

تبدیل متانول به آروماتیک‌های سبک با استفاده از نانوزئولیت HZSM5: اثرات شرایط عملیاتی

میثم مصطفائی^۱، فرانک اخلاقیان طاب^۲*

۱. کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

مقاله علمی-پژوهشی

صفحه ۷۰ - ۸۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۳۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۱۴

چکیده

این مطالعه درباره استفاده از نانوزئولیت HZSM5 از شرکت زئوکیم برای تولید آروماتیک‌های سبک از متانول است. اثر مقدار نسبت Si/Al بررسی شد و کاتالیست HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ انتخاب شد. کاتالیست‌های HZSM5 به‌وسیله روش‌های تخلخل سنجی و تعیین مساحت سطح ویژه، پراش پرتو ایکس و دفع برنامه‌ریزی شده با دمای NH_3 تعیین مشخصات شدند. روش طرح مرکب مرکزی برای بررسی اثرات شرایط عملیاتی شامل دمای کوره، مقدار کاتالیست، سرعت جریان‌های متانول و نیتروژن بر روی مقدار متانول باقیمانده در محصول و تولید BTX به‌کاربرده شدند. مقادیر F برای مدل‌های متانول در محصول و تولید BTX به ترتیب برابر با ۱۲۳۳/۲۱ و ۱۴۹۷۱/۷۷ بودند. مقادیر p برای هر دو مدل کوچک‌تر از ۰/۰۰۱ بودند. نتایج تجزیه و تحلیل‌های آماری نشان دادند که سرعت جریان نیتروژن تأثیرگذارترین عامل بر تبدیل متانول و تولید BTX است. علاوه بر این‌ها، جملات برهم‌کنش بین عوامل تأثیرات اساسی بر تبدیل متانول و تولید BTX داشتند. شرایط عملیاتی برای حداکثر کردن مصرف متانول و تولید BTX بهینه شدند. عملکرد راکتور در شرایط عملیاتی بهینه؛ موجب حداکثر شدن بازده تولید BTX و متعاقباً فرآیند اقتصادی‌تر می‌شود.

کلیدواژه‌ها: آروماتیک‌های سبک، متانول به آروماتیک، نانوزئولیت HZSM5، روش سطح پاسخ، نسبت Si/Al، شرایط عملیاتی

۱. مقدمه

امروزه؛ کشورهایی که گاز طبیعی تولید می‌کنند، بر فرآیندهای تبدیلات گازی برای به دست آوردن مواد شیمیایی با ارزش افزوده تأکید دارند. متان عمدتاً جزء گاز طبیعی به‌عنوان ماده خام برای تولید مواد شیمیایی با ارزش افزوده و واسطه‌هایی مثل متانول و گاز سنتز به‌کاربرده می‌شود [۱-۳]. متانول، ساده‌ترین الکل، ۶۰ درصد تقاضا برای آن از صنایع شیمیایی است؛ و ۴۰ درصد تقاضا برای آن برای کاربرد در سوخت‌هاست [۴]. تبدیل کاتالیستی متانول به هیدروکربن‌ها^۱ (MTH) قدم مهمی در تبدیلات گاز طبیعی است و تبدیل متانول به آروماتیک‌ها^۲ (MTA) زیرمجموعه‌ای از روش‌های تبدیل متانول به هیدروکربن‌هاست. زئولیت‌ها کریستالی، دارای مساحت

1.Methanol to Hydrocarbons

2.Methanol to Aromatics





سطح ویژه بالا هستند، و نیز قابلیت گزینش پذیری با توجه به شکل، پایداری گرمایی و توانایی تبادل یون دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌ها با توجه به روش ساخت قابلیت تنظیم دارند. زئولیت‌ها، کاتالیست‌های متداول برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها هستند. ZSM5 و شکل هیدروژنی آن، HZSM5 مثالی از زئولیت‌ها با پایداری گرمایی بالا، ماهیت اسیدی و غیرفعال شدن پایین هستند. تبدیل متانول با استفاده از HZSM5 به تولید آروماتیک در محدوده C_6 تا C_{10} منجر می‌شود [۵-۱۰].

تبدیل متانول با استفاده از کاتالیست HZSM5 از طریق شبکه‌ای از واکنش‌های پیچیده بین سایت‌های اسیدی برنستد و گونه‌های واسطه هیدروکربنی که معمولاً استخر هیدروکربن نامیده می‌شوند؛ انجام می‌شود. یک مکانیسم دارای دو تا چرخه، برای تبدیل متانول بر روی HZSM5 پیشنهاد شده است که در آن اولفین‌های سبک از متیلاسیون/کراکینگ اولفین‌های بزرگ به دست می‌آیند، درحالی‌که آروماتیک‌های سبک (بنزن، تولوئن و زایلن^۱ BTX) و اتیلن از آلکیلاسیون/دی آلکیلاسیون گونه‌های آروماتیک متیل دار به دست می‌آیند [۱۱].

تحقیقات زیادی برای پیدا کردن راهی که تولید آروماتیک‌ها از متانول را تقویت کند، انجام شده است. فریمن^۲ و همکاران (۲۰۰۲)، کاتالیست‌های HZSM5 و β -Ga₂O₃ را در واکنش MTA به کار بردند. آنها متوجه شدند که در مورد کاتالیست HZSM5 برای حداکثر شدن مقدار آروماتیک‌ها، مقدار بهینه‌ای برای سرعت جریان متانول وجود دارد، درحالی‌که برای کاتالیست β -Ga₂O₃/HZSM5 با افزایش سرعت جریان متانول، مقدار آروماتیک‌ها کاهش یافته است [۱۲]. وانگ^۳ و همکاران (۲۰۱۹) تولید آروماتیک‌ها از متانول و فوران را با استفاده از کاتالیست HZSM5 انجام دادند. وانگ و همکاران (۲۰۱۹) اثر دما را بررسی کردند و بیشترین بازده تولید آروماتیک‌های سبک در ۵۰۰ °C بوده و بازده در ۶۰۰ °C کاهش یافت، همچنین آنها متوجه شدند که بازده تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی سبک با افزایش سرعت جریان متانول، به علت تشکیل پلی متیل

بنزن‌ها کاهش یافته است [۱۳]. لی^۴ و همکاران (۲۰۱۹) کاتالیست 2.0 wt.% P و 1.0 wt.% ZnO نشانده شده بر روی HZSM5 را در واکنش MTA به کار بردند. محدوده دمایی مورد بررسی آنها ۳۴۰ تا ۴۸۰ °C بود. لی و همکاران (۲۰۱۹) متوجه شدند که افزایش دما بازده تولید پارافین‌ها را کاهش ولی تولید آروماتیک‌های سبک را افزایش می‌دهد، آنها همچنین متوجه شدند که طول عمر کاتالیست با افزایش دما کاهش می‌یابد [۱۴]. چوتیان^۵ و همکاران (۲۰۱۹) HZSM5 را به وسیله خاکستر سبوس برنج اصلاح کردند و آن را در تولید هیدروکربن‌ها از متانول به کار بردند. نتایج چوتیان و همکاران (۲۰۱۹) افزایش در تولید آروماتیک‌ها، اما کاهش در اسیدیته کاتالیست با افزایش مقدار خاکستر برنج را نشان داد [۱۵]. شائو^۶ و همکاران (۲۰۲۰) یک فرآیند دومرحله‌ای را به کار بردند؛ ابتدا در یک بستر کاتالیستی با نسبت بالای Si/Al از ZSM5 متانول را به پروپن و بوتن تبدیل کردند، سپس در پایین بستر با کمک کاتالیست‌های تقویت شده با Zn و نسبت پایین Si/Al، آروماتیک‌های سبک را تولید کردند [۱۶].

(جدول ۱) نیز تعدادی از کارهای مطالعاتی انجام شده در زمینه تبدیل متانول به آروماتیک‌ها نشان می‌دهد.

در تعدادی از این کارها، اثرات شرایط عملیاتی مثل دمای کوره و سرعت جریان متانول به صورت تجربی و تک عاملی بررسی شده‌اند. در هیچ کدام اثر سرعت جریان گاز نیتروژن و مقدار کاتالیست بارگذاری شده مطالعه نشده‌اند. رابطه ریاضی مشخصی بین این عوامل و پاسخ‌های مصرف متانول و تولید BTX به دست نیامده، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی انجام نشده و برهم‌کنش بین عوامل بررسی نشده‌اند.

استفاده از طرح آزمایش، رسیدن به نتایج قابل اعتماد را ممکن می‌سازد و منجر به صرفه‌جویی در زمان و کاهش تعداد آزمایش‌ها می‌شود. طرح آزمایش در شناسایی اثرات، اهمیت عوامل و بهینه کردن فرآیند کمک می‌کند. با روش سطح پاسخ، رابطه ریاضی بین عوامل و پاسخ‌ها برقرار می‌شود، امکان بهینه‌سازی و بررسی برهم‌کنش بین عوامل ممکن می‌شود، بدون آنکه مکانیسم فرآیند مشخص باشد [۲۶].

1. Benzene, Toluene, and Xylene
2. Freeman
3. Wang
4. Li
5. Chotiwan
6. Shao

این مطالعه، با هدف بهبود در تولید آروماتیک‌های سبک (بنزن، تولوئن، زایلین (BTX) از متانول و جستجوی اولیه برای به دست آوردن اثرات نسبت Si/Al نانو زئولیت HZSM5 انجام شد. متعاقباً، روش طرح آزمایش طرح مرکب مرکزی، یکی از روش‌های سطح پاسخ، برای بررسی و بهینه کردن شرایط عملیاتی و برهم‌کنش بین آنها استفاده شد. شرایط عملیاتی مورد بررسی در این کار شامل مقدار کاتالیست، دمای کوره و سرعت جریان‌های متانول و نیتروژن بودند.

جدول ۱. تعدادی از کارهای انجام شده

شماره	نویسندگان	سال انتشار	کاتالیست	شماره مرجع
۱	وای ونگ ^۱ و همکاران	۲۰۲۴	نانو ورقه ZSM5 تقویت شده با Ni و Zn	[۱۷]
۲	ژو ونگ ^۲ و همکاران	۲۰۲۴	نانوکریستال هسته-پوسته ZSM5@Zn/ZSM5	[۱۸]
۳	ام ونگ ^۳ و همکاران	۲۰۲۴	MOxZn/HZSM5	[۱۹]
۴	کیو زو ^۴ و همکاران	۲۰۲۵	زئولیت HZSM5 که اندازه حفرات آن مهندسی شده	[۲۰]
۵	وای ونگ و همکاران	۲۰۲۵	زئولیت ZSM5 توخالی تقویت شده با Fe و Zr	[۲۱]
۶	وای گیو ^۵ و همکاران	۲۰۲۵	ZSM5 با توزیع منطقه‌ای Al معکوس	[۲۲]
۷	وای زو ^۶ و همکاران	۲۰۲۶	Zn@ZSM5 با اندازه حفرات مهندسی شده	[۲۳]
۸	آرش عباسی و همکاران	۲۰۲۶	زئولیت ZSM5 با اندازه حفرات مهندسی شده و سنتز شده به وسیله پلیمرهای محلول در آب	[۲۴]
۹	آر گینگ ^۷ و همکاران	۲۰۲۶	اختلاط ایزومرهای Ga ₂ O ₃ با HZSM5	[۲۵]

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. مواد

بنزن (C₆H₆)، تولوئن (C₇H₈)، زایلین (C₈H₁₀)، ۱ و ۲ و ۴-تری متیل بنزن (C₉H₁₂)، ۱، ۲ و ۴-تترا متیل بنزن (C₁₀H₁₄)، نفتالین (C₁₀H₈)، استن (C₃H₆O) و متانول (CH₃OH) همگی از شرکت مرک^۸ خریداری شده و استفاده شدند. کربید سیلیکون (SiC) از سیگما-آلدریج^۹، زئولیت HZSM5 با نسبت‌های Si/Al برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ از شرکت زئوکیم^{۱۰} و گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت فرا فن گاز مورد استفاده قرار گرفتند.

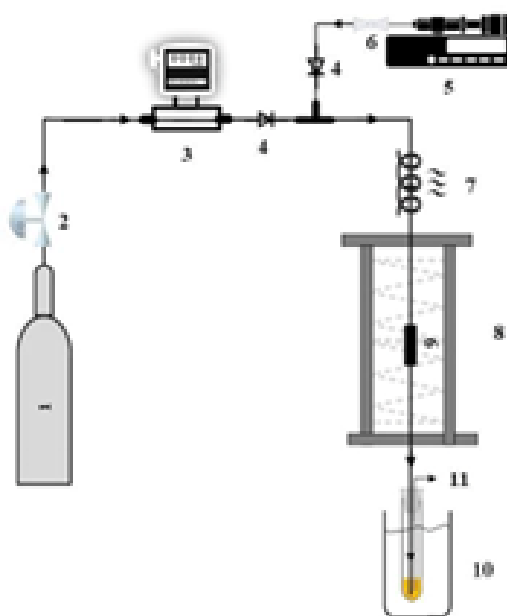
۲-۲. دستگاه‌های مورد استفاده در تعیین مشخصات

دستگاه پراش پرتو ایکس Philips X'pert برای بررسی ساختار کریستالی زئولیت HZSM5 به کار برده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس از ۱۰ تا ۸۰° با تابش آند Cu ka (λ=1.5 Å)، (40 kV, 40 mA) با سرعت اسکن ۰/۰۲°/s به دست آمدند. برای تعیین مساحت سطح ویژه و تخلخل سنجی از Belsorp-max استفاده شد. جذب و دفع برنامه‌ریزی شده با دمای آمونیاک برای بررسی ساختار اسیدی زئولیت‌های HZSM5 با استفاده از دستگاه Nano SRDI93 NH₃-TPD انجام شد.

1. Y. Wang
2. Zhuo Wang
3. M. Wang
4. Q. Xu
5. Y. Guo
6. Y. Xue
7. R. Geng
8. Merck
9. Sigma-Aldrich
10. Zeochem

۳-۲. واکنش کاتالیستی MTA

شماتیک سامانه مورد استفاده در (شکل ۱) نشان داده شده است. کنترل کننده شدت جریان جرمی و پمپ سرنگی به ترتیب سرعت جریان نیتروژن و متانول را تنظیم کردند. راکتور مورد استفاده لوله ۱/۴ اینچ از جنس فولاد ضدزنگ با کد ۳۱۶L و طول ۱۰ cm بود. پشم کوارتز به عنوان نگهدارنده کاتالیست استفاده شد. مخلوطی از کاتالیست و کربید سیلیکون با نسبت وزنی برابر داخل راکتور ریخته شد. کندانسور یک محفظه شیشه‌ای بود که در بشر حاوی آب سرد قرار داده شد. آروماتیک‌های تولید شده و متانول واکنش نداده در محفظه شیشه‌ای کندانسور مایع شدند. محصولات گازی (C_۱-C_۳) از کندانسور خارج شدند. مقداری از محصول مایع به عنوان نمونه به دستگاه کروماتوگراف گازی برای تجزیه و تعیین ترکیب درصد تزریق شد.



شکل ۱. شماتیک سامانه مورد استفاده: ۱- کیسول گاز نیتروژن، ۲- رگلاتور گاز، ۳- کنترل کننده شدت جریان گاز، ۴- شیر یک‌طرفه، ۵- پمپ سرنگی، ۶- شیر سوزنی، ۷- پیش گرم کننده، ۸- کوره، ۹- راکتور، ۱۰- سیستم کندانسور، ۱۱- به سمت تخلیه

۳-۴. تجزیه محصول

دستگاه کروماتوگراف گازی (مدل GC-2552 TG طیف گستره‌فراز) مجهز به آشکارساز یونی شعله و ستون کروماتوگرافی Suprawax-280 (طول ۳۰ m، قطر ۰/۲۵ mm، ضخامت ۰/۲۵ μm) برای تجزیه و تعیین ترکیب

درصد محصولات آروماتیکی به کار برده شد. گاز هیدروژن توسط دستگاه هیدروژنایزر تولید شده و به عنوان گاز حامل به کار برده شد. ستون کروماتوگرافی به مدت ۳۰ min در ۲۰۰°C نگهداری شد و سپس نمونه محصول تزریق شد. ستون به مدت ۳۰ min در ۲۰۰°C نگهداری شد و بعد از آن تا ۲۵۰°C گرم شد و سپس به تدریج تا دمای اطاق سرد شد.

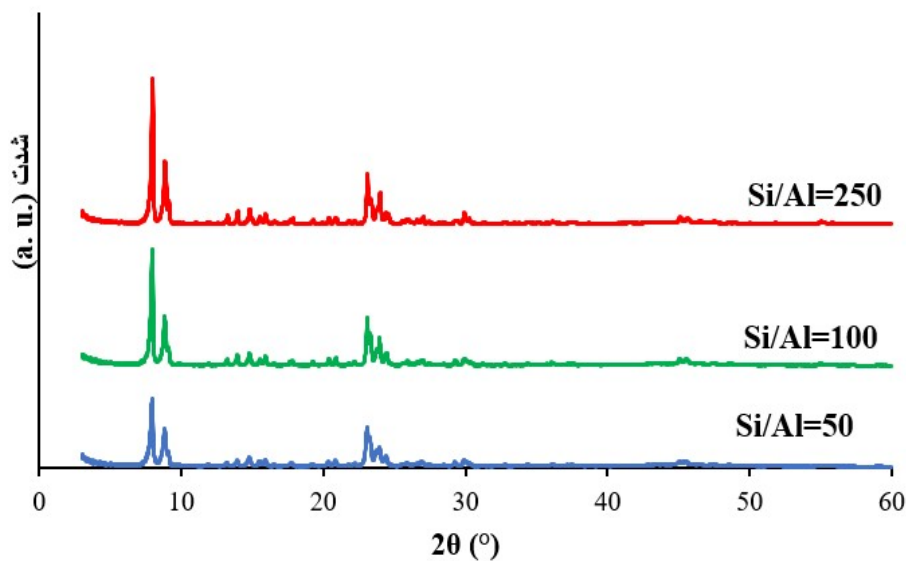
خطوط کالیبراسیون به وسیله به کار بردن محلول‌هایی با غلظت معین از اجزاء محصول مایع به دست آمدند. محصول مایع دوفازی (شامل لایه هیدروکربنی و لایه آبی) به وسیله اضافه کردن استن تک فازی شدند و مقداری از آن به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق شد. ترکیب درصد اجزاء محصول مایع با کمک، خطوط کالیبراسیون به دست آمدند.

۳. نتایج و بحث

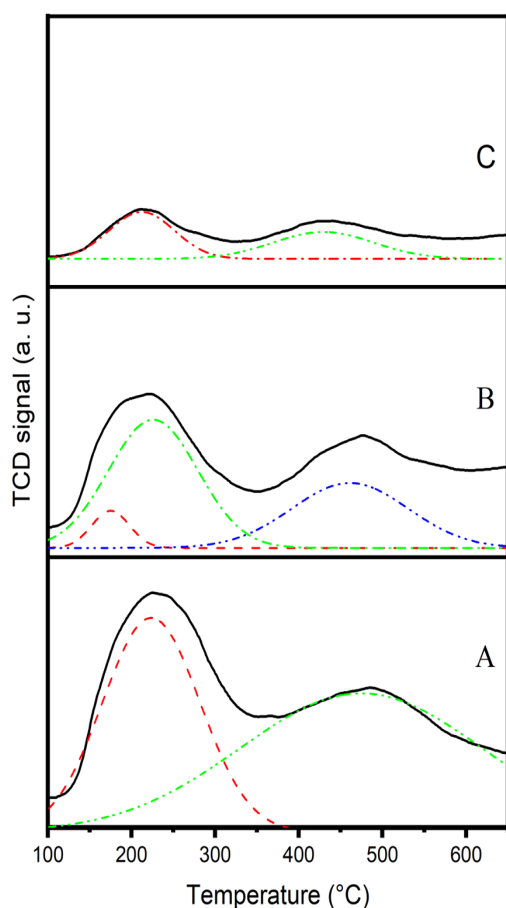
۳-۱. تعیین مشخصات کاتالیست

(شکل ۲)، الگوهای XRD زئولیت‌های HZSM5 را نشان می‌دهند. تیزترین پیک‌های HZSM5 در ۷/۹ و ۸/۸۱° برای HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰، در ۷/۹۲ و ۸/۸۴° برای HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۱۰۰ و در ۷/۹۶ و ۸/۸۴° برای HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۲۵۰ مشاهده شد (JCPDS File No. 00-042-0024) [۲۷]. الگوهای پراش پرتو ایکس ساختار منوکلینیک زئولیت‌ها را تأیید می‌کند. شدت پیک‌ها با افزایش نسبت Si/Al که بلوری شدن بیشتر HZSM5 با Si/Al برابر ۲۵۰ را نشان می‌دهند. اندازه بلور به وسیله فرمول شرر $L = k\lambda / \beta(\cos\theta)$ تعیین شد که در آن L نشان دهنده اندازه بلور برحسب nm، k ضریب شکل برابر با ۰/۹، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع، θ زاویه تفرق برحسب رادیان است [۲۸]. اندازه بلورهای به دست آمده ۶/۰۵، ۷/۹۶، ۱۲/۱۱ nm به ترتیب برای زئولیت‌های HZSM5 با نسبت‌های Si/Al ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ بودند. در تشکیل بلور، هسته‌زایی از Al شروع می‌شود، نسبت بالای Si/Al به معنی آلومینیم کمتر و هسته‌زایی کمتر است. هسته‌های بلور کمتر، بیشتر می‌توانند رشد کنند؛ و بنابراین، اندازه بلور با افزایش نسبت Si/Al افزایش یافته است [۲۹-۳۰].

1. Scherrer Formula



شکل ۲. الگوهای XRD زئولیت‌های HZSM5: (الف) $\text{Si/Al}=50$ ، (ب) $\text{Si/Al}=100$ ، (ج) $\text{Si/Al}=250$



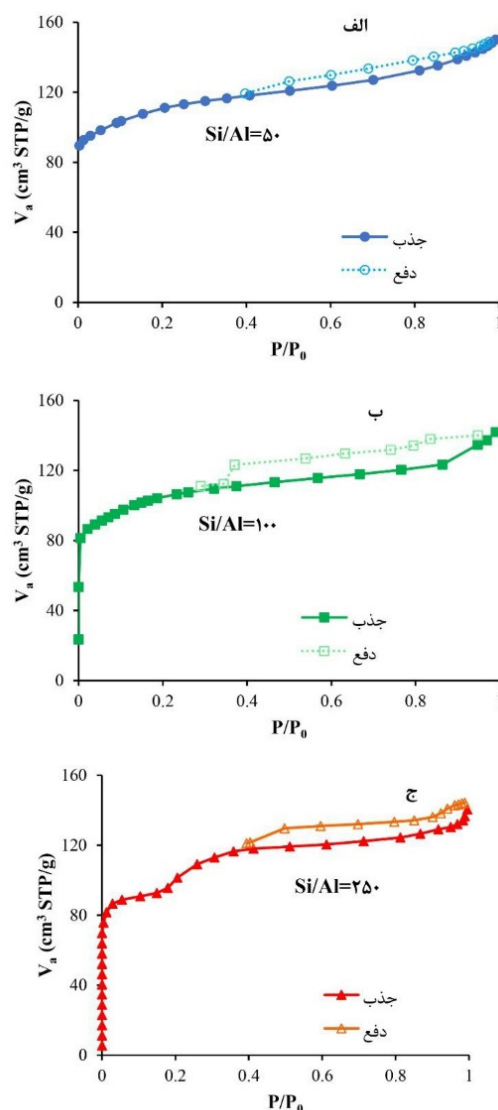
شکل ۳. پروفایل‌های $\text{NH}_3\text{-TPD}$ زئولیت‌های HZSM5 پیک‌های قابل مشاهده را نشان می‌دهد

ساختار اسیدی زئولیت‌های HZSM5 با نسبت‌های Si/Al برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ از طریق دفع برنامه‌ریزی شده آمونیاک بررسی شدند. چگالی سایت‌های اسیدی خیلی زیاد در فعالیت کاتالیستی و نیمه‌عمر HZSM5 در واکنش MTA نقش دارند. (شکل ۳)، پروفایل‌های $\text{NH}_3\text{-TPD}$ زئولیت‌های HZSM5 را پیک‌های قابل مشاهده نشان می‌دهد. سرعت گرم کردن 10°C/min بود. اولین پیک در $210/3^\circ\text{C}$ و $218/2^\circ\text{C}$ به ترتیب برای HZSM5 با نسبت Si/Al به ترتیب برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ ظاهر شدند. پیک بعدی در $417/5^\circ\text{C}$ و $472/9^\circ\text{C}$ به ترتیب برای HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ ظاهر شدند. پیک‌های مربوط به دماهای پایین‌تر مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف‌اند، درحالی‌که پیک‌های با دمای بالاتر به سایت‌های اسیدی قوی نسبت داده می‌شوند [۱۶-۱۹، ۲۰]. بیشترین شدت مشاهده شده مربوط به زئولیت‌های HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ است که نشان دهنده حضور سایت‌های قوی اسیدی در ساختار آن است. (جدول ۲) نشان می‌دهد که هرچه نسبت Si/Al افزایش یابد، تعداد کل سایت‌های اسیدی و نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی کاهش می‌یابد.

جدول ۲. خواص اسیدی زئولیت‌های HZSM5

زئولیت HZSM5	ظرفیت اسیدی ($\mu\text{mol/g}$)			قوی/ضعیف
	کل	قوی	ضعیف	
Si/Al=50	۸۰۵/۲	۳۸۹/۴	۴۱۵/۸	۱/۰۶
Si/Al=100	۴۹۲/۶	۲۳۷/۷	۲۵۴/۹	۱/۰۷
Si/Al=250	۱۷۳/۱	۹۸/۶	۷۴/۵	۰/۷۵

ساختار میکرو و مزو متخلخل زئولیت‌های HZSM5 (جدول ۳) نشان داد که بیشترین مساحت سطح مربوط به زئولیت با نسبت Si/Al برابر با ۲۵۰ است. هرچه که مقدار Si/Al زئولیت افزایش می‌یابد، مساحت سطح ویژه و حجم ماکرو افزایش می‌یابد؛ درحالی‌که مساحت سطح و حجم حفره‌های مزو کاهش می‌یابند.



شکل ۴. ایزوترم‌های جذب/دفع سطحی N_2 زئولیت‌های HZSM5: (الف) Si/Al=۵۰، (ب) Si/Al=۱۰۰، (ج) Si/Al=۲۵۰

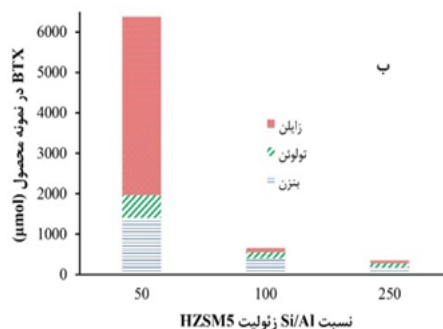
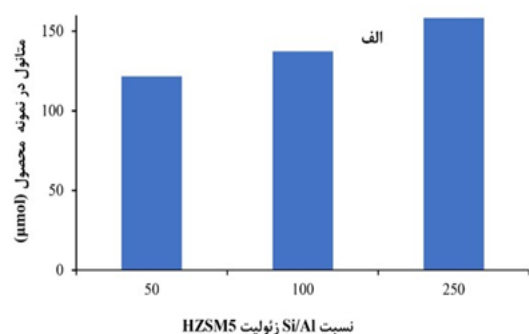
جدول ۳. خواص ساختاری زئولیت‌های HZSM5

زئولیت HZSM5	مساحت سطح ویژه (m ² /g)						قوی/ضعیف
	V _{total}	V _{meso}	V _{micro}	S _{total}	S _{meso}	S _{micro}	
Si/Al=50	۰/۰۸۷۷۹	۰/۰۵۶۶۸	۰/۰۳۱۱	۶۸/۴۳۲	۲۰/۹۸۳	۴۷/۴۴۹	۱/۲۲
Si/Al=100	۰/۰۸۳۷۲	۰/۰۵۱۳۵	۰/۰۳۳۳۷	۶۵/۹۱۵	۱۵/۸۴۷	۵۰/۰۶۸	۱/۲۲
Si/Al=250	۰/۰۹۴۷۶	۰/۰۳۸۷۹	۰/۰۵۵۹۷	۱۰۱/۷۳	۱۲/۷۹۵	۸۸/۹۳۵	۱/۲۲

۲-۳. اثر نسبت Si/Al در زئولیت HZSM5

زئولیت‌های HZSM5 با نسبت‌های Si/Al برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ به‌عنوان کاتالیست‌های تولید آروماتیک‌ها به‌کاربرده شدند. بیشترین مول متانول مصرف شده و BTX تولید شده با استفاده از زئولیت HZSM5 با نسبت Si/

Al برابر با ۵۰ به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که هرچه نسبت Si/Al کمتر باشد (یا مقدار Al بیشتر باشد) در HZSM5 منجر به مصرف متانول و تولید آروماتیک بیشتر می‌شود. زئولیت HZSM5 با Si/Al برابر با ۵۰ به‌عنوان بهترین زئولیت برای بررسی بیشتر واکنش MTA به‌کاربرده شد.



شکل ۵. مقادیر (الف) متانول، (ب) BTX در نمونه محصول در زئولیت‌های HZSM5 مختلف، شرایط عملیاتی: دمای کوره ۴۸۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ g، سرعت جریان متانول ۰/۰۳ mL/min، سرعت جریان نیتروژن ۷/۵ mL/min، زمان ۶۰ min

و نیتروژن، در آزمایش تبدیل متانول به آروماتیک‌های سبک به‌وسیله زئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰، از نرم‌افزار طرح آزمایش دیزاین اکسپرت (نسخه ۱۱) و روش طرح مرکب مرکزی برای طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. محدوده تغییرات، متغیرهای عملیاتی با کمک مقالات و آزمایش‌های اولیه تعیین شدند [۱۴-۱۲]. متغیرها در پنج سطح مورد بررسی قرار گرفتند. دمای کوره در مقادیر ۴۰۰، ۴۲۰، ۴۵۰، ۴۸۰ °C و ۵۰۰؛ کاتالیست در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۱، ۰/۱۳ و ۰/۱۵ g؛ سرعت جریان متانول در مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵۵، ۰/۰۸ و ۰/۱ mL/min؛ و سرعت جریان نیتروژن در مقادیر ۷/۵، ۹، ۱۱/۲۵، ۱۳/۵ و ۱۵ mL/min بودند. (جدول ۴) جزئیات طرح آزمایش را همراه با پاسخ‌های تجربی و مدل‌سازی نشان می‌دهد.

در واکنش تبدیل متانول به آروماتیک‌ها؛ چگالی سایت‌های اسیدی، قدرت سایت‌ها و مساحت سطح ویژه نقش دارند. سایت‌های اسیدی قوی، مولکول‌ها را به‌واسطه‌ها تبدیل می‌کنند، ولی می‌توانند منجر به کراکینگ، تشکیل کک و هیدروکربن‌های سبک C₁-C₄ نیز شوند. سایت‌های اسیدی ضعیف، تشکیل واسطه‌های حلقوی و آروماتیک‌ها را تقویت می‌کنند. مساحت سطح ویژه مزو بیشتر، موجب می‌شود که سایت‌های فعال‌تر بیشتری برای جذب سطحی متانول و تبدیل آن در دسترس باشند و موجب کنترل بهتر توزیع محصولات می‌شود [۳۶-۳۴].

۳-۳. اثرات شرایط عملیاتی و بهینه‌سازی

در این کار برای بررسی اثرات شرایط عملیاتی، دمای کوره، مقدار کاتالیست، شدت جریان‌های متانول





جدول ۴. طراحی آزمایش‌ها برای بررسی اثرات شرایط عملیاتی و پاسخ‌ها، به‌وسیله استفاده از زئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ و زمان ۶۰ min

شماره	دمای کوره (°C)	مقدار کاتالیست (g)	شرایط عملیاتی		پاسخ‌ها	
			سرعت جریان متانول (mL/min)	سرعت جریان نیتروژن (mL/min)	متانول در محصول (μmol)	BTX محصول (μmol)
			تجربی	مدل‌سازی	تجربی	مدل‌سازی
۱	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۱	۱۱/۲۵	۳۹۵	۳۹۶/۴۱
۲	۴۵۰	۰/۰۵	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۵۸۹	۵۸۸/۰۷
۳	۴۵۰	۰/۱	۰/۱	۱۱/۲۵	۴۵۶	۴۵۶/۷۲
۴	۴۸۰	۰/۰۷	۰/۱	۱۳/۵	۶۵۲	۶۵۱/۲۴
۵	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۷/۵	۲۹۷	۲۹۶/۰۷
۶	۴۸۰	۰/۱۳	۰/۰۸	۹	۲۱۵	۲۱۱/۵۵
۷	۴۲۰	۰/۱۳	۰/۰۳	۱۳/۵	۷۶۰	۷۷۳/۵۱
۸	۴۵۰	۰/۱۵	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۳۴	۴۳۳/۶۵
۹	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۷۲	۴۷۷/۹۰
۱۰	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۸۶	۴۷۷/۹۰
۱۱	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۵	۶۹۵	۴۹۴/۰۷
۱۲	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۶۵	۴۷۷/۹۰
۱۳	۴۲۰	۰/۰۷	۰/۰۳	۹	۲۵۲	۲۴۹/۹۳
۱۴	۴۲۰	۰/۰۷	۰/۰۸	۹	۲۷۹	۲۸۱/۲۱
۱۵	۴۲۰	۰/۱۳	۰/۰۸	۱۳/۵	۸۰۲	۸۰۵/۶۱
۱۶	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۷۹	۴۷۷/۹۰
۱۷	۴۰۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۵۰۵	۵۰۱/۴
۱۸	۴۸۰	۰/۰۷	۰/۰۸	۱۳/۵	۶۷۱	۶۸۲/۵۲
۱۹	۵۰۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۵۸	۴۵۴/۴
۲۰	۴۵۰	۰/۱	۰/۰۵۵	۱۱/۲۵	۴۸۰	۴۷۷/۹۰
۲۱	۴۸۰	۰/۱	۰/۰۳	۹	۱۷۷	۱۸۰/۲۷

در صورتی که معادلات ریاضی استخراج شده با توجه به مکانیسم فرآیند در دسترس نباشد، معادلات ریاضی به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش، وسیله خوبی برای بررسی اثرات عوامل مختلف بر روی فرآیند است. این معادلات ریاضی معمولاً چند جمله‌ای‌هایی با مرتبه‌های مختلف از عوامل مؤثر بر فرآیند هستند. (جدول ۵ و ۶)، جداول تجزیه و تحلیل واریانس را برای مدل‌های مقدار متانول در محصول و مقدار BTX در محصول هستند. مقدار F بالا و مقدار p کوچک هر دو مدل، اعتبار آنها را تأیید می‌کند. مدل‌های ریاضی (معادلات ۱ و ۲) به‌صورت زیر هستند:

$$R1 = -9952.4980 + (23.83146)A + (54808.84629)B + (3522.9093)C + (373.07531)D - (143.59799)AB - (0.883703)AD + (501.97893)BD + (13064.93) B^2 - (26339.5868) C^2 + (1.22043)D^2 \quad (1)$$

$$R2 = 55416.92 + (449.06)A - (2.85729 \times 10^4)B + (3.5891 \times 10^6)C - (23365.15311)D + (6279.67)AB - (16228.53)AC + (50.4739)AD - (2.43873 \times 10^5)BC + (2.51118 \times 10^5)BD + (3494.67885)CD - (1.16081) A^2 - (2.9096 \times 10^5) B^2 + (5692.59259) C^2 + (39.75822) D^2 - (534.5327) ABD + (18.2227)A^2C \quad (2)$$

مقدار F بزرگ (۱۲۳۳/۲۱) و مقدار p کوچک (۰/۰۰۰۱)؛ اعتبار مدل مقدار متانول در محصول را نشان می‌دهند. R^2 (۰/۹۹۹۲) و $adjR^2$ (۰/۹۹۸۴) به یک نزدیک‌اند و صحت مدل را نشان می‌دهند. دقت مناسب (۱۲۲/۰۲) نسبت سیگنال به اغتشاش است و مقدار بزرگی دارد و مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. عدم قطعیت، پراکندگی نتایج آزمایش‌ها را مشخص می‌کند و معمولاً به صورت انحراف معیار بیان می‌شود. در مدل مقدار متانول باقیمانده، انحراف معیار ۷/۰۰ است.

است که با توجه به محدوده اعداد پاسخ قابل توجه نیست. در مدل مصرف متانول، مقدار F سرعت جریان نیتروژن (D و D^2) نشان می‌دهد که بیشترین تأثیر را در تبدیل متانول دارد. بعد از آن جملات مؤثرتر مقدار کاتالیست (B و B^2)، سرعت جریان متانول (C و C^2) هستند، دمای کوره (A) کمترین تأثیر را داشته است. در بین جملات برهم‌کنش اثر جمله AB (مقدار F ۱۰۸۸/۴۱)، برهم‌کنش بین دمای کوره و مقدار کاتالیست، مهم‌ترین است (جدول ۵).

جدول ۵. تجزیه و تحلیل واریانس برای مقدار متانول در محصول

منبع	متانول در محصول (μmol)		مدل
	مقدار P	مقدار F	
مدل	<۰/۰۰۰۱	۱۲۳۳/۲۱	
A، دمای کوره ($^{\circ}\text{C}$)	۰/۰۰۰۸	۲۲/۵۲	
B، مقدار کاتالیست (g)	<۰/۰۰۰۱	۲۴۴/۹۲	
C، نرخ جریان متانول (mL/min)	<۰/۰۰۰۱	۷۸/۰۱	
D، نرخ جریان نیتروژن (mL/min)	<۰/۰۰۰۱	۱۶۱۴/۸۴	
AB	<۰/۰۰۰۱	۱۰۸۸/۴۱	
AD	<۰/۰۰۰۱	۲۳۱/۸۶	
BD	<۰/۰۰۰۱	۷۴/۸۲	
B^2	<۰/۰۰۰۱	۴۰/۸۱	
C^2	۰/۰۰۱	۱۰۸/۸۳	
D^2	۰/۰۰۷۳	۱۱/۷۲	
کمبود برازش	۰/۷۳۴۷	۰/۵۸۵۲	
نامعتبر			





جملات برهم کنش موقعیتی را که در آن اثر یک متغیر مستقل بستگی به مقدار متغیر مستقل دیگر دارد، نشان می‌دهند. در برهم کنش‌ها، گاهی اوقات متغیرها اثرات همدیگر را تقویت می‌کنند و موجب هم‌افزایی می‌شوند و بعضی مواقع اثرات همدیگر را کاهش می‌دهند. این امکان وجود دارد که بعضی متغیرها در یک محدود از دامنه تغییرات اثرات هم‌افزایی داشته و در محدوده دیگری اثرات متضاد داشته باشند. مطالعه برهم کنش‌ها، بررسی نحوه اثر متغیرها را به صورت هم‌زمان امکان‌پذیر می‌سازد [۲۶]. شکل‌های (۶ الف) تا (۶ ج) نمودارهای برهم کنش اثرات شرایط عملیاتی بر مقدار متانول در نمونه محصول را نشان می‌دهند. (شکل ۶ الف) نشان می‌دهد که در مقادیر کاتالیست کمتر از $g/0.1$ ، با افزایش دما، متانول در محصول خروجی افزایش یافته است، درحالی‌که در مقادیر کاتالیست بیشتر از $g/0.1$ ، با افزایش دما متانول در خروجی کاهش یافته است که علت آن مصرف متانول در واکنش‌ها و افزایش شدت انجام واکنش‌ها با دما بوده است. در دماهای حدوداً زیر $^{\circ}C/440$ با افزایش مقدار کاتالیست، متانول در خروجی افزایش یافته است، در حالی‌که در دماهای بالای $^{\circ}C/440$ ، افزایش مقدار کاتالیست، موجب کاهش متانول در محصول شده که علت آن تشدید واکنش‌ها با افزایش دما و مصرف متانول بوده است. (شکل ۶ ب)، نشان می‌دهد که با افزایش دما، به علت مصرف در واکنش‌های تولید آروماتیک‌های سبک و گازهای $C1-C5$ ، متانول در خروجی کاهش یافته است، همچنین با افزایش سرعت گاز نیتروژن، به علت کاهش زمان اقامت ماده واکنشگر متانول و کم شدن مصرف آن، متانول در محصول افزایش یافته است. (شکل ۶ ج) نیز روند کاهش متانول موجود در محصول همراه با افزایش مقدار کاتالیست را نشان می‌دهد، تفسیر روند تقویت انجام واکنش‌ها با افزایش مقدار کاتالیست است. همچنین (شکل ۶ ج) روند افزایش مقدار متانول در محصول را با افزایش سرعت جریان گاز نشان می‌دهد که همان‌طور گفته شد این روند به علت کاهش زمان اقامت واکنشگر متانول است.

برای مدل تولید BTX، مقادیر F و p به ترتیب برابر $14971/77$ و کوچک‌تر از 0.001 هستند. R^2 و $adjR^2$

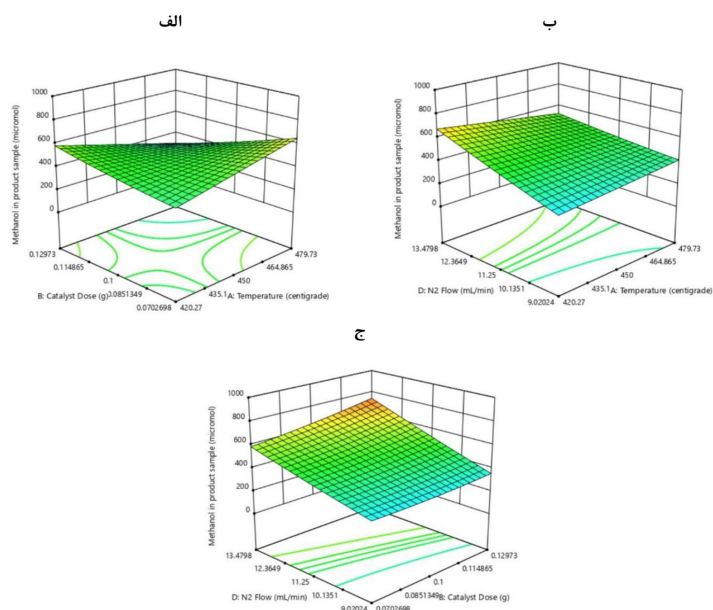
به ترتیب برابر با 0.9999 و $1/0.000$ هستند و تطبیق خوب نتایج تجربی و مدل‌سازی را نشان می‌دهند [۳۷-۳۸]. دقت مناسب ($436/114$) مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. مقدار انحراف معیار در این مدل $12/44$ است؛ که با توجه نتایج مقادیر BTX مقدار کوچکی است. در مدل تولید BTX، سرعت جریان گاز نیتروژن بیشترین مقدار F ($46763/65$) را دارد و بیشترین تأثیر را روی تولید BTX داشت. بعد از آن، مقدار کاتالیست بیشترین تأثیر را داشته است. جمله برهم کنش BD بین مقدار کاتالیست و سرعت جریان گاز نیتروژن با مقدار F $10525/92$ بیشترین تأثیر را روی تولید BTX داشتند (جدول ۶).

شکل‌های (۷ الف) تا (۷ و) برهم کنش بین عوامل را نشان می‌دهد؛ و در کل بازه تغییرات عامل مورد بررسی روند تغییرات یکسان است. شکل‌های (۷ الف) و (۷ ج) نشان می‌دهند که با افزایش دما، مقدار تولید BTX افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش سرعت انجام واکنش‌های تولید BTX با دماست. شکل‌های (۷ الف)، (۷ د) و (۷ هـ) نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کاتالیست، تولید BTX افزایش یافته است. شکل‌های (۷ ج) و (۷ و) نشان می‌دهند که با افزایش سرعت جریان متانول، تولید BTX کاهش یافته است؛ که می‌تواند به علت تشکیل کک و یا تبدیل متانول به هیدروکربن‌هایی غیر از BTX باشد. شکل‌های (۷ ج)، (۷ هـ) و (۷ و) مشخص است که با افزایش سرعت جریان گاز نیتروژن، تولید BTX کاهش یافته است، علت آن کاهش زمان اقامت مواد واکنشگر در راکتور است. در شکل (۷ ب)؛ روندها در نواحی مختلف تغییرات عوامل دما و سرعت جریان متانول متفاوت است. در دماهای حدوداً زیر $^{\circ}C/470$ با افزایش سرعت جریان متانول، مقدار تولید BTX کاهش یافته اما در زمان‌های بیشتر از $^{\circ}C/470$ با افزایش سرعت جریان متانول، تولید BTX افزایش یافته است. در مقدار متانول ثابت و حدوداً زیر 0.5 mL/min با افزایش دما، روند تغییرات تولید BTX افزایشی و بعد کاهشی بوده است. روند افزایشی مربوط به افزایش شدت واکنش تولید BTX با دماست، درحالی‌که روند کاهشی می‌تواند به دلیل تشکیل کک باشد [۳۹-۴۱].

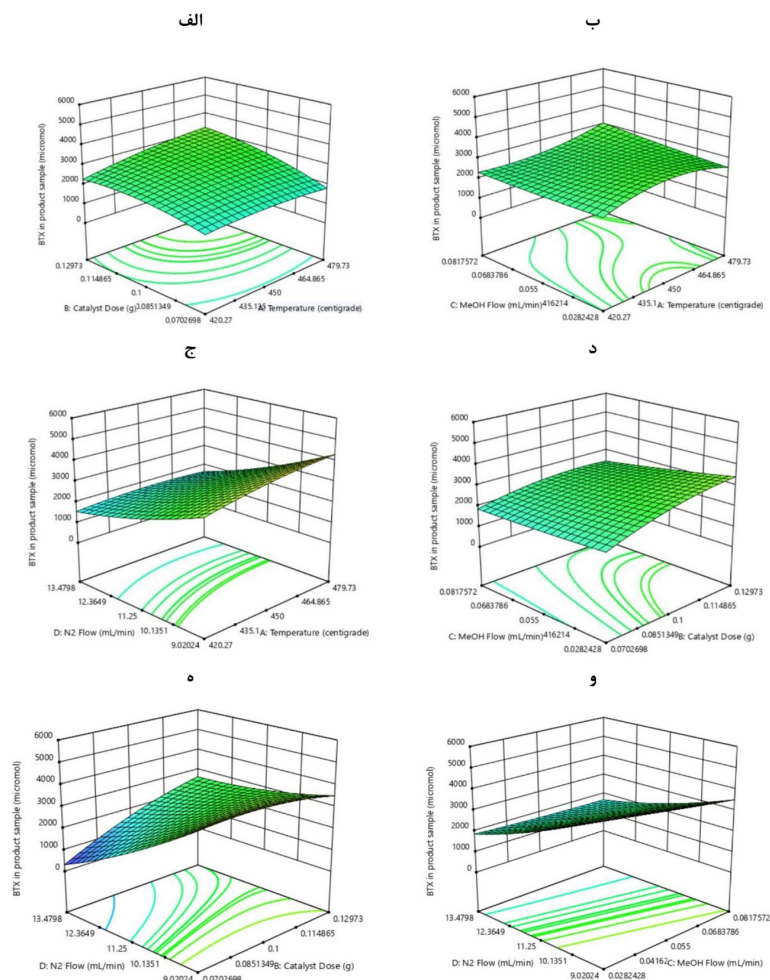


جدول ۶. تجزیه و تحلیل واریانس برای مقدار BTX در محصول

مدل	متانول در محصول (μmol)	
	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۴۹۷۱/۷۷	< ۰/۰۰۰۱
A، دمای کوره (°C)	۲۱۹۳/۰۷	< ۰/۰۰۰۱
B، مقدار کاتالیست (g)	۸۲۲۷/۴۴	< ۰/۰۰۰۱
C، نرخ جریان متانول (mL/min)	۳۴۲۶/۶۸	< ۰/۰۰۰۱
D، نرخ جریان نیتروژن (mL/min)	۴۶۷۶۳/۶۵	< ۰/۰۰۰۱
AB	۱۱۸۴/۸۵	< ۰/۰۰۰۱
AC	۸۳/۰۴	< ۰/۰۰۰۱
AD	۸۳۵/۰۴	< ۰/۰۰۰۱
BC	۱۰۴۵/۰۱	< ۰/۰۰۰۱
BD	۱۰۵۲۵/۹۲	< ۰/۰۰۰۱
CD	۲۲۴۶/۶۳	< ۰/۰۰۰۱
A ²	۱۴۵۰/۱۰	< ۰/۰۰۰۱
B ²	۴۸۸۲/۹۰	< ۰/۰۰۰۱
C ²	۱۲۱/۲۰	۰/۰۰۰۴
D ²	۲۸۸/۷۶	< ۰/۰۰۰۱
ABD	۱۷۵۱۵/۷۲	< ۰/۰۰۰۱
A ² C	۳۹۷۵/۹۳	< ۰/۰۰۰۱



شکل ۶. نمودارهای سطحی سه بعدی اثرات شرایط عملیاتی بر مقدار متانول در نمونه محصول با استفاده از ژئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ و زمان ۶۰ min



شکل ۷. نمودارهای سطحی سه بعدی اثرات شرایط عملیاتی بر مقدار BTX در نمونه محصول با استفاده از ژئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ و زمان ۶۰ min

در این مرحله، نقاط بهینه به وسیله جستجو بین نقاط پیشنهادی نقاط بهینه انتخاب شده را نشان می‌دهد. آزمایش‌های مربوط به شده به وسیله نرم‌افزار و نقاط طراحی انتخاب شدند. (جدول ۷)، نتایج تجربی نقطه بهینه چند بار تکرار و میانگین آنها گزارش شد.

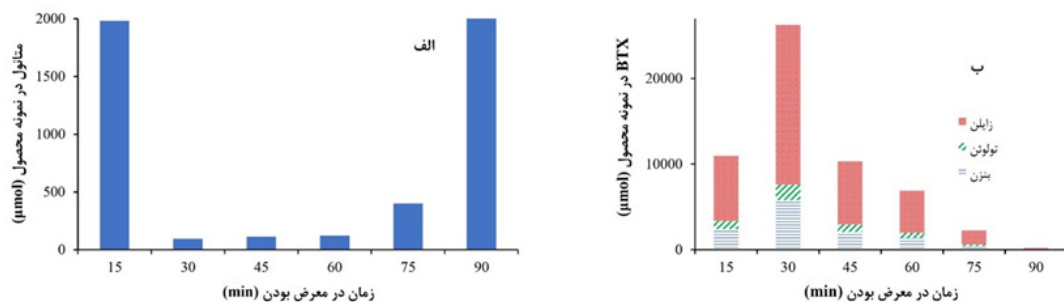
جدول ۷. نقاط بهینه انتخاب شده با استفاده از ژئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰

نقطه ۱	نقطه ۲	
۶۰	۶۰	زمان (min)
۴۸۰	۴۸۰	دمای کوره (°C)
۰/۱۳	۰/۱۳	مقدار کاتالیست (g)
۰/۰۳	۰/۰۳	نرخ جریان متانول (mL/min)
۷/۵	۹	نرخ جریان نیتروژن (mL/min)
۱۷۷/۴۹	۱۲۱/۶۸	تجربی
۱۷۷/۰۹	۱۲۴/۵۵	مدل سازی
۵۲۹۴	۶۸۷۸	تجربی
۵۲۹۴	۶۹۴۳/۶۷	مدل سازی
		متانول در محصول (mL/min)
		BTX در محصول (mL/min)

۳-۴. اثر زمان در معرض بودن

۳۰ min، تولید زایلین کاهش، درحالی که تولید بنزن و تولوئن افزایش می یابد. زمان بهینه برای واکنش MTA، ۳۰ min بود. به علت مقدار بالای BTX، مول متانول تبدیل شده به آروماتیک ها نیز بیشتر بوده و زایلین بیشتری تولید شده که ارزش افزوده بیشتری نسبت به بنزن و تولوئن دارد.

تولید آروماتیک ها در ۳۰ min اول افزایش می یابد (شکل ۸). با گذشت زمان های بزرگ تر از ۳۰ min تشکیل کک افزایش می یابد و منجر به کاهش تولید آروماتیک و BTX می شود [۴۱-۴۲]. حداکثر تولید زایلین در ۳۰ min مشاهده شد، در زمان های بزرگ تر از

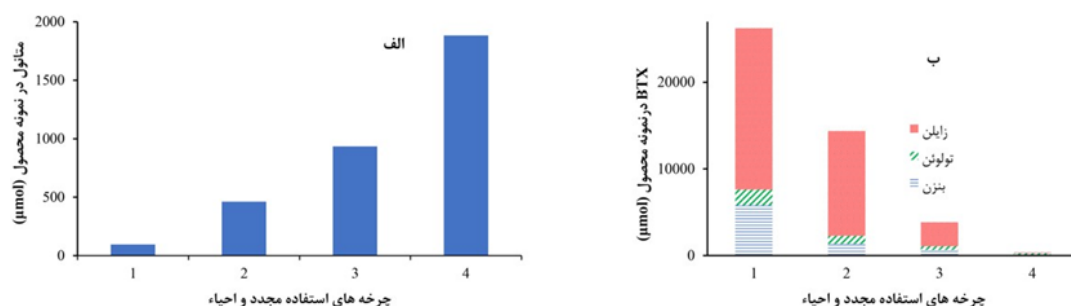


شکل ۸. مقادیر (الف) متانول، (ب) BTX در نمونه محصول برحسب زمان در معرض جریان بودن با استفاده از زئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰، شرایط عملیاتی: دمای کوره ۴۸۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ g، سرعت جریان متانول ۰/۰۳ mL/min، سرعت جریان نیتروژن ۷/۵ mL/min

۳-۵. استفاده مجدد

شیب ۴ °C/min به ۶۰۰ °C افزایش یافت و به مدت ۲ h در این دما تحت جریان پیوسته هوا نگهداری شد. بعد از احیاء، کوره خاموش شد و تا دمای اطاق سرد شد؛ قبل از اینکه واکنش MTA مجدد انجام شود. این فرآیند تکرار شد؛ تا مقدار آروماتیک تولید شده قابل صرف نظر کردن شد. هر چه که چرخه های احیاء افزایش یافت، مقدار متانول مصرف شده و BTX تولید شده کاهش یافت (شکل ۹). کاهش فعالیت کاتالیست بعد از احیاء در دمای ۶۰۰ °C و در حضور هوا نشان دهنده تشکیل کک سخت (گرافیتی) است، همچنین سایت های اسیدی به وسیله کک پوشانده شده و برای انجام واکنش دیگر در دسترس نیستند [۴۳-۴۴].

احیاء کاتالیست، اثرات قابل توجهی بر جنبه های اقتصادی و محیط زیستی فرآیند MTA دارد. وقتی فعالیت کاتالیست تا یک حدی کاهش می یابد، معمولاً احیاء شده و دوباره مورد استفاده قرار می گیرد. فرآیند تکلیس، متداول ترین روش احیاء کاتالیست و روش جداسازی کک است. در این مطالعه؛ پارامترهای عملیاتی که برای تولید آروماتیک ها به کار برده شدند، شامل دمای کوره ۴۸۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ g، سرعت جریان متانول ۰/۰۳ mL/min، سرعت جریان نیتروژن ۷/۵ mL/min و زمان ۳۰ min بودند. بعد از مرحله احیاء، هوا با سرعت جریان ۴۰۰۰ mL/min وارد راکتور شده و دمای کوره با



شکل ۹. چرخه های استفاده مجدد و احیاء؛ مقادیر (الف) متانول، (ب) BTX در نمونه محصول با استفاده از زئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰، شرایط عملیاتی: دمای کوره ۴۸۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ g، سرعت جریان متانول ۰/۰۳ mL/min، سرعت جریان نیتروژن ۷/۵ mL/min و زمان ۶۰ min



۳-۶. مقایسه با سایر کارها

کیوانی^۱ و همکاران (۲۰۲۰)، HZSM5 با Si/Al برابر با ۳۰ را به وسیله Zn و فسفر اصلاح کردند و در واکنش تبدیل متانول به آروماتیک‌ها به کار بردند، گزینش پذیری BTX به کل آروماتیک‌ها ۸۲/۱ درصد بود [۴۵]. صابر^۲ و همکاران (۲۰۲۲) از ژئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۲۸ برای واکنش MTA استفاده کردند. گزینش پذیری BTX به کل آروماتیک‌ها ۷۶/۸۳ درصد بود [۴۶]. ذرات ZSM5 به وسیله استفاده از سیوس برنج با ساختار متخلخل تهیه شد و در واکنش MTA به وسیله فو^۳ و همکاران (۲۰۲۴) آزمایش شد، گزینش پذیری به BTX آنها ۸۲/۱ درصد بود [۴۷]. در این کار HZSM5 با Si/Al برابر با ۵۰ به کار برده شد و گزینش پذیری BTX نسبت به کل آروماتیک‌ها ۹۸ درصد بود که نشان دهنده عملکرد بهتر کاتالیست HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ بود.

۴. نتیجه گیری

این مطالعه تبدیل موفقیت آمیز متانول به آروماتیک‌ها با استفاده از نانوزئولیت HZSM5 است. نانوزئولیت‌های HZSM5 با مقادیر مختلف Si/Al مقایسه شدند و نانوزئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ به علت تولید آروماتیک و BTX بیشتر انتخاب شد. چگالی مناسب سایت‌های اسیدی، مقدار مناسب نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی و مساحت سطح ویژه مزو بیشتر، دلایل تبدیل بیشتر متانول و تولید آروماتیک‌های سبک بیشتر توسط ژئولیت HZSM5 با نسبت Si/Al برابر با ۵۰ است. اثرات شرایط عملیاتی شامل دمای کوره، مقدار کاتالیست، سرعت جریان متانول، سرعت جریان نیتروژن بر روی پاسخ‌های کلیدی مثل مقدار متانول تبدیل شده به آروماتیک‌ها و مقدار BTX تولید شده از طریق نرم افزار طرح آزمایش و روش طرح مرکب مرکزی بررسی شدند. روش‌های آماری برای تعیین اعتبار مدل‌های تجربی به وسیله نرم افزار طرح آزمایش به کار برده شدند. از میان فاکتورهای مورد مطالعه، سرعت جریان نیتروژن بیشترین تأثیر را روی تولید آروماتیک‌های BTX داشت. علاوه بر این‌ها، جملات برهم کنش، نقش مهمی در تولید BTX داشتند؛ برهم کنش بین دمای کوره و سرعت جریان متانول قابل توجه بودند. بهترین پاسخ‌ها تحت شرایط عملیاتی مقدار کاتالیست ۰/۱۳ g، دمای کوره ۴۸۰°C،

سرعت جریان متانول ۰/۳ mL/min، سرعت جریان نیتروژن ۷/۵ mL/min و زمان‌های واکنش ۳۰ min به دست آمدند که شامل مقادیر متانول ۹۵ μmol و مقدار BTX برابر با ۶۸۷۸ μmol در نمونه برداشته شده از محصول بودند، مقدار پاسخ‌ها در همین شرایط عملیاتی ولی در زمان واکنش ۶۰ min مقدار متانول ۱۲۴/۵۵ μmol و مقدار BTX برابر با ۶۸۷۸ μmol بودند. مشخص کردن شرایط عملیاتی بهینه و بهره‌برداری از راکتور در این شرایط، موجب حداکثر شدن بازده تولید BTX و اقتصادی‌تر شدن فرآیند خواهد شد.

تشکر و قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان کمال تشکر و سپاسگزاری را داریم.

فهرست علائم اختصاری

A	دمای کوره (°C)
B	مقدار کاتالیست
BTX	بنزن، تولوئن و زایلن
C	سرعت جریان متانول (mL/min)
CH ₃ OH	متانول
C ₃ H ₆ O	استن
C ₆	بنزن
C ₆ H ₆	بنزن
C ₇ H ₈	تولوئن
C ₈ H ₁₀	زایلن
C ₉ H ₁₂	۱، ۲، ۴- تری متیل بنزن
C ₁₀ H ₈	نفتالین
C ₁₀ H ₁₄	۱، ۲، ۴، ۵- تترا متیل بنزن
D	سرعت جریان نیتروژن (mL/min)
FID	آشکارساز یونی شعله
HZSM5	نوع پروتونی ZSM5
MTA	متانول به آروماتیک
MTH	متانول به هیدروکربن
RI	مقدار متانول در محصول

1. Qiae
2. Saber
3. Fu



- hierarchical ZSM-5 zeolite using various templates as cracking catalysts. AIP Con 2023;020088:1-6.
- [7]. Cheng C, Li G, Ji D, Zhao Y, Shen J. Regulating hierarchical structure and acidity of HZSM-5 for methanol to aromatics via protective desiliconization and external surface modification. Microporous Mesoporous Mater 2021;312:110784.
- [8]. Pérez-Ramírez J, Christensen CH, Egeblad K, Christensen C, Green J. Hierarchical zeolites: enhanced utilization of microporous crystals in catalysis by advances in material design. Chem Soc Rev 2008;37:2530-2542.
- [9]. Tian P, Wei Y, Ye M, Liu Z. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. ACS Catal 2015;5:1929-1938.
- [10]. Vicente H, Liu C, Gayubo AG, Castano P, Pidko EA. Improving the dehydrogenation function and stability of 20-modified ZSM-5 catalyst in methanol-to-aromatics reaction by Ca addition. Appl Catal A: Gen 2024;683:119854.
- [11]. Liu C, Uslamin EA, Khramenkova E, Sireci E, Ouwehand LTLJ, Ganapathy S, Kapteijn F, Pidko EA. High stability of methanol to aromatic conversion over bimetallic Ca, Ga-modified ZSM 5. ACS Catal 2022;12:3189-3200.
- [12]. Freeman D, Wells RPK, Hutchings JG. Conversions of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts. J Catal 2020;205:358-365.
- [13]. Wang C, Si Z, Wu X, Lv W, Bi K, Zhang X, Chen L, Xu Y, Zhang Q, Ma L. Mechanism study of aromatics production from furans
- R2* مقدار BTX در محصول
- S* مساحت سطح ویژه
- Si/Al* نسبت وزنی اکسید سیلیسیم (SiO_2) به اکسید آلومینیم (Al_2O_3)
- SiC* کربید سیلیسیم
- TPD* دفع برنامه ریزی شده با دما
- 3D* سه بعدی
- XRD* پراش پرتو ایکس
- ZSM5* نوعی زئولیت، زئولیت سوکونی موبایل ۵
- مراجع:
- [1]. Xi Z, Zhou B, Jiang B, Wang J, Liao Z, Huang Z, Yang Y. Efficient conversion of methane to aromatics in the presence of methanol at low temperature. J Mol Catal 2019;475:110493.
- [2]. Liu Y, Kooli F, Borgna A. Tandem dual bed Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 catalysts with enhanced catalytic performance for natural gas conversion to aromatics. Catal. Today, 2020;357:392-398.
- [3]. Schwach, P., Pan, X., & Bao, X. (2017). Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects. Chemical Reviews, 2017;117:8497-8520.
- [4]. http://profsite.um.ac.ir/~fanaei/_private/Methanol%20production.pdf, Available in 22 May (2024).
- [5]. Yaripour F, Shariatnia Z, Sahebdehfar S, Irandoukht A. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. J Nat Gas Sci Eng 2015;22:260-269.
- [6]. Zahara Z, Krisnandi Y K, Wibowo YW, Nurani D A, Rahayu DUC, Haerudin H. Synthesis and characterization of

- enhanced aromatic production. *Ind Crops Prod* 2025;236:121600.
- [21]. Wang Y, Gao H, Zhao W, Yan X, Liang J, Zhao Y, Cao J, Zhu, L. Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics under methanol atmosphere over Zr and/or Fe modified hollow ZSM-5 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater* 2025;381: 113362.
- [22]. Guo Y, Wang R, Zhang L, Fu T, Li Z. Constructing hollow bivalve nanocomposite ZSM-5 with inverse Al zoned distribution to strengthen the stepwise conversion of methanol to aromatics. *Appl Catal A: Gen* 2025;689:120008.
- [23]. Xue Y, Hao X, Li J, Mei Y, Zheng H, Cui X, Niu Y. Facile synthesis of hierarchical Zn@ZSM-5 zeolite with boosted aromatics selectivity for methanol to aromatics. *Microporous Mesoporous Mater* 2026;412:114250.
- [24]. Abbasi A, Pourabdollah K, Mokhtarani B. Tailoring hierarchical ZSM-5 with water-soluble polymers templates for BTX production in methanol-to-aromatics. *RSC Adv* 2026;16:7040-7056.
- [25]. Geng R, Niu X, Liu Y. Effect of extra-framework Ga_2O_3 species in Ga/ZSM-5 catalysts on methanol-to-aromatics reaction. *Microporous Mesoporous Mater* 2026;400:113907.
- [26]. Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed., New York: John Wiley & Sons; 2001.
- [27]. Zhang GQ, Bai T, Chen TF, Fan WT, Zhang X. Conversion of methanol to light aromatics on Zn-modified nano-HZSM 5 zeolite catalysts. *Ind Eng Chem Res* with methanol over zeolite catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis* 2019;139:87-95.
- [14]. Li H, Li XG, Xiao WD. Deactivation kinetics of individual C_6-C_9 aromatics' generation from methanol over Zn and P co-modified HZSM-5. *RSC Adv* 2019;9:22327-22355.
- [15]. Chotiwan S, Somwongsa P, Lao-Ubol S, Lao-Auyporn P, Attanatho L, Laosombut T, Larpiattaworn S. Improvement of HZSM-5 catalytic performance by rice husk ash addition for methanol to hydrocarbons. *Mater Today* 2019;17:1354-1361.
- [16]. [16] Shao J, Fu, T., & Li, Z. (2020). The selective and stable synthesis of aromatics from methanol via two-step route using light alkenes as intermediates, *Fuel*, 2020;280:118609.
- [17]. Wang Y, Zhao W-H, Yan X, Wang Q, Liang J, Zhao Y-P, Cao J, Zhu L. The application of Ni and Zr modified ZSM-5 nanosheet in upgrading of lignite pyrolysis volatiles coupling with methanol to light aromatics. *J Anal Appl Pyrolysis* 2024;180:106543.
- [18]. Wang Z, Zheng H, Meng F, Fu T, Li, Z. ZSM-5@Zn/ZSM-5 core@shell nanocrystals as integrated catalysts for efficient methanol conversion into aromatics. *Fuel* 2024;369:131728.
- [19]. Wang M, Liu N, Wu H, Dong Z, Wang J. Co-aromatization of methane and methanol over MoxZn/HZSM-5 to increase aromatic hydrocarbon yield: experimental and kinetic studies. *J Mol Catal* 2024;565:114366.
- [20]. Xu Q, Liang J, Chen Z, Guo J, Xia S, Zhao, Z, Zhu X, Zhao K, Cai P, Zheng A. Hierarchical zeolites promoting synergistic co-pyrolysis of biofuran and methanol for





- [36]. Wang Y, An H, Ma H, Zhang X, Kang G, Cao J. Catalytic properties and deactivation behavior of modified H-ZSM-5 in the conversion of methanol-to-aromatics. *Adv Powder Technol* 2021;32:1869-1880.
- [37]. Li B-x, Wang W-c, Zhang X-p, Zhang D-x, Mu W, Liu F. Integrating uniform design and response surface methodology to optimize thiacloprid suspension. *Sci Rep* 2018;7:46018.
- [38]. Zaib Q, Park HS, Kyung D. Experimental modeling and optimization for the reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions using ascorbic acid. *Sci Rep* 2021;11:13146.
- [39]. Echevskii CV, Ione KG, Nosyreva GN, Litvak GS. Effect of temperature regime on coking of zeolite catalyst and their regeneration. *Appl Catal* 1998;43:85-89.
- [40]. Li T, Shoinkhorova T, Gascon J, Ruiz-Martínez J. Aromatics production via methanol-mediated transformation routes. *ACS Catal* 2021;11:7780-7819.
- [41]. García-Ruiz M, Solís-Casados DA, Aguilar-Pliego J, Márquez-Álvarez C, Sastre-de Andrés E, Sanjurjo-Tartalo D, Sáinz-Vaque R, Grande-Casas M. Synthesis of 10 and 12 ring zeolites (MCM-22, TNU-9 and MCM-68) modified with Zn and its potential application in the reaction of methanol to light aromatics and olefins. *Top Catal* 2020;63:451-467.
- [42]. Chen Z, Song W, Hou Y, Wang H, Zhang C, Wang J, Yang Y, Qian W. Temperature-dependent secondary conversion of primary products from methanol aromatization in a two-stage fluidized bed. *Fuel*, 2020;267:117204.
- [43]. Karpe S, Veser G. Coke formation and 2014;53:14932-14940.
- [28]. Ayodele BV, Hossain SS, Lam SS, Osazuwa OU, Khan MR, Cheng CK. (2016). Syngas production from CO₂ reforming of methane over neodymium sesquioxide supported cobalt catalyst. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;34:873-885.
- [29]. Kim HS, Kang SK, Zhang H, Tikue ET, Lee JH, Lee PS. Al-ZSM-5 nanocrystal catalysts grown from silicalite-1 seeds for methane conversion. *Energies*, 2021;14:480.
- [30]. Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi MR. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Cryst Res Technol* 2008;43:1300-1306.
- [31]. Kim J, Choi M, Ryoo R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *J Catal* 2010;269:219-228.
- [32]. Al-Dughaiter AS, de Lasa H. HZSM 5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. characterization and NH₃ desorption kinetics. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:15303-15316.
- [33]. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207-219.
- [34]. Gao Y, Zheng B, Wu G, Ma F, Liu C. Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC Adv* 2016;6:83581-83588.
- [35]. Liu J, Shen X, Lin L, Lu J, Zhou Y. Impact of the Al sites of ZSM-5 zeolite on product distribution in methanol to aromatics reaction. *J Porous Mater* 2025;32:1135-1147.

regeneration during Fe-ZSM-5-catalyzed methane dehydro-aromatization. Catal 2024;14:292.

- [44]. Wan Z, Li GK, Wang C, Yang H, Zhang D. (2018). Relating coke formation and characteristics to deactivation of ZSM-5 zeolite in methanol to gasoline conversion. Appl Catal A: Gen 2018;549: 141-151.
- [45]. Qiao J, Wang J, Frenkel AI, Teng J, Chen X, Xiao J, Zhang T, Wang Z, Yuan Z, Yang W. Methanol to aromatics: isolated zinc phosphate groups on HZSM-5 zeolite enhance BTX selectivity and catalytic stability. RSC Adv 2020;10:5961-5971.
- [46]. Saber A, Jabbarpoor M, Safari N, Bahadoran F. Aromatic product selectivity of template-free and template-synthesized ZSM-5 catalysts in methanol to hydrocarbon conversion. Nanochem Res 2022;7:93-106.
- [47]. Fu T, Han Y, Li C, Guo M, Zhan G, Li Z. Self-assembly of hierarchical ZSM-5 particles on rice husk template as hybrid catalysts for boosting methanol aromatization. Chem Eng Sci 2024;284:119457.



Methanol Conversion to Light Aromatics Using HZSM5 Nano Zeolite: Effects of Operating Conditions

Meysam Mostafaei¹, Faranak Akhlaghiantab^{2*}

1. M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

ARTICLE INFO

RESEARCH ARTICLE

Article History:

Received: 03 February 2026

Revised: 18 June 2026

Accepted: 20 June 2026

Keywords:

Light Aromatics

Methanol to Aromatics

HZSM5 Nano Zeolite

Response Surface Method

Si/Al Ratio

Operating Conditions

ABSTRACT

This study employed HZSM5 nano zeolite from Zeochem to produce light aromatics from methanol. The influence of the Si content of the HZSM5 catalysts was investigated, and the HZSM5 catalyst with a Si/Al ratio of 50 was selected. The HZSM5 catalysts were characterized using porosimetry and determination of specific surface area, X-ray diffraction, and NH₃ temperature-programmed desorption techniques. The central composite design method was employed to investigate the effects of the operating conditions, including furnace temperature, catalyst dosage, methanol, and nitrogen flow rates, on the methanol in the product and BTX production. The F-values were 1233.21 and 14971.77 for methanol in product and BTX production model; respectively. The p-values were less than 0.0001 for both models. Statistical analysis revealed that the nitrogen flow rate was the most significant factor affecting methanol in the product and BTX production. Furthermore, the interaction between these factors exerted a more substantial influence on methanol in the product and BTX production. The performance of the reactor in the optimized operating conditions causes maximum BTX yield and consequently more economic process.

DOR: [20.1001.1.2602.1117.1404.11.14](https://doi.org/10.1001.1.2602.1117.1404.11.14)

How to cite this article

M. Mostafaei, F. Akhlaghian, Methanol Conversion to Light Aromatics Using HZSM5 Nano Zeolite: Effects of Operating Conditions. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2026; 13(1): 71-89. (https://ijge.irangi.org/article_738766.html)

* Corresponding Author.

E-mail address: fr.akhlaghian@uok.ac.ir, (F. Akhlaghian).

Available online 21 June 2026

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

