

Study on twin model of methanol-to-olefins intelligent process and its industrial application

Badanie bliźniaczego inteligentnego modelu procesu konwersji metanolu do olefin i jego zastosowania przemysłowego

DOI: 10.15199/62.2024.9.3

Opracowano model kinetyczny procesu konwersji metanolu do olefin MTO (*methanol-to-olefins*), który znacznie poprawił dokładność modelu tego procesu. Bliźniaczy model MTO został *on-line* zintegrowany z systemem reaktor-regenerator i jest zalecany jako podstawa do optymalnego sterowania procesem w czasie rzeczywistym.

The MeOH-to-olefins (MTO) reaction kinetic model was developed and greatly improved the model accuracy. An on-line twin MTO model was integrated with reactor-regenerator system and recommended as a basis for real-time optimal process control.

Słowa kluczowe: konwersja metanolu do olefin, cyfrowy bliźniak, proces przemysłowy

Keywords: methanol-to-olefins, digital twin, industrial process

Konwersja metanolu do olefin MTO jest ważnym procesem w produkcji karbochemicznych chemikaliów. W ostatnich latach, wraz ze wzrostem cen ropy naftowej, chemikalia na bazie węgla i gazu ziemnego budziły duże zainteresowanie, co przyczyniło się do znacznego wzrostu mocy produkcyjnych metanolu. Proces MTO opiera się na katalitycznym odwadnianiu metanolu. Obecnie prowadzonych jest wiele badań nad katalizatorami MTO i warunkami reakcji. Wiele międzynarodowych firm naftowych i chemicznych, takich jak Mobil Oil Corporation (Mobil), BASF, Exxon Mobil Corporation (Exxon), Universal Oil Products Corporation (UOP) i Haideruo Company (Norsk Hydro), dużo zainwestowało w proces MTO. W Chinach Dalian Institute of Chemical Technology (DICT), Beijing Institute of Petroleum, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology oraz East China University of Science and Technology prowadzą długoterminowe badania nad katalityczną reakcją MTO i osiągnęły znaczący postęp w badaniach katalizatorów tej reakcji. Znajomość kinetycznego mechanizmu reakcji jest wciąż na etapie dopracowywania. Obecnie naukowcy zwykle uważają, że proces MTO przebiega w trzech etapach: odwodnienie metanolu do eteru dimetylowego pod działaniem katalizatora, utworzenie początkowego wiązania C-C oraz

Methanol-to-olefins (MTO) is an important process for coal chemical production. In recent years, with the rise of oil prices, coal and natural gas chemicals have been developed rapidly, driving the significant growth of methanol production capacity. MTO process is based on catalytic methanol dehydration. At present, there are many studies carried out on the MTO catalysts and reaction conditions. Many international oil and chemical companies, such as like Mobil Oil Corporation (Mobil), BASF, Exxon Mobil Corporation (Exxon), Universal Oil Products Corporation (UOP) and Haideruo Company (Norsk Hydro), have invested a lot in the MTO process. In China, the Dalian Institute of Chemical Technology (DICT), Beijing Institute of Petroleum, Petroleum University, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, and East China University of Science and Technology are carrying out long-term research on the MTO catalytic reaction and achieved a significant progress in the study of reaction catalysts. The discussion of the reaction kinetic mechanism is still in the stage of refinement. Currently, the scientists usually believe that the MTO reaction is divided into three steps: the dehydration of methanol to dimethyl ether under the action of catalyst, the formation of initial C-C bond, and the conversion of short-chain olefins to long-chain olefins. Haw et al.¹⁾ studied the reaction induction period in the MTO process and the catalyst carbon deactivation step. The hydrocarbon pool mechanism proposed by Dahl et

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

China Coal Shaanxi Energy and Chemical Group Co., Ltd., Shaanxi Yulin 719000,
e-mail: tangshanxiaomei1998@hotmail.com

konwersja krótkołańcuchowych olefin na długołańcuchowe olefiny. Haw i współpracownicy¹⁾ badali okres indukcji reakcji w procesie MTO i etap dezaktywacji katalizatora. Mechanizm wielowęglowodorowy zaproponowany przez Dahla i współpracowników^{2, 3)} został powszechnie zaakceptowany w przemyśle. W okresie indukcji reakcji dochodzi do tworzenia się wielu związków węglowodorowych i powstawania węglowodorów krótkołańcuchowych. Tworzenie wielu węglowodorów jest niezbędne do produkcji krótkołańcuchowych olefin. W miarę postępu reakcji ich aktywność stopniowo maleje i ostatecznie powstają złogi węgla. Osadzanie się węgla na katalizatorze wpływa z jednej strony na selektywność katalizatora, a z drugiej powoduje jego dezaktywację. Całkowita szybkość reakcji MTO zmienia się w zależności od zawartości węgla osadzonego na katalizatorze.

Obecne badania kinetyki MTO można podzielić na 2 kategorie⁴⁻⁸⁾: badania kinetyki reakcji typu mechanistycznego obejmujące wszystkie reakcje pierwotne oraz badania kinetyki w wyniku eksperymentalnych obliczeń teorii kwantowej. W 1983 r. Mihail i współpracownicy⁹⁾ opracowali model kinetyczny zawierający 53 proste równania. Park i Froment¹⁰⁾ podali 726 prostych równań zawierających 225 elementów. Ich metoda ma ogromne znaczenie w ujawnianiu mechanizmu reakcji i praw rządzących procesem, ale jest niepraktyczna ze względu na nadmierną liczbę równań parametrycznych.

Zastosowano również podejście zbiorcze, ignorując szczegóły prostej reakcji i uzyskując ogólny efekt reakcji. Zagregowany model kinetyczny jest obecnie głównym kierunkiem badań, który polega na podzieleniu układu reakcyjnego na kilka zagregowanych komponentów, wykorzystywanych do obsługi złożonego układu reakcyjnego. Bos i współpracownicy¹¹⁾ ustalili 8-agregatowy model kinetyczny reakcji MTO, Gayubo i współpracownicy¹²⁾ zaproponowali model 5-agregatowy na podstawie odpowiedniego uproszczenia modelu, a Guozhen i współpracownicy¹³⁾ zmodyfikowali model 5-agregatowy. Modele te były szeroko stosowane w wielu badaniach¹⁴⁻¹⁶⁾.

W procesie MTO, oprócz pierwotnej reakcji konwersji metanolu do olefin, reakcje wtórne alkanów, olefin i węgla kumenowego są generowane przez izomeryzację, tworzenie jonów dwubiegunowych, rozszczepienie, przeniesienie wodoru i inne złożone reakcje krótkołańcuchowych olefin przebiegające na katalizatorze, które wpływają na selektywność lekkich olefin w procesie MTO. Istniejące modele kinetyczne reakcji MTO mają pewne wady¹⁷⁻²⁰⁾. Korelacja danych laboratoryjnych jest słaba, a modele nie zostały zweryfikowane pod względem praktycznym. Wprawdzie stosowane do tej pory 8- i 5-elementowe modele kinetyki reakcji osiągnęły pewien stopień dokładności w walidacji danych laboratoryjnych, ale występował duży błąd w przewidywaniach obliczeniowych stosowanych w tym czasie w przemyśle. Po drugie, zaniedbano badanie reakcji wtórnych w procesie MTO, co spowodowało błąd przewidywania rozkładu produktu. Wreszcie, nie zapro-

al.^{2, 3)} has been widely accepted by the industry. During the reaction induction period, the formation of hydrocarbon pool species takes place. After the formation of hydrocarbon pool, the short-chain hydrocarbons are formed. The formation of hydrocarbon pools is necessary for the production of short-chain olefins. As the reaction progresses, the activity of hydrocarbon pools similar to carbon deposits gradually decreases, and carbon deposits are eventually formed. Carbon accumulation affects the selectivity of the catalyst on the one hand, and results in catalyst deactivation on the other. The total reaction rate of MTO varies with the carbon content on the catalyst.

The current studies of MTO kinetics can be divided into 2 categories⁴⁻⁸⁾: the mechanistic type reaction kinetics listing all the primitive reactions and the obtained by experimental quantum theory calculations. In 1983, Mihail et al.⁹⁾ developed a kinetic model containing 53 simple equations. Park and Froment¹⁰⁾ developed 726 simple equations containing 225 elements. Their method is of great significance in revealing the reaction mechanism and the law of the reaction process, but the practicality of the model is affected by the excessive number of parametric equations.

An aggregate approach, ignoring the details of the simple reaction and obtaining the overall reaction effect was also done. The aggregate kinetic model is the main research direction at present, which is to divide the reaction system into several aggregate components, used to deal with the complex reaction system. Bos et al.¹¹⁾ established the 8 aggregate reaction kinetic model of MTO reaction, Gayubo et al.¹²⁾ proposed the 5 aggregate model on the basis of the appropriate simplification of the model, and Guozhen et al.¹³⁾ modified the 5 aggregate model. The models were widely used. widely used in a large number of studies¹⁴⁻¹⁶⁾.

In the MTO process, in addition to the primary reaction of methanol conversion to olefins, the secondary reactions of alkanes, olefins, and cumene carbon are generated by isomerisation, zwitterionisation, cleavage, hydrogen transfer, and other complex reactions of the short-chain olefins on the catalyst, which affect the selectivity of light olefins in the MTO process. The existing MTO reaction kinetic models mainly suffer from some shortcomings¹⁷⁻²⁰⁾. The correlation of laboratory data is poor, and the models were practicality not verified. First of all, the 8-set total and 5-set total reaction kinetics models used so far had achieved a certain degree of accuracy in the validation of laboratory data, but there was a large error in the computational prediction used in the industry that time. Secondly, the study of secondary reaction in the reaction process was neglected, which resulted in the error of product distribution prediction due to the deviation of reaction time. Finally, no modelling method was proposed for the cyclic operation of the regenerator and catalyst.

Table 1. Primary reactions of methanol conversion

Tabela 1. Podstawowe reakcje konwersji metanolu

Reaction number/ Nr reakcji	Chemical reaction/ Reakcja chemiczna
1	methanol-methane/metanol-metan
2	methanol-ethane/metanol-etan
3	methanol-ethylene/metanol-etylen
4	methanol-propane/metanol-propan
5	methanol-propylene/metanol-propylen
6	methanol-C ₄ /metanol-C ₄
7	methanol-C ₅₊ /metanol-C ₅₊
8	methanol-coke/metanol-koks

ponowano żadnej metody modelowania cyklicznej pracy regeneratora i katalizatora.

W związku z tymi niedociągnięciami, kinetyczny model agregacji reakcji MTO przedstawiony w niniejszym badaniu łączy kluczowe składniki w przemysłowym procesie MTO, sprowadzając złożony system reakcji do kilku równań reakcji zgodnie z pewnymi zasadami i rozwiązuje powyższe problemy poprzez zagregowaną sieć reakcji i model kinetyczny. Zbierając *on-line* dane DCS (*data collection system*), przewidziano rozrzut głównych produktów, a liczba cykli katalizatora, temperatura reakcji, zawartość wody w materiale reakcyjnym i zawartość węgla na katalizatorze zostały dostosowane do rzeczywistych potrzeb produkcji.

Część badawcza

Metodyka badań

Opracowanie nowego modelu

Metodyka i schemat wdrożenia nowego systemu modelowania reakcji MTO opierały się na 5 podsystemach: modelu mechanizmu reakcji i kinetyki reakcji, modelu reaktora, modelu regeneratora, modelu cyklu katalizatora i modelu integracji reakcji. Zgodnie z rzeczywistymi danymi produkcji przemysłowej potwierdzono występowanie reakcji pierwotnych i wtórnych w reaktorze. Reakcje te zostały przedstawione w tabelach 1 i 2.

Mechanizm reakcji

Mechanizm procesu MTO został przedstawiony na rys. 1. Głównymi produktami reakcji MTO są etylen i propylen, a produktami ubocznymi są koks, metan, etan, propan, C₄ i C₅₊. Dla podanych w tabelach 1 i 2 reakcji równania wydajności zapisano w postaci zależności (1)–(5).

Równanie kinetyczne dla reakcji pierwotnych:

$$\frac{dX_i}{d\left(\frac{W}{F_{MO}}\right)} = \frac{k_i X_A}{(1+K_W X_W)(1+k_d X_A t)} \quad (1)$$

$i = 1-8$

Table 2. Secondary reactions

Tabela 2. Reakcje wtórne

Reaction number/Nr reakcji	Chemical reaction/ Reakcja chemiczna
9	propylene-ethylene/propylen-etylen
10	propylene-propane/propylen-propan
11	propylene-C ₄ /propylen-C ₄
12	propylene-coke/propylen-koks
13	ethylene-ethane/etylen-etan
14	ethylene-methane/etylen-metan
15	C ₄ -ethylene/C ₄ -etylen
16	methane-coke/metan-koks
17	methane-CO/metan-CO
18	methane-CO ₂ /metan-CO ₂

In view of the above shortcomings, the MTO reaction kinetic aggregation model provided in this study combines the key components in industrial MTO production, summarizes the complex reaction system into several reaction equations according to certain principles, and solves the above problems through the aggregated reaction network and kinetic model. By collecting the DCS data online, the distribution of main products was predicted, and the amount of catalyst cycles, the reaction temperature, the water content of the reaction material and the carbon content of the catalyst were adjusted according to the actual needs of production.

Studies

Methodology

Establishment of a new model

The methodology and implementation scheme of the MTO reaction regeneration model system was based on 5 subsystems: the reaction mechanism and reaction kinetics model, the reactor model, the regenerator model, the catalyst cycling model and the reaction regeneration integration model. According to the actual industrial production data, primary and secondary reactions occurring in the reactor were confirmed. The reactions were collected in Tables 1 and 2.

Reaction mechanism

The MTO conversion mechanism was shown on Fig. 1. The main reaction products of the MTO reaction are ethylene and propylene, and the by-products are coke, methane, ethane, propane, C₄ and C₅₊. For the reactions given in Tables 1 and 2, yield equations are (1)–(5).

Kinetic equation for primary reactions:

$$\frac{dX_i}{d\left(\frac{W}{F_{MO}}\right)} = \frac{k_i X_A}{(1+K_W X_W)(1+k_d X_A t)} \quad (1)$$

$i = 1-8$

Równania kinetyczne dla reakcji wtórnych:

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C3=t}}\right)} = \frac{k_j X_{C3=t}(1+k_d X_{C3=t})}{(1+K_W X_W)} \quad (2)$$

$$j = 9, 10, 11, 12$$

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C2=t}}\right)} = \frac{k_j X_{C2=t}(1+k_d X_{C2=t})}{(1+K_W X_W)} \quad (3)$$

$$j = 13, 14$$

$$\frac{dX_{15}}{d\left(\frac{W}{F_{C4}}\right)} = \frac{k_{15} X_{C4}(1+k_d X_{C4}t)}{(1+K_W X_W)} \quad (4)$$

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C1}}\right)} = \frac{k_j X_{C1}(1+k_d X_{C1}t)}{(1+K_W X_W)} \quad (5)$$

$$j = 16, 17, 18$$

$$k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT}$$

Kinetic equations for secondary reactions:

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C3=t}}\right)} = \frac{k_j X_{C3=t}(1+k_d X_{C3=t})}{(1+K_W X_W)} \quad (2)$$

$$j = 9, 10, 11, 12$$

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C2=t}}\right)} = \frac{k_j X_{C2=t}(1+k_d X_{C2=t})}{(1+K_W X_W)} \quad (3)$$

$$j = 13, 14$$

$$\frac{dX_{15}}{d\left(\frac{W}{F_{C4}}\right)} = \frac{k_{15} X_{C4}(1+k_d X_{C4}t)}{(1+K_W X_W)} \quad (4)$$

$$\frac{dX_j}{d\left(\frac{W}{F_{C1}}\right)} = \frac{k_j X_{C1}(1+k_d X_{C1}t)}{(1+K_W X_W)} \quad (5)$$

$$j = 16, 17, 18$$

$$k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT}$$

Powyższy mechanizm reakcji umożliwił zaproponowanie dwuetapowego procesu tworzenia systemu modelowania reaktora przemysłowego.

Etapy tworzenia modelu kinetyki reakcji

Etap 1. Segmentacja wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej zgodnie z rzeczywistym stadium przebiegu reakcji w procesie MTO.

Etap 2. Wyznaczenie kinetycznych równań reakcji.

Etap 3. Określenie stałych reakcji i energii aktywacji dla każdej reakcji. Wartości energii aktywacji reakcji można znaleźć w literaturze, a stałe reakcji można dostosować i określić zgodnie z danymi eksperymentalnymi i rzeczywistymi danymi produkcyjnymi.

Etap 4. Określenie zmiennych wejściowych modelu: objętość metanolu zasilającego, objętość wody zasilającej, czystość metanolu zasilającego, temperatura reakcji, ciśnienie reakcji, objętość katalizatora, objętość złoża fazy gęstej reaktora, zawar-

Based on the above reaction mechanism, a two-step process for establishing an industrial reactor modelling system was proposed.

Reaction kinetics model modelling steps

Step 1. Segmentation of total components of reaction mixture according to the actual stage of the MTO reaction course.

Step 2. Determination of the reaction kinetic equations.

Step 3. Determination of the reaction constants and activation energies for each reaction. The values of reaction activation energy can be referred to in the literature, and the reaction constants can be adjusted and determined according to experimental data and actual production data.

Step 4. Determination of the model input variables: feed methanol volume, feed water volume, feed methanol purity, reaction temperature, reaction pressure, catalyst cycle volume, reactor dense-phase bed volume, regeneration catalyst carbon content.

Step 5. Determination of the reaction time unit (typically 0.01–0.1 s).

Step 6. After determining the reaction kinetic model, establishing an on-line model calculation system for industrial reactors.

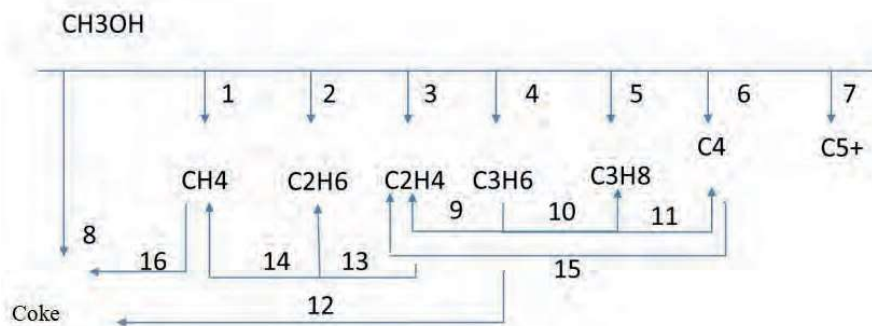


Fig. 1. Reaction mechanism diagram

Rys. 1. Diagram mechanizmu reakcji

Results and discussion

A 12-set total reaction kinetics model was used to describe the MTO process. Compared with the previo-

tość węgla w katalizatorze regenerowanym.

Etap 5. Określenie czasu reakcji (zwykle 0,01–0,1 s).

Etap 6. Po określeniu modelu kinetycznego reakcji stworzenie systemu obliczania modelu *on-line* dla reaktorów przemysłowych.

Wyniki i ich omówienie

Do opisu procesu MTO wykorzystano 12-elementowy model kinetyki reakcji. W porównaniu z poprzednimi modelami (5- i 8-elementowym), w pełni odzwierciedlał on warunki przemysłowego procesu MTO. Porównanie obliczeń modelu reaktora z rzeczywistymi danymi z analizatora przedstawiono na rys. 2. Obliczenia 12-elementowego modelu całkowitego z dużą dokładnością odpowiadały trendowi rzeczywistych danych analitycznych. Średni błąd był mniejszy niż 0,13%, a wartość bezwzględna maksymalnego błędów względnego była mniejsza niż 0,6%, co było wartością znacznie mniejszą niż podawane w literaturze^{1,2)}, gdzie średni błąd był mniejszy niż 5%, a wartość bezwzględna maksymalnego błędów względnego była mniejsza niż 11%. Wynik ten zasadniczo spełniał wymagania produkcji przemysłowej.

Wnioski

MTO jest głównym procesem w przedsiębiorstwach zajmujących się chemikaliami uzyskanymi w procesach przeróbki węgla, a optymalizacja jego warunków ma ogromne znaczenie dla poprawy funkcjonowania i zarządzania przedsiębiorstwem. Po raz pierwszy zaproponowano koncepcję reakcji wtórnych jako model kinetyczny do obliczeń. Oceniono wpływ temperatury reakcji, ciśnienia reakcji, zawartości wody w surowcach reakcyjnych, zawartości węgla w katalizatorze i czasu trwania reakcji na wydajność różnych produktów reakcji obliczonych przez model kinetyczny w rzeczywistym procesie MTO. Opracowany inteligentny dynamiczny model reakcji MTO może modyfikować warunki reakcji *on-line*, przewidywać wydajność dienów, szybkość koksowania i zużycie metanolu na potrzeby operatorów oraz dostosowywać parametry sterowania procesem w celu osiągnięcia maksymalnych korzyści.

E_i – reaction activation energy/energia aktywacji reakcji, kJ/mol

F_{MO} – formaldehyde feed rate/szybkość podawania formaldehydu, g/h

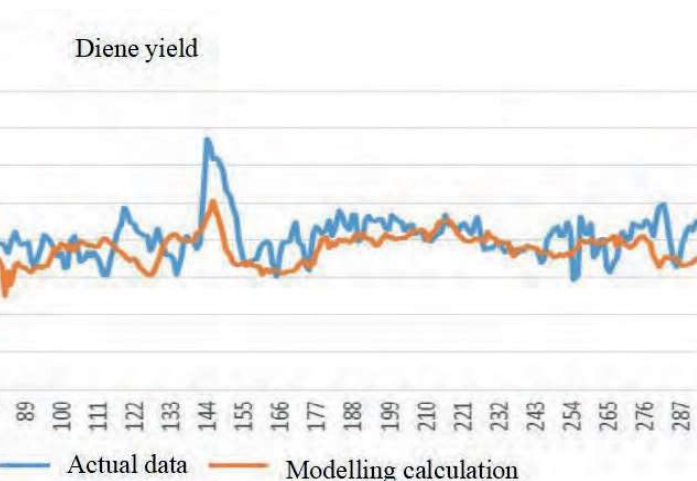


Fig. 2. Effective diagram of industrial application

Rys. 2. Efektywny schemat zastosowań przemysłowych

us 5-set total and the 8-set total models, it more fully reflected the industrial MTO process conditions. The comparison between the reactor model calculations and the actual analyzer data was shown in Fig. 2. The 12-set total model calculations matched the trend of the actual analytical data with high accuracy. The average error was less than 0.13%, and the absolute value of the maximum relative error was less than 0.6%, which was much smaller than that reported in the literature^{1,2)}, where the average error was less than 5%, and the absolute value of the maximum relative error was less than 11%. This result basically met the needs of industrial production requirements.

Conclusions

The MTO process is a main part of coal chemical enterprises and optimization its conditions is of great significance to the improvement of enterprise operation and management. A concept of secondary reactions for the first time was proposed as a kinetic model for calculations. The effects of reaction temperature, reaction pressure, water content in reaction raw materials, carbon content in catalyst, and reaction residence time on the yield of various reaction products calculated by the kinetic model in actual production of MTO reaction were evaluated. The MTO reaction intelligent dynamic model developed can modify reaction conditions *on-line*, predict the yield of dienes, coking rate, and methanol consumption, for reference by operators, and adjust process control parameters to achieve maximum benefits.

Symbols used/Użyte symbole

K_{10} – rate constant for the conversion of propylene to propane/stała szybkości konwersji propylenu do propanu

K_{11} – rate constant for the conversion of C_4 to ethylene/stała szybkości konwersji C_4 do etylenu

K_w – water adsorption resistance factor/współczynnik odporności na adsorpcję wody
 K_1 – rate constant for the conversion of methanol to C_1 /stała szybkości konwersji metanolu do C_1
 K_2 – rate constant for the conversion of methanol to ethane/stała szybkości konwersji metanolu do etanu
 K_3 – rate constant for the conversion of methanol to ethylene/stała szybkości konwersji metanolu do etylenu
 K_4 – rate constant for the conversion of methanol to propylene/stała szybkości konwersji metanolu do propylenu
 K_5 – rate constant for methanol to propane/stała szybkości konwersji metanolu do propanu
 K_6 – rate constant for the conversion of methanol to C_4 /stała szybkości konwersji metanolu do C_4
 K_7 – rate constant for the conversion of methanol to C_{5+} /stała szybkości konwersji metanolu do C_{5+}
 K_8 – rate constant for the conversion of methanol to C/stała szybkości konwersji metanolu do węgla
 K_9 – rate constant for the conversion of propylene to ethylene/stała szybkości konwersji propylenu do etylenu

K_{12} – rate constant for the conversion of ethylene to ethane/stała szybkości konwersji etylenu do etanu
 K_{13} – rate constant for the conversion of propylene to methane/stała szybkości konwersji propylenu do metanu
 k_i^0 – indexing factor/współczynnik, mol/(g·kPa·h)
 t – reaction time/czas reakcji, s
 W – catalyst loading/ładunek katalizatora, g
 X_A – molar fraction of methanol conversion/frakcja molowa konwersji metanolu
 X_1 – molar fraction of C_1 /frakcja molowa C_1
 X_2 – molar fraction of ethane/frakcja molowa etanu
 X_3 – molar fraction of ethylene/frakcja molowa etylenu
 X_4 – molar fraction of propylene/frakcja molowa propylenu
 X_5 – molar fraction of propane/frakcja molowa propanu
 X_6 – molar fraction of C_4 /frakcja molowa C_4
 X_7 – molar fraction of C_{5+} /frakcja molowa C_{5+}
 X_W – molar fraction of H_2O /frakcja molowa H_2O
 T – reaction temperature/temperatura reakcji, °C
 R – constant factor 8.314/stały współczynnik 8,314

Received/Otrzymano: 20-06-2024

REFERENCES/LITERATURA

- [1] J.F. Haw, W. Song, G.M. Marcus, *Acc. Chem. Res.* 2003, **36**, 317.
- [2] I.M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* 1993, **20**, 329.
- [3] I.M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* 1994, **149**, 458.
- [4] Y.F. Zuo, Y.P. Zhang, Q. Ren, Y.H. Xu, Y.B. Luo, X.T. Shu, *Catal. Commun.* 2022, **168**, 106461.
- [5] I. Amghizar, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, *Engineering* 2017, **3**, 171.
- [6] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, **51**, 5810.
- [7] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjrgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 14770.
- [8] M.S. Beheshti, M. Behzad, J. Ahmadpour, H. Arabi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020, **29**, 1109699.
- [9] R. Mihail, S. Straja, G.H. Maria, G. Muscat, G.R. Pop, *Chem. Eng. Sci.* 1983, **38**, No. 9, 1581.
- [10] T.-Y. Park, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, **40**, No. 20, doi:10.1021/ie0008530.
- [11] A.N.R. Bos, P.J.J. Tromp, H.N. Akse, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34**, No. 11, 3808.
- [12] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A.E. Sánchez del Campo, A.M. Tarrío, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, **39**, No. 2, doi:10.1021/ie990188z.
- [13] Q. Guozhen, X. Zaiiku, Ch. Qingling, *Chem. Reaction Eng. Technol.* 2013, **29**, No. 1, 1.
- [14] A. Zabihpour, J. Ahmadpour, F. Yaripour, *Chem. Eng. Sci.* 2023, **273**, 118639.
- [15] J. Li, S. Liu, H. Zhang, E. Lü, P. Ren, J. Ren, *Chin. J. Catal.* 2016, **37**, 308.
- [16] M. Khanmohammadi, S. Amani, A.B. Garmarudi, A. Niaei, *Chin. J. Catal.* 2016, **37**, 325.
- [17] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem.* 2006, **111**, No. 1, 13.
- [18] P.A. Reyniers, L.A. Vandewalle, S. Saerens, P. Smedt, G.B. Marin, K.M. Van Geem, *Appl. Therm. Eng.* 2016, **115**, 477.
- [19] M.R. Gogate, *Pet. Sci. Technol.* 2019, 559.
- [20] B. Yu, I. Chien, *Chem. Eng. Technol.* 2016, **39**, 1.

