

ساخت و بهینه سازی کاتالیست سنتز دی متیل اتر از متانول توسط زئولیت طبیعی ایران

سید جاوید روئیائیⁱ؛ مرتضی سهرابیⁱⁱ؛ کاووس فلامکیⁱⁱⁱ

چکیده

در این پژوهش، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت منطقه سمنان به عنوان ساختار اصلی کاتالیست آگیری متانول به دی متیل اتر مطالعه شده است. به منظور ساخت کاتالیست و ایجاد سایت‌های اسیدی بر روی این زئولیت از فرآیند تبادل یون استفاده شد. برای بهینه سازی پارامترهای موثر بر ساخت کاتالیست روش طراحی آماری تاگوچی با چهار فاکتور ۱- نوع محلول تبادل یون (در دو سطح) ۲- غلظت محلول تبادل یون ۳- دمای تکلیس ۴- مدت زمان تکلیس نمونه تبادل یون شده (هر یک از سه پارامتر اخیر در سه سطح) بکار گرفته شد؛ سپس بر روی ۹ نمونه کاتالیست ساخته شده تست راکتور بستر ثابت در دمای 350°C ، فشار اتمسفری و 4.78 hr^{-1} WHSV، برای تعیین تابع هدف؛ که در این بررسی بازده کاتالیست است، انجام شد. نتایج طراحی آماری تکلیس زئولیت تبادل یون شده با محلول ۲ نرمال کلرید آمونیم در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت را به عنوان شرایط بهینه ساخت کاتالیست نشان داد.

در مرحله بعد بر روی نمونه بهینه شده تست راکتور بستر ثابت در دمای 330°C و فشار اتمسفری در 1 hr^{-1} WHSV= ۳.۸، انجام شد که نتایج حاصله حاکی از ۹۸.۱٪ تبدیل و ۹۶.۵٪ گزینش پذیری بود. علاوه بر آن؛ برای بررسی شرایط عملیاتی صنعتی بر روی نمونه بهینه شده، در دمای 300°C و فشار ۱۶ bar در 1 hr^{-1} WHSV= ۵۲.۵ تست راکتور بستر ثابت انجام گرفت که نتایج ۶۷.۲٪ تبدیل و ۹۹.۷۴٪ گزینش پذیری را نشان داد.

کلمات کلیدی

کلینوپتیلولیت، دی متیل اتر، متانول، آگیری، کاتالیست، زئولیت، تاگوچی، طراحی آماری

Synthesis and Optimization of Methanol to DME Process Catalyst from a natural zeolite

Sayed Javid Royaeⁱ; Morteza Sohrabiⁱⁱ; Cavus Falamakiⁱⁱⁱ

ABSTRACT

In this paper, Clinoptilolite, a natural zeolite from Semnan region, is used to synthesize a catalyst for methanol dehydration to DME. To produce such a catalyst and implement acid sites on the latter, the ion-exchange process has been applied. In addition, to optimize the effective factors in the catalyst synthesis process, a L9 Taguchi experimental design has been used. In this design, the effects of four factors have been studied: Ion-exchange solution type(2 levels); Ion-exchange solution concentration; Calcination temperature and calcination time (the last three factors have been studied in 3 levels). The yield of catalyst (conversion * selectivity) has been chosen as the response. To study the effects of these factors on the response, the 9 samples have been tested using a fixed bed reactor. (at $T= 350^{\circ}\text{C}$, $P= 1\text{ atm}$ & $\text{WHSV}= 4.78\text{ hr}^{-1}$). The results of the statistical design show that the optimized conditions are calcination time 3 hours, 2N ammonium chloride, as the ion-exchange solution and calcination temperature at 500°C .

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

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

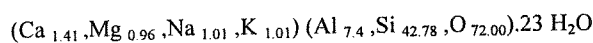
ⁱⁱⁱ استادیار؛ پژوهشگاه مواد و انرژی: c-falamaki@merc.ac.ir

The optimized catalyst was tested using a fixed bed reactor at 330°C 1 atm pressure and WHSV= 3.8 hr⁻¹. The results showed 98.1% conversion and 96.5% selectivity. In order to study the catalyst behavior under the industrial operation conditions, the sample was tested in a fixed bed reactor at 300 °C 16 bar pressure and WHSV=52.5 hr⁻¹, the results indicated 67.2% conversion and 99.74% selectivity.

KEYWORDS:

Clinoptilolite-Dimethylether-Methanol-Catalyst-Zeolite-Taguchi experimental design.

محدوده ابعاد خانواده Pentasil (۰.۵۶×۰.۵۲) و ۰.۵۵×۰.۵۱ nm² ([۶] قرار می گیرد و به همین خاطر زئولیت مذکور را برای ساخت کاتالیست برای بعضی از فرآیندهای مهم پتروشیمی از جمله تبدیل متانول به دی متیل اتر و تبدیل متانول به الفین قابل استفاده می سازد. نمونه زئولیت منطقه سمنان بیش از ۹۰٪ کلینوپتیلولیت دارد که عمده ناخالصی آن کریستال های SiO₂ (Cristobalite و Quarts) است. نسبت مولی Si/Al در این نمونه برابر ۵.۷۸ بوده و فرمول تخمینی این زئولیت طبیعی به صورت زیر گزارش شده است [۷].



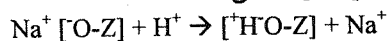
۲- ساخت کاتالیست

مکانیسم واکنش آگیری متانول به دی متیل اتر بر روی کاتالیست های نوع آلومینا کاملاً متفاوت با کاتالیست های زئولیتی است. فعالیت کاتالیستی نوع آلومینا حاصل مشارکت سایت اسید لوئیس و باز لوئیس (جفت الکترون روی اکسیژن اتصال دهنده Si و Al) تشکیل شده در طول آگیری است، در حالی که فعالیت کاتالیست های زئولیتی نتیجه مشارکت سایت اسیدی برونشست و باز لوئیس است. سایت اسیدی برونشست در واکنش، در انتقال هیدروژن و انجام آگیری دخالت دارد. در حالی که سایت لوئیس (Lewis basic site) توانایی پایدار کردن یون کربونیم تشکیل شده در سطح و یا دریافت دوباره پروتونها را برای تشکیل مجدد سایت های اسیدی دارد [۸].

ایجاد سایت های اسیدی برونشست بر روی نمونه، مهم ترین مرحله ساخت کاتالیست محسوب می شود. برای ایجاد این سایت ها بر روی زئولیت از دو روش معمول استفاده می شود:

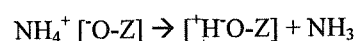
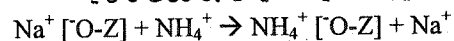
۱. تبادل یون کاتیون های فلزی زئولیت با یون

هیدروژن اسیدهای معدنی:



۲. تبادل یون کاتیون های فلزی زئولیت با یون آمونیم

محلول کلرید یا نیترات آمونیم و سپس خروج آمونیاک از شکل آمونیومی زئولیت در دمای ۴۰۰ °C و ایجاد سایت اسیدی بر روی زئولیت:



۱- مقدمه

دی متیل اتر (DME) ساده ترین اتر آلیفاتیک با فرمول شیمیایی CH₃OCH₃، گازی بی رنگ، کاملاً غیرسمی، غیر سرطان زا و بدون اثر خوردگی است. نیمه عمر آن در اتمسفر کوتاه است و در کمتر از یک روز به دی اکسید کربن و آب تجزیه می شود. [۱]، [۲]

دی متیل اتر به دلیل وجود ۳۴.۷۸٪ وزنی اکسیژن در ساختار مولکولی، دارا بودن عدد ستان مناسب (۶۰-۵۵)، نقطه جوش پایین (۲۴.۹ °C) و تبخیر سریع در موتور، ظرفیت حرارتی مناسب (۲.۲۶ kJ/kg)، دمای خود اشتعالی پایین (۲۲۵ °C) و میزان تولید بسیار پایین گازهای گلخانه ای به هنگام احتراق می تواند به عنوان یک سوخت پاک و جایگزین مناسب گازوئیل در موتورهای دیزل و نیز جایگزینی در بازارهای LPG استفاده شود [۲].

DME گرید سوخت ماده ای بی رنگ و شفاف است که در دمای محیط و فشار ۶۰ psig مایع می شود و از بسیاری جهات شبیه LPG است. DME گرید سوخت شامل آب (۰.۳±۰.۲٪)، متانول (۱.۰±۰.۷٪) و دی متیل اتر (۸۸.۹±۰.۹٪) است [۲].

آزمایش های انجام شده مؤید آن است که استفاده از DME در موتور دیزل به جای گازوئیل تاثیر مهمی بر اتلاف گشتاور و توان خروجی موتور ندارد و ضمن افزایش دور اسمی موتور، شتاب آن را نیز بهبود می بخشد. [۲]، [۳].

آگیری کاتالیستی متانول به کمک کاتالیست های اسید-جامد یکی از راه های تولید دی متیل اتر است. این واکنش می تواند بر روی γ-آلومینا، γ-آلومینای اصلاح شده با فسفات یا نیترات، آلومینا-سیلیکات و زئولیت ها از جمله HZSM5 و H-Mordenite در محدوده دمایی ۲۵۰-۴۰۰ °C و فشار اتمسفریک تا ۱۵ bar انجام گیرد [۴].

هدف از این پژوهش استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت منطقه سمنان برای ساخت کاتالیست اسیدی به منظور سنتز دی متیل اتر از متانول است. اندازه حفرات این زئولیت (۰.۷۲ nm² × ۰.۴۴، ۰.۴۷ × ۰.۴۱، ۰.۵۵ × ۰.۴۰ nm² و ۰.۷۲ nm² × ۰.۴۴)

(۰.۴۴×) که توسط Ackley&Yang [۵] گزارش کرده است، در

۸	۶	۴۲۵	۳	۱	H ₂ SO ₄
۹	۵	۴۲۵	۲	۵	NH ₄ Cl

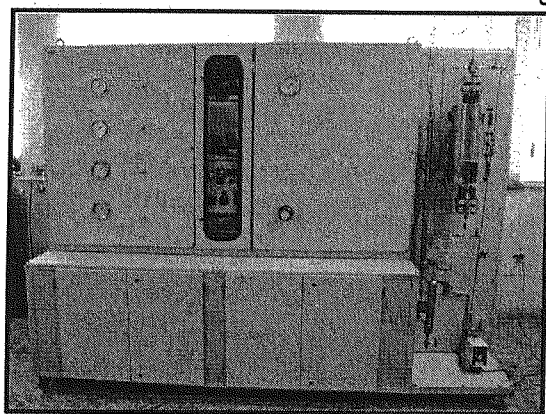
تابع هدف اصلی در این مطالعه، بازده کاتالیست (حاصل ضرب درصد تبدیل در گزینش پذیری) انتخاب شد. برای بررسی تأثیر پارامترها بر بلورینگی نمونه ساخته شده، سطح زیر منحنی XRD در بازه $5^\circ - 25^\circ$ نیز به عنوان یک تابع اساسی دیگر بررسی شد. جدول (۱) شرایط ساخت نمونه‌های کاتالیستی با طرح آزمایش به دست آمده از طراحی آماری تاگوچی را نشان می‌دهد.

برای بررسی میزان فعالیت و گزینش پذیری، نمونه‌های ساخته شده در راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت آزمایش شدند. آنالیزهای شیمیایی نیز بر روی نمونه‌ها صورت گرفت.

۴- آزمایش‌های 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 (۱) نشان داده شده است:



شکل (۱): دستگاه کاتالیست

فشار سیستم به وسیله Back Pressure Controller 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 می‌شود. دبی 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 می‌شود. متانول مایع نیز با دوزینگ پمپ مدل H94X ساخت شرکت Milton Roy به سیستم تزریق و در قسمت پیش گرم کن راکتور تبخیر و با نیتروژن ورودی مخلوط می‌گردد.

برای تبادل یون، ابتدا زئولیت در دانه بندی ۱۰۰ میکرون تهیه شده و با آب مقطر شستشو می‌شود. به ازای هر ۳۰ گرم زئولیت خام از دو لیتر محلول معین (محلول کلرید آمونیم یا اسید سولفوریک) با غلظت مشخص جهت فرآیند تبادل یون استفاده می‌شود. عمل اختلاط زئولیت در محلول مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت با دور همزن ۱۰۰۰ rpm انجام می‌گیرد. محصول جامد صاف شده و با آب بدون یون تا وقتی که pH آب خروجی از فیلتر به ۷ نزدیک شود، شستشو می‌شود.

محصول جامد مرطوب دوباره با شرایط فوق تحت عمل تبادل یون قرار می‌گیرد و در نهایت، پس از شستشو و صاف شدن مجدد به مدت ۱۲ ساعت در دمای 100°C و فشار اتمسفری خشک می‌شود. در خاتمه، برای استحکام سایت‌های اسیدی تولید شده و یا خروج آمونیاک برای ایجاد سایت‌های اسیدی (در مورد نمونه‌های تبادل یون شده با محلول آمونیم)، نمونه‌های تبادل یون شده به مدت معین کلسینه می‌شوند.

۳- بهینه سازی کاتالیست

با توجه به مراحل ساخت کاتالیست، مهم‌ترین پارامترها؛ که می‌تواند تأثیر مستقیم در میزان فعالیت کاتالیست نهایی داشته باشد، عبارتند از:

- نوع محلول تبادل یون (A)
- غلظت محلول تبادل یون (B)
- دمای تکلیس نهایی (C)
- مدت زمان تکلیس (D)

برای بهینه سازی عوامل فوق برای ساخت کاتالیستی؛ که دارای فعالیت بالا همراه با گزینش پذیری مناسب DME باشد، از روش طراحی آماری L₉ تاگوچی استفاده شد. جهت بررسی گسترده تر اثر پارامترها برای هر یک از آنها سه سطح (به جز پارامتر اول که دارای دو سطح است) در نظر گرفته شد.

جدول (۱): طرح آزمایش‌های بهینه سازی

نوع محلول	زمان تکلیس (hr)	غلظت محلول (N)	دمای تکلیس (°C)	شماره آزمایش	ترتیب انجام
NH ₄ Cl	۱	۲	۵۰۰	۸	۱
NH ₄ Cl	۲	۱	۴۲۵	۴	۲
NH ₄ Cl	۳	۳	۵۰۰	۹	۳
H ₂ SO ₄	۵	۱	۵۰۰	۷	۴
H ₂ SO ₄	۳	۲	۳۵۰	۲	۵
NH ₄ Cl	۱	۱	۳۵۰	۱	۶
H ₂ SO ₄	۵	۳	۳۵۰	۳	۷

یون Mg^{2+} در مورد نمونه‌های اصلاح شده با اسید بیشتر از نمونه‌های اصلاح شده با کلرید آمونیم است؛ ولی در مورد یون Ca^{2+} عکس این مطلب صادق است. تبادل یون K^+ در نمونه‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم، با افزایش غلظت محلول، افزایش می‌یابد. در حالی که در مورد نمونه‌های تبادل یون شده با اسید سولفوریک با افزایش غلظت محلول، تبادل یون کاهش می‌یابد. این روند در مورد پیک 27.22° در نتایج XRD نیز دیده می‌شود.

جدول (۲): درصد وزنی کاتیون‌ها در نمونه

نمونه خام	غلظت محلول کلرید آمونیم (N)			غلظت محلول اسید سولفوریک (N)		
	۱	۲	۳	۱	۲	۳
Mg^{2+}	۰.۴۳	۰.۴۴۹	۰.۴۴۶	۰.۳۹۳	۰.۳۹۲	۰.۴۰۹
Ca^{2+}	۰.۲۹	۰.۵۱۱	۰.۵۵۱	۰.۷۹۹	۰.۸۴۸	۰.۸۶۷
Na^+	۰.۲۷	۰.۲۹۳	۰.۳۱۹	۰.۲۵۷	۰.۲۸۳	۰.۲۹۹
K^+	۰.۲۶	۰.۳۶۵	۰.۳۷۴	۰.۴۱۹	۰.۳۸۶	۰.۳۶۵
شماره نمونه	۱	۶	۸	۷	۲	۹

درجه جایگزینی پروتون (D.S) با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$DS = \frac{\sum m_{eq(cations, raw\ zeolite)} - \sum m_{eq(cations, ion-exchange\ zeolite)}}{\sum m_{eq(cations, raw\ zeolite)}}$$

جدول (۳) درصد اکی والان و درجه جایگزینی پروتون برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد:

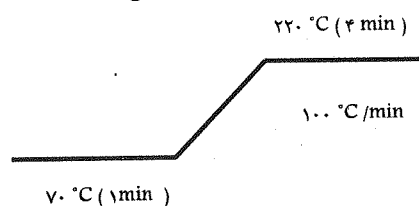
جدول (۳): درصد اکی والان کاتیون‌ها و درجه جایگزینی

	غلظت محلول اسید سولفوریک (N)			غلظت محلول کلرید آمونیم (N)		
	۱	۲	۳	۱	۲	۳
Mg^{2+}	۲۲.۹۱	۲۲.۲۴	۲۴.۳۷	۴۱.۸۸	۴۳.۷۱	۵۱.۳۰
Ca^{2+}	۴۴.۵۹	۴۳.۷۳	۴۲.۳۷	۳۱.۴۸	۳۰.۱۷	۲۱.۳۷
Na^+	۱۲.۱۰	۱۲.۷۲	۱۱.۸۷	۱۵.۸۳	۱۵.۰۷	۱۷.۴۸
K^+	۹.۴۰	۱۰.۲۰	۱۱.۳۹	۱۰.۹۱	۱۱.۰۴	۹.۸۴
مجموع اکی والان	۰.۰۹۹۲	۰.۰۹۶۷	۰.۰۹۴۱	۰.۰۸۷۶	۰.۰۸۴۵	۰.۰۶۹۱
درجه جایگزینی	۵۳.۶۰	۵۴.۷۷	۵۶.۰۱	۵۹.۰۲	۶۰.۴۸	۶۷.۶۸
شماره نمونه	۷	۲	۶	۴	۵	۹

مخلوط گازی در راکتور بعد از گذشتن از قسمت پر شده ابتدایی راکتور، بر روی کاتالیست واکنش می‌دهد. خروجی راکتور بعد از گذشتن از یک مبدل حرارتی پوسته - لوله وارد جداکننده دو فاز می‌شود. قسمتی از گاز جدا شده در جداکننده برای آنالیز به Online-GC مدل Agilent 6890N فرستاده می‌شود.

۴-۲- آنالیز گازهای خروجی

گاز خروجی از راکتور هر ۱۰ دقیقه یکبار با دستگاه گاز کروماتوگرافی (Online GC) برای تعیین ترکیب درصد آن، آنالیز می‌شود. برای آنالیز گازها از آشکارساز TCD و ستون موئی HP-Plot Q 0.53mm x 30m و گاز حامل هلیوم استفاده شد. برنامه دمایی 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

به منظور بررسی بهتر گزینش پذیری کاتالیست شرایط عملیاتی راکتور حالت حدی تبدیل متانول به دی متیل اتر و تبدیل متانول به الفین‌های سبک خطی انتخاب شد. بدین منظور برای هر آزمایش ۳ گرم از نمونه کاتالیست ساخته شده در راکتور بارگیری شد. در ابتدا کاتالیست به مدت ۱ ساعت در حضور نیتروژن با شدت جریان ۵۰ ml/min در دمای $250^\circ C$ فعال و آماده انجام واکنش می‌شود. جریان نیتروژن به ml/min ۱۸۰ افزایش داده شد و بعد از رسیدن راکتور به پایداری نسبی دما، متانول مایع با شدت جریان $0.3 ml/min$ به راکتور تزریق شد. در این شرایط، فشار جزئی متانول در راکتور $0.5 atm$ و WHSV برابر $4.78 hr^{-1}$ است. دمای بستر کاتالیست $250^\circ C$ و فشار سیستم اتمسفری در نظر گرفته شد.

۵- آنالیز شیمیایی کاتالیست‌ها

بر روی نمونه‌های ساخته شده با شرایط مندرج در جدول (۱) آنالیز XRD و ICP انجام شد. جدول (۲) نتایج آنالیز ICP بر روی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تبادل یون Na^+ و Ca^{2+} در مورد نمونه‌های اصلاح شده با اسید سولفوریک و نیز کلرید آمونیم، با افزایش غلظت محلول تبادل یون افزایش یافته است. تبادل

۶- نتیجه ها و بحث

۶-۱- آزمایش‌های راکتوری

در آزمایش‌های راکتور، بعد از حدود ۲.۵ ساعت سیستم از نظر دمایی و ترکیب درصد گاز خروجی به شرایط پایدار رسید. جدول (۵) درصد تبدیل و گزینش پذیری هر یک از نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

بررسی اولیه نتایج آزمایش‌های راکتور تفاوت‌های اساسی بین کاتالیست‌های ساخته شده را نشان می‌دهد.

۱. قدرت اولیه تبدیل در کاتالیست‌های تهیه شده از تبادل یون با اسید سولفوریک به مراتب بیشتر از نمونه تبادل یون شده با کلرید آمونیم است.

جدول (۵): نتایج تست‌های راکتور بر روی طرح آزمایش‌ها

رتیب انجام	شماره آزمایش	درصد تبدیل X	گزینش پذیری S	بازده X*S
۱	۸	۰.۰۶۹۸۲۹۵	۰.۹۶۶۷۵۹	۰.۰۶۷۵۰۸
۲	۴	۰.۰۶۴۹۱۵۲	۰.۹۵۲۸۲۸	۰.۰۶۱۸۵۲
۳	۹	۰.۰۷۲۲۸۲۷	۰.۹۸۰۳۲۸	۰.۰۷۰۸۶۲
۴	۷	۰.۰۶۵۲۳۲۸	۰.۹۰۳۵۳۹	۰.۰۵۹۰۳۱
۵	۲	۰.۰۷۹۲۴۷۸	۰.۸۹۲۹۹۳	۰.۰۷۰۷۶۷
۶	۱	۰.۰۴۷۸۰۵۸	۰.۹۸۲۶۲۱	۰.۰۴۶۹۷۵
۷	۳	۰.۰۵۸۴۱۴۳	۰.۸۸۲۸۹۶	۰.۰۵۱۵۷۳
۸	۶	۰.۰۶۳۵۹۶۸	۰.۸۹۶۷۹۱	۰.۰۵۷۰۳۳
۹	۵	۰.۰۶۶۴۱	۰.۹۶۵۰۶۵	۰.۰۶۴۰۸۹

۲. سرعت کاهش غلظت دی متیل اتر و رسیدن به حالت پایا در نمونه‌های تبادل یون شده با اسید سولفوریک به میزان چشمگیری کمتر از نمونه‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم است.

۳. گزینش پذیری نسبت به دی متیل اتر در کاتالیست‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم بطور نسبی بیشتر از کاتالیست‌های تبادل یون شده با اسید سولفوریک است.

۴. به نظر می‌رسد تبدیل متانول بر روی کاتالیست‌های تهیه شده از تبادل یون با اسید سولفوریک با مولاریته پایین بیشتر از موارد تبادل یون شده با کلرید آمونیم باشد، تاکید می‌شود که در استفاده از این کاتالیست‌ها محصولات جانبی، شامل هیدروکربن‌های سبک نیز تولید می‌شود.

با توجه به نتایج جدول (۳) ملاحظه می‌شود درجه جایگزینی پروتون با افزایش غلظت محلول تبادل یون، افزایش می‌یابد.

تست XRD بر روی نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح زیر منحنی برای نمونه‌های تبادل یون شده با اسید سولفوریک کمتر از نمونه‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم است؛ به عبارت دیگر، نمونه‌های تبادل یون شده با اسید سولفوریک بیشتر آلومینیم زدایی شده است. افزایش غلظت اسید موجب کاهش میزان بلورینگی و تخریب ساختمان زئولیت خواهد شد.

در نمونه‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم، پیک 9.71° و 22.27° به نحو قابل توجهی بیشتر از نمونه‌های اصلاح شده با اسید سولفوریک است. این پیک‌ها ممکن است به دلیل تبادل بیشتر یون‌های K^+ و Ca^{2+} در نمونه‌های اصلاح شده با کلرید آمونیم باشد.

با افزایش غلظت محلول تبادل یون ارتفاع پیک 9.71° کاهش می‌یابد. شدت کاهش در نمونه تبادل یون شده با اسید بیشتر است.

جدول (۴): سطح زیر منحنی XRD

رتیب انجام	شماره آزمایش	سطح زیر منحنی XRD (۲۵-۵)
۱	۸	۴۸۱.۴۴
۲	۴	۵۵۸.۹۴
۳	۹	۵۸۹.۵
۴	۷	۵۲۹.۱۴
۵	۲	۵۳۷.۲
۶	۱	۴۲۷.۶۱
۷	۳	۴۳۱.۶۵
۸	۶	۴۲۲.۳۹
۹	۵	۵۲۹.۵۵

سطح زیر منحنی XRD معرف میزان بلورینگی نمونه است. برای بررسی تأثیر پارامترهای انتخاب شده در ساخت کاتالیست بر میزان بلورینگی نمونه‌ها، سطح زیر منحنی XRD در بازه $5-25^\circ$ نیز به عنوان یک تابع هدف در طراحی آماری مورد بررسی قرار گرفت.

نمودارهای XRD نمونه‌ها در پیوست آورده شده است.

نتایج و نمودار (۳) تا (۷) غلظت زیاد اسید باعث آمورف شدن و کاهش میزان بلورینگی نمونه می‌شود. دمای تکلیس بر استحکام کریستال اثر مثبت دارد و زمان زیاد تکلیس سبب شکست ساختمان کریستال خواهد شد.

با انجام آنالیز ANOVA بر روی این عامل به عنوان تابع هدف رابطه زیر برای تاثیر پارامترها بر بلورینگی کاتالیست حاصل شد:

$$\text{Area of The XRD Curve} =$$

$$+499.97$$

$$+31.38 * A[1] - 0.55 * A[2]$$

$$-9.47 * B[1] - 6.77 * B[2]$$

$$+29.04 * C[1] - 29.67 * C[2]$$

$$-7.68 * D$$

با انجام فرآیند بهینه سازی سه ترکیب زیر به عنوان بهترین شرایط ساخت برای حفظ بلورینگی نمونه بدست آمد.

جدول (۶): شرایط بهینه ساخت برای حفظ بلورینگی کاتالیست

ترتیب	پیش بینی فاکتور هدف	دمای کسینه (°C)	غلظت محلول (N)	زمان کسینه (hr)	نوع محلول
۱	۶۱۱.۳۶۱	۵۰۰	۲	۳	NH ₄ Cl
۲	۶۰۰.۵۲۸	۵۰۰	۱	۳	NH ₄ Cl
۳	۵۹۶.۰۰۲	۵۰۰	۲	۳	H ₂ SO ₄

در مرحله بعد، بازده کاتالیست به عنوان تابع هدف انتخاب شد. بررسی ANOVA بر روی بازده کاتالیست رابطه زیر را در مورد تاثیر پارامترها بر تابع هدف ارائه می‌دهد:

$$\text{Yield} =$$

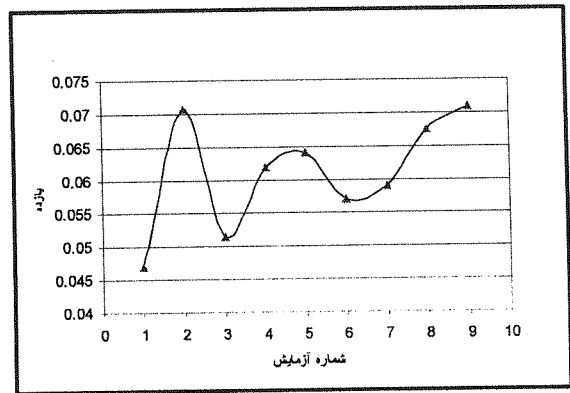
$$0.061$$

$$+4.985E-003 * A[1] - 5.866E-005 * A[2]$$

$$+1.631E-003 * B[1] - 3.290E-003 * B[2]$$

$$+2.260E-004 * C[1] - 3.477E-003 * C[2]$$

$$+9.114E-004 * D$$

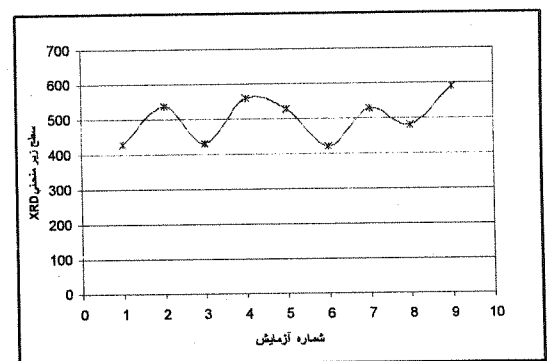


نمودار (۱): تغییرات فاکتور هدف اصلی

بعد از انجام آزمایش‌های راکتور بستر ثابت بر روی نمونه‌های کاتالیستی و بدست آمدن نتایج، از آنجا که علاوه بر درصد تبدیل، گزینش پذیری DME نیز عامل مهمی در انتخاب کاتالیست است، بازده کاتالیست یعنی حاصل ضرب درصد تبدیل در گزینش پذیری به عنوان تابع هدف اصلی در آنالیز ANOVA برای طراحی آماری و تعیین شرایط بهینه ساخت کاتالیست در نظر گرفته شد. نمودار (۱) تغییرات تابع هدف بر روی ۹ نمونه جدول طراحی آزمایش را نشان می‌دهد.

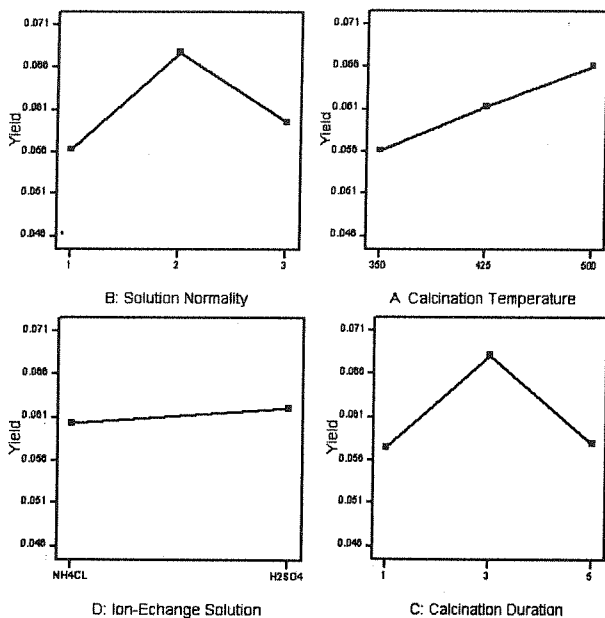
۲-۶- طراحی آماری

قبل از اینکه تابع هدف اصلی یعنی بازده کاتالیست بررسی شود، برای تعیین تاثیر پارامترهای ساخت کاتالیست بر حفظ بلورینگی نمونه‌ها، تابع هدف فرعی سطح زیر منحنی XRD در بازه $2\theta = 5 - 25^\circ$ انتخاب شد. نمودار (۲) تغییرات این عامل را برای ۹ نمونه نشان می‌دهد. تاثیر هر پارامتر در حالت میانگین پارامترهای دیگر، بر میزان بلورینگی نمونه در نمودارهای (۳) تا (۷) نشان داده شده است.

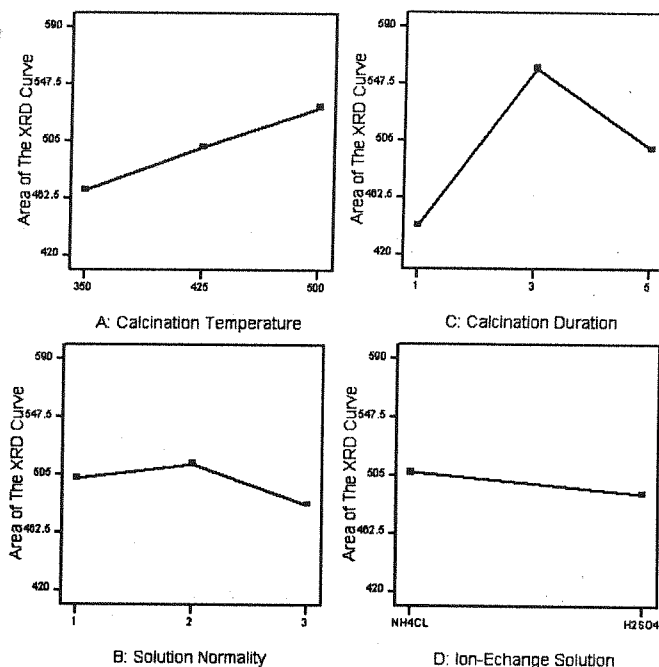


نمودار (۲): تغییرات میزان بلورینگی نمونه‌ها

مقایسه نمودار (۱) و (۲) نشان می‌دهد که روند تغییرات هر دو تابع هدف جز در مورد نمونه (۸) یکسان است. با توجه به



نمودار (۸-۱۲): تأثیر پارامترها بر بازده کاتالیست



نمودار (۷-۳): تأثیر پارامترها بر بلورینگی

دومین پارامتری که تأثیر اساسی در بازده کاتالیست دارد، مدت زمان تکلیس نمونه است. مدت زمان زیاد تکلیس بویژه در دمای بالا باعث شکست ساختمان ژئولیت خواهد شد و نهایتاً کاهش بازده کاتالیست را به دنبال دارد.

دمای تکلیس تأثیر مستقیم در پارامتر هدف خواهد داشت؛ زیرا باعث استحکام سایت‌های ایجاد شده می‌گردد. همان گونه که در نمودار (۱۲) دیده می‌شود، نمونه تبادل یون شده با اسید سولفوریک نسبت به نمونه اصلاح شده با کلرید آمونیم بازده کاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد؛ ولی باید توجه داشت که اگرچه درصد تبدیل نمونه‌های ساخته شده با اسید سولفوریک تا حدی بیشتر از نمونه‌های تبادل یون شده با کلرید آمونیم است؛ اما گزینش پذیری نمونه‌های اصلاح شده با کلرید آمونیم بهتر بوده و جز مقدار بسیار کمی متان و دی اکسید کربن، محصول جانبی دیگری ندارد. البته همین مقدار کم نیز در فشار عملیاتی بالاتر بطور کامل حذف خواهد شد و گزینش پذیری به بالای ۹۹ درصد برای این نمونه‌ها خواهد رسید. از طرف دیگر، با توجه به شرایط بهینه ساخت برای حفظ بلورینگی کاتالیست و اینکه نمونه‌های ساخته شده با اسید سولفوریک به دلیل آمورف شدن و کاهش میزان بلورینگی آنها زودتر غیر فعال خواهند شد، از نظر عملی نمونه تبادل یون شده با کلرید آمونیم به دلیل داشتن گزینش پذیری و پایداری بیشتر بهتر از نمونه اصلاح شده با اسید می‌باشد.

با بررسی تأثیر پارامترها بر دو تابع هدف مشاهده می‌شود جز در مورد نوع محلول تبادل یون اثر آنها بر بازده و بلورینگی کاتالیست مشابه می‌باشد.

نمودارهای (۸) تا (۱۲) تأثیر هر پارامتر را در حالت میانگین پارامترهای دیگر نشان می‌دهد. ترتیب اهمیت پارامترها در این حالت به صورت زیر است:

۱. غلظت محلول تبادل یون
۲. مدت زمان تکلیس
۳. دمای تکلیس
۴. نوع محلول تبادل یون

بر اساس بازه کاتالیست به عنوان تابع هدف، غلظت محلول تبادل یون بیشترین تأثیر را در ساخت کاتالیست نشان می‌دهد. نمودار ۸ نرمالیت ۲ را سطح مناسب برای این پارامتر معرفی می‌کند و افزایش غلظت محلول به نرمالیت ۳ باعث کاهش بازده کاتالیست می‌شود. با نگاه همزمان به این نتیجه، جدول طرح آزمایش و نتایج آنالیز XRD می‌توان به این نتیجه رسید که غلظت بالای محلول اسید سولفوریک سبب آلومینیم زدایی و در نتیجه آمورف شدن نمونه می‌شود، در حالی که نمونه‌های تبادل یون شده با محلول کلرید آمونیم فاقد چنین شرایطی می‌باشند. از آنجاکه در جدول آزمایش‌ها از ۳ نمونه ساخته شده در غلظت ۳ نرمال، ۲ نمونه مربوط به اسید سولفوریک است، نتایج آنها آنالیز ANOVA را در مورد غلظت ۳ نرمال تحت تأثیر قرار داده است. به عبارت دیگر، نتیجه نمودار (۸) بیشتر در مورد اسید سولفوریک صادق است و در مورد محلول کلرید آمونیم غلظت ۳ نرمال سبب آلومینیم زدایی و کاهش خاصی در بازده کاتالیست نخواهد شد.

جدول (۸): نتایج آزمایش در شرایط عملیاتی صنعتی

میانگین		بعد از ۴۰ ساعت		بعد از پایداری	
گزینش پذیر	درصد تبدیل	گزینش پذیر	درصد تبدیل	گزینش پذیر	درصد تبدیل
۹۹.۷۷	۶۲.۷۲	۹۹.۸	۵۸.۴۲	۹۹.۷۴	۶۷.۰۲

با توجه به نتایج فوق و نظر به اینکه آزمایش اخیر در $WHSV = 52.5 \text{ hr}^{-1}$ انجام شده است، ملاحظه می‌شود که افزایش فشار تا ۱۶ bar اثر زیادی بر افزایش تبدیل و نیز بهبود گزینش پذیری دارد.

۷- نتیجه

نتایج حاصل از این پژوهش بیانگر آن است که زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در شرایط بهینه به دست آمده در این پژوهش می‌تواند بطور موثر به عنوان کاتالیست برای انجام واکنش آگیری متانول به دی متیل اتر بکار برده شود.

این کاتالیست علاوه بر قابلیت تبدیل بالای متانول دارای گزینش پذیری فوق العاده عالی برای تولید دی متیل اتر است. و نیز نسبت به زئولیت‌های سنتزی مانند H-ZSM5 و H-Mordenite پایداری بیشتری در برابر غیر فعال شدن دارد. علاوه بر این در استفاده از زئولیت‌های سنتزی محصولات جانبی شامل متان، اتان، پروپان، اتیلن، پروپیلن تولید می‌شود، که سبب کاهش گزینش پذیری آنها می‌گردد؛ درحالی که محصول جانبی این کاتالیست در شرایط صنعتی تنها متان و به مقدار بسیار ناچیز است.

۸- تقدیر و تشکر

از آقایان مهندس مهدی چاوشی و مهندس فریدون یاری پور به خاطر همکاری هایشان، تشکر و قدردانی می‌شود.

۹- ضمائم

نتایج مربوط به آنالیز XRD بر روی نمونه‌های جدول طرح آزمایش در زیر آورده شده است:

در صورتی که با استفاده از مدل به دست آمده از آنالیز ANOVA تمام ۵۴ حالت ترکیب پارامترها شبیه سازی شود، بهترین نمونه‌ها از نظر تابع هدف اصلی (بازده کاتالیست) به شرح زیر است:

جدول (۷): شرایط بهینه ساخت جهت افزایش بازده کاتالیست

ترتیب	پیش بینی فاکتور هدف	دمای کسینه (°C)	غلظت محلول (N)	زمان کسینه (hr)	نوع محلول
۱	۰.۰۸۱	۵۰۰	۲	۳	H ₂ SO ₄
۲	۰.۰۷۹	۵۰۰	۲	۳	NH ₄ Cl

با توجه به مطالب ذکر شده در بالا و در نظر گرفتن همزمان شرایط بهینه برای هر دو تابع هدف (بازده و بلورینگی کاتالیست) شرایط بهینه ساخت کاتالیست مطابق جدول (۸) حاصل شد.

در گام نهایی، برای تعیین میزان توانایی کاتالیست بهینه شده در تبدیل متانول و بررسی نسبی امکان غیر فعال شدن آن تست راکتور بستر ثابت بر روی نمونه مذکور انجام شد:

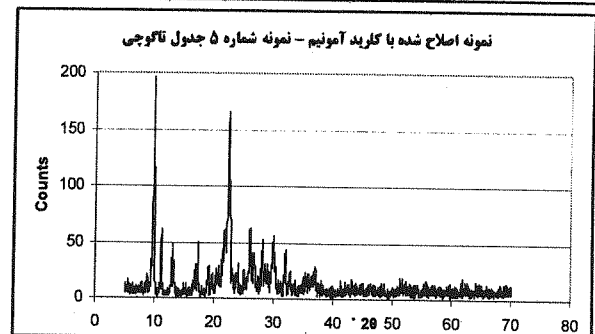
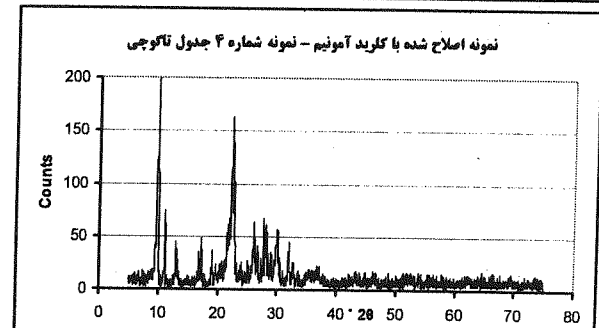
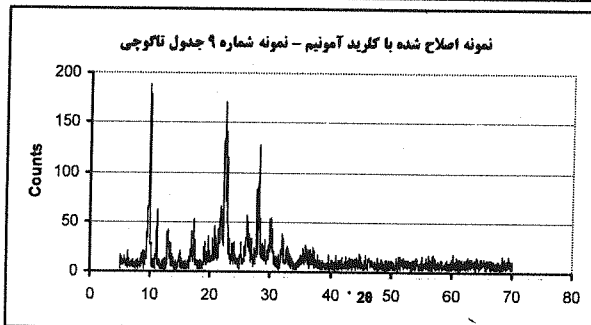
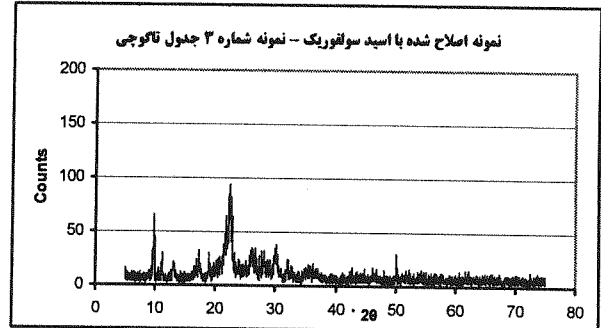
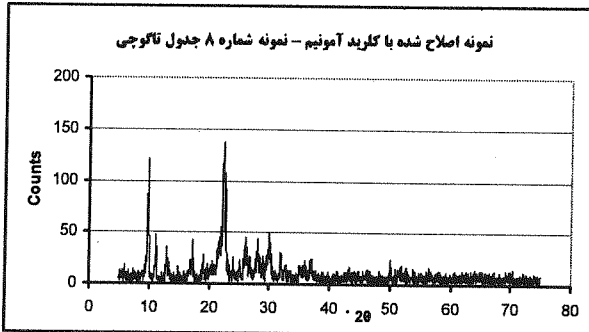
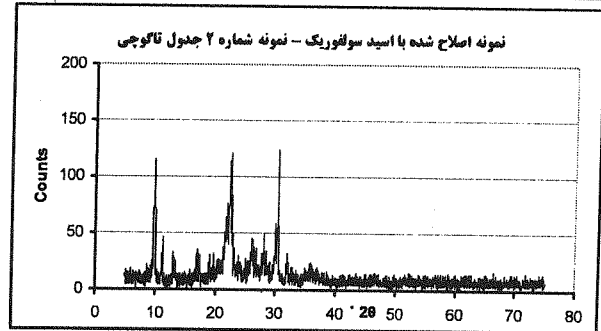
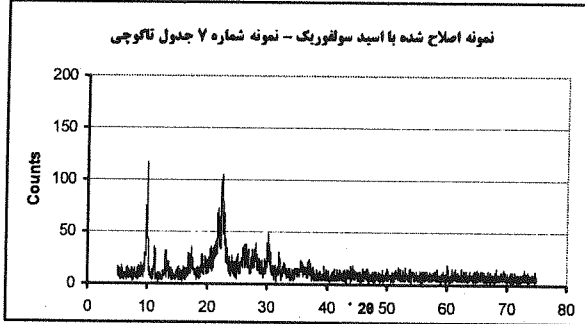
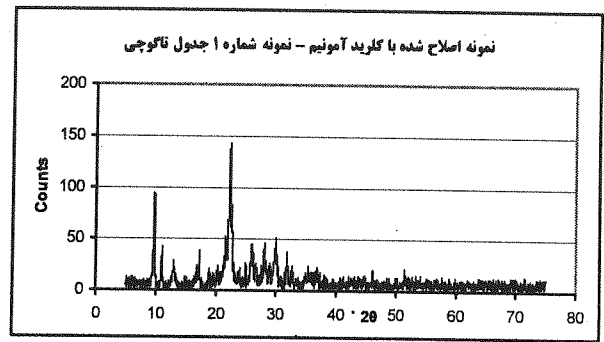
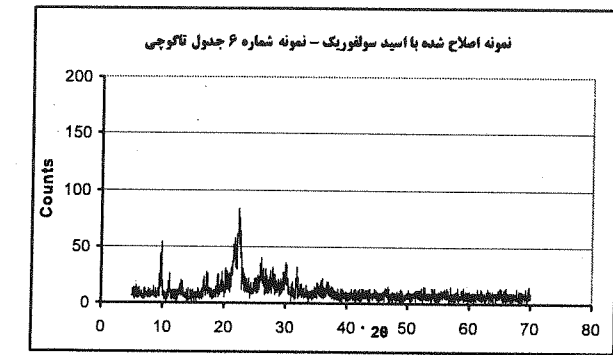
جدول (۸): شرایط بهینه ساخت کاتالیست

نوع محلول	زمان کسینه (hr)	غلظت محلول (N)	دمای کسینه (°C)
NH ₄ Cl	۳	۲	۵۰۰

این آزمایش در فشار اتمسفری و دمای ۳۳۰°C بر روی ۵ گرم کاتالیست با شدت جریان ۰.۴ ml/min متانول مایع، یعنی $WHSV = 3.8 \text{ hr}^{-1}$ و بدون حضور نیتروژن انجام شد. در این آزمایش نیز قبل از تزریق متانول کاتالیست به مدت ۱ ساعت در حضور نیتروژن فعال سازی شد.

سیستم بعد از حدود ۲.۵ ساعت به شرایط پایدار رسید. نتایج آنالیز گاز خروجی از راکتور تبدیل % ۹۸.۱ و گزینش پذیری ۹۶.۵ درصد را نشان داد. به منظور بررسی غیر فعال شدن کاتالیست واکنش تا ۱۴ ساعت با شرایط فوق ادامه یافت و هیچ اثری از غیر فعال شدن کاتالیست ملاحظه نشد. محصول جانبی در این واکنش نیز تنها متان و دی اکسید کربن بود.

علاوه بر این، به منظور بررسی رفتار کاتالیست در شرایط صنعتی یک آزمایش راکتور بستر ثابت بر روی یک گرم کاتالیست بهینه شده در فشار ۱۶ bar و دمای ۳۰۰°C با شدت جریان متانول مایع ۱.۱ ml/min و نیتروژن ۵۰ ml/min ($WHSV = 52.5 \text{ hr}^{-1}$) به مدت ۴۰ ساعت در شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی- مرکز اراک انجام گرفت. نتایج این آزمایش در جدول (۸) آمده است.



۱- مراجع

www. wikipedia.com. [۱]

www.aboutdme.com & www.dme4power.net [۲]

سوادکوهی، لطف الله، سازمان پژوهشهای علمی [۳]

ایران، سازمان گسترش و توسعه صنایع ایران، گزارش طرح طراحی و نمونه سازی موتور دیزل با سوخت دی متیل اتر، ۱۳۸۳.

Gorazd Bercic and Janez Levec: "Intrinsic and [۴]

Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ - Al_2O_3 Pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p 1035-1040, 1992.

- M. W. Ackley and R. T. Yang: "Diffusion in ion-exchanged clinoptilolites", *AIChE Journal*, 37 ,p 1645-1656, 1991. [5]
- M. W. Meier and D. H. Olson: "Atlas of zeolite structure types", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, p. 138, 1992. [6]
- C. Falamaki, A. Mohammadi and M. Sohrabi: "N₂ and O₂ adsorption properties of an Iranian clinoptilolite-rich tuff in the original and pre-exchanged forms", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 246 p.3137 , 2004. [7]
- Solange R. Blaszkowski and Rutger A. van Santen : "Theoretical Study of the Mechanism of Surface Methoxy and Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons", *J. Phys. Chem. B*, 101,p 2292305,1997 . [8]
- O. Akpolat, G. Gunduz, F. Ozkan and N. Besun: "Isomeration of α -pinene over calcined natural zeolites", *Applied catalysis A: General*, 265,p.11-22. 2004. [9]
- B. Tomazovic, T. Ceranic and G. Sijaric: "The properties of the NH₄-clinoptilolite" , Part 1, *Zeolites*, 16 p.301-308, 1996. [10]
- J. Bandiera and C. Naccache: "Kinetics of methanol dehydration in dealuminated H-mordenite: Model with acid and base active centers", *Applied Catalysis*, 69,p 139-148,1991. [11]
- H. Sakoh, M. Nitta and K. Amura, Catalytic activity and selectivity of modified clinoptilolites for conversion of methanol to light olefins", *Applied Catalysis*, 16,p 249 -253. 1985. [12]
- H. C. Lee, H. C. Woo, R. Ryoo, K. H. Lee and J. S. Lee: "Skeletal Isomeration of n-butenes to isobutene over acid-treated natural clinoptilolite zeolites", *Applied Catalysis A: General*, 196,p 135-142,2000 . [13]
- A. Radosavljevic-Michajlovic, V. Dondur, A. Dakovic, J. Lemic and M. Tomasevic-Canovic: "Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid", *J. Serb. Chem. Soc.*, 69,p 273-281,2004. [14]