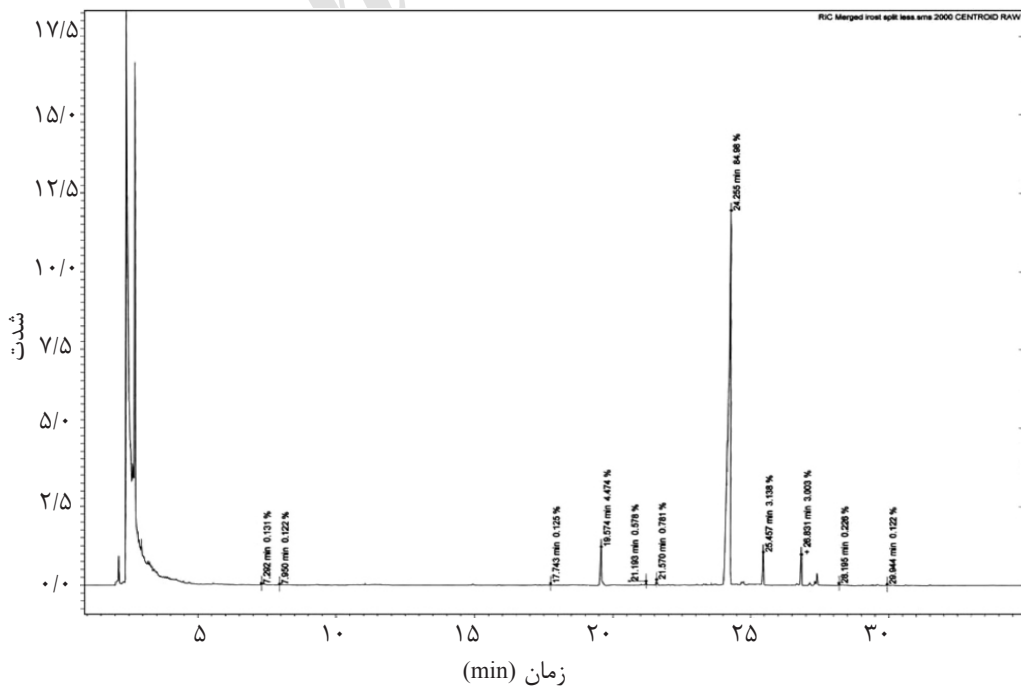
شکل ۴ طیف‌های زیرقرمز الف) نمونه بلوری حاصل از واکنش تبدیل متانول و ب) هگزامتیل‌بنزن گزارش شده در مرجع [۱۴].



شکل ۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه بلوری به دست آمده در کلروفرم- d_1



شکل ۶ ساختار شیمیایی هگزامتیل بنزن



شکل ۷ کروماتوگرام نمونه خروجی از راکتور واکنش تبدیل متانول

جدول ۴ مهم‌ترین اجزاء تشخیص داده شده در فاز آلی محصول خروجی از راکتور

ردیف	نام ترکیب	مقدار درصد (%)	زمان اقامت (min)	فرمول شیمیایی
۱	اورتو-زایلن	۰/۱۳۱	۷/۲۹۲	C ₈ H ₁₀
۲	پارا-زایلن	۰/۱۲۲	۷/۹۵۰	C ₈ H ₁₀
۳	پنتامتیل بنزن	۰/۱۲۵	۱۷/۷۴۳	C ₁₁ H ₁₆
۴	۱،۳،۵-تری اتیل بنزن	۴/۴۷۴	۱۹/۵۷۴	C ₁₂ H ₁₈
۵	مشتقات دی اتیل - دی متیل بنزن	۰/۵۷۸	۲۱/۱۹۳	C ₁₂ H ₁₈
		۰/۷۸۱	۲۱/۵۷۰	
۶	هگزامتیل بنزن	۸۴/۹۸	۲۴/۲۵۵	C ₁₂ H ₁₈
۷	اتیل پنتامتیل بنزن	۳/۱۳۸	۲۵/۴۵۷	C ₁₃ H ₂₀
۸	۱،۴-دی متیل - ۲، ۵- بیس (۲- پروپیل) بنزن	۳/۰۰۳	۲۶/۸۳۱	C ₁₄ H ₂₂
۹	۱،۱-دی متیل اتیل (۲،۳-دی هیدرو-۱،۱-دی متیل - H1- ایندن	۰/۲۲۶	۲۸/۱۹۵	C ₁₅ H ₂₂
۱۰	۳، ۳، ۵، ۶، ۷- پنتامتیل - ۱- ایندانون	۰/۱۲۲	۲۹/۹۴۴	C ₁₄ H ₁₈ O

در دماهایی بالاتر از ۳۰۰°C انجام گرفت، محصولی به دست می‌آمد که در دماهای معمولی به صورت بلورهای سوزنی شکل و با قابلیت سوختن همراه بوده است. با افزایش دمای واکنش مقدار این محصول نیز افزایش می‌یافت، به طوری که در دمای ۳۰۰°C میزان تشکیل این محصول بسیار کم و در دمای ۳۷۰°C به‌طور چشم‌گیری افزایش می‌یافت. روش‌های شناسایی ساختاری متعدد نشان داد که این ماده هگزامتیل بنزن است. تشکیل این ماده در دماهای بالاتر از ۳۰۰°C مؤید آن بود که در این دماها انجام واکنش بهتر صورت می‌گیرد که با آنچه در منابع ذکر شده سازگاری داشت. سرعت فضایی مطلوب برای تشکیل این ماده و استفاده از زئولیت H-Beta در دمای ۳۷۰°C معادل ۷/۱۱ h⁻¹ (بدون در نظر گرفتن وزن گامآلومینا) به دست آمد. محصول خروجی از راکتور تبدیل متانول به هیدروکربن از محصول گازی جدا شده و به کمک روش GC-MS مورد آنالیز قرار گرفت. آزمون‌ها نشان‌دهنده وجود ترکیبات حلقوی نظیر هگزامتیل بنزن، تری اتیل بنزن، اتیل پنتامتیل بنزن و ۱،۴-دی متیل - ۲، ۵- بیس (۲- پروپیل) بنزن به میزان عمده در این محصول بودند.

بر این اساس، مهم‌ترین ماده تشخیص داده شده هگزامتیل بنزن است که در مقایسه با بقیه اجزاء آلی حدود ۸۵٪ را شامل می‌شود. به‌طور کلی نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که به غیر از فاز گاز خارج شده از راکتور، بخش آلی محصول خروجی از راکتور حاوی بیش از ۹۰٪ ترکیبات آروماتیک حلقوی مانند هگزامتیل بنزن، ۱،۳،۵- تری اتیل بنزن، اتیل پنتامتیل بنزن و ۱،۴-دی متیل - ۲، ۵- بیس (۲- پروپیل) بنزن است. به‌علاوه مقادیر اندکی ترکیبات نفتالنی و مقدار بسیار جزئی از یک ترکیب حلقوی اکسیژن‌دار (مشتق ایندانون) نیز دیده شده است.

نتیجه‌گیری

به منظور تبدیل متانول به هیدروکربن‌های آروماتیک از طریق حدواسط دی متیل‌اتر، از یک راکتور بستر ثابت با دو نوع کاتالیست گامآلومینا و زئولیت در دو بخش متوالی و با شرایط فرآیندی مختلف استفاده شده است. در بخش اول با آب‌گیری از متانول، دی متیل‌اتر تولید می‌شود و در ادامه، دی متیل‌اتر بر روی زئولیت واکنش داده و به هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. در آزمایش‌هایی که

امکان انجام این پژوهش را فراهم نمود تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تقدیر و تشکر

به این وسیله نویسندگان از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران که با حمایت مالی خود

مراجع

- [1]. Hu Z., Wei W., Lei X., Ning Z. and Junjun S., "Review of methanol to aromatics," Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), Vol. 29, pp. 539-547, 2013.
- [2]. Sommer S., Melin T., Falconer J. and Noble R. D., "Transport of C₆ isomers through ZSM-5 zeolite membranes," Journal of Membrane Science, Vol. 224, pp. 51-67, 2003.
- [3]. Chang C. D., "Hydrocarbons from methanol," Catalysis Reviews. Science and Engineering, Vol. 25, No. 1, pp. 1-118, 1983.
- [4]. Olsbye U., Bjørgen M., Svelle S., Lillerud K. P. and Kolboe S., "Mechanistic insight into methanol-to-hydrocarbons reaction," Catalysis Today, Vol. 106, pp. 108-111, 2005.
- [5]. Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T. V. W., Joensen F., Bordiga S. and Lillerud K. P., "Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity," Angewandte Chemie-International Edition in English, Vol. 51, No. 24, pp. 5810-5831, 2012.
- [6]. Ilias S. and Bhan A., "Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons," ACS Catalysis, Vol. 3, pp. 18-31, 2013.
- [7]. Argauer R. J. and Landolt G. R., "Crystalline Zeolite Zsm-5 and method of preparing the same," US Patent 3702886, 1972.
- [8]. Grce M. and Pavelic K., "Antiviral properties of clinoptilolite," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 79, pp. 165-169, 2005.
- [9]. Wan Z., Wu W., Li G., Wang C., Yang H. and Zhang D., "Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the performance of nano-crystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline," Applied Catalysis A: General, Vol. 523, pp. 312-320, 2016.
- [10]. Hutchings G. J., Johnston P., Lee D. F., Warwick A., Williams C. D. and Wilkinson M., "The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over Zeolite β," Journal of Catalysis, Vol. 147, pp. 177-185, 1994.
- [11]. Mikkelsen O. and Kolboe S., "The conversion of methanol to hydrocarbons over Zeolite H-Beta," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 29, pp. 173-184, 1999.
- [12]. Bjørgen M., Olsbye U., Petersen D. and Kolboe S., "The methanol-to-hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [¹²C] benzene and [¹³C]methanol coreactions over zeolite H-beta," Journal of Catalysis, Vol. 221, pp. 1-10, 2004.
- [13]. Raof F., Taghizadeh M., Eliassi A. and Yaripour F., "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over Gamma-Alumina," Fuel, Vol. 87, pp. 2967-2971, 2008.
- [14]. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, <http://sdfs.db.aist.go.jp>, 29 Nov. 2016.
- [15]. Dictionary of Organic Compounds, 6th Ed., Chapman & Hall, Vol. 4, p. 3503, 1996.