



Production of DME by Methanol Dehydration: Catalysts

M. Paki¹, A. Irankhah^{2*}

1- Ph. D Student of Chemical Engineering, University of Kashan

2- Associate Professor of Chemical Engineering, University of Kashan

Email: Irankhah@kashanu.ac.ir

Abstract

Dimethyl ether (DME), as a fuel of the 21st century, can potentially substitute diesel and liquefied petroleum gas, contributing to the reduction of fuel pollutants. DME can be produced through either direct method (syngas and bifunctional catalysts) or indirect method (methanol dehydration). In the latter, acidic catalysts such as alumina, zeolites, heteropoly acids, and carbon are utilized, with alumina and zeolites being among the most widely used industrial catalysts. Zeolites exhibit higher activity due to their stronger acidic sites compared to alumina, although alumina is more cost-effective and readily available. According to studies between structural parameter, the acidity of the catalyst is one the most important parameters. Maximizing the ratio of weak and moderate acidic sites to strong acidic sites leads to increased DME production and reduced by-products. Additionally, this research investigates the impact of parameters such as mesopore presence, crystallite size, Si/Al ratio, etc., on catalyst performance.

Received: 6 November 2023

Accepted: 26 September 2024

Page Number: 8-26

Keywords:

Methanol,
Dimethyl Ether,
Green Fuel,
Dehydration,
Catalyst

Please Cite this Article Using:

Paki, M., & Irankhah, A. (2025). Production of DME by Methanol Dehydration: Catalysts. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 8-26, [In Persian].



بررسی کاتالیست‌های آب‌گیری از متانول برای تولید دی‌متیل‌اتر

محمد پاکی^۱، عبدالله ایران‌خواه^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

پیام‌نگار: Irankhah@kashanu.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۰۵

شماره صفحات: ۸ تا ۲۶

کلیدواژه‌ها:

متانول،

دی‌متیل‌اتر،

سوخت سبز،

آب‌گیری،

کاتالیست

دی‌متیل‌اتر (DME) به‌عنوان سوخت قرن ۲۱-ام می‌تواند جای‌گزین گازوئیل و میعانات گازی شود و به کاهش آلاینده‌های سوختی کمک‌کند. برای تولید DME می‌توان از دو روش مستقیم (از گاز سنتز و کاتالیست‌های دومانظوره) یا غیرمستقیم (آب‌گیری از متانول) استفاده کرد. در روش دوم، از کاتالیست‌های اسیدی مانند آلومینا، زئولیت‌ها، هتروپلی‌اسیدها و کربن استفاده می‌شود که آلومینا و زئولیت‌ها جزء پرکاربردترین کاتالیست‌های صنعتی است. فعالیت زئولیت‌ها با داشتن سایت‌های اسیدی قوی‌تر، بالاتر از آلومینا است؛ اما آلومینا ارزان‌تر و در دسترس‌تر است. براساس مطالعات، از میان مشخصه‌های ساختاری، اسیدیته کاتالیست از اهمیت بالاتری برخوردار است. پیشینه‌کردن نسبت سایت‌های اسیدی متوسط و ضعیف به سایت‌های اسیدی قوی، منجر به افزایش تولید DME و کاهش محصولات جانبی می‌شود. به‌علاوه، در این تحقیق به بررسی تأثیر مشخصه‌هایی مانند وجود مزوحفره‌ها، اندازه بلوری، نسبت Si/Al و غیره روی عملکرد کاتالیست‌ها پرداخته شده است.

* کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، آزمایشگاه تحقیقاتی هیدروژن و پیل سوختی

استناد به مقاله:

پاکی، محمد، و ایران‌خواه، عبدالله. (۱۴۰۴). بررسی کاتالیست‌های آب‌گیری از متانول برای تولید دی‌متیل‌اتر، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۸-۲۶.

۱. مقدمه

افزایش جمعیت کره زمین و در نتیجه آن افزایش مصرف و تقاضای انرژی در سراسر جهان، نگرانی‌های بسیاری در خصوص کمبود منابع سوخت فسیلی و نیز گرمایش زمین در پی دارد [۱]. از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای که این پدیده را تشدید می‌کند، کربن‌دی‌اکسید است [۲ و ۳]. در سال ۲۰۲۰ با شیوع کرونا و کاهش ناگهانی مصرف انرژی، میزان تولید CO₂ به میزان ۵/۲٪ کاهش یافت؛ اما تنها یک سال بعد از آن با بازگشت صنایع به حالت عادی، میزان تولید CO₂ تا ۶٪ افزایش یافت و رکورد سریع‌ترین افزایش میزان CO₂ را بر جای گذاشت [۴ و ۵]. بر اساس گزارش‌های متعدد، نظام حمل‌ونقل بیشترین سهم تولید CO₂ را به خود اختصاص می‌دهد [۶]. به همین دلیل، در سال‌های اخیر محققان بسیاری در تلاش بوده‌اند تا سوختی جای‌گزین برای بنزین، گازوئیل و سایر سوخت‌های فسیلی پیدا کنند. بر اساس این تحقیقات، استفاده از منابع کربن C1 مانند متانول برای تولید مواد با ارزش افزوده بالاتر حاوی زنجیره‌های C₂⁺ توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷ و ۸].

از میان سوخت‌های جای‌گزین، دی‌متیل‌اتر (DME) یکی از گزینه‌های بسیار مناسب برای سوخت گازوئیل و میعانات گازی است [۹ و ۱۰]. عدد ستان DME مابین ۵۵ تا ۶۰ است که تا حدودی نسبت به گازوئیل (با عدد ستان ۵۵) بالاتر است. هم‌چنین، نقطه اشتعال خودبه‌خودی آن در حدود گازوئیل (۳۵۰°C) است و به راحتی در حالت گاز یا مایع، در فشار پایین قابل ذخیره‌سازی است [۱۱ و ۱۲]. عدم وجود پیوند C-C در ساختار DME منجر به کاهش آلودگی‌های حاصل از سوختن نظیر NO_x، PM و SO_x نسبت به گازوئیل می‌شود. میزان بالای اکسیژن در ساختار DME (۳۴/۸٪) منجر به کاهش ذرات جامد در گازهای حاصل از احتراق می‌شود [۱۳]. این ماده، نه تنها به عنوان سوخت با ارزش است، بلکه به عنوان یک ماده میانی برای بسیاری از واکنش‌ها و فرایندهای تولید مواد با ارزش افزوده بالاتر C₂⁺ مانند دی‌متیل‌سولفات، استیک‌اسید، اتانول و الفین‌های سبک و حتی بنزین از راه فرایندهای MTO^۱ و MTG^۲ شناخته می‌شود [۸ و ۱۴]. علاوه بر آن، DME گزینه مناسبی به عنوان حامل هیدروژن برای استفاده در پیل‌های سوختی است [۱۵]. در مجموع، DME به عنوان سوخت قرن ۲۱-ام

شناخته شده است [۱۶] و تولید و استفاده از آن در سراسر جهان در حال بررسی است و سهم قابل توجهی از بازار انرژی را به خود اختصاص داده است و پیش‌بینی می‌شود که تقاضا برای آن تا سال ۲۰۵۰ به ۴۰ میلیون تن برسد [۱۷]. آمار منتشر شده در ایران نشان می‌دهد که سالانه بیش از ۲ میلیون تن LPG استفاده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن ۲۰٪ DME به LPG نیاز به هیچ‌گونه تغییری در سامانه‌های مصرف و انتقال سوخت ندارد [۱۸]. این امر می‌تواند منجر به صرفه‌جویی بیش از ۴۰۰ هزار تن LPG و در صورت صادرات منجر به ارزیابی قابل توجهی شود.

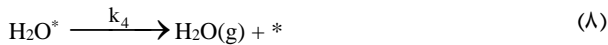
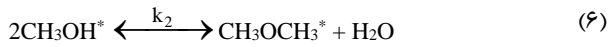
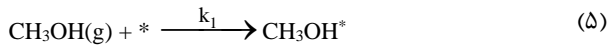
در این پژوهش، به بررسی کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید دی‌متیل‌اتر از متانول پرداخته شده است. با توجه به کاربرد گسترده دی‌متیل‌اتر در صنایع مختلف، ظرفیت آن برای استفاده به عنوان یک سوخت جای‌گزین، تولید آن از منابع غیر فسیلی اهمیت ویژه‌ای دارد. متانول که قابل تهیه از منابع تجدیدپذیر نیز است، به عنوان یک منبع اولیه تک‌کربنی، طی فرایند آب‌گیری، به دی‌متیل‌اتر تبدیل می‌شود. واکنش فوق بر روی کاتالیست‌های اسیدی رخ می‌دهد، لذا لازم است با بررسی دقیق این کاتالیست‌ها و مشخصه‌های تأثیرگذار بر فعالیت آن‌ها مانند قدرت سایت‌های اسیدی، تعداد و غلظت سایت‌های اسیدی، سطح ویژه و تخلخل، اثر اصلاح‌کننده‌ها بر توان اسیدی کاتالیست و غیره، به شناخت کاملی از این کاتالیست‌ها رسید. از جمله کاتالیست‌های رایج در این فرایند می‌توان به آلومینا و زئولیت‌ها اشاره کرد. در مقایسه با آلومینا، زئولیت‌ها سایت‌های اسیدی قوی‌تری دارند و وجود این سایت‌های اسیدی موجب تولید کک و انجام واکنش‌های جانبی می‌شود. لذا، اصلاح این سایت‌های اسیدی با روش‌هایی مانند افزودن فلزات، سیلیکازدایی، آلومینازدایی و غیره در این پژوهش بررسی شده است. علاوه بر آن، مشخصه‌های مؤثر بر ساختار کاتالیست مانند روش سنتز، عامل رسوب‌دهنده و غیره نیز بر فعالیت و عملکرد کاتالیست مؤثر هستند.

۲. فرایند تولید دی‌متیل‌اتر از متانول

به طور کلی، برای تولید DME از دو روش مستقیم (تبدیل گاز سنتز به DME در یک راکتور یا فرایند (STD)) [۱۹] و روش غیرمستقیم یا آب‌گیری از متانول استفاده می‌شود [۲۰]. در روش مستقیم ابتدا CO و CO₂ با هیدروژن به متانول و آب، تبدیل و سپس، در حضور

1. Methanol to Olefin
2. Methanol to Gasoline

آلومینایی استفاده‌شود، برای بررسی سینتیکی این فرایند می‌توان نوشت:



که در معادلات (۵) تا (۸)، * و X^* به ترتیب سایت اسیدی خالی و جزء جذب‌شده بر روی سطح کاتالیست است و k_1 ، k_2 ، k_3 و k_4 ثابت تعادلی و k_2 ثابت سرعت واکنش است. براساس این سینتیک، نرخ واکنش به صورت زیر حساب می‌شود:

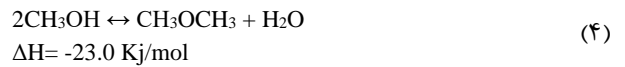
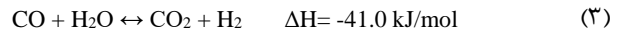
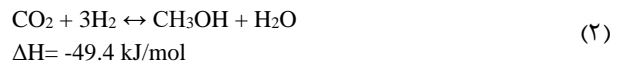
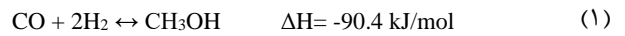
$$r_2 = \frac{K_2 K_1 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (1 - \beta)}{\left[1 + K_1 P_{\text{CH}_3\text{OH}} + \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_3} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4} \right]^2} \quad (9)$$

که در این رابطه β معیاری برای بررسی تعادل واکنش است و به صورت:

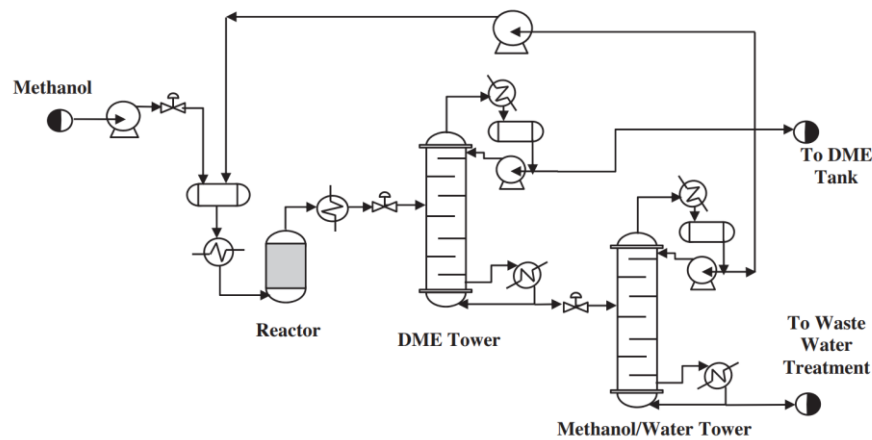
$$\beta = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2} \cdot \frac{1}{K_{\text{eq}}} \quad (10)$$

تعریف می‌شود و هرچه به یک نزدیک‌تر باشد واکنش به سمت تعادل میل می‌کند [۲۴].

آب واکنش شیف‌ت گاز-آب، انجام و درنهایت، با آب‌گیری از دو مولکول متانول، یک مولکول DME و آب تولید می‌شود [۲۲ و ۲۱].



در روش غیرمستقیم که از متانول به‌عنوان خوراک استفاده می‌شود طی واکنش تعادلی (۴) DME تولید می‌شود. شکل (۱) طرح‌های از فرایند MTD^۱ به‌روش غیرمستقیم را نمایش می‌دهد. براساس این طرح‌ها، با توجه به نوع کاتالیست و حساسیت آن به حضور آب در محیط واکنش، بهتر است از متانول نسبتاً خالص استفاده شود. ابتدا، خوراک متانول تا دمای ۲۵۰°C پیش گرم شده، بخار می‌شود. سپس، وارد راکتور شده، واکنش رخ می‌دهد. از آنجایی که واکنش گرمازا است و با افزایش دما به بیشتر از ۳۵۰°C افت شدید فعالیت در اثر ایجاد کک روی کاتالیست ایجاد می‌شود، باید دمای راکتور در همین محدوده کنترل شود. در ادامه، لازم است DME تولیدشده از مخلوط متانول-آب و ناخالصی‌های احتمالی جدا شود. هم‌چنین، متانول واکنش‌نداده نیز جداسازی و مجدداً به ابتدای فرایند بازگردانده تا استفاده شود [۲۳]. چنانچه در این فرایند از کاتالیست‌های



شکل ۱. طرح‌واره فرایند تولید DME از متانول [۲۵].
 Figure 1. Schematic of DME production from Methanol [25].

1. Methanol to Dimethyl Ether

فارغ از روش مستقیم یا غیرمستقیم، برای انجام فرایند آب‌گیری، از کاتالیست‌های جامد اسیدی^۱ استفاده می‌شود [۲۶]. کاتالیست‌هایی مانند آلومینا [۲۲]، زئولیت [۱۲]، هتروپولی‌اسیدها [۲۷] و کاتالیست‌های بر پایه کربن [۲۸] از جمله کاتالیست‌هایی هستند که با داشتن سایت‌های اسیدی لوییس یا برونشند فعالیت مناسبی در این فرایند از خود نشان می‌دهند. براساس ترمودینامیک این فرایند، با افزایش دمای واکنش، محصولات جانبی و هیدروکربن‌های سنگین‌تر و حتی کک بر روی ساختار کاتالیست، ایجاد و منجر به کاهش گزینش‌پذیری و غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود [۲۹]. لذا، طراحی و ساخت کاتالیست‌هایی که فعالیت بالاتری در دماهای پایین و متوسط داشته باشند، ضروری است. براساس نوع سایت‌های اسیدی کاتالیست‌ها، دو سینتیک ترکیبی^۲ و تجزیه‌ای^۳ برای این واکنش پیشنهاد شده است. برای کاتالیست‌های دارای سایت‌های اسیدی لوییس مانند آلومینا، سینتیک اول پذیرفته شده است و طی آن دو مولکول متانول روی سایت‌های اسیدی جذب می‌شود و مطابق مکانیسم لانگمیر-باهم واکنش می‌دهد و DME و آب تولید می‌شود [۳۰]. اما در کاتالیست‌های دارای سایت‌های برونشند مانند زئولیت‌ها دو فرایند مختلف ارائه شده است. از یک سو، پیش‌بینی می‌شود که دو مولکول متانول بر روی سایت‌های اسیدی برونشند- لوییس جذب می‌شود و در نهایت، محصولات مورد نظر تولید می‌شود که این مکانیسم به عنوان مکانیسم مستقیم شناخته می‌شود و براساس مکانیسم لانگمیر است [۳۱]. در تئوری دیگری که به عنوان مکانیسم غیرمستقیم شناخته می‌شود و براساس مکانیسم Eley-Rideal عمل می‌کند، یک مولکول متانول جذب ساختار اسیدی می‌شود و به آب و یک گروه متوکسی سطحی تجزیه می‌شود (فرایند Dissociative)، سپس، یک مولکول متانول دیگر در فاز گازی با متوکسی سطحی واکنش می‌دهد و DME آزادی شود [۳۲].

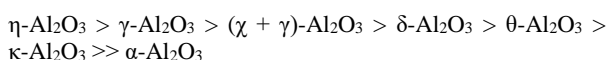
در ادامه، به بررسی کاتالیست‌های مختلف استفاده‌شونده در روش غیرمستقیم با خوراک متانول برای تولید DME در واکنش فاز گازی پرداخته شده است.

۳. کاتالیست‌ها

۳-۱ کاتالیست‌های بر پایه آلومینا

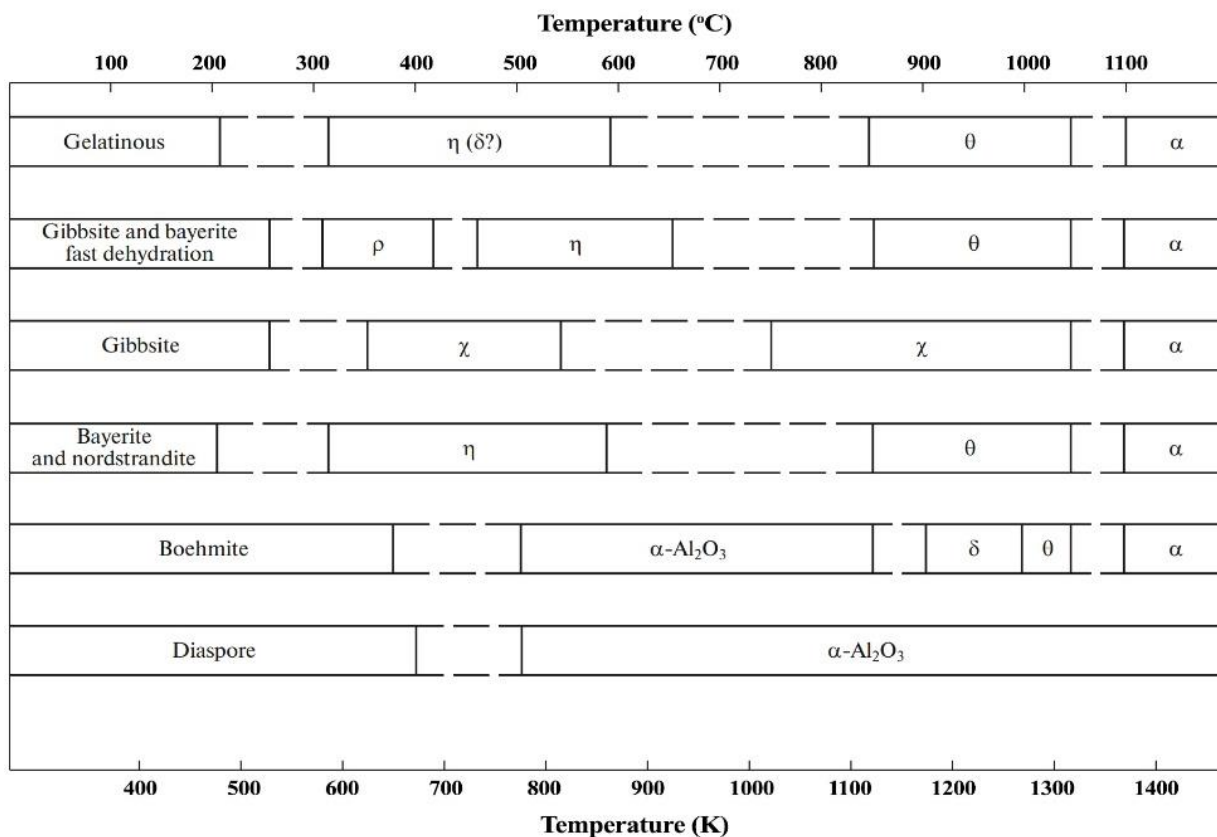
آلومینیوم اکسید یا آلومینا یکی از مواد ارزان و در دسترس و دارای کاربردهای فراوان در صنعت کاتالیست است که در فرایندهای متنوعی به کار می‌رود. برای سنتز آلومینا می‌توان از پیش‌ماده‌های مختلفی استفاده کرد و در نهایت، با حذف گروه‌های هیدروکسیل به کمک حرارت، آلومینا در فاز مورد نظر حاصل می‌شود. شکل (۲) فازهای مختلف آلومینای تشکیل شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. از میان فازهای مختلف آلومینا، α -Alumina با ساختار هگزاگونال خود، از پایداری مکانیکی، الکتریکی و حرارتی بالایی برخوردار است؛ در حالی که، γ -Alumina به دلیل ساختار مکعبی خود، ساختاری مزو حفره و حاوی سایت‌های اسیدی دارد. همین امر باعث شده تا از γ -Alumina در صنعت کاتالیست و هم‌چنین، جاذب استفاده‌های بسیاری شود.

براساس مطالعات، فازهای مختلف آلومینا اسیدیته و فعالیت یکسانی در فرایند MTD از خود نشان نمی‌دهند. دانگ مین و همکارانش در پژوهشی به بررسی فازهای مختلف آلومینا به عنوان کاتالیست در فرایند MTD در دماهای متوسط و پایین پرداختند. نتایج آزمون‌های راکتوری نشان داد که فعالیت کاتالیست‌ها به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:



اگرچه، انتظار می‌رود که ترتیب بالا با اسیدیته کل کاتالیست رابطه مستقیمی داشته باشد، اما نتایج آزمون NH_3 -TPD نشان داد که رابطه مستقیمی بین فعالیت کاتالیست و اسیدیته کل آن وجود ندارد و در عوض، این تعداد و غلظت سایت‌های اسیدی لوییس است که منجر به تغییر فعالیت کاتالیست می‌شود. لذا، با بررسی نتایج طیف‌سنجی IR پس از جذب پیریدین در ساختار کاتالیست مشخص شد که غلظت سایت‌های اسیدی لوییس دقیقاً به ترتیب فوق کاهش می‌یابد که عاملی بر تغییر فعالیت فازهای مختلف آلومینا است [۳۳].

1. Solid Acid Catalyst
2. Associative
3. Dissociative

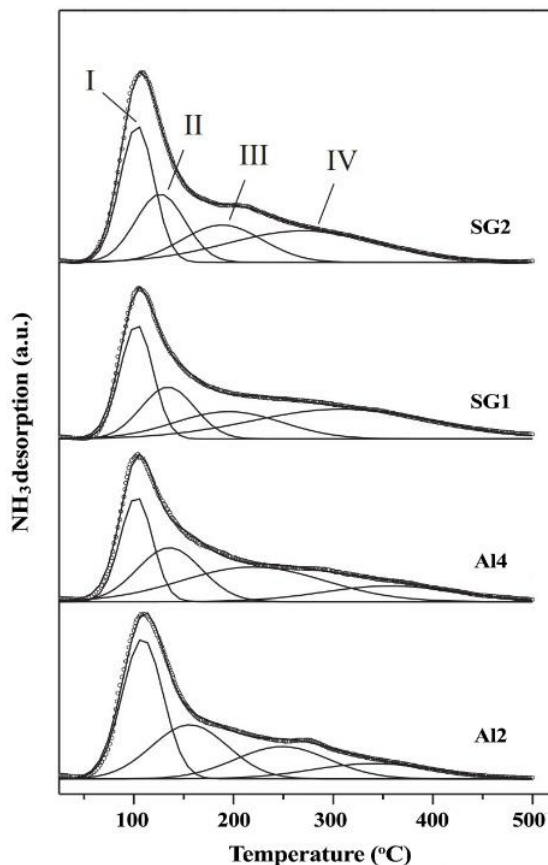


شکل ۲. دمای تشکیل فازهای مختلف آلومینا پس از آهک‌گیری (کلسیناسیون) [۱۳].

Figure 2. Formation temperature of different alumina phases after calcination [13].

در روش رسوب‌گیری چنانچه از آمونیاک به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده شود، در مقایسه با سدیم هیدروکسید، کاتالیست نهایی از فعالیت بالاتری برخوردار است [۱۳]. آنالیزهای NH₃-TPD کاتالیست‌های ساخته شده بر پایه آلومینا نشان می‌دهد که پیک‌های دو بازه دمایی ۱۰۰ تا ۲۷۵ °C و ۲۷۵ تا ۴۰۰ °C به ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و سایت‌های اسیدی متوسط و قوی است. مطابق شکل (۳)، با بررسی و جداسازی پیک‌های حاصل شده، پیک‌های I و II مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف است و سایت‌های اسیدی متوسط و قوی با پیک‌های III و IV شناسایی می‌شوند. براساس این مطالعات، چنانچه نسبت سایت‌های اسیدی قوی به سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط افزایش یابد، امکان تشکیل کک و محصولات جانبی هیدروکربنی نیز افزایش می‌یابد [۳۶-۳۴].

نکته قابل‌ذکر آن است که صرف‌نظر از دمای آهک‌گیری آلومینا و فاز آن، سایت‌های اسیدی ایجاد شده بر روی کاتالیست همواره سایت‌های لویس است. لذا، مطالعات زیادی برای بررسی مشخصه‌های متنوع تأثیرگذار بر غلظت و تعداد سایت‌های اسیدی آلومینا انجام شده است. به‌طور کلی هر عاملی که بر ساختار بلورین آلومینا اثرگذار باشد، می‌تواند منجر به کاهش یا افزایش فعالیت آن در فرایند MTD شود؛ به‌طوری‌که، حتی استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف برای تولید کاتالیست بر روی ساختار و فعالیت آن اثر می‌گذارد. برای مثال، استفاده از سدیم آلومینات برای تولید آلومینا منجر به تولید سایت‌های اسیدی ضعیف می‌شود، در حالی‌که اگر از آلومینیوم ایزوپروپوکساید به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شود، کاتالیست نهایی سایت‌های اسیدی قدرتمندی خواهد داشت و طی فرایند MTD با تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر و کک، خیلی سریع غیرفعال می‌شود و گزینش‌پذیری آن نسبت به DME کاهش می‌یابد. به‌طور مشابه



شکل ۳. پروفایل‌های $\text{NH}_3\text{-TPD}$ های کاتالیست آلومینا [۳۵].
Figure 3. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ profiles of Alumina catalyst [35].

عموماً از آب‌گیری یک پیش‌مادهٔ آبدار مانند بوهامیت برای تولید آلومینا استفاده می‌شود، اما محققان بسیاری به بررسی روش‌های دیگر تولید آلومینا در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته‌اند. کشاورز و همکارانش در پژوهشی به بررسی اثر روش تولید آلومینا بر فعالیت آن در فرایند MTD پرداختند. با تولید و بررسی آلومینا به چهار روش حرارتی، رسوب‌گیری، سل-ژل با استفاده از ساکارز و سل-ژل با استفاده از CTAB مشخص شد که روش سنتز تأثیر به‌سزایی بر سطح ویژه کاتالیست، اسیدیته و اندازه ذرات آن می‌گذارد و مطابق آزمون $\text{NH}_3\text{-TPD}$ استفاده از سورفکتانت کاتیونی منجر به تولید کاتالیستی با اسیدیته مناسب و درعین حال، اندازه ذرات قابل قبول می‌شود و فعالیت این کاتالیست نسبت به سایر کاتالیست‌ها بالاتر است [۳۷]. حسینی و همکارانش نیز در تحقیقی به بررسی اثر محیط واکنش در فرایند سل-ژل پرداختند. در این تحقیق یک‌بار از محیط غیرآبی (۲- پروپانول) و بار دیگر از محیط آبی برای انحلال آلومینیوم

ایزوپروپوکساید استفاده کردند. در نهایت، مشخص شد که استفاده از محیط غیرآبی منجر به تولید کاتالیست با اسیدیته بالاتر و فعالیت بهتر می‌شود؛ به طوری که درصد تبدیل متانول بر روی کاتالیست سنتز شده در محیط آبی و آبی به ترتیب ۷/۸۲٪ و ۵/۷۷٪ بود. گزینش پذیری کاتالیست نسبت به DME در هر دو حالت ۹۹/۹۹٪ است [۳۸].

چنان‌که پیش‌از این ذکر شد، ساختار بلوری آلومینا بر عملکرد آن تأثیر مستقیم دارد؛ لذا، محققان بسیاری بر اصلاح ساختار بلوری آلومینا کوشیده‌اند. عباس خلیل و همکارانش، در پژوهشی به بررسی کاتالیست آلومینای مزوحفره و مقایسه آن با کاتالیست صنعتی آلومینا پرداختند و برای سنتز آلومینای مزوحفره‌دار از هیدرولیز آلومینیوم ایزوپروپوکساید در پروپانول استفاده کردند. سپس ژل تولید شده به روش زایروژل خشک و در نهایت، نانوبلورهای آلومینای مزوحفره با تخلخل بالا حاصل کردند. در مقایسه با آلومینای صنعتی در شرایط مشابه، آلومینای مزوحفره‌دار فعالیت و گزینش‌پذیری بهتری نسبت به محصول از خود نشان داد (۸۶٪ درصد تبدیل و ۹۹٪ گزینش‌پذیری نسبت به DME) که دلیل آن دسترسی راحت‌تر و بهتر به سایت‌های اسیدی لوئیس در آلومینای مزوحفره‌دار است [۳۹]. علاوه بر این، به کمک افزودن مواد مختلف به ساختار آلومینا می‌توان خواص اسیدی و ساختار آن را اصلاح کرد. یکی از پرکاربردترین اصلاح‌کننده‌ها در این زمینه، فسفر است. آیشا آردی و همکارانش در تحقیقی با اضافه کردن فسفر به آلومینا، به بررسی اثر اصلاح آلومینا با فسفر در فرایند MTD در دمای ۲۸۰-۲۴۰°C و فشار ۱ بار پرداختند. افزودن فسفر باعث حذف سایت‌های اسیدی قوی شد و اگرچه این امر باعث کاهش تعداد سایت‌های اسیدی شد، اما از آنجایی که واکنش MTD بر روی سایت‌های اسیدی متوسط و ضعیف رخ می‌دهد، فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست به‌طور قابل توجهی افزایش یافت [۴۰]. یاری پور و همکارانش نیز در تحقیقی اثر افزودن SiO_2 را به نانو کاتالیست آلومینا بررسی کردند. با افزودن ۲٪ وزنی SiO_2 به ساختار کاتالیست، تعداد سایت‌های اسیدی متوسط و ضعیف به حداکثر خود رسید و بالاترین فعالیت را از خود نشان داد [۴۱]. آرمنتا و همکارانش نیز اثر افزودن نانوذرات اکسید طلا، اکسید مس و ترکیب این دو نانوذره را به پایه $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ بررسی کردند. آزمایش‌های راکتوری انجام شده در فشار اتمسفری و

$$a = \frac{-r_M(t)}{-r_M(t=0)} \quad (12)$$

که در این رابطه r_M - نرخ واکنش برای متانول است که در این پژوهش به صورت یک رابطه توانی درجه دوم در نظر گرفته شده است [۴۴]. از طرفی، به منظور بررسی مهم‌ترین عوامل غیرفعال شدن کاتالیست، پس از انجام واکنش، با تغییر خوراک از متانول به بخار آب با فشار بالا، افت شدیدی (در حدود ۱۰٪) در تبدیل متانول رخ داد که پس از آن تا ۴٪ بهبود و سپس با شیب ملایمی کاهش یافت. بر این اساس، از آنجایی که بخار آب به تنهایی یکی از عوامل از بین برنده کک در ساختار کاتالیست است [۴۵]، چنانچه تشکیل کک بر روی ساختار آلومینا باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شد، نمی‌بایست افت ۱۰٪ در فعالیت کاتالیست مشاهده می‌شد. یکی دیگر از عوامل غیرفعال شدن کاتالیست سینتریگ و کلوخ شدن کاتالیست در دماهای بالا است. با توجه به نتایج مذکور، از آنجایی که این پدیده یک پدیده غیرقابل برگشت است، افزایش و بازیابی ۴ درصدی فعالیت کاتالیست پس از بخاردهی غیرقابل توجه است؛ لذا می‌توان از سینتریگ چشم‌پوشی کرد. بنابراین، چنانچه واضح است و پیش از این نیز ذکر شده بود، جذب آب در ساختار آلومینا و تشکیل بوهامیت اصلی‌ترین عامل غیرفعال شدن کاتالیست در نظر گرفته می‌شود [۴۶].

اگرچه سینتریگ، تشکیل کک، کاهش سطح فعال، عدم توزیع یک‌نواخت سایت‌های اسیدی و غیره می‌تواند بر کاهش فعالیت و غیرفعال شدن کاتالیست اثرگذار باشد؛ اما براساس مطالعات و نکات ذکر شده، جذب آب در ساختار و تغییر ماهیت آلومینا به بوهامیت که نسبت به آلومینا در این واکنش غیرفعال است، عامل اصلی کاهش فعالیت کاتالیست شناخته می‌شود. این نکته در سایر مطالعات نیز تأیید شده است [۴۷]. لذا، برای تولید آلومینا با بهترین فعالیت و طول عمر مناسب برای انجام واکنش‌های صنعتی، ابتدا لازم است که مشخصه‌های ساختاری مانند روش سنتز، پیش‌ماده مناسب، ریخت‌شناسی، تخلخل، سطح ویژه و غیره به دقت تنظیم شود تا بیشترین مقدار سایت‌های اسیدی در ساختار تشکیل شود و در دسترس واکنش قرار گیرد. همچنین، لازم است تا با روش‌های مختلفی مانند اصلاح فلزی، ساختار آب‌دوست کاتالیست اصلاح شود تا در برابر آب تولید شده در حین فرایند، مقاومت کافی داشته باشد.

بازه دمایی ۲۰۰ تا ۲۴۰ °C، نشان داد که افزایش دما مطابق انتظار منجر به افزایش تبدیل متانول می‌شود. با استفاده از کاتالیست $Ag_2O-CuO/\gamma-\gamma-Al_2O_3$ در دمای ۲۴۰ °C تبدیل ۸۸ درصدی و گزینش پذیری ۱۰۰٪ دی‌متیل‌اتر حاصل می‌شود. دلیل این فعالیت مناسب توزیع یک‌نواخت نانوذرات و اندازه بزرگ‌تر نانوذرات در مقایسه با نانوذرات اکسید مس و طلا است و از طرفی، کاتالیست فوق دارای بالاترین میزان سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها است [۴۲].

به دلیل ساختار آب‌دوست کاتالیست آلومینا و وجود آب در محیط واکنش، این کاتالیست مستعد ایجاد برهمکنش‌های قوی با آب است و با قرار گرفتن آب روی سایت‌های فعال آن، فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد. به منظور حل این مشکل، احمدالعثمان و همکارانش در تحقیقی کوشیدند تا خواص آب‌دوستی کاتالیست آلومینا را با افزودن فلز مس در دو مقدار بارگذاری پایین (۱ تا ۶٪) و بارگذاری بالا (۱۰ تا ۱۵٪ وزنی) تغییر بدهند. مشخص شد که با افزودن مس تا ۶٪ وزنی به ساختار آلومینا، بخشی از پایه کاتالیست محدود می‌شود و از طرفی، با افزایش مقدار مس، پراکندگی آن کاهش می‌یابد و در خواص سطحی بالک کاتالیست اثر می‌گذارد؛ به طوری که سطح کاتالیست از فوق آب‌دوست به آب‌دوست تغییر می‌کند و این امر منجر به افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست نسبت به آلومینای خالص می‌شود [۴۳]. از آنجایی که آلومینا به عنوان یک کاتالیست صنعتی نیز بسیار مطلوب شده است، بررسی سینتیک و دلایل غیرفعال شدن آن اهمیت بالایی دارد. صاحب‌دل فر و همکارانش به بررسی این مهم پرداخته و با فرض رابطه:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n \quad (11)$$

برای غیرفعال شدن کاتالیست آلومینا و بانجام تست‌های راکتوری درباره ۲۵۰ تا ۳۰۰ °C نتایج قابل توجهی به دست آوردند. براساس نتایج این پژوهش، معادله کاهشی درجه اول و درجه دوم هر دو به خوبی رفتار آلومینا را در حین واکنش و غیرفعال شدن آن توجیه می‌کنند؛ اما قانون کاهشی درجه دوم نسبت به درجه اول، تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. همچنین، لازم به ذکر است که در رابطه فوق a فعالیت کاتالیست است که به صورت رابطه (۱۲) تعریف می‌شود:

جدول ۱. تأثیر اصلاح کاتالیست آلومینا.

Table 1. The effect of alumina catalyst modification.

Catalyst	Modifier/modification	effect	Ref.
Alumina	Using sodium aluminate as a precursor	Creating more weak and moderate acid sites	[13]
	Using aluminum isopropoxide as a precursor	Creating strong acid sites and forming coke on the structure	[13]
	Alumina synthesis using cationic surfactant	Improving specific surface area, adjusting acidity and creating maximum neutral acidic sites and reducing particle size	[37]
	Alumina synthesis by sol-gel method in organic and aqueous environment	Synthesis in organic medium leads to the synthesis of catalyst with higher activity	[38]
	Synthesis of mesoporous alumina by hydrolysis method	Increasing the activity and selectivity of the catalyst	[39]
	Adding phosphorus to the structure	Removing strong acid sites and increasing the activity and selectivity of the catalyst	[40]
	Adding silica to the structure	Increase of medium and weak acid sites and catalyst activity	[41]
	Modifying the structure with copper	Changing the hydrophilic properties of the catalyst and increasing its resistance to the presence of water in the reaction environment	[43]

۲-۳ کاتالیست‌های ژئولیتی

کاتالیست‌های آلومینا به دلیل مقاومت پایین در برابر جذب آب تولیدشده در فرایند، به مرور فعالیت خود را از دست می‌دهند. از آنجایی که ژئولیت‌ها چنین مشکلی ندارند، در سال‌های اخیر به طور گسترده در فرایند MTD بررسی شده‌اند. ژئولیت‌ها ساختارهای بلوری متخلخل مبتنی بر ساختارهای SiO_4 و AlO_4 متصل شده با اتم‌های اکسیژن و با ساختار چهاروجهی هستند [۴۸ و ۱۳]. این ساختار خاص منجر به تولید حفره‌ها و کانال‌های متمایزی می‌شود. تحقیقات مختلف نشان داده که ساختارهای بلوری متنوع ژئولیت‌ها بر روی فعالیت آن‌ها به عنوان کاتالیست اثر مستقیم دارد. از میان برتری‌های ژئولیت‌ها، گزینش‌پذیری شکلی^۱ باتوجه به ساختار کانال‌ها و قفس‌های آن‌ها، مهم‌ترین مزیت ژئولیت‌ها است. از سوی دیگر، کانال‌های کوچک سرعت نفوذ DME را کاهش می‌دهد و فعالیت کاتالیست را محدود می‌سازد. برای رفع این مشکل می‌توان از کاتالیست با اندازه بلورهای کوچک‌تر و یا کاتالیست‌های مزوحفره

استفاده کرد تا مقاومت‌های انتقال جرم را کاهش داد. کاتیزون و همکارانش در تحقیقی به بررسی عملکرد فریریت^۲ در فرایند MTD پرداخت. در این تحقیق مشخص شد که استفاده از نانوبلورهای FER باعث افزایش فعالیت کاتالیست به دلیل حذف برهم‌کنش‌های انتقال جرم بین بلوری می‌شود. در واقع، کوچک شدن بلورها دسترسی به سایت‌های اسیدی را آسان‌تر می‌کند. از طرفی، با کاهش اندازه بلورها از مقیاس میکرو به نانو، کک تشکیل شده بر روی کاتالیست کاهش می‌یابد و برای احیای آن نیز به دمای کمتری نیاز است [۴۹]. رونقی و همکارانش در تحقیقی دیگر به بررسی اثر اندازه کاتالیست‌ها و ایجاد مزوحفره روی کاتالیست ZSM-5 در فرایند MTD پرداختند. با کاهش اندازه ذرات و ایجاد مزوحفره در ساختار کاتالیست، به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرم، فعالیت کاتالیست و درصد تبدیل متانول نسبت به کاتالیست صنعتی افزایش قابل توجهی داشت [۵۰].

1. Shape Selectivity

2. Ferrierite

آلفرد آلویس و همکارانش بر روی اصلاح بعد از سنتز^۱ کاتالیست ZSM-5 با روش سیلیکازدایی با سود و تأثیر آن بر عملکرد کاتالیست پرداختند. با تغییر زمان تماس کاتالیست با محلول سود (۳۰ و ۶۰ دقیقه) مشخص شد که فرایند بر مزوحفره‌های روی کاتالیست اثر دارد؛ به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه مزوحفره‌ها افزایش یافته‌اند، اما اندازه حفره‌ها ثابت می‌ماند؛ در حالی که با افزایش زمان تماس اندازه حفره‌ها افزایش می‌یابد، اما حجم آن‌ها تقریباً ثابت است. هم‌چنین، مشخص شد که با افزایش زمان تماس، سایت‌های برونشده و اسیدیته کاتالیست افزایش می‌یابد و فعالیت آن نسبت به کاتالیست اصلاح‌نشده به مراتب بالاتر است و پایداری بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهد [۵۳]. ایوان پاتیکولا و همکارانش نیز بر روی اثر استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره به عنوان حفره‌ساز در کاتالیست ZSM-5/Al₂O₃ پرداختند. با تغییر روش سنتز و استفاده از MWCNT در ساختار کاتالیست، کاتالیست‌های با خواص فیزیکی-شیمیایی مختلفی ایجاد شد و این امر بر روی سطح ویژه، حجم حفره‌ها، حجم و سطح مزوحفره‌ها تأثیر به‌سزایی داشت. کاتالیست‌های سنتز شده با MWCNT به عنوان حفره‌ساز توانایی رسیدن به درصد تبدیل تعادلی و گزینش‌پذیری ۱۰۰٪ را نسبت به DME دارا بودند. از طرفی، مطالعات سینتیکی نشان داد که انرژی فعال‌سازی دست‌خوش تغییر نمی‌شود؛ اما ضریب اکسپوننشالی افزایش می‌یابد که منجر به افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود [۵۴].

ابوالفتوح و همکارانش در تحقیقی به بررسی اثر Si/Al (۴۰-۲۵) در کاتالیست HZSM-5 پرداختند. با افزایش نسبت Si/Al به دلیل کاهش سایت‌های اسیدی قوی، بازدهی تولید DME کاهش می‌یابد. هم‌چنین، مشخص شد که با اصلاح کاتالیست به وسیله فراصوت اندازه کاتالیست‌ها کاهش و بازدهی آن نسبت به کاتالیست اصلاح‌نشده افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، اثبات شده که با افزایش نسبت Si/Al فعالیت کاتالیست و گزینش‌پذیری آن نسبت به DME کاهش می‌یابد، در حالی که کاهش این نسبت منجر به افزایش سایت‌های آلومینیوم روی سطح کاتالیست می‌شود و فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست بهبود می‌یابد. اگرچه باید دقت داشت که افزایش میزان آلومینیوم سطحی منجر به حساسیت کاتالیست و غیرفعال شدن جزئی کاتالیست در حضور آب می‌شود اما شدت این پدیده در ژئولیت‌ها نسبت به گاما آلومینا به مراتب کمتر است [۵۵].

برخلاف آلومینا، وجود اتم‌های اکسیژن در ساختار ژئولیت منجر به ایجاد سایت برونشده علاوه بر سایت‌های لویس می‌شود و این امر باعث افزایش اسیدیته کاتالیست و فعالیت آن در دماهای پایین‌تر نسبت به آلومینا می‌شود [۵۱]. اما، از طرفی وجود سایت‌های اسیدی قوی روی سطح کاتالیست منجر به تولید محصولات جانبی هیدروکربنی و حتی کک روی کاتالیست می‌شود که در نهایت، منجر به غیرفعال شدن کاتالیست و متوقف شدن واکنش می‌شود. به‌منظور رفع مشکل اخیر، تحقیقات گسترده‌ای انجام شده است. اضافه کردن برخی مواد به ساختار ژئولیت مانند منیزیم، زیرکونیم و فسفر منجر به حذف سایت‌های اسیدی قوی و افزایش سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط می‌شود. کاتالیست‌های مختلفی با ساختارهای بلوری منحصربه‌فرد (MFI, FER, CHA, TON, MOR و غیره) برای فرایند MTD استفاده شده است [۱۳]. کاتیزون و همکارانش در تحقیقی به مقایسه کاتالیست‌هایی با ساختار MFI و FER در دو اندازه میکرو و نانو پرداختند. در هر دو کاتالیست چنان‌که قبلاً مطرح شده بود، با کاهش اندازه ذرات، فعالیت کاتالیست افزایش یافت؛ اما ساختار Nano-FER نسبت به بقیه کاتالیست‌ها فعالیت بالاتر و گزینش‌پذیری نزدیک به یک از خود نشان داد، در حالی که Nano-MFI در شرایط مشابه، فعالیت و گزینش‌پذیری مشابهی با Micro-FER از خود نشان داد (گزینش‌پذیری DME بیشتر از ۹۶٪). هر دو کاتالیست پایداری مناسبی از خود نشان دادند [۲۶].

از آنجایی که ساختار ژئولیت‌ها متشکل از پیوندهای کووالانسی بین آلومینات و سیلیکات است، گمان می‌رود که نسبت Si/Al بر روی ساختار و در نهایت، عملکرد کاتالیست اثرگذار باشد. به همین دلیل، مطالعات مختلفی به بررسی این عامل به دو صورت (الف) تنظیم نسبت Si/Al در هنگام سنتز و (ب) اصلاح نسبت Si/Al بعد از سنتز با روش‌های سیلیکازدایی یا آلومینیوم‌زدایی، انجام شده است. کاتیزون و همکارانش در تحقیقی به بررسی اثر نسبت Si/Al در بازه ۸ تا ۶۰ در کاتالیست FER و عملکرد آن در فرایند MTD پرداختند. در این پژوهش، مشخص شد که میزان آلومینیوم اگرچه اثر کمی بر روی قدرت سایت‌های اسیدی دارد، اما اثر قابل توجهی بر توزیع و غلظت سایت‌های اسیدی می‌گذارد؛ به طوری که کاتالیست با کمترین نسبت Si/Al بیشترین غلظت سایت‌های اسیدی لویس را دارا است [۵۲].

1. Post Treatment

پرداختند. واکنش در یک راکتور اسلاری در فاز مایع و با استفاده از محلول متانول در کروسن در دمای 350°C و فشار ۱۰۰ بار انجام شد. با افزودن فلزات به ساختار کاتالیست، پایداری و فعالیت کاتالیست‌ها بهبود پیدا کرد. در این بین، کاتالیست اصلاح شده با Zr بهترین عملکرد را از خود نشان داد (DME Yield $\% 91/1$). همچنین، با افزایش مقدار Zn به بیش از ۱۰٪ فعالیت کاتالیست به طور چشم‌گیری کاهش یافت [۵۷]. چدهری و همکارانش نیز اثر افزایش دمای واکنش را در فعالیت کاتالیست بتا زئولیت بلوری بررسی کردند. در این تحقیق، از زئولیت بانسبت $2/5 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در بازه دمایی 280°C تا 400°C استفاده شد. افزایش دما در ابتدا منجر به افزایش فعالیت و گزینش پذیری DME می‌شود؛ اما با افزایش دما به دماهای بالاتر از 300°C ، گزینش پذیری کاتالیست به دلیل تغییر در ریختمان، سایت‌های اسیدی قوی و ساختار بلوری و افزایش اندازه حفره‌ها، به سمت تولید هیدروکربن‌های سبک و الفین‌ها پیش‌رفت [۵۸]. این امر نشان می‌دهد که افزایش دمای محیط واکنش می‌تواند بر خواص کاتالیست اثر نامطلوبی گذارد و در نهایت، منجر به تشکیل کک، کاهش گزینش پذیری و یا غیرفعال شدن کامل کاتالیست و افزایش تولید محصولات جانبی نامطلوب شود.

چنان‌که مشخص است در تمام این تحقیقات، هدف اصلی، اصلاح خواص اسیدی کاتالیست‌های زئولیتی با تغییر مشخصه‌های متعدد است. یکی دیگر از اصلاحاتی که بر روی کاتالیست‌ها انجام می‌شود استفاده از برخی فلزات در ساختار آن‌ها است که منجر به اصلاح خواص اسیدی آن‌ها می‌شود. همچنین، افزودن فلزات به ساختار زئولیت‌ها منجر به اصلاح میکرو حفره‌ها که خود مانعی برای انتقال جرم و افزایش احتمال تولید کک می‌شوند، می‌شود. فی و همکارانش به بررسی فعالیت و عملکرد کاتالیست HY اصلاح شده با Fe, Co, Ni, Cr و Zr پرداختند. مطابق نتایج آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$ با افزودن آهن، کبالت و کروم قدرت اسیدی سایت‌های قوی افزایش می‌یابد. با بررسی فعالیت کاتالیست‌های اصلاح شده نیز مشخص می‌شود که این کاتالیست‌ها به دلیل ایجاد کک بر روی سطح آن‌ها، زودتر از بقیه نمونه‌ها غیرفعال می‌شوند که به طور مستقیم با مقدار و قدرت سایت‌های اسیدی قوی رابطه دارد. این در حالی است که نمونه‌های اصلاح شده با Zr و Ni با دارا بودن کمترین نسبت سایت‌های اسیدی قوی، بالاترین پایداری را از خود نشان دادند [۵۶]. پدram و همکارانش نیز در تحقیقی به بررسی اثر افزودن ۵٪ وزنی Al, Zr, Na, Mg و ۵-۶٪ وزنی Zn به کاتالیست HZSM-5

جدول ۲. تأثیر اصلاح کاتالیست‌های زئولیتی.

Table 2. The effect of zeolitic catalyst modification.

catalyst	Modifier/modificatin	Effect	Ref.
FER zeolite	Synthesis of nanocrystals	Increasing catalyst activity and eliminating mass transfer resistance, reducing coke	[49]
ZSM-5 zeolite	Creating mesopores	Increase in catalyst activity and methanol conversion percentage	[50]
FER and MFI zeolite	Synthesis of micro and nanocrystals	Increasing the activity and stability of the nanoscale catalyst	[26]
FER and ZSM-5 zeolite	Adjusting the Si/Al ratio during synthesis	A decrease in this ratio leads to an increase in the concentration of Lewis acid sites	[52], [55]
ZSM-5 zeolite	Desilication with profit	Changing the size of the pores and increasing the acidity and activity of the catalyst	[53]
HY zeolite	Fe	Increasing the strength of strong acid sites and creating coke on the catalyst	[56]
	Co		
	Cr		
	Ni	Reducing the ratio of strong to weak acid sites and increasing stability	
HZSM-5 zeolite	Zr	Improving the activity and stability of catalysts	[57]
	Mg		
	Na		
	Al		
	Zn		

واضح است که کاتالیست‌های زئولیتی اگرچه دارای فعالیت بالاتری در دماهای پایین نسبت به کاتالیست آلومینا هستند، اما دارا بودن سایت‌های اسیدی قوی و همچنین داشتن کانال‌های جانبی، می‌تواند منجر به تولید محصولات جانبی و کاهش گزینش‌پذیری نسبت به دی‌متیل‌اتر شود. همین امر اهمیت اصلاح کاتالیست‌های زئولیتی را بیش از پیش پررنگ می‌کند.

طبق نتیجه جدول بالا، افزودن برخی فلزات به ساختار کاتالیست‌های زئولیتی و همچنین اصلاحاتی مانند سیلیکازدایی یا آلومینازدایی می‌تواند باعث افزایش فعالیت کاتالیست و همچنین تغییر اسیدیته سطح شود. برای مقایسه بهتر بین کاتالیست‌های زئولیتی و آلومینا نیز اطلاعات مفیدی در جدول (۳) در دسترس است.

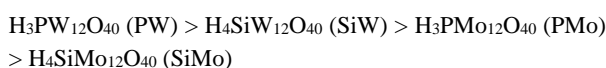
جدول ۳. مقایسه کاتالیست‌های زئولیتی و آلومینا.

Table 3. Comparison of zeolitic and alumina-based catalysts.

catalyst	Si/Al	MeOH in feed (%)	GHSV	T and P (°C , bar)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Ref.
Industrial alumina	-	100	WHSV=20 h ⁻¹	300,1	40	100	[59]
PdO/γ-γ-Al ₂ O ₃	-	1.5	WHSV=7.5 h ⁻¹	250,1	58	100	[60]
CuO/γ-γ- Al ₂ O ₃	-	1.5	WHSV=7.5 h ⁻¹	250,1	27	100	[3]
CuO-PdO/γ-γ- Al ₂ O ₃	-	1.5	WHSV=7.5 h ⁻¹	250,1	80	100	[60]
Fe ₃ O ₄ /γ-γ- Al ₂ O ₃	-	1.5	WHSV=7.5 h ⁻¹	230,1	40	100	[3]
Fe ₃ O ₄ /γ-γ- Al ₂ O ₃	-	1.5	WHSV=7.5 h ⁻¹	300,1	79	100	[3]
Ti/γ- Al ₂ O ₃	-	21	GHSV=3.4 L/gr.h	240,NA	85	99.99	[61]
B ₂ O ₃ /γ- Al ₂ O ₃	-	13.3	GHSV=3.6 L/gr.h	250,1	49.1	NA	[62]
Zr/γ- Al ₂ O ₃	-	13.3	GHSV=3.6 L/gr.h	250,1	60.3	NA	[62]
1% SiO ₂ /γ- Al ₂ O ₃	-	13.3	GHSV=3.6 L/gr.h	250,1	74.4	NA	[62]
5% SiO ₂ /γ- Al ₂ O ₃	-	13.3	GHSV=3.6 L/gr.h	250,1	72	NA	[62]
MOR	7	6	WHSV=4.5 h ⁻¹	200,1	80	94	[63]
FER	8.4	6	WHSV=4.5 h ⁻¹	200,1	82	96	[63]
FER	23	6	WHSV=4.5 h ⁻¹	200,1	45	NA	[63]
ZSM-5	27	6	WHSV=4.5 h ⁻¹	200,1	57	95	[63]
ZSM-5 alkaline treatment	16.5	4	WHSV=0.5 g/g.h	225,1	87	100	[64]
ZSM-5 on γ-Al ₂ O ₃	-	100	WHSV=1 h ⁻¹	200,1.2	86.6	100	[65]

۳-۲ هتروپولی اسیدها

هتروپولی اسیدها با داشتن سایت‌های اسیدی برونشستد قوی (حتی قوی‌تر از کاتالیست‌های اسیدی رایج)، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۶۶]. هتروپولی اسیدها می‌توانند ساختارهای مولکولی مختلفی داشته باشند، اما دو ساختار کگین^۱ و داوسن^۲ شناخته‌شده‌ترین ساختارها در کاربردهای کاتالیستی هستند. ساختار کگین که بیشترین کاربرد را برای واکنش‌های آب‌گیری از الکل‌ها دارد، شامل یک چهارضلعی مرکزی (XO₄) است که با چهار واحد MO₆ هشت‌وجهی احاطه شده است. به‌طور کلی، ساختار کگین با فرمول [Xⁿ⁺M₁₂O₄₀]H_{8-n} شناخته می‌شود که در آن X اتم مرکزی است (P⁵⁺، Si⁴⁺، Al³⁺ و غیره)، n عدد اکسایش آن و M اتم فلزی است (W⁶⁺، Mo⁶⁺ و...) [۶۷]. براساس مقالات، اثبات شده که توان اسیدی هتروپولی اسیدها به‌صورت:



تغییر می‌کند. در همین راستا بیشتر تحقیقات بر روی مطالعه خواص PW و SiW تمرکز دارند. یکی از اصلی‌ترین کاستی‌های هتروپولی اسیدها سطح ویژه پایین آن‌ها (کمتر از ۱۰ m²/g) در بالک است که باعث می‌شود سایت‌های اسیدی و پروتون‌ها به‌خوبی در دسترس واکنش قرار نگیرند. به‌همین دلیل، استفاده از هتروپولی اسیدها در کنار یک پایه غیر آلی به‌عنوان یک راه‌کار مناسب شناخته می‌شود [۶۸]. سیلیکا به‌عنوان یک ماده در دسترس و نسبتاً خنثی، نسبت به هتروپولی اسیدها به‌عنوان یکی از بهترین پایه‌ها شناخته می‌شود. الفازی و همکارانش در تحقیقی به بررسی و مطالعه دو هتروپولی اسید PW و SiW با پایه سیلیکا باروش تلقیح در آب و متانول پرداختند. واکنش آب‌گیری متانول در دمای ۱۲۰°C و فشار محیط انجام شد. هر دو کاتالیست فعالیت تقریباً یکسانی از خود نشان دادند، در حالی که کاتالیست SiW اگرچه اسیدیته کمتری دارد، اما به‌دلیل توزیع مناسب‌تر سایت‌های اسیدی روی سطح آن، فعالیت بالاتری نسبت به PW از خود نشان می‌دهد. در این تحقیق، مشخص شد که تأثیر توزیع یک‌نواخت سایت‌های پروتون نسبت به درصد بارگذاری HPA از اهمیت بالاتری برخوردار است و لذا، واکنش آب‌گیری از متانول از

1. Keggin
2. Dawson

مکانیسم سطحی پیروی می‌کند و مکانیسم بالک (شبه‌همگن) در آن نقشی ندارد. دربرخی مقالات نیز ذکر شده که در بارگذاری‌های پایین HPA سایت‌های اسیدی لوییس و برونشستد به‌طور هم‌زمان وجود دارند، در حالی که با افزایش میزان بارگذاری مقدار سایت‌های برونشستد افزایش و سایت‌های لوییس کاهش می‌یابد [۶۹].

یکی دیگر از پایه‌های پرکاربرد برای هتروپولی اسیدها، تیتانیوم‌اکسید است. رزا ماریا و همکارانش به‌بررسی کاتالیست‌های PW و SiW بر روی پایه TiO₂ و عملکرد آن در فرایند MTD پرداختند. واکنش MTD در دمای ۱۷۰°C-۱۴۰°C درجه و فشار اتمسفر انجام شد. نتایج NH₃-TPD نشان داد که با افزودن هتروپولی اسیدها به پایه، قدرت اسیدی آن‌ها کاهش می‌یابد، اما دسترسی سایت‌های اسیدی برای آمونیاک و متانول در این حالت بیشتر است. هم‌چنین، نتایج آزمون‌های راکتوری نشان داد که درصد تبدیل متانول روی SiW/TiO₂ ۴/۵٪ بیشتر از کاتالیست دیگر و بسیار بالاتر از کاتالیست بدون پایه است (به‌ترتیب بیشتر از ۸۰٪، ۷۰٪ و کمتر از ۴۰٪) [۷۰]. کریستینا پینادو و همکارانش در تحقیقی مشابه، به‌مقایسه کاتالیست SiW بر روی سه پایه SiO₂، TiO₂ و ZrO₂ و هم‌چنین آلومینا پرداختند. در این تحقیق، هم‌چنین اثر افزایش فشار واکنش بررسی شد. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیست‌ها به‌صورت SiW/SiO₂ > SiW/TiO₂ > SiW/ZrO₂ > SiW=SiW/Al₂O₃ تغییر می‌کند که این روند کاملاً با روند تغییرات اسیدیته کاتالیست‌ها هم‌خوانی دارد، به‌جز کاتالیست بر پایه آلومینا که اسیدیته بالا اما فعالیت پایین از خود نشان می‌دهد. این امر نشان می‌دهد که سایت‌های اسیدی این کاتالیست برای فرایند MTD در دماهای پایین فعال نیست. هم‌چنین، در ادامه مشخص شد که افزایش دما تا بیش از ۲۰۰°C منجر به کاهش درصد تبدیل متانول می‌شود که به‌دلیل غیرفعال شدن کاتالیست و تجمع کک روی سطح آن است. اگرچه اثر این پدیده را می‌توان با افزایش فشار از بین برد [۷۱].

۳-۴ کاتالیست‌های بر پایه کربن

کاتالیست‌های اسیدی مانند زئولیت‌ها و آلومینا اگرچه عملکرد خوبی در فرایند آب‌گیری متانول از خود نشان می‌دهند، اما به‌دلیل تشکیل کک روی سایت‌های اسیدی آن‌ها، معمولاً طول عمر کمی دارند و در طول زمان، فعالیت خود را از دست می‌دهند. هم‌چنین، در حضور سایت‌های اسیدی قوی، هیدروکربن‌های سبک تولید می‌شود و

به ساختار و ایجاد گروه‌های زیرکونیم فسفات، فعالیت کاتالیست به پایداری قابل قبولی می‌رسد و ۷۰٪ تبدیل درصد و ۹۷٪ گزینش پذیری نسبت به DME قابل دستیابی است. محصول جانبی در این پژوهش متان معرفی شد [۷۳]. جادویگا جاسینسکا و همکارانش نیز در تحقیقی به بررسی اثر اصلاح کربن فعال با مواد مختلف و معرفی یا اصلاح گروه‌های عاملی سطحی جدید بر روی فعالیت کاتالیست پرداختند. در این تحقیق، ابتدا کربن به‌روش شیمیایی با پتاسیم هیدروکسید فعال شد و سپس، با مواد مختلفی مانند نیتریک اسید، سولفوریک اسید، پروکسی استیک اسید و غیره اصلاح شد. نتایج نشان داد که تنها کاتالیست‌های اصلاح شده با نیتریک اسید، سولفوریک اسید و هوا قادر به آب‌گیری از متانول و تولید DME بودند، درحالی‌که سایر کاتالیست‌ها برای تولید اتیلن از اتانول فعالیت مناسبی از خود نشان دادند [۷۴].

از نظر صنعتی، دو کاتالیست آلومینا و زئولیت به دلیل سادگی در تهیه و عملکرد مناسب بسیار جلب توجه کرده و در واحدهای صنعتی استفاده می‌شود. اما علاوه بر کاتالیست‌های یادشده، کاتالیست‌های دیگری نظیر سیلیکا آلومینا فسفات‌ها (SAPO) و اکسیدهای فلزی پایه‌دار نیز در این فرایند فعال بوده و بررسی شده است [۶۳]. عملکرد برخی از این کاتالیست‌ها در جدول (۴) بررسی و مقایسه شده است.

گزینش پذیری فرایند نسبت به DME را کاهش می‌دهد [۷۲]. کربن فعال در دهه‌های اخیر علاوه بر استفاده به عنوان جاذب، در برخی فرایندها به عنوان پایه کاتالیست یا گاهی کاتالیست به کار رفته است. ویژگی‌های منحصر به فرد کربن فعال از جمله سطح ویژه بالا، ساختار مزوحفره و متخلخل، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و امکان ایجاد خاصیت بازی و اسیدی روی سطح آن‌ها از جمله مواردی است که توجه محققان را به خود جلب کرده است. از طرفی، امکان تولید این مواد از ضایعات طبیعی کربنی نه تنها از لحاظ محیطی بلکه از لحاظ اقتصادی نیز به صرفه است. تحقیقات متنوع نشان داده که واکنش آب‌گیری متانول روی سطح کربن فعال اصلاح نشده، به هیچ وجه رخ نمی‌دهد. لذا، محققان در پژوهش‌های مختلف کوشیده‌اند که با ایجاد گروه‌های اکسیژنی مختلف بر روی ساختار کربن فعال به آن‌ها خاصیت اسیدی بخشند و آن‌ها را برای واکنش بالا به کار برند.

پالومو و همکارانش در تحقیقی به بررسی کربن فعال تولید شده از هسته زیتون و فعال شده با فسفریک اسید و اصلاح شده با ۵٪ Zr به عنوان کاتالیست برای فرایند MTD پرداختند. فعال سازی و اصلاح فلزی کربن فعال به ترتیب منجر به ایجاد گروه‌های کمپلکس فسفری و زیرکونیم فسفات می‌شود. کربن فعال شده با فسفر، در ابتدا فعالیت بالایی از خود نشان می‌دهد، اما در مدت کوتاهی به دلیل تجمع کک روی سطح آن، خیلی زود غیرفعال می‌شود. از طرفی، با اضافه شدن Zr

جدول ۴. عملکرد کاتالیست‌های زئولیتی غیر از ZSM در فرایند آب‌گیری از متانول.

Table 4. Performance of zeolite catalysts other than ZSM in methanol dehydration process.

catalyst	Si/Al	MeOH in feed (%)	GHSV	T and P (°C, bar)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Ref.
SAPO-34	0.4	6%	WHSV=4.5 h ⁻¹	200,1	52%	93%	[63]
Rho zeolite	3.5	10%	WHSV=1 h ⁻¹	200,1	93%	100%	[75]
FER zeolite	7	5.60%	WHSV=4 g/g.h	240,1	85%	-	[76]
SAPO-11	0.4	100%	WHSV=1 h ⁻¹	250,1	84.10%	100%	[77]
SAPO-41	0.2	100%	WHSV=1 h ⁻¹	250,1	81.30%	82.10%	[77]

۴. نتیجه‌گیری

تولید مواد با ارزش افزوده بالاتر از منابعی مانند متانول همواره از اهمیت بالایی برخوردار بوده است. دی‌متیل‌اتر به‌عنوان سوختی پاک و جای‌گزین LPG و گازوییل، از جمله این مواد است. برای تولید دی‌متیل‌اتر می‌توان از دو روش مستقیم و غیرمستقیم بهره‌برد. در روش مستقیم، با استفاده از گاز سنتز و کاتالیست‌های دومتظوره، DME تولید می‌شود؛ اما به‌دلیل راندمان نسبتاً پایین و شرایط فرایندی خاص، محققان به سمت روش‌های غیرمستقیم سوق داده شده‌اند. در روش غیرمستقیم متانول در حضور کاتالیست‌های اسیدی جامد مانند آلومینا، زئولیت و هتروپولی‌اسیدها به DME و آب تبدیل می‌شود. کاتالیست‌های آلومینا و زئولیت به‌خصوص زئولیت ZSM-5 از جمله کاتالیست‌های بسیار کاربردی در صنایع برای تولید دی‌متیل‌اتر از متانول طی فرایند آب‌گیری است. آلومینا در مقایسه با زئولیت‌ها ارزان‌تر، قابل دسترس‌تر و ساده‌تر است؛ اما به‌دلیل ذات آب‌دوست سطح این کاتالیست، طی فرایند آب‌گیری با جذب آب روی سایت‌های اسیدی، به‌مرور زمان فعالیت آن کاهش می‌یابد. زئولیت‌ها در مقایسه با آلومینا دارای سایت‌های اسیدی قوی‌تری است، اگرچه داشتن سایت‌های اسیدی قوی منجر به افزایش فعالیت این کاتالیست‌ها می‌شود؛ اما این امر باعث تولید محصولات جانبی و کک در شرایط دمایی خاص خواهد شد. ساخت و سنتز کاتالیست‌های آلومینا نیاز به مواد ارزان‌تر و در دسترس‌تری دارد و همچنین، با توجه به روش سنتز آسان‌تر آلومینا، این کاتالیست نسبت به کاتالیست‌های زئولیتی به‌صرفه‌تر و اقتصادی‌تر است. در میان زئولیت‌ها نیز ZSM-5 پرکاربردترین زئولیت به‌کاررفته در این فرایند است که با داشتن سایت‌های اسیدی قوی و متوسط، نسبت به آلومینا دارای فعالیت بالاتر در دمای کمتر است. به‌طور کلی، زئولیت‌ها نسبت به آلومینا فعال‌تر است و واکنش آب‌گیری متانول بر روی زئولیت‌ها در دماهای پایین‌تر (در برخی موارد حتی کمتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس) نیز انجام می‌شود. اما در مقایسه با آلومینا، وجود سایت‌های اسیدی بسیار قوی و همچنین کانال‌های موجود در ساختار این کاتالیست‌ها، می‌تواند منجر به تولید محصولات جانبی شود و یا با ایجاد کک روی ساختار، باعث کاهش گزینش‌پذیری و غیرفعال شدن کاتالیست شود. وجود این سایت‌های قوی می‌تواند بر توزیع محصولات نیز اثرگذار باشد و با ایجاد محصولات جانبی و

در صورت افزایش دمای فرایند، با تبدیل فرایند آب‌گیری متانول به فرایند MTO منجر به تولید الفین‌ها شود و گزینش‌پذیری سامانه را تحت تأثیر قرار دهد. کاتالیست‌های دیگر، نظیر هتروپولی‌اسیدها و کاتالیست‌های کربنی اگرچه در مقیاس آزمایشگاهی جذابیت‌های خاص خود را دارند، اما در مقیاس صنعتی استفاده نمی‌شوند. در میان کاتالیست‌های معرفی شده، اگرچه آلومینا ارزان و در دسترس است؛ اما با توجه به فعالیت بالاتر زئولیت‌ها، حساسیت آلومینا به آب و کاهش فعالیت آن در حضور آب (با توجه به تولید آب در سامانه فرایندی) و همچنین، امکان استفاده از زئولیت‌ها در دمای پایین‌تر و مصرف انرژی کمتر، زئولیت‌ها می‌توانند گزینه مناسب‌تری برای استفاده باشند. اگرچه با توجه به سایت‌های اسیدی قوی و مشکلات ذکر شده، نیاز به اصلاح این کاتالیست برای افزایش بهره‌وری آن‌ها بسیار حیاتی است. تمامی موارد فوق، نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر مشخصه‌ها، تنظیم اسیدیته کاتالیست و افزایش نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط به سایت‌های اسیدی قوی، از اهمیت بالاتری برخوردار است. بر همین اساس، با انجام اصلاحاتی نظیر افزودن یون‌های فلزی و مسموم‌سازی عمدی برخی سایت‌های اسیدی یا کانال‌های نامطلوب (در زئولیت‌ها)، تغییر نسبت Si/Al، افزودن ارتقادهنده‌ها به منظور افزایش تعداد سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط و توزیع یک‌نواخت آن‌ها و غیره بر روی کاتالیست‌های آلومینایی و زئولیتی انجام می‌شود. از آنجایی که از DME به‌عنوان یک ماده واسط در فرایندهایی مانند تولید اتانول از متانول، متانول به سوخت (MTG)، متانول به الفین‌های سبک (MTO) و متانول به پروپیلن (MTP) استفاده می‌شود، دستیابی به تبدیل بالاتر متانول و همچنین افزایش گزینش‌پذیری نسبت به DME بسیار مهم است. لذا، مطالعه مشخصه‌های ذکر شده از اهمیت بالایی برخوردار است.

مراجع

- [1] Zohdi, H., & Mansouri, S. (1402). Modeling and optimization of selectivity and activity of Co/Al₂O₃ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 22(129), 26-38. doi: 10.22034/ijche.2022.346635.1213, [In Persian].

- [2] Domingos, M. E. G. R., Flórez-Orrego, D., dos Santos, M. T., de Oliveira, S., & Marechal, F. (2022). Techno-economic and environmental analysis of methanol and dimethyl ether production from syngas in a kraft pulp process. *Computers & Chemical Engineering*, 163, 107810.
- [3] Armenta, M. A., Maytorena, V. M., Flores-Sánchez, L. A., Quintana, J. M., Valdez, R., & Olivas, A. (2020). Dimethyl ether production via methanol dehydration using Fe₃O₄ and CuO over γ -Al₂O₃ nanocatalysts. *Fuel*, 280, 118545.
- [4] Voumik, L. C., Islam, M. A., Ray, S., Mohamed Yusop, N. Y., & Ridzuan, A. R. (2023). CO₂ emissions from renewable and non-renewable electricity generation sources in the G7 countries: static and dynamic panel assessment. *Energies*, 16(3), 1044.
- [5] Moghaddam, A. L., & Hazlett, M. J. (2023). Methanol dehydration catalysts in direct and indirect dimethyl ether (DME) production and the beneficial role of DME in energy supply and environmental pollution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110307.
- [6] Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy policy*, 52, 797-809.
- [7] Gao, R., Zhang, L., Wang, L., Zhang, C., Jun, K. W., Kim, S. K., ... & Guan, G. (2023). Conceptual design of full carbon upcycling of CO₂ into clean DME fuel: Techno-economic assessment and process optimization. *Fuel*, 344, 128120.
- [8] A. Bakhtyari, M. Mofarahi, and C.-H. Lee, (2022). Large-scale conversion of bio-methanol into dimethyl ether: Performance analysis, multi-objective optimization, and a rigorous comparison between catalysts and process schemes, *Chem. Eng. Process. Intensif.*, 182, 109182.
- [9] Pamungkas, W. A., Setyawati, R. B., Rifai, A. F., Setiawan, C. P., Budiman, A. W., Waluyo, J., & Pranolo, S. H. (2023). Techno-Economic Study on the Potential of Dimethyl Ether as a Substitute for LPG. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 17(7), 95-100.
- [10] Moura, C. P., de Araujo Filho, M. A., Villardi, H. G., Cavalcante, R. M., & Young, A. F. (2023). Process simulation and economic evaluation of an integrated production plant for methanol, acetic acid and DME synthesis via sugarcane bagasse gasification. *Energy Conversion and Management*, 286, 117051.
- [11] Bakhtyari, A., & Rahimpour, M. R. (2018). Methanol to dimethyl ether. In *Methanol*, 281(311), Elsevier.
- [12] Moghaddam, A. L., Ghavipour, M., Kopyscinski, J., & Hazlett, M. J. (2024). Methanol dehydration to dimethyl ether over KFI zeolites. Effect of template concentration and crystallization time on catalyst properties and activity. *Applied Catalysis A: General*, 672, 119594.
- [13] Bateni, H., & Able, C. (2019). Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review. *Catalysis in industry*, 11, 7-33.
- [14] Mondal, U., & Yadav, G. D. (2019). Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis. *Journal of CO₂ Utilization*, 32, 299-320.
- [15] Schühle, P., Stöber, R., Semmel, M., Schaadt, A., Szolak, R., Thill, S., ... & Salem, O. (2023). Dimethyl ether/CO₂—a hitherto underestimated H₂ storage cycle. *Energy & Environmental Science*, 16(7), 3002-3013.
- [16] Yoon, E. S., & Han, C. (2009). A review of sustainable energy—recent development and future prospects of dimethyl ether (DME). *Computer aided chemical engineering*, 27, 169-175.
- [17] Semmel, M., Kerschbaum, M., Steinbach, B., Sauer, J., & Salem, O. (2023). Optimized design and techno-economic analysis of novel DME production processes. *Reaction Chemistry & Engineering*, 8(11), 2826-2840.
- [18] Hayashi, H., Todoroki, A., Yasuto, A., & Ohno, Y. (2002, November). NKK DME diesel vehicle development and fleet test in JAPAN. In *The 14th international symposium on alcohol fuels*.
- [19] Kiyani, M., Sohrabi, M., & Rahmani, M. (1389). Kinetic investigation of direct synthesis reaction of dimethyl ether from synthesis gas. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 9(49), [In Persian].
- [20] Nazari, M., Mosayebi Behbahani, R., Gashtasbi, A., & Ghavipour, M. (1391). Evaluation of the effect of important operating factors and determination of optimal conditions in the production of dimethyl ether by dehydration method from methanol using gamma alumina catalyst. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 11(63), [In Persian].
- [21] Fedeli, M., Negri, F., Bornazzini, A., Montastruc, L., Manenti, F., & Kiss, A. A. (2024). Process design and downstream optimization of the direct synthesis route for cleaner production of dimethyl ether from biogas. *Journal of Cleaner Production*, 141060.
- [22] Mota Toledo, N., Millán, E., Pawelec, B., García Fierro, J. L., & Navarro Yerga, R. M. (2021). Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems.
- [23] Faisal, M. A., Puspaningrum, F., Novalia, F. Y., & Sabrilla, T. S. (2024). Reducing Energy Consumption in the Synthesis of Dimethyl Ether (DME) from Methanol Dehydration by Modifying Heat Transfer Unit Using Aspen HYSYS. *Journal of Chemical Engineering Research Progress*, 1(1), 24-32.

- [24] Keshavarz, A. (2009). Fabrication of aluminosilicate catalyst for the synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol dehydration. Kashan University, [In Persian].
- [25] Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., & Rahimpour, M. R. (2014). Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82, 150-172, [In Persian].
- [26] Catizzone, E., Aloise, A., Giglio, E., Ferrarelli, G., Bianco, M., Migliori, M., & Giordano, G. (2021). MFI vs. FER zeolite during methanol dehydration to dimethyl ether: The crystal size plays a key role. *Catalysis Communications*, 149, 106214.
- [27] Li, F., Ao, M., Pham, G. H., Jin, Y., Nguyen, M. H., Alawi, N. M., ... & Liu, S. (2020). A novel UiO-66 encapsulated 12-silicotungstic acid catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Today*, 355, 3-9.
- [28] Valero-Romero, M. J., Calvo-Muñoz, E. M., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2019). Phosphorus-containing mesoporous carbon acid catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(10), 4042-4053.
- [29] Herrera, C., Cortés-Reyes, M., Larrubia, M. Á., Domínguez-Barroso, M. V., Díaz-Rey, M. R., & Alemany, L. J. (2019). Dimethyl ether synthesis via methanol dehydration over Ta-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 582, 117088.
- [30] Jain, J. R., & Pillai, C. N. (1967). Catalytic dehydration of alcohols over alumina: mechanism of ether formation. *Journal of Catalysis*, 9(4), 322-330.
- [31] Bandiera, J., & Naccache, C. (1991). Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. *Applied catalysis*, 69(1), 139-148.
- [32] Kubelková, L., Nováková, J., & Nedomová, K. (1990). Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. *Journal of Catalysis*, 124(2), 441-450.
- [33] Sung, D. M., Kim, Y. H., Park, E. D., & Yie, J. E. (2010). Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides. *Research on Chemical Intermediates*, 36, 653-660.
- [34] Mollavali, M., Yaripour, F., Atashi, H., & Sahebdehfar, S. (2008). Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on γ -Al₂O₃ catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(9), 3265-3273.
- [35] Akarmazyan, S. S., Panagiotopoulou, P., Kambolis, A., Papadopoulou, C., & Kondarides, D. I. (2014). Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 136-148.
- [36] Arena, F., Dario, R., & Parmaliana, A. (1998). A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods. *Applied Catalysis A: General*, 170(1), 127-137.
- [37] Keshavarz, A. R., Rezaei, M., & Yaripour, F. (2011). Preparation of nanocrystalline γ -Al₂O₃ catalyst using different procedures for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(3), 334-338.
- [38] Hosseini, Z., Taghizadeh, M., & Yaripour, F. (2011). Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(2), 128-134.
- [39] Khaleel, A. (2010). Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: Flow rate effect. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1505-1509.
- [40] Ardy, A., Pohan, R. D. A., Rizkiana, J., Laniwati, M., & Susanto, H. (2019). Dehydration of methanol to dimethyl ether (DME): Performance of three types of catalyst at atmospheric pressure. In *AIP Conference Proceedings*, 2085(1), AIP Publishing.
- [41] Yaripour, F., Shariatinia, Z., Sahebdehfar, S., & Irandoukht, A. (2015). The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design. *Fuel*, 139, 40-50.
- [42] Armenta, M. A., Alvarez, L. H., Maytorena, V. M., Buentello-Montoya, D. A., Silva-Rodrigo, R., Olivias, A., & Flores-Sánchez, L. A. (2024). Highly dispersed Ag₂O-CuO nanospheres supported on γ - χ -Al₂O₃ for methanol dehydration to dimethyl ether. *Fuel*, 358, 130268.
- [43] Osman, A. I., Abu-Dahrieh, J. K., Rooney, D. W., Thompson, J., Halawy, S. A., & Mohamed, M. A. (2017). Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(12), 2952-2962.
- [44] Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Ateka, A., & Bilbao, J. (2013). Kinetic modelling for the dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering*, 32.
- [45] Zhou, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhang, T., Ye, M., & Liu, Z. (2020). Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(7), 1048-1061.
- [46] Sahebdehfar, S., Bijani, P. M., & Yaripour, F. (2022). Deactivation kinetics of γ -Al₂O₃ catalyst in methanol dehydration to dimethyl ether. *Fuel*, 310, 122443.

- [47] Boon, J., van Kampen, J., Hoogendoorn, R., Tanase, S., van Berkel, F. P., & van Sint Annaland, M. (2019). Reversible deactivation of γ -alumina by steam in the gas-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis communications*, 119, 22-27.
- [48] Abedpour, H., Moghadas, J., & Alizadeh, R. (1402). Adsorption of lead from aqueous solution using nanostructured silica aerogel/zeolite ZSM-5 composite. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 22(128), 7-32. doi:10.22034/ijche.2022.351399.1222, [In Persian].
- [49] Catizzone, E., Van Daele, S., Bianco, M., Di Michele, A., Aloise, A., Migliori, M., ... & Giordano, G. (2019). Catalytic application of ferrierite nanocrystals in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 273-282.
- [50] Rownaghi, A. A., Rezaei, F., Stante, M., & Hedlund, J. (2012). Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119, 56-61.
- [51] Catizzone, E., Migliori, M., Aloise, A., Lamberti, R., & Giordano, G. (2019). Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: catalytic assessment in dehydration reaction of methanol. *Journal of Chemistry*, 1-9.
- [52] Catizzone, E., Aloise, A., Migliori, M., & Giordano, G. (2017). The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration. *Journal of energy chemistry*, 26(3), 406-415.
- [53] Aloise, A., Marino, A., Dalena, F., Giorgianni, G., Migliori, M., Frusteri, L., ... & Giordano, G. (2020). Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302, 110198.
- [54] Pokatilov, I., Gritsenko, V., Zhokh, A., & Strizhak, P. (2023). ZSM-5/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Methanol Dehydration: Tuning Pore Structure by Carbon Nanotubes as a Pore-Forming Agent. *International Journal of Chemical Engineering*.
- [55] Aboul-Fotouh, S. M., Ali, L. I., Naghmash, M. A., & Aboul-Gheit, N. A. (2017). Effect of the Si/Al ratio of HZSM-5 zeolite on the production of dimethyl ether before and after ultrasonication. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45(5), 581-588.
- [56] Fei, J., Hou, Z., Zhu, B., Lou, H., & Zheng, X. (2006). Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 304, 49-54.
- [57] Pedram, M. Z., Kazemeini, M., Fattahi, M., & Amjadian, A. (2014). A physicochemical evaluation of modified HZSM-5 catalyst utilized for production of dimethyl ether from methanol. *Petroleum science and technology*, 32(8), 904-911.
- [58] Chaudhary, P. K., Arundhathi, R., Kasture, M. W., Samanta, C., Vankayala, R., & Thota, C. (2023). Temperature-dependent synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over beta zeolite: a novel approach to a sustainable fuel. *Royal Society Open Science*, 10(8), 230524.
- [59] Hosseini, S. Y., & Nikou, M. R. K. (2014). Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4421-4428.
- [60] Armenta, M. A., Maytorena, V. M., Alamilla, R. G., Valdez, R., & Olivas, A. (2019). Thermodynamic and catalytic properties of Cu-and Pd-oxides over mixed γ - χ -Al₂O₃ for methanol dehydration toward dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7276-7287.
- [61] Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A., & Shen, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 22-26.
- [62] Jun, K. W., Lee, H. S., Roh, H. S., & Park, S. E. (2002). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(6), 803-806.
- [63] Catizzone, E., Aloise, A., Migliori, M., & Giordano, G. (2017). From 1-D to 3-D zeolite structures: Performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 102-111.
- [64] Rutkowska, M., Macina, D., Mirocha-Kubieñ, N., Piwowarska, Z., & Chmielarz, L. (2015). Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 336-343.
- [65] Brunetti, A., Migliori, M., Cozza, D., Catizzone, E., Giordano, G., & Barbieri, G. (2020). Methanol conversion to dimethyl ether in catalytic zeolite membrane reactors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(28), 10471-10479.
- [66] Alharbi, W., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2015). Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ACS Catalysis*, 5(12), 7186-7193.
- [67] Alharbi, W., Brown, E., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2014). Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase. *Journal of Catalysis*, 319, 174-181.

- [68] Micek-Ilnicka, A., Bielańska, E., Lityńska-Dobrzyńska, L., & Bielański, A. (2012). Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ as the catalyst for ethanol conversion. *Applied Catalysis A: General*, 421, 91-98.
- [69] Al-Faze, R., Finch, A., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2020). Dehydration of methanol and ethanol over silica-supported heteropoly acids in the gas phase: Surface-type versus bulk-type catalysis mechanism. *Applied Catalysis A: General*, 597, 117549.
- [70] Ladera, R. M., Fierro, J. L. G., Ojeda, M., & Rojas, S. (2014). TiO₂-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol. *Journal of Catalysis*, 312, 195-203.
- [71] Peinado, C., Liuzzi, D., Ladera-Gallardo, R. M., Retuerto, M., Ojeda, M., Peña, M. A., & Rojas, S. (2020). Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts. *Scientific reports*, 10(1), 8551.
- [72] Torres-Linan, J., García-Rollán, M., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2021). Deactivation of a biomass-derived zirconium-doped phosphorus-containing carbon catalyst in the production of dimethyl ether from methanol dehydration. *Energy & Fuels*, 35(21), 17225-17240.
- [73] Palomo, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2019). Methanol dehydration to dimethyl ether on Zr-loaded P-containing mesoporous activated carbon catalysts. *Materials*, 12(13), 2204.
- [74] Jasińska, J., Krzyżyńska, B., & Kozłowski, M. (2011). Influence of activated carbon modifications on their catalytic activity in methanol and ethanol conversion reactions. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 925-931.
- [75] Masih, D., Rohani, S., Kondo, J. N., & Tatsumi, T. (2017). Low-temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 247-255.
- [76] Migliori, M., Catizzone, E., Aloise, A., Bonura, G., Gómez-Hortigüela, L., Frusteri, L., ... & Giordano, G. (2018). New insights about coke deposition in methanol-to-DME reaction over MOR-, MFI- and FER-type zeolites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 68, 196-208.
- [77] Dai, W., Kong, W., Wu, G., Li, N., Li, L., & Guan, N. (2011). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves. *Catalysis Communications*, 12(6), 535-538.