

## بهینه‌سازی و اصلاح کاتالیست H-ZSM-5 توسط $\text{Na}_2\text{CO}_3$ جهت تبدیل متانول به بنزین

سهراب فتحی<sup>۱\*</sup>، مرتضی سهرابی<sup>۲</sup>، کاووس فلامکی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار مهندسی شیمی، دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

<sup>۲</sup> استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۱۰/۱۰ پذیرش: ۹۴/۵/۲۱

### چکیده

در این مقاله تبدیل متانول به بنزین توسط اصلاح خواص کاتالیست زئولیتی ZSM-5 بررسی می‌گردد. به منظور افزایش اسیدیته و بالا بردن تولید محصولات در محدوده نقطه جوش بنزین، کاتالیست Na-ZSM-5 که دارای Si/Al برابر ۲۰ می‌باشد، ابتدا به فرم پروتونه در آمده (H-ZSM-5) و سپس در دمای  $75^\circ\text{C}$  در مجاورت محلول‌های  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار قرار می‌گیرد. نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهد که Si/Al به میزان قابل توجهی برای نمونه‌های اصلاحی کاهش یافته است. در کاتالیست اصلاح شده با محلول ۰/۱ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  نسبت Si/Al حدود ۳۸ درصد نسبت به کاتالیست اولیه کاهش یافته است. آنالیز BET نشان می‌دهد سطح ویژه کاتالیست‌های اصلاحی اندکی نیز افزایش یافته است. نتایج آزمایش‌های ارزیابی فعالیت کاتالیست نیز نشان می‌دهد که کاتالیست اصلاح شده با محلول ۰/۱ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  دارای بیش‌ترین گزینش‌پذیری و بازدهی نسبت به هیدروکربن‌های در محدوده نقطه جوش بنزین ( $\text{C}_5^+$ ) می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست ZSM-5، اصلاح کاتالیست، Si/Al، تبدیل متانول به بنزین

### مقدمه

شواهد حاکی است که منابع نفتی محدود قادر به تأمین تفضای انرژی جهانی نمی‌باشند. مصرف کلی سوخت حدود ۱۳۳ میلیون تن در روز می‌باشد که این میزان با رشد بیش از ۳ درصد در حال افزایش است. با این نرخ مصرف در سال ۲۰۲۰ به حدود ۱۶۲ میلیون تن در روز خواهد رسید [۱]. روش‌های معمول برای

\*s.fathi@kut.ac.ir

تولید بنزین عموماً از تقطیر نفت خام و فرایندهایی مانند آلکیلاسیون، ایزومریزاسیون و کراکینگ کاتالیستی می‌باشند. هرچند که تولید سوخت از زغال‌سنگ<sup>۱</sup> (CTL) نیز در برخی از کشورهای دارای منابع زغال‌سنگ مورد توجه می‌باشد. با توجه به اهمیت حیاتی سوخت و نیاز مبرم به آن و همچنین افزایش تقاضا برای آن ناگزیر باید روش‌های جایگزین دیگری نیز برای تولید آن بکار برد. فرایند تبدیل متانول به بنزین<sup>۲</sup> (MTG) که قسمتی از فرایند کلی تبدیل گاز به مایع<sup>۳</sup> (GTL) می‌باشد، یکی از فرایندهای جایگزین مناسب است که اخیراً مورد توجه زیادی قرار گرفته است. فرایند تبدیل متانول به بنزین در ابتدا توسط گروه تحقیقاتی نفتی شرکت موبیل در اوایل دهه ۱۹۷۰ مورد استفاده قرار گرفت [۲]. از اواخر دهه ۱۹۷۰ به بعد تا اکنون مطالعات زیادی روی این فرایند انجام گرفته است. در سال ۱۹۸۲ تولید آروماتیک‌ها، اولفین‌های سبک و بنزین از متانول بر روی کاتالیست ZSM-5 بررسی گردیده است [۳]. در سال ۱۹۸۴ توسط اینوی ارتباط بین خاصیت اسیدی کاتالیست ZSM-5 و عملکرد کاتالیست در تبدیل متانول به بنزین بررسی گردیده است [۴]. تولید سوخت و همچنین سایر ترکیبات شیمیایی از متانول توسط کاتالیست ZSM-5 بررسی گردیده است [۵]. به کارگیری سود جهت اصلاح کاتالیست H-ZSM-5 در واکنش تبدیل متانول به بنزین در سال ۲۰۰۸ توسط جورگن مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. نقش اثرات اسیدها روی عملکرد کاتالیست‌های فرایند تبدیل متانول به بنزین و تأثیر اسید فسفریک روی سایت‌های اسیدی کاتالیست ZSM-5 در سال ۲۰۱۰ تعیین شده است [۷]. در سال ۲۰۱۱ توسط رونقی و همکاران بازدهی هیدروکربن‌های در محدوده نقطه جوش بنزین و اثر اندازه کریستال‌های کاتالیست ZSM-5 روی بازدهی محصولات مورد تحقیق قرار گرفته است [۸]. مطالعات انجام شده شامل بررسی فرایند، بررسی کاتالیست‌ها و اصلاح آن‌ها و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای انجام واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین می‌باشند. از میان کاتالیست‌های ژئولیتی، ZSM-5 و SAPO-34 برای انجام واکنش‌های این فرایند مناسب می‌باشند و مورد مطالعه بیش‌تری قرار گرفته‌اند. مکانیزم شناخته شده اصلی برای فرایند تبدیل متانول به بنزین شامل واکنش تعادلی آب‌گیری متانول به دی‌متیل‌اتر می‌باشد و پس از آن با آب‌گیری مجدد دی‌متیل‌اتر، اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن تولید می‌گردد. این اولفین‌ها نیز در داخل حفرات کاتالیست تبدیل به هیدروکربن شده و سپس هیدروکربن‌های بزرگ‌تر و آروماتیک‌هایی مانند BTX<sup>۴</sup> تولید می‌شوند [۹].

در این تحقیق کاتالیست Na-ZSM-5 به‌عنوان کاتالیست پایه به کار گرفته شده و ساختار آن برای انجام واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین اصلاح می‌گردد. ابتدا کاتالیست را به فرم پروتونه (H-ZSM-5) درآورده و سپس عملیات تبادل یونی را توسط محلول‌های قلیایی با غلظت‌های مختلف از  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  انجام داده و تغییرات مورد نظر در ساختار داخلی آن صورت می‌گیرد. عملکرد کاتالیست‌های حاصل شده توسط راکتور بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفته و تولید هیدروکربن‌های مختلف توسط آن‌ها تعیین می‌گردد. اثر غلظت محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  استفاده شده برای اصلاح کاتالیست روی میزان تبدیل و میزان بازدهی هیدروکربن‌های در

<sup>۱</sup>Coal to Liquid

<sup>۲</sup>Methanol to Gasoline

<sup>۳</sup>Gas to Liquid

<sup>۴</sup>Benzene, Toluene, Xylene

محدوده نقطه جوش بنزین مشخص گردیده و با کاتالیست معمول H-ZSM-5 مقایسه می‌گردد.

## فعالیت‌های آزمایشگاهی

### آماده‌سازی کاتالیست

در این تحقیق توسط تبادل یون کاتالیست Na-ZSM-5 با محلول  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  و سپس کلسیناسیون آن، کاتالیست H-ZSM-5 به دست می‌آید. عملیات اصلاح کاتالیست H-ZSM-5 به این صورت است که به ازای هر گرم کاتالیست، ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به‌طور جداگانه به کاتالیست اضافه شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵ درجه سلسیوس کاملاً مخلوط می‌گردد. پس از آن محلول توسط تبخیر تحت خلاء از کاتالیست جدا شده و نمونه جامد در آون خشک می‌گردد. این عملیات یک بار دیگر تکرار شده و پس از خشک کردن کاتالیست، عملیات اسیدی کردن نهایی کاتالیست توسط محلول  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  نیز دوباره انجام می‌گیرد. دلیل اسیدی کردن دوباره کاتالیست این است که ممکن است در حین تماس کاتالیست با محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  برخی از  $\text{H}^+$  های آن از دست رفته باشد که با این کار دوباره بازگردانده می‌شوند. در انتها نیز فرایند کلسیناسیون به مدت ۳ ساعت داخل کوره در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. کاتالیست‌های به دست آمده با توجه به غلظت محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تبادل یونی شده نام‌گذاری می‌شوند. به این صورت که Z-0.05 کاتالیستی است که با محلول ۰/۰۵ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، Z-0.1 و Z-0.2 نیز نمونه‌هایی هستند که با محلول ۰/۱ و ۰/۲ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اصلاح شده‌اند.

### تعیین ویژگی‌های کاتالیست

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. همچنین برای آگاهی از سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات آنالیز BET انجام گرفته است. جهت تعیین میزان اسیدی بودن نمونه‌های کاتالیست از آنالیز دفع برنامه‌ریزی شده دمایی با آمونیاک<sup>۱</sup> استفاده شده است. نتایج این آنالیزها برای نمونه‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز کاتالیست‌ها

شماره نمونه	کاتالیست	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>a</sup>	Si/Al <sup>a</sup>	سطح ویژه <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفرات <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	ظرفیت آمونیاک <sup>c</sup> (mmol/g)
۱	Na-ZSM-5	۴۰	۲۰	۴۰۰	۰/۴۱۲	۰/۵۰۱۹
۲	H-ZSM-5	۲۸/۸۱	۱۴/۴۱	۳۵۰	۰/۳۷۹	۰/۸۵۹۴
۳	Z-0.05	۲۶/۲۵	۱۳/۱۱	۳۵۵	۰/۲۷۳	۰/۷۴۲۸
۴	Z-0.1	۲۴/۸۰	۱۲/۴۰	۳۶۱	۰/۲۸۱	۰/۷۵۸۷
۵	Z-0.2	۲۴/۱۲	۱۲/۰۶	۳۶۶	۰/۲۹۷	۰/۷۵۱۱

<sup>a</sup> آنالیز XRF

<sup>b</sup> آنالیز BET

<sup>c</sup> آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD

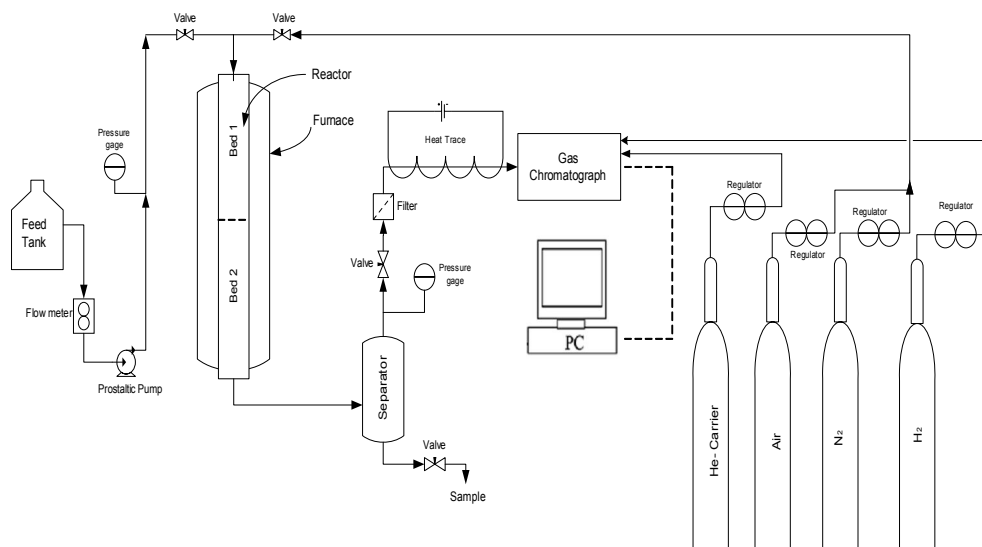
<sup>۱</sup> $\text{NH}_3$ -TPD

## دستگاه آزمایشگاهی و آنالیز محصولات

راکتور مورد استفاده در این آزمایش‌ها یک راکتور بستر ثابت از جنس فولاد ضدزنگ با قطر خارجی ۳/۴ اینچ، ضخامت ۲ mm و ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر می‌باشد.

جهت وارد کردن خوراک متانول به راکتور از یک پمپ پروستالتیک استفاده می‌شود. جریان گاز خروجی از راکتور پس از خنک شدن وارد یک جداکننده شده تا محصولات مایع و گاز از هم جدا شوند. جریان گاز خروجی از جداکننده پس از عبور از یک فیلتر، جهت آنالیز به سمت دستگاه گاز کروماتوگراف (GC) هدایت می‌شود. نمونه‌های مایع نیز همزمان با ارسال نمونه‌های گاز به GC در ظروف جداگانه جمع‌آوری شده تا در زمان مناسب به GC تزریق گردند.

آنالیز محصولات توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مدل ۶۸۹۰N صورت می‌گیرد که مجهز به دو ستون لوله‌ی موئین می‌باشد. برای آنالیز هیدروکربن‌های سبک، الکل‌ها و آب از ستون Plot-Q و برای آنالیز هیدروکربن‌های سنگین از ستون Petrocol DH استفاده می‌شود. شناساگرهای دستگاه از نوع FID<sup>۱</sup> برای شناسایی ترکیبات هیدروکربنی و TCD<sup>۲</sup> برای شناسایی آب، نیتروژن، دی‌اکسید کربن و ترکیباتی است که در هوا قابل سوختن نمی‌باشند. شکل ۱ دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده برای انجام تست‌های مختلف تبدیل متانول به بنزین را نشان می‌دهد.



شکل ۱. دیاگرام جریان فرایندی (PFD) دستگاه آزمایشگاهی

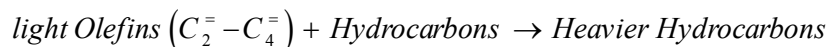
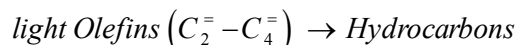
## نتایج و بحث

همان‌طور که از جدول ۱ پیداست، اصلاح کاتالیست با محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  سبب کاهش نسبت Si به Al کاتالیست شده است و به این معنی است که محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  سبب حذف Si از ساختار کاتالیست می‌گردد. این امر به دلیل دارا بودن خاصیت بازی محلول مورد استفاده می‌باشد و قادر است مقداری از سیلیسیم

<sup>۱</sup>Flame Ionization Detector

<sup>۲</sup>Thermal Conductivity Detector

موجود در ساختار کاتالیست را در خود حل کرده و از آن حذف نماید که این امر با نتایج سایر پژوهش‌ها نیز مطابقت دارد [۷]. کاهش Si/Al سبب افزایش اسیدیته کاتالیست شده و منجر به افزایش واکنش‌های اولیگومریزاسیون می‌گردد [۱۰]. همان‌طور که از جدول ۱ پیداست اسیدی کردن کاتالیست اولیه Na-ZSM-5 منجر به کاهش Si/Al از ۲۰ به حدود ۱۴ می‌گردد. همچنین با افزایش غلظت محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به کار رفته، در کاتالیست مربوطه نیز کاهش می‌یابد که عاملی برای افزایش تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر می‌باشد؛ به نحوی که در کاتالیست Z-0.2 میزان کاهش Si/Al بیش‌تر از نمونه‌های دیگر (حدود ۱۲) می‌باشد. همچنین همراه با کاهش Si/Al سطح ویژه کاتالیست نیز افزایش می‌یابد. دلیل افزایش سطح ویژه با افزایش غلظت  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به کار رفته را می‌توان در ایجاد حفرات بیش‌تر در کاتالیست در حین انجام فرایندهای اصلاح کاتالیست دانست. در فرایند سیلیسیوم زدایی با حذف Si از ساختار کاتالیست و در محیط بازی حفرات جدیدی در ساختار کاتالیست مادر ایجاد می‌گردد. کاهش نسبت Si/Al و افزایش نسبی سطح ویژه در نمونه‌های کاتالیست اصلاح شده عوامل مؤثری برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌های سنگین در محدوده نقطه جوش بنزین می‌باشند. از طرفی لازم است تغییر اسیدیته در نمونه‌های کاتالیست نیز ارزیابی گردد و نمونه با میزان اسیدیته بیشتر مشخص گردد. بررسی داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که اسیدیته کاتالیست در نمونه‌ای که با محلول ۰/۱ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اصلاح شده است نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر است. بررسی نتایج آنالیز دفع برنامه‌ریزی شده با آمونیاک نشان می‌دهد که در کاتالیست Z-0.1 سایت‌های اسیدی قوی بیش‌تر از سایر نمونه‌های کاتالیست می‌باشد. به‌صورت کلی واکنش‌های انجام شده در فرایند تبدیل متانول به بنزین را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

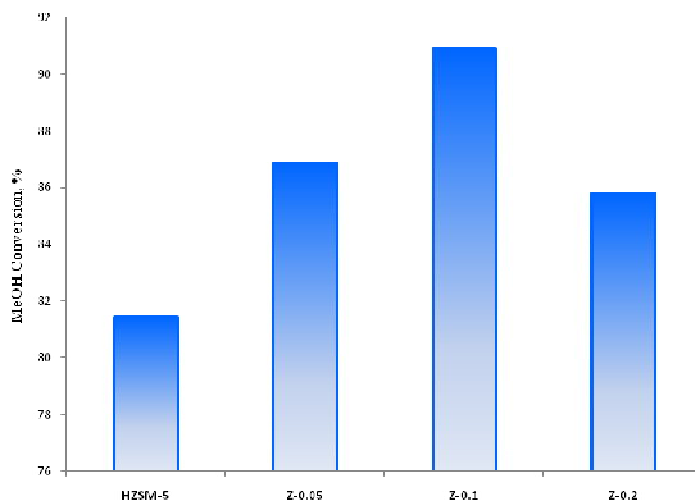


همان‌طور که ملاحظه می‌شود تبدیل متانول به محصولات از طریق واکنش اول صورت می‌گیرد که واکنشی دوطرفه می‌باشد و پس از آن سایر محصولات تولید می‌گردند. پس از انجام واکنش‌ها روی بستر کاتالیست، محصولات جهت آنالیز به GC تزریق گردیده و نتایج آنالیزها جمع‌آوری می‌گردد. مقدار هر یک از ترکیبات در خروجی از راکتور توسط موازنه مولی کربن در فاز گاز و فاز مایع تعیین می‌گردد. پس از آن می‌توان پارامترهای اصلی فرایند تبدیل متانول به بنزین مانند میزان تبدیل، گزینش‌پذیری و بازدهی را محاسبه نمود.

میزان تبدیل متانول برای نمونه‌های مختلف کاتالیست اصلاح شده و همچنین کاتالیست اولیه در شکل ۲ آورده شده است. تمامی واکنش‌ها در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۱ atm، سرعت فضایی  $28 \text{ h}^{-1}$  و غلظت خوراک متانول ۸۰ درصد وزنی انجام شده‌اند. همان‌طور که اشاره شد کاهش نسبت Si/Al در نمونه Z-0.1 سبب افزایش قدرت اسیدی کاتالیست و همچنین افزایش سطح ویژه شده است که این امر انجام واکنش

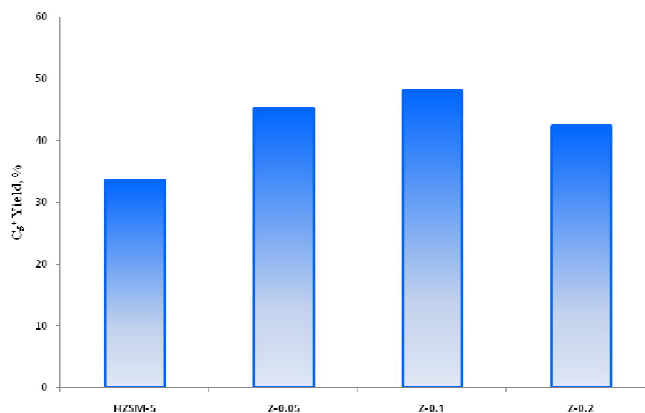
<sup>1</sup>WHSV

تبدیل متانول را تسریع می‌کند. میزان تبدیل در کاتالیست Z-0.2 اندکی کم‌تر از نمونه‌های اصلاحی دیگر است که به دلیل کاهش نسبی قدرت اسیدی کاتالیست می‌باشد. بیش‌ترین میزان تبدیل مربوط به کاتالیست Z-0.1 می‌باشد که دارای مقادیر Si/Al و سطح ویژه مناسبی می‌باشد.



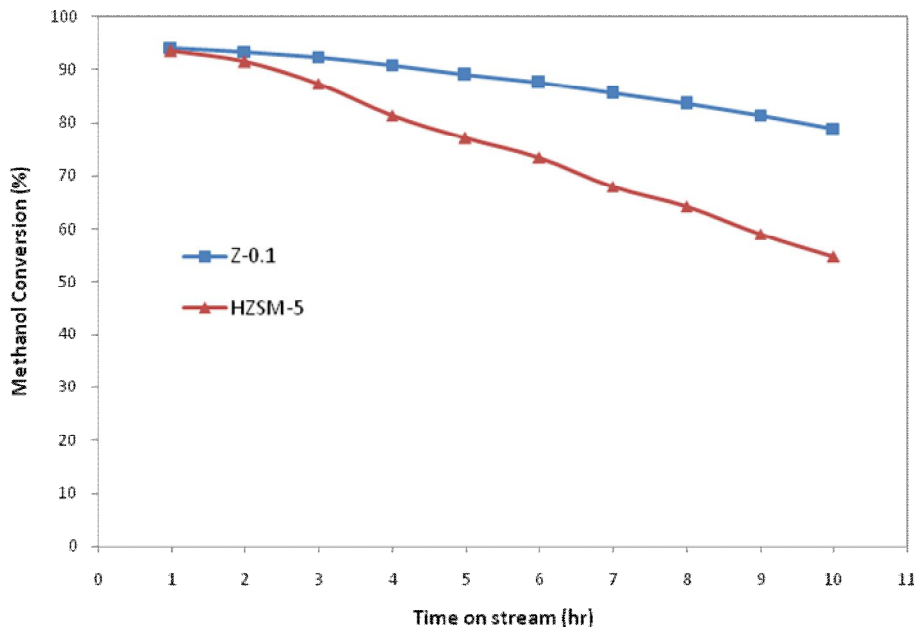
شکل ۲. میزان تبدیل متانول توسط نمونه‌های مختلف کاتالیست؛ دمای راکتور  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{WHSV}=28\text{ h}^{-1}$ ،  $\text{TOS}=4\text{ hr}$ .

بازدهی هیدروکربن‌های تولید شده در محدوده نقطه جوش بنزین ( $\text{C}_5^+$ ) در نمونه‌های مختلف کاتالیست در شکل ۳ نشان داده می‌شود. در نمونه Z-0.1 بازدهی بیش‌تر از سایر کاتالیست‌ها می‌باشد و مشاهده می‌شود که بازدهی این نمونه نسبت به کاتالیست H-ZSM-5 حدود ۴۳ درصد افزایش یافته است. دلیل این امر را می‌توان در اسیدیته بالاتر این کاتالیست دانست که سبب تقویت انجام واکنش‌های اولیگومریزاسیون می‌شود. از این رو کاتالیست Z-0.1 را مدنظر قرار داده و در زیر نتایج آزمایش‌های بیش‌تری توسط آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۳. بازدهی  $\text{C}_5^+$  توسط کاتالیست‌های مختلف؛ دمای راکتور  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{WHSV}=28\text{ h}^{-1}$ ،  $\text{TOS}=4\text{ hr}$ .

در شکل ۴ میزان تبدیل برای H-ZSM-5 و کاتالیست اصلاح شده Z-0.1 در زمان تماس‌های مختلف آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس کاتالیست با خوراک، میزان تبدیل کاهش می‌یابد که دلیل آن قرار گرفتن کک بر روی کاتالیست بوده که این امر سبب انسداد حفرات کاتالیست می‌شود. نتیجه حاصل شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که پایداری کاتالیست اصلاح شده Z-0.1 در برابر غیرفعال شدن بیش‌تر می‌باشد.

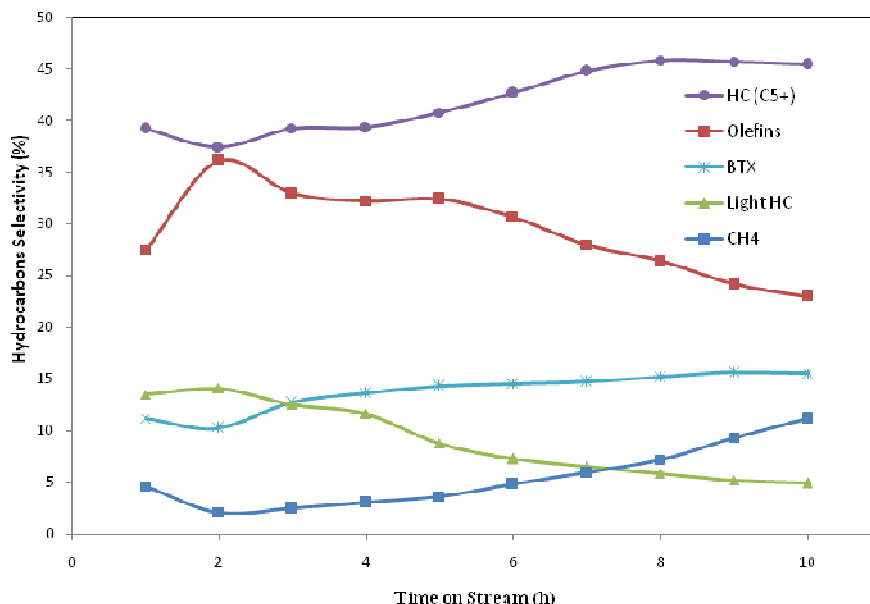


شکل ۴. میزان تبدیل متانول بر روی کاتالیست اولیه و Z-0.1 بر حسب زمان تماس؛ دمای راکتور  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{WHSV}=28\text{ h}^{-1}$

دقت در نتایج به دست آمده از شکل ۴ نشان می‌دهد که بهبود میزان تبدیل در کاتالیست اصلاح شده با  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به مراتب بیش‌تر از مقداری است که ناشی از کاهش اندک (حدود ۲ واحد) در نسبت Si/Al باشد. فرضیه قوی در اینجا می‌تواند این باشد که در این کاتالیست مقدار بیش‌تری (تقریباً تمامی) های Al موجود در ساختار کاتالیست مطابق با آنالیز XRF در تعیین اسیدیته آن نقش داشته باشند [۱۱].

شکل ۵ گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های مختلف تولید شده توسط کاتالیست Z-0.1 را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس گزینش‌پذیری به سمت هیدروکربن‌های سنگین‌تر افزایش یافته و تولید هیدروکربن‌های سبک کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش زمان قرارگیری در معرض واکنش شیمیایی، کاهش گزینش‌پذیری اولفین‌ها و افزایش تولید گاز متان مشاهده می‌گردد. کاهش حضور اولفین‌ها در خروجی راکتور در زمان تماس‌های بیش‌تر نشان از بالا رفتن میزان تبدیل آن‌ها به هیدروکربن‌ها و از جمله هیدروکربن‌های سنگین دارد. از مجموعه شواهد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در زمان تماس‌های بالاتر، انسداد برخی از حفرات کاتالیست توسط کک سبب می‌گردد که زمان اقامت خوراک و محصولات میانی نسبت به زمان‌های اولیه به دلیل به دام افتادن در حفرات اندکی افزایش یابد. بنابراین اولفین‌ها که جزء محصولات میانی می‌باشند فرصت بیش‌تری برای تبدیل به محصولات واکنش دارند. به این ترتیب تولید

هیدروکربن‌های سنگین‌تر اندکی افزایش می‌یابد؛ اما افزایش نسبی زمان اقامت سبب می‌گردد به دلیل واکنش‌های کراکینگ تولید گاز متان افزایش یابد که نتیجه آن تولید بیش‌تر کک و افت میزان تبدیل متانول به محصول می‌باشد که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۵. توزیع محصولات هیدروکربنی در خروجی راکتور توسط کاتالیست Z-0.1، دمای راکتور  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{WHSV}=28\text{ h}^{-1}$

میزان هیدروکربن‌های تولید شده در محدوده نقطه جوش بنزین ( $\text{C}_5^+$ ) توسط کاتالیست Z-0.1 از سایر هیدروکربن‌ها بیش‌تر و حدود ۴۵ درصد از کل هیدروکربن‌ها می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد دلیل افزایش تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر افزایش خاصیت اسیدی کاتالیست در اثر کاهش Si/Al می‌باشد که سبب افزایش واکنش‌های اولیگومریزاسیون و تولید هیدروکربن‌های سنگین می‌گردد. از طرفی تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی بنزن، تولوئن و زایلن (BTX) نیز تحت این کاتالیست حدود ۱۵ درصد کل هیدروکربن‌ها می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیست اصلاحی با محلول قلیایی در جهت تولید BTX در مقایسه با کاتالیست اولیه افزایش یافته است. محققان معتقدند ساختار حفرات مزو در کاتالیست Z-0.1 دلیل اصلی این رفتار می‌باشد [۱۲] که در این نمونه از کاتالیست مطابق نتایج آنالیز BET به‌طور نسبی سهم حفرات مزو افزایش یافته است. محصولات BTX تولیدی ارزشمند بوده و دارای عدد اکتان بالایی نیز می‌باشند. در برخی از موارد نیز BTX را از محصولات جدا نموده و به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی استفاده می‌نمایند.

### نتیجه‌گیری

عموماً جهت انجام واکنش‌های فرایند تبدیل متانول به بنزین از کاتالیست H-ZSM-5 استفاده می‌گردد. با توجه به این‌که افزایش اسیدیته کاتالیست سبب افزایش واکنش‌های اولیگومریزاسیون و تولید



هیدروکربن‌های سنگین می‌شود، این کاتالیست را با محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  که دارای خاصیت قلیایی است تحت عمل قرار داده تا قسمتی از سیلیسیم‌های موجود در ساختار کاتالیست حذف گردند. نتایج نشان دهنده این امر است که کاهش Si/Al در عملکرد کاتالیست مؤثر بوده و تولید هیدروکربن‌های سنگین  $\text{C}_5^+$  افزایش قابل توجهی داشته است. در تمامی نمونه‌هایی که با محلول‌های ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اصلاح شده‌اند، به مقدار قابل توجهی تبدیل متانول افزایش یافته و همچنین بازدهی تولید هیدروکربن‌های  $\text{C}_5^+$  نیز افزایش یافته است. از دیگر نتایج اصلاح کاتالیست با محلول قلیایی افزایش پایداری آن‌ها در برابر غیرفعال شدن سریع می‌باشد که دستاورد مهمی است؛ به نحوی که میزان تبدیل برای کاتالیست Z-0.1 بعد از ۱۰ ساعت در معرض واکنش بودن حدود ۷۹ درصد است در حالی که این مقدار برای کاتالیست H-ZSM-5 حدود ۵۵ درصد می‌باشد. آنالیز نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست Z-0.1 نسبت به سایر نمونه‌های اصلاح شده و همچنین کاتالیست اولیه، دارای عملکرد بهتری در تولید هیدروکربن‌های در محدوده نقطه جوش بنزین ( $\text{C}_5^+$ ) بوده است، به طوری که میزان تولید  $\text{C}_5^+$  به کمک آن نسبت به کاتالیست H-ZSM-5 حدود ۴۳ درصد افزایش داشته است.

### تشکر و قدردانی

در اینجا لازم می‌دانیم از مدیریت محترم پژوهش و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران و کارشناسان محترم آن مجموعه به خاطر زحمات و همکاری‌های صورت گرفته در طول انجام پروژه و همچنین حمایت مالی آنها صمیمانه تشکر نماییم.

### منابع

1. E. Tian, C. Xiao-han, et al., "Study of methanol-to-gasoline process for production of gasoline from coal", J. Coal Sci. Eng., Vol.15, Issue 1, 2009, pp. 104–107.
2. C.D. Chang, W.H. Lang, et al., US Patent 3,998,898, 1976.
3. W.O. Haag, R.M. Lago, et al., "Aromatics, light olefins and gasoline from methanol: Mechanistic pathways with ZSM-5 zeolite catalyst", J.Mol. Catal., Vol. 17, Issues 2–3, 1982, pp.161-169.
4. T. Inui, T. Suzuki, et al., "Relation between acidic properties of ZSM-5 and catalyst performance of methanol conversion to gasoline", Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 18, 1984, pp.201-208.
5. S.A. Tabak, S. Yurchak, "Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals", Catal.Today, Vol. 6, Issue 3, 1990, pp.307-327.
6. M.Bjørger, F. Joensen, et al., "Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH", Appl. Catal. A, Vol. 345, Issue 1, 2008, pp.43-50.
7. N.Xue, R.Olindo, et al., "Impact of forming and modification with phosphoric acid on the acid sites of HZSM-5", J. Phys. Chem. C, Vol. 114, Issue 37, 2010, pp.15763–70.



8. A. Rownaghi, FatemeRezaei, et al., “*Yield of gasoline-range hydrocarbons as a function of uniform ZSM-5 crystal size*”, Catal. Commun., Vol. 14, 2011, pp.37–41.
- 9 .M. Stocker, “*Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*”, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 29, 1999, pp.3-48.
10. L. Shirazi, E. Jamshidi, et al., “*The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size*”, Cryst. Res. Technol., Vol. 43, Issue 12, 2008, pp.1300–06.
11. S. Fathi, M. Sohrabi, C. Falamaki, “*Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions*”, Fuel, Vol. 116, 2014, pp.529–537.
12. H.A. Zaidi, K.K. Pant, “*Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons*”, Catal. Today, Vol. 96, 2004, pp.155-160.