

ساخت زئولیت *H-Beta* برای مطالعه واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک

سید جاوید روئیائیⁱ؛ گودرز طالبیⁱⁱ؛ مرتضی سهرابیⁱⁱⁱ؛ بهرام دبیر^{iv}

چکیده

در این پژوهش، ابتدا سه نمونه از زئولیت بتا با نسبت‌های سیلیس به آلومینیم (Si/Al) ۱۱.۶۵، ۲۴.۵ و ۳۵.۸۵ سنتز شد. برای سنتز این زئولیت‌ها از روش هیدروترمال و از شابلون تترا اتیل آمونیم هیدروکساید استفاده شد. بعد از سنتز نمونه‌ها برای تبدیل آنها به فرم پروتونه از عملیات تبادل یون با محلول کلرید آمونیم استفاده شد. در نهایت، واکنش آگیری متانول به الفین‌ها با سرعت‌های فضایی مختلف در راکتور بستر ثابت در دمای ۴۰۰ °C، فشار کل یک بار و فشار جزئی ۰.۲ bar متانول انجام شد. نتایج حاصله نشان داد افزایش نسبت Si/Al باعث افزایش پایداری کاتالیست در برابر غیر فعال شدن آن، افزایش ظرفیت تبدیل متانول و همچنین بهبود گزینش پذیری پروپن و بوتن خواهد شد.

کلمات کلیدی

الفین، متانول، آگیری، کاتالیست، زئولیت، بتا

Synthesis of H-Beta Zeolite for Studying of Methanol to Light Olefin Reaction

Sayed Javid Royaeⁱ; Goodarz Talebiⁱⁱ; Morteza Sohrabiⁱⁱⁱ; Bahram Dabir^{iv}

ABSTRACT

In this paper, three Beta zeolite samples have been first synthesized with different Si/Al ratio (11.65, 24.5 & 35.85). To synthesize these samples, hydrothermal method and tetra ethyl ammonium hydroxide template has been applied. To convert the zeolites to acidic form, an ion exchange process with ammonium chloride solution has been used. Finally, the reaction of methanol dehydration to olefins have been conducted in a fixed bed reactor with different space velocities (T= 400 °C, P=1 bar & Methanol partial pressure = 0.2 bar). The results show that increasing the Si/Al ratio leads to an increase in catalyst stability against deactivation. The capacity of methanol conversion and selectivity of propene and butene have been also promoted by the above change.

KEYWORDS

Olefin – Methanol – Dehydration – Catalyst – Zeolite – Beta

ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر: sjroyaee@yahoo.com

ⁱⁱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر: g.talebi@gmail.com

ⁱⁱⁱ استاد؛ دانشگاه صنعتی امیر کبیر: sohrabi @aut.ac.ir

^{iv} استاد؛ دانشگاه صنعتی امیر کبیر: dabir @aut.ac.ir

سدیم در ۵ گرم آب دیونیزه حل گردید (مخلوط ب). مخلوط ب به آرامی و طی مدت ۱۰ دقیقه به مخلوط الف اضافه شد که در نتیجه اختلاط کامل آنها، یک ژل یکنواخت شیری رنگ حاصل شد [۱۱]، [۱۲]. ژل مربوطه در اتوکلاو دارای پوشش تفلونی ریخته شده و با آب بندی کامل به کمک محافظ استیلی در درون گرم کن دوار قرار گرفت. گرمایش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ثابت 140°C و با سرعت دوران ۶۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. پس از آن برای اختتام مرحله واکنش بلوری شدن اتوکلاو در درون آب سرد ژئولیت قرار گرفت. ذرات ژئولیتی سنتز شده با استفاده از دستگاه گریز از مرکز از محلول نهایی واکنش جدا گردید. در ادامه، نمونه‌ها با آب بدون یون گرم برای کاهش pH از ۱۲.۸ به ۹ برای چندین بار شستشو شد. پودر ژئولیتی حاصله به مدت ۱۲ ساعت در دمای 100°C قرار داده شد تا از تخریب شبکه ژئولیتی در هنگام تکیس جلوگیری شود. در نهایت، عمل تکیس نمونه‌ها در دمای 550°C ابتدا با جریان گاز نیتروژن و سپس به مدت ۲ ساعت با جریان هوا انجام شد. پودر حاصله از طریق انجام تبادل یونی با محلول ۰.۳ نرمال کلرید آمونیم در دمای 80°C و به مدت دو ساعت به حالت آمونیم دار تبدیل شد. این عمل ۲ بار تکرار گردید. فرم ژئولیتی $\text{NH}_4\text{-Beta}$ حاصله به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C خشک گردید. در نهایت، پس از قرار دادن پودر در درون کوره (550°C) به مدت ۴ ساعت ژئولیت پروتونه بتا H-Beta به دست آمد.

جدول (۱): خواص فیزیکی ژئولیت‌های سنتز شده

نمونه ژئولیت	بتا (۱۱.۶۵)	بتا (۲۴.۵)	بتا (۲۵.۸۵)
نسبت Si/Al	۱۱.۶۵	۲۴.۵	۲۵.۸۵
سطح (m^2/gr)	۶۷۲	۶۲۴	۶۱۷
کل حجم حفرات (cm^3/gr)	۰.۲۵	۰.۲۳	۰.۲۲
اندازه ذرات / متوسط اندازه ذرات (μm)	۴.۷۵ / ۸-۲	۴.۷۵ / ۸-۲	۴.۷۵ / ۸-۲
نوع کریستال	بتای خالص (۹۹.۹٪)	بتای خالص (۹۹.۹٪)	بتای خالص (۹۹.۹٪)

۳- ارزیابی کاتالیست

از الگوی پراش اشعه ایکس (X-ray) که به کمک دستگاه فیلیپس مدل PC-APD و با اشعه $\text{Cu K}\alpha$ تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر تهیه شد، برای شناسایی ژئولیت‌های سنتز شده استفاده شد (شکل‌های ۱.۲.۳).

تبدیل متانول به الفین‌های سبک بر روی کاتالیست‌های ژئولیتی یک تکنولوژی پیشنهادی برای ساخت مواد پتروشیمی و بنزین از منبعی غیر از نفت خام؛ مانند گاز طبیعی و یا ذغال سنگ است. در دهه اخیر، تحقیقات وسیعی برای بررسی نقش کاتالیست‌های ژئولیتی و نیز تاثیر پارامترهای فرآیند بر انجام این واکنش، صورت گرفته است [۱]، [۲].

تبدیل متانول به الفین‌ها بر روی کاتالیست‌های مختلف از جمله HZSM5، H-Mordenite و SAPO-34 انجام گرفته است [۲]، [۳]، [۴]، [۵]. در این میان، حفره‌های بزرگ ژئولیت بتا یک پتانسیل کاتالیستی برای واکنش‌هایی است که بر روی کاتالیست‌های اسیدی انجام می‌شوند [۶]، [۷].

ژئولیت بتا اولین بار در شرکت Mobil Oil در سال ۱۹۶۷ ساخته شد؛ اما به علت پیچیدگی زیاد تا سال ۱۹۸۸ مورد توجه چندانی قرار نگرفت [۸]، [۹].

این ژئولیت یک سیستم حفره‌ای سه بعدی ساخته شده از ۱۲ بخش حلقوی دارد که ابعاد دهانه کانال‌های عمودی آن 0.67×0.66 نانومتر و دهانه کانال‌های سینوسی آن 0.56×0.56 نانومتر است [۱۰].

ژئولیت بتا می‌تواند دارای هر دو سایت اسیدی لوئیس مربوط به اتصال‌های آلومومینیم و برونستد مربوط به گروه هیدروکسیل باشد. به همین دلیل، ژئولیت بتا برای تعداد زیادی از واکنش‌ها استفاده شده و پتانسیل کاتالیستی برای انجام واکنش‌های مختلف را از خود نشان داده است.

در این پژوهش، پس از ساخت ژئولیت بتا و ایجاد سایت‌های اسیدی بر روی آن، واکنش آگیری متانول به الفین‌های سبک بر روی آن انجام گرفت.

۲- ساخت کاتالیست

ژئولیت‌های استفاده شده در این مطالعه به روش هیدروترمال و با استفاده از ماده تترا اتیل آمونیم هیدروکساید (TEAOH) تهیه شده‌اند. ۰.۵۲ گرم کلرید سدیم به همراه ۱.۴۴ گرم کلرید پتاسیم به ۱۷۹.۲ گرم محلول تترا اتیل آمونیم هیدروکساید (۴۰٪ وزنی محلول در آب، ساخت شرکت Fluka) اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس ۲۹.۵۴ گرم ایروزیل به عنوان منبع سیلیس (با خلوص ۹۹٪+)، ساخت شرکت Degussa) به محلول فوق اضافه گردید و مخلوط حاصل به شدت همزده شد (مخلوط الف). سپس ۰.۳۳ گرم هیدروکسید سدیم با (۱.۱۵، ۱.۷، ۳.۴۵) گرم آلومینات

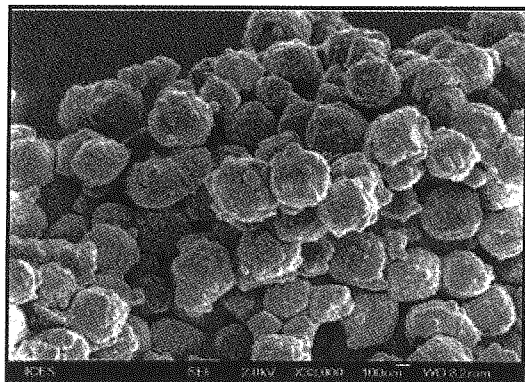
طیف FTIR برای اندازه گیری نسبت اسید لوئیس به اسید برونستد برای نمونه‌های زئولیت سنتز شده قبل و بعد از جذب پیریدین انجام شد. این اندازه گیری‌ها با دستگاه Perkin Elmer 2000 Spectrometer و از 4000 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} و با دقت 4 cm^{-1} صورت گرفت. علاوه بر آن، دفع حرارتی برنامه ریزی شده (TPD) با استفاده از MICROMERITICS 2900 انجام شد. گاز He با شدت ۳۰ میلی لیتر در دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه در دمای 500°C از روی نمونه‌های زئولیتی پروتونه عبور داده شد؛ سپس گاز آمونیاک به مدت ۳۰ دقیقه با شدت ۳۰ میلی لیتر در دقیقه از روی نمونه‌ها؛ که تا دمای 100°C خنک شده است، عبور داده شد. نهایتاً گاز بی اثر هلیوم برای از بین بردن مولکول‌های آمونیاک؛ که جذب فیزیکی شده اند، استفاده شد. در آزمایش‌های TPD، نمونه‌ها با شدت ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه از دمای 100°C تا 500°C حرارت داده شدند و اجزای دفع شده با استفاده از آشکار ساز TCD، به طور همزمان بازبینی و اندازه گیری شدند. نتایج اندازه گیری اسیدیته در جدول (۲) آورده شده است:

جدول (۲): اسیدیته نمونه های زئولیتی

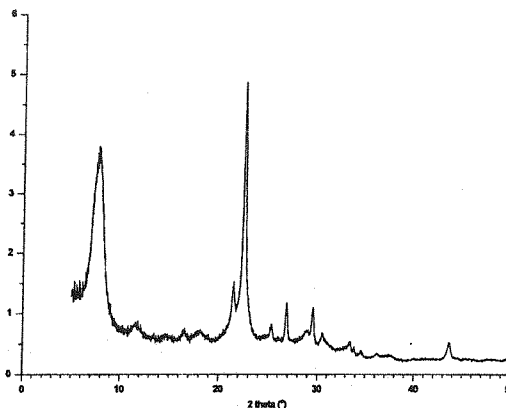
نمونه زئولیت	اسیدیته کل ($\mu\text{mol/gr}$)	سایت اسیدی ضعیف ($\mu\text{mol/gr } (^\circ\text{C})$)	سایت اسیدی قوی ($\mu\text{mol/gr } (^\circ\text{C})$)
Beta (۱۱،۶۵)	۸۶۲	۶۵۲ (۱۹۷)	۲۰۹ (۳۶۳)
Beta (۲۴،۵۰)	۷۸۶	۵۹۱ (۱۹۶)	۱۹۱ (۳۵۸)
Beta (۳۵،۸۵)	۷۴۱	۵۵۷ (۱۹۶)	۱۸۲ (۳۵۱)

تعیین اندازه سطح و حجم حفرات زئولیت‌های سنتز شده به وسیله تکنیک BET چند نقطه ای و با استفاده از دستگاه NOVA-100 انجام شد.

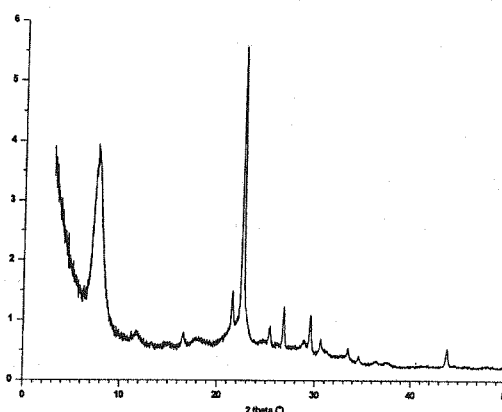
نمونه مورفولوژی زئولیت سنتز شده بتا با نسبت Si/Al برابر با ۲۴،۵؛ که با روش SEM تهیه شده است، در شکل (۴) آمده است. مهم‌ترین ویژگی آن کروی بودن و همچنین جدا بودن کریستال‌ها از یکدیگر است.



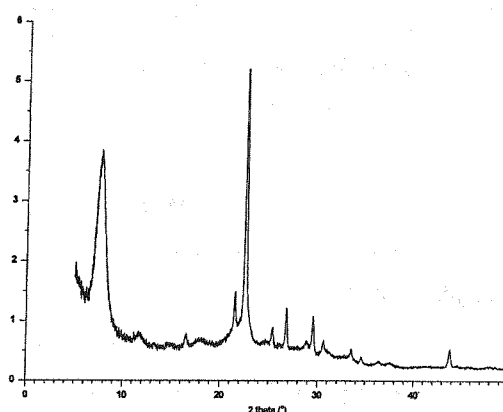
شکل (۴): عکس نمونه بتا ۲۴،۵ با میکروسکوپ الکترونی



شکل (۱): الگوی XRD بری نمونه بتا (۱۱،۶۵)



شکل (۲): الگوی XRD بری نمونه بتا (۲۴،۵)



شکل (۳): الگوی XRD بری نمونه بتا (۳۵،۸۵)

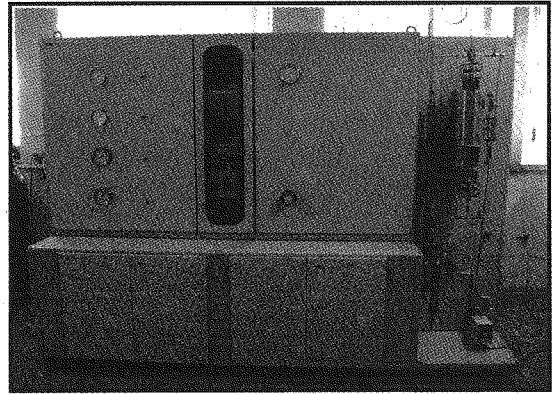
از مقایسه الگوهای فوق با الگوی استاندارد زئولیت بتا، تشکیل زئولیت بتا با روش مذکور در بخش سنتز زئولیت تایید شد.

نسبت Si/Al و میزان کاتیون‌های تعویض شده، با استفاده از روش XRF اندازه گیری شد.

۴- آزمایش های راکتور بستر ثابت

۴-۱- راکتور

برای بررسی میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست از یک دستگاه کاتالیست مجهز به راکتور بستر ثابت با قطر داخلی ۱٫۵ سانتیمتر استفاده شد. نمای دستگاه کاتالیست در شکل (۵) نشان داده شده است.

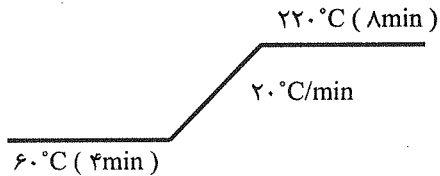


شکل (۵): دستگاه کاتالیست

فشار سیستم به وسیله Back Pressure قابل تنظیم است. دمای راکتور و همچنین پیش گرم کن به وسیله ژاکت الکتریکی مجهز به کنترلر PID در دمای مورد نظر با دقت $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ تنظیم می شود. جریان گاز نیتروژن (گاز حامل برای تامین فشارکل و تنظیم فشار جزئی متانول) به وسیله اندازه گیر جریان جرمی (MFC) مدل ۵۸۵۰E ساخت شرکت Brooks کنترل می شود. متانول مایع نیز به وسیله دوزینگ پمپ مدل H94X ساخت شرکت Milton Roy به سیستم تزریق شده و در قسمت پیش گرم کن راکتور تبخیر و با نیتروژن ورودی مخلوط می شود. مخلوط گازی در راکتور بعد از عبور از قسمت پر شده ابتدایی راکتور، بر روی کاتالیست واکنش می دهد. گاز خروجی از راکتور برای آنالیز به یک Online-GC مدل Agilent 6890N فرستاده می شود.

۴-۲- آنالیز

گاز خروجی از راکتور، هر ۳۰ دقیقه یکبار به وسیله دستگاه گاز کروماتوگراف (Online GC) برای تعیین ترکیب درصد آن، آنالیز می شود. برای جلوگیری از میعان محصولات سنگین (بخصوص آروماتیکها) مسیر راکتور تا GC با گرمکن های الکتریکی حرارت داده شد. برای آنالیز گازها از آشکارساز TCD و ستون موئین HP-Plot Q 0.53mm x 30m و گاز حامل هلیوم استفاده شد. روش بکار رفته برای آنالیز به شرح زیر است:



Column : 0.53 mm x 30 m , HP-Plot Q
Carrier : Helium , 1.345 bar , (Constant Pressure)
Detector : TCD, 250° C
Injection : Split mode (5:1), 90° C
Valve : 1 ml at 0.5 min, 87° C

۴-۳- شرایط عملیاتی

بر حسب WHSV مورد نظر، مقدار معین کاتالیست در راکتور بارگیری می شود. در ابتدا، کاتالیست به مدت ۱ ساعت در حضور نیتروژن با شدت جریان ۱۰۰ ml/min در دمای 400°C فعال و آماده انجام واکنش شد؛ سپس جریان نیتروژن به ۵۰۰ ml/min افزایش داده شد و پس از رسیدن راکتور به پایداری نسبی دما، متانول مایع با شدت جریان ۰٫۲۱ ml/min به راکتور تزریق گردید. در این شرایط، فشار جزئی متانول در راکتور ۰٫۲ atm است. دمای بستر کاتالیست 400°C و فشار سیستم اتمسفری در نظر گرفته شد.

۴-۵- نتیجه ها و بحث

در گام نخست برای بررسی اولیه تبدیل متانول به الفین ها، ۵ گرم زئولیت بتای اسیدی با نسبت $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 11.65$ ، در راکتور بستر ثابت و در دمای 400°C و فشار اتمسفری آزمایش شد. در این آزمایش $\text{WHSV} = 2 \text{ hr}^{-1}$ و فشار جزئی متانول در راکتور ۰٫۲ atm است.

برای بررسی غیر فعال شدن کاتالیست، این آزمایش به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. نمودار (۱) تغییرات درصد تبدیل متانول را بر حسب زمان نشان می دهد. ملاحظه می شود که بعد از حدود ۳٫۵ ساعت غیر فعال شدن کاتالیست با سرعت کم آغاز می شود و درصد تبدیل متانول شروع به افت می کند.

هیدرو کربنی خروجی از راکتور می‌رسد. به موازات افزایش متان، C_5^+ نیز در محصول افزایش می‌یابد.

مقدار $C_2 - C_3$ ، که بیشتر مورد توجه است، از مقادیر نزدیک ایزوبوتان شروع شد و در طول ۲ تا ۳ ساعت اول آزمایش همراه ایزوبوتان افت کرد؛ اما بعد از آن به آهستگی مقدار آنها در محصول افزایش یافت، به طوری که بعد از ۱۲ ساعت به حدود ۳۰٪ کل محصول هیدروکربنی رسید.

بررسی مقالات مختلف بر روی کاتالیست های زئولیتی

نشان می‌دهد که افزایش نسبت $\frac{Si}{Al}$ می‌تواند طول عمر کاتالیست

را بهبود بخشد [۱۳]. بنابراین برای بررسی تاثیر نسبت $\frac{Si}{Al}$

زئولیت بتای اسیدی بر پایداری آن در برابر غیر فعال شدن،

سه نوع زئولیت با نسبت $\frac{Si}{Al}$ ، ۱۱،۶۵، ۲۴،۵ و ۳۵،۸۵ ساخته

شد. همچنین به منظور بررسی اثر سرعت فضایی بر میزان

ظرفیت تبدیل کاتالیست (مقدار کل متانولی که به محصول

هیدروکربنی تا غیر فعال شدن کامل کاتالیست، تبدیل می‌شود)

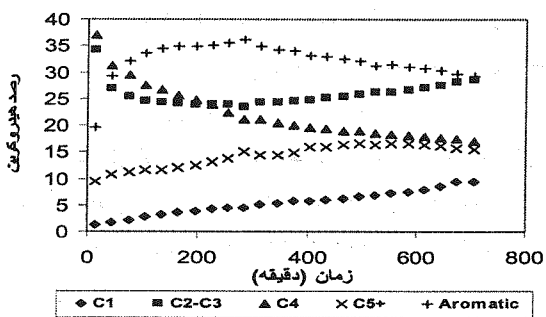
۴ مقدار ۲، ۴، ۱۳،۳۴ و ۲۰ برای WHSV انتخاب شد. برای

تغییر مقادیر WHSV تنها وزن کاتالیست مصرفی تغییر داده

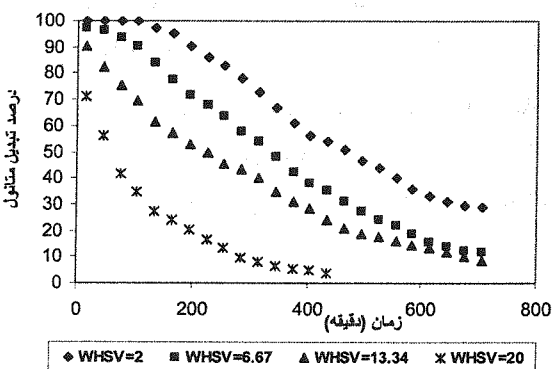
شد و شدت جریان متانول و نیز نیتروژن ثابت نگه داشته شد.

بدین منظور متناظر با مقادیر فوق برای WHSV، ۰،۷۵، ۱،۵، ۰،۵ و ۰،۵ گرم کاتالیست برای انجام آزمایش های راکتور بستر

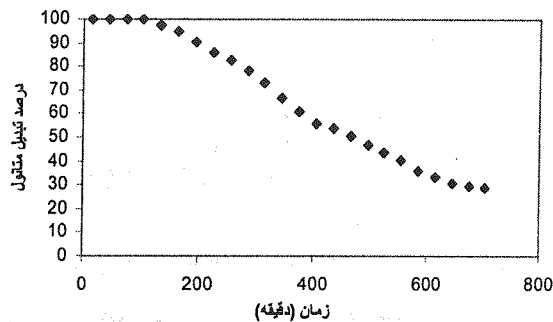
ثابت استفاده شد.



نمودار (۳): توزیع محصولات هیدروکربنی

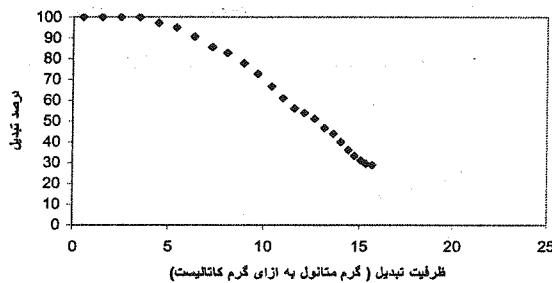


نمودار (۴): تبدیل متانول بر روی زئولیت با $Si/Al = 11.65$



نمودار (۱): تغییرات درصد تبدیل متانول

نمودار (۲) مقدار متانول تبدیل شده به هیدروکربن را بر حسب درصد تبدیل متانول نشان می‌دهد. با برون یابی تا درصد تبدیل صفر مقدار کل متانول تبدیل شده به هیدروکربن قابل محاسبه است. در مورد این آزمایش، مقدار کل متانول تبدیل شده حدود $20.5 \text{ gr Methanol} / \text{gr Catalyst}$ خواهد بود.

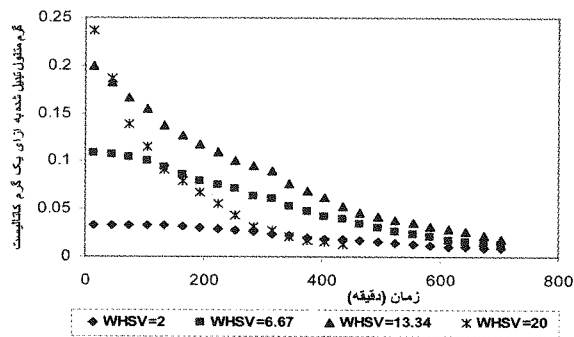


نمودار (۲): ظرفیت تبدیل کاتالیست

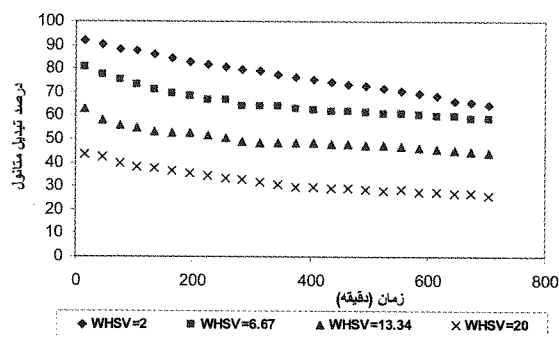
نمودار (۳) روند تغییرات توزیع محصولات هیدروکربنی را در طول انجام واکنش نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل دیده می‌شود، در ابتدا ایزوبوتان محصول غالب است و در یک ساعت اول آزمایش بیش از ۳۰٪ محصول را شامل می‌شود. اما در طول زمان آزمایش سیر کاملاً نزولی را طی می‌کند و بعد از ۱۲ ساعت به ۱۷ درصد محصول می‌رسد. بعد از ایزوبوتان، آروماتیکها (متیل بنزنها) بیشترین درصد محصول را شامل می‌شوند.

در اولین آنالیز گاز خروجی از راکتور مقدار آروماتیکها؛ که عمدتاً تترامتیل بنزن بود، بسیار کم است. اما بعد از آن پنتا و هگزا متیل بنزن تولید شد و به تدریج مقدار هگزا متیل بنزن افزایش یافت و در مقابل، پنتا متیل بنزن کاهش چشمگیری داشت. به طور کلی، در طول مدت آزمایش (جز ۱ ساعت اول) همواره بیش از ۳۰٪ محصول آروماتیک بود.

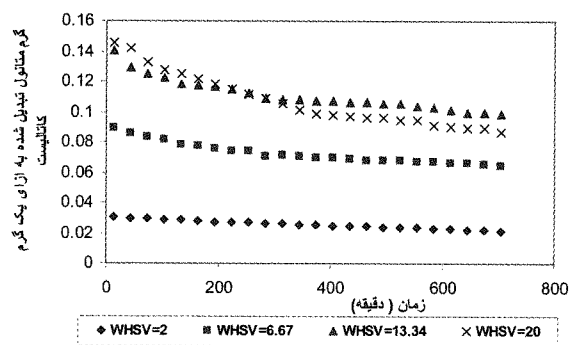
میزان متان در ابتدا بسیار کم است؛ اما به تدریج افزایش می‌یابد و بعد از ۱۲ ساعت به ۹،۳۶ درصد محصول



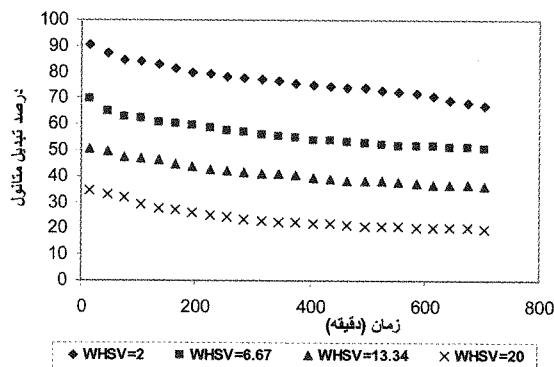
نمودار (۷): متانول تبدیل شده بر روی زئولیت با $Si/Al=11.65$



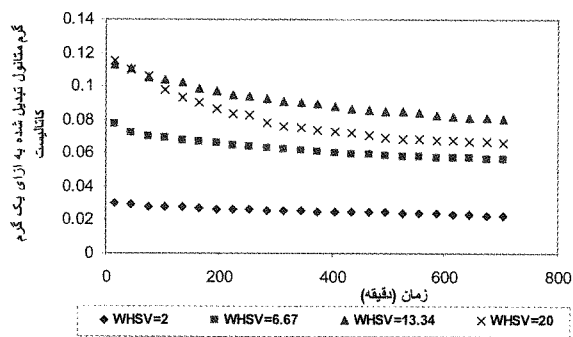
نمودار (۵): تبدیل متانول بر روی زئولیت با $Si/Al=24.50$



نمودار (۸): متانول تبدیل شده بر روی زئولیت با $Si/Al=24.5$



نمودار (۶): تبدیل متانول بر روی زئولیت با $Si/Al=35.85$



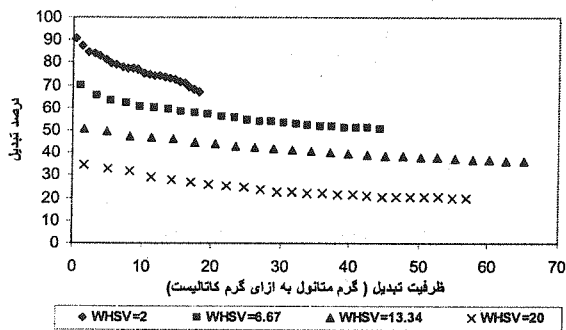
نمودار (۹): متانول تبدیل شده بر روی زئولیت با $Si/Al=35.85$

نتایج این آزمایش‌ها در نمودارهای (۴) تا (۶) آورده شده است. برای مقایسه پایداری کاتالیست‌ها در برابر غیر فعال شدن، ظرفیت تبدیل آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. برای محاسبه ظرفیت تبدیل کل، مقدار متانول تبدیل شده در هر لحظه برحسب زمان رسم شد. سطح زیر این منحنی تا زمان مشخص برابر با مقدار متانول تبدیل شده تا آن زمان است. با رسم مقدار کل متانول تبدیل شده بر حسب درصد تبدیل متناظر آن و برونمایی منحنی تا درصد تبدیل صفر می‌توان ظرفیت تبدیل کل را محاسبه کرد. نمودارهای (۷) تا (۱۲) این موارد را نشان می‌دهند.

شکل‌های (۴) تا (۶) اثر نسبت $\frac{Si}{Al}$ برای مقادیر مختلف WHSV را بر فعالیت کاتالیست و درصد تبدیل نشان می‌دهد. بررسی این نتایج نمایانگر آن است که با افزایش نسبت $\frac{Si}{Al}$ درصد تبدیل و فعالیت کاتالیست کاهش و در مقابل، پایداری کاتالیست در برابر غیر فعال شدن و طول عمر آن افزایش می‌یابد. بدیهی است که به موازات افزایش طول عمر کاتالیست ظرفیت تبدیل آن نیز افزایش می‌یابد.

تغییر نسبت $\frac{Si}{Al}$ در ترکیب محصولات نیز تاثیر می‌گذارد. به طوری که با افزایش نسبت $\frac{Si}{Al}$ ، مقدار پروپیلن و بوتن در محصول به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابد. از طرف دیگر میزان آروماتیک‌ها و آلکان‌ها و همچنین میزان اتیلن بشدت کاهش می‌یابد. بنابراین برای افزایش گزینش پذیری آلکن‌ها؛ که عمدتاً پروپیلن و بوتن هستند، باید زئولیت H-Beta با نسبت $\frac{Si}{Al}$ استفاده شود. در مورد کاتالیست با نسبت $\frac{Si}{Al} = 35.85$ ، گزینش پذیری پروپن و بوتن حدود ۷۶.۳٪ محصول هیدروکربنی است.

نمودارهای (۷) تا (۹) نشان می‌دهند که افزایش سرعت فضایی باعث افزایش طول عمر از نظر TOS شده است. با توجه به این که عامل اصلی غیر فعال شدن کاتالیست کک است و این



نمودار (۱۲): ظرفیت تبدیل بر روی زئولیت با $Si/A=35.85$

۶- نتیجه

زئولیت بتای اسیدی با نسبت $\frac{Si}{Al} = 11.65$ ، توانایی تبدیل متانول به الفینها را دارد. اما اولاً گزینش پذیری الفینهای سبک؛ که اهمیت بیشتری دارند، پایین است و ثانیاً، ظرفیت تبدیل متانول بر روی آن کم است.

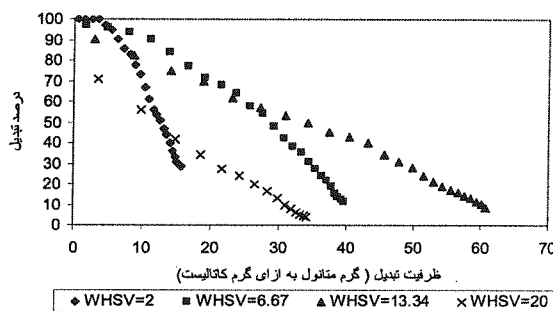
نتایج آزمایشها نشان داد که پایداری کاتالیست در برابر غیر فعال شدن و ظرفیت تبدیل متانول با افزایش نسبت $\frac{Si}{Al}$ افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و در مقابل، درصد تبدیل تا حدودی پایین می‌آید و افزایش نسبت $\frac{Si}{Al}$ باعث افزایش گزینش پذیری پروپن و بوتن می‌شود. افزایش WHSV نیز می‌تواند باعث افزایش ظرفیت تبدیل متانول شود، البته در این مورد هم درصد تبدیل تا حدودی کاهش می‌یابد.

۷- مراجع

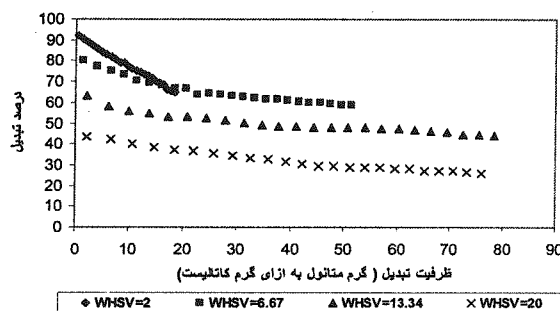
- [۱] F.C. Patcas: "The methanol-to-olefins conversion over zeolite-coated ceramic foams", Journal of Catalysis 231, p 194-200, 2005
- [۲] D. Chen, H.P. Rebo, A. Grønvd, K. Moljord, A. Holmen: "Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation", Microporous and Mesoporous Materials 35-36p 121-135, 2000.
- [۳] M. Stöcker: "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior" Micropor. Mesopor. Mater, 29 p 3-48, 1999.
- [۴] Eyvind Mikkelsen, Per Ola Rønning, Stein Kolboe: "Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. Methylation of toluene with methanol over HZSM-5, H-mordenite and H-beta", Microporous and Mesoporous Materials, 40 p 95113, 2000 .
- [۵] J.M. Fougerit, N.S. Gnep, M. Guisnet: "Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism", Microporous and Mesoporous Materials, 29, p 79 89, 1999.
- [۶] T. Maesen, B. Marcus: "Synthesis and characterization of acidic zeolite for MTH reaction", Stud. Surf. Sci. Catal. 137, 1, 2000

کک نیز ناشی از الفین‌های تولید شده در واکنش است، بنابراین غیر فعال شدن کاتالیست از نوع متوالی بوده و به موازات کاهش تولید الفینها بر اثر افزایش سرعت فضایی، طول عمر کاتالیست از نظر TOS افزایش می‌یابد.

بطور کلی در سرعت‌های فضایی پایین غیر فعال شدن کاتالیست آهسته تر اتفاق می‌افتد، اما باید توجه داشت اگرچه در سرعت‌های فضایی بالا، سرعت غیر فعال شدن کاتالیست سریع تر است، ظرفیت تبدیل متانول بیشتر خواهد بود. مثلاً در مورد $\frac{Si}{Al} = 11.65$ ، در $WHSV = 2 \text{ hr}^{-1}$ ظرفیت تبدیل کل تنها ۲۰.۵ گرم متانول به ازای هر گرم کاتالیست است، در حالی که در $WHSV = 13.34 \text{ hr}^{-1}$ ۶۴ گرم متانول به ازای هر گرم کاتالیست می‌باشد. با بررسی نتایج آزمایش‌های راکتور بستر ثابت بر روی کاتالیست با نسبت $\frac{Si}{Al}$ مختلف می‌توان نتیجه گرفت که افزایش WHSV هر چند درصد تبدیل را تا حدی پایین می‌آورد، اما باعث افزایش میزان ظرفیت تبدیل خواهد شد. البته اثر این عامل همیشه افزایشی نیست و بتدریج اثر آن کم می‌شود و در نهایت به جایی می‌رسد که با افزایش WHSV، ظرفیت تبدیل کاهش می‌یابد. همان گونه که در نمودارهای (۷) تا (۹) دیده می‌شود در مورد $WHSV = 20 \text{ hr}^{-1}$ ظرفیت تبدیل کمتر از $WHSV = 13.34 \text{ hr}^{-1}$ است.



نمودار (۱۰): ظرفیت تبدیل بر روی زئولیت با $Si/A=11.65$



نمودار (۱۱): ظرفیت تبدیل بر روی زئولیت با $Si/A=22.5$