

## اثر نسبت Si/Al روی خواص فیزیکی - شیمیایی LaAPSO-34 نانوساختار جهت استفاده در

### تبدیل متانول به الفین‌های سبک

ابوالفضل آموزگار<sup>\*21</sup> و محمد حقیقی<sup>2,1</sup>

#### چکیده

نسبت Si/Al از جمله پارامترهای موثر بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 می باشد. استفاده از نسبت بهینه Si/Al در این غربال مولکولی کارایی آنها را تا حد چشمگیری در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک افزایش داده است. کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های گوناگون Si/Al به روش هیدروترمال سنتز و با آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR تعیین خصوصیات شدند. نتایج آنالیز XRD نشان دادند که در نسبت‌های پایین Si/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FESEM نشان داد با افزایش نسبت Si/Al ذرات مکعبی شکل چابازیت به صورت کامل ایجاد شده، اما در نسبت‌های بالای Si/Al صافی سطح ذرات کاتالیستی کاهش یافت. آنالیز EDX حضور عناصر سازنده این زئولیت را تایید کرد و پراکندگی یکنواخت اجزا را نشان داد. نتایج بدست آمده از آنالیز BET نشان دادند که با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3 سطح ویژه در کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 افزایش یافته است. پیک‌های ناشی از آنالیز FTIR گروه‌های عاملی ساختار چابازیت را در نسبت‌های گوناگون Si/Al تایید نمود. نتایج ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها نشان دادند که با افزایش دمای واکنش مقدار تبدیل متانول افزایش یافته است. با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3 کارایی کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 بهبود یافت و مدت زمان بیش‌تری طول کشید تا کاتالیست غیرفعال شود.

واژه‌های کلیدی: LaAPSO-34، اثر Si/Al، متانول، الفین‌های سبک، MTO.

1- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران.

2- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران.

\* - نویسنده مسئول مقاله: amoozgar.a@gmail.com

## پیشگفتار

اتیلن و پروپیلن از جمله الفین‌های سبک بشمار می‌روند که به عنوان خوراک صنایع پتروشیمی بسیار پرمصرف می‌باشند [1]. در فرایند تبدیل متانول به الفین ( $MTO^1$ )، متانول بدست آمده از گاز طبیعی، زغال سنگ و یا توده‌های زیستی می‌تواند با بازده نسبتاً بالایی به الفین‌های سبک تبدیل گردد [2]. برای انجام این فرایند به کاتالیست‌هایی با خواص اسیدی نیاز است که از آن جمله می‌توان به زئولیت SAPO-34 اشاره نمود. این غربال مولکولی انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به الفین‌های سبک داراست، اما به دلیل دارا بودن حفرات بسیار کوچک، در اثر کک‌گرفتگی به سرعت غیرفعال می‌شود [3-5]. با تنظیم اسیدیته سایت‌های فعال کاتالیست، می‌توان ضمن بهبود عملکرد آن در فرایند MTO، تولید کک را به تأخیر انداخت و طول عمر کاتالیست را افزایش داد.

پارامترهای گوناگونی بر اسیدیته و دیگر خواص فیزیکی - شیمیایی کاتالیست نانوساختار SAPO-34 موثر است که از آن جمله می‌توان به نسبت Si/Al و نیز حضور برخی از یون‌های فلزی در ساختار کاتالیست اشاره کرد [6 و 5]. با تغییر نسبت Si/Al در ژل اولیه کاتالیست، افزون بر تغییر در ساختار کریستالی آن، چگونگی قرارگیری و چیدمان اتم‌های سیلیسیم در شبکه ساختاری کاتالیست تغییر کرده و بدین ترتیب اسیدیته مکان‌های اسیدی تغییر می‌کند [6]. در نسبت‌های پایین Si/Al، اتم‌های Si با مکانسیم جانیشینی SM2 وارد ساختار کریستالی می‌شوند؛ به این صورت که یک اتم سیلیسیم جانشین یک اتم فسفر شده و با ایجاد بار منفی در شبکه، سایت‌های اسیدی برونشستد بدست می‌آید، اما در نسبت‌های بالای Si/Al مکانسیم جانیشینی SM3 بر SM2 غالب می‌شود. در جانیشینی SM3 دو اتم سیلیسیم به گونه همزمان جانشین دو اتم فسفر و آلومینیم که در همسایگی هم هستند، می‌شود. در این حالت بار شبکه ساختاری تغییر نکرده و تنها قدرت سایت‌های اسیدی موجود افزایش می‌یابد [7]. از این رو با توجه به آن که چه مقدار از اتم‌های Si و با چه مکانیسمی وارد شبکه‌ی ساختاری کاتالیست شده است، تعداد و قدرت سایت‌های اسیدی

موجود در ساختار کریستالی تعیین می‌شود [8, 9]. از سوی دیگر، قرارگیری یون‌های فلزی در شبکه ساختاری کاتالیست بر نحوه‌ی چیدمان اتم‌های Si در ساختار موثر بوده و بدین ترتیب اسیدیته‌ی سایت‌های فعال را تغییر می‌دهد [10-12]. بهبود عملکرد کاتالیست SAPO-34 به کمک حضور یون‌های مثبت فلزی برای فرایندهای گوناگونی مانند تبدیل کلرومتان به الفین‌های سبک [13]، تجزیه ترکیبات نیتروژن‌دار [14, 15] و تبدیل متانول به الفین‌های سبک [16-18] گزارش شده است، اما با این حال شرایط گوناگون سنتر همچون منبع مواد اولیه، درصد اجزا، نوع الگوساز، زمان و دمای سنتر می‌تواند سبب نتایج گوناگونی گردد [19]. پژوهش‌ها بیانگر آن است که حضور یون‌های فلزی مانند نیکل و منگنز در ساختار کریستالی کاتالیست معمولاً انتخاب‌پذیری را نسبت به اتیلن افزایش داده و تولید متان را کاهش می‌دهد [20, 21]. در فرایندهایی همچون هیدروژن‌زدایی اتان جهت تولید اتیلن، قرارگیری اتم‌های لانتانیم در ساختار کریستالی کاتالیست ضمن افزایش مقدار تبدیل اتان، انتخاب‌پذیری اتیلن را افزایش داده است [22]. با قرارگیری La و Ce بر روی پایه SAPO-34 به روش تلقیح و تهیه کاتالیست Ce-La/SAPO-34 مشاهده شده است که دما و مقدار بارگذاری فلزات لانتانیم و سریم بر انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک در کراکینگ نفتا مؤثر می‌باشد؛ به گونه‌ای که در دمای ثابت و مقادیر ثابتی از Ce، اضافه شدن مقدار بارگذاری La تا مقدار خاصی، بازده تولید پروپیلن را افزایش داده و مقادیر بیش‌تر بارگذاری، منجر به کاهش بازده تولید پروپیلن می‌گردد [23]. بارگذاری متناسب لانتانیم می‌تواند از کک‌گرفتگی SAPO-34 جلوگیری کرده، در حالی که مقادیر زیاد آن اثر معکوس داشته و سبب غیرفعال شدن سریع کاتالیست می‌گردد [24].

با توجه به اثر حضور یون‌های فلزی در ساختار کریستالی کاتالیست SAPO-34 و نیز تأثیر فلز لانتانیم بر عملکرد این غربال مولکولی و همچنین، با توجه به آن که نسبت کلیدی Si/Al، بر خواص و عملکرد کاتالیست SAPO-34 تأثیری به سزا داراست. به نظر می‌رسد با بررسی اثر همزمان این دو پارامتر، می‌توان به کاتالیستی با

<sup>1</sup> -Methanol to Olefins

$1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:x\text{SiO}_2:2\text{TEAOH}:0.05\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$   
 $70\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.2, 0.4$  and  $0.6$ )  
 تری‌ایزوپروپیلات به تدریج به الگوساز تترااتیل‌آمونینوم هیدروکساید اضافه شد و به مدت 90 دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا کاملاً یکنواخت گردد. سپس فیومد سیلیکا و آب به تدریج به مخلوط اضافه شده و بمنظور تهیه ژلی یکنواخت به مدت 60 دقیقه هم زده شد. به دنبال آن نمک نیترات لانتانیم به صورت پودر به مخلوط اضافه شده و ژل به مدت 60 دقیقه مخلوط گردید. پس از آن اسید اورتوفسفریک به تدریج و به صورت قطره قطره به ژل اضافه شد. با اتمام مرحله اضافه شدن اسید، مرحله پیرسازی آغاز شده و به ژل زمان داده می‌شود تا به مدت 24 ساعت، در دمای محیط و با سرعت 500rpm هم زده شود. پس از مرحله پیرسازی، ژل بدست آمده در ظرف تفلونی 90ml ریخته شد و در اتوکلاو قرار گرفت. با بستن درب اتوکلاو، آن را در آون با دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت زمان 24 ساعت قرار داده تا عملیات هسته‌زایی و کریستالیزاسیون به روش هیدروترمال انجام شود. با اتمام مرحله کریستالیزاسیون، کریستال‌های جامد بدست آمده پس از چند بار شستشو به کمک آب مقطر و خنثی شدن pH آن‌ها، در دمای  $110^\circ\text{C}$  و به مدت زمان 24 ساعت در جریان هوا خشک شدند. کاتالیست‌ها در نهایت بمنظور عملیات کلسیناسیون به مدت 12 ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. پودر حاصله، طی عملیات پرس و شکل‌دهی به ذراتی با اندازه 1mm تبدیل شده و در میکروراکتور شیشه‌ای بستر ثابت بارگذاری گردید و در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. فرایند سنتز مرحله به مرحله کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های متفاوت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در شکل 1 آورده شده است.

انتخاب‌پذیری بالا نسبت به الفین‌های سبک و نیز با بیش‌ترین پایداری در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک دست یافت. برای این منظور ضمن وارد کردن یون‌های لانتانیم به ساختار کریستالی غربال مولکولی SAPO-34، نمونه‌هایی از کاتالیست نانوساختار LaASPSO-34 با نسبت‌های گوناگون Si/Al تهیه شد. کاتالیست‌های سنتز شده با آنالیزهایی همچون XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR تعیین خصوصیات گردید. با بهره‌گیری از سامانه‌ای آزمایشگاهی که در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست واقع در دانشگاه صنعتی سهند طراحی و ساخته شد، عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 در فرایند MTO مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

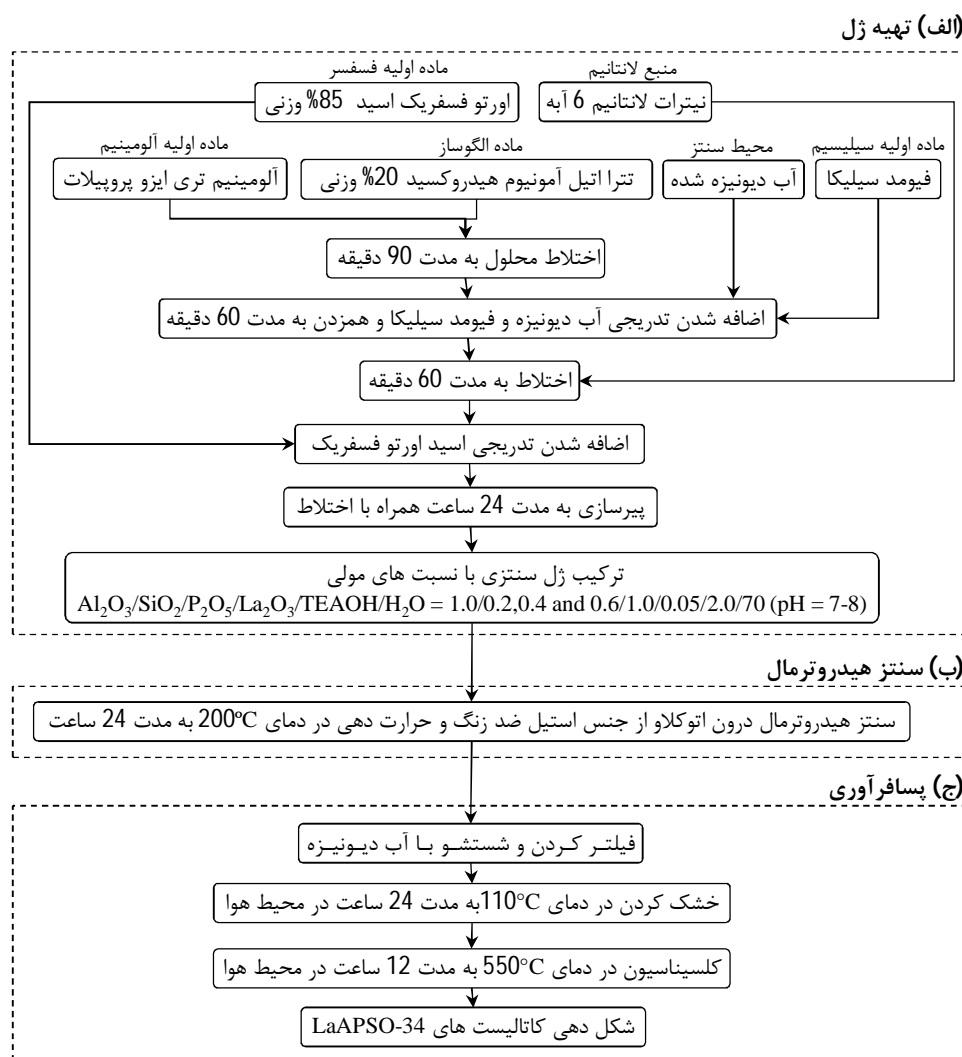
### مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های

#### نانوساختار

بمنظور سنتز کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 از پیش‌ماده‌های آلومینوم تری‌ایزوپروپیلات به عنوان منبع آلومینا، اورتوفسفریک اسید به عنوان منبع فسفات و نیترات لانتانیم 6-آبه به عنوان منبع فلز لانتانیم، تهیه شده از شرکت Merck و نیز از فیومد سیلیکا به عنوان منبع سیلیسیم و تترااتیل‌آمونینوم هیدروکساید در نقش الگوساز آمینی، از شرکت Aldrich و هم‌چنین، از آب مقطر دیونیزه به عنوان حلال، تهیه شده از شرکت Kasra استفاده شد.

### روش سنتز کاتالیست‌های نانوساختار

کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34، مانند بسیاری دیگر از ژولیت‌ها با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده‌اند. از اینرو جهت تهیه ژل اولیه با ترکیب مولی



شکل ۱- نمودار جریان مراحل سنتز کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های متفاوتی از Si/Al.

ایکس به وسیله دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت کشور آلمان در محدوده  $2\theta$  مابین 8 تا 50 درجه و با سرعت روبشی  $0/02s^{-1}$  انجام شده است. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)<sup>3</sup> برای مشاهده ریخت‌شناسی ذرات کاتالیست‌های سنتز شده، اندازه ذرات و نیز توزیع اندازه آن‌ها استفاده شده است که به وسیله دستگاه FESEM مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi کشور ژاپن اندازه گیری شده است. جهت بررسی و شناسایی عناصر موجود در ساختار نانوکریستالی کاتالیست‌های سنتز شده، تعیین نوع و مقدار پراکندگی اجزای گوناگون موجود در ساختار و

## روش‌های تعیین خصوصیات کاتالیست‌های نانوساختار

بمنظور تعیین خصوصیات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده، از آنالیزهای گوناگونی استفاده شده است. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>1</sup> جهت بررسی کریستالوگرافی و شناسایی کمی مواد، تعیین نوع فاز و مقدار بلورینگی ترکیبات گوناگون مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، با استفاده از این آنالیز و به کمک رابطه شرر<sup>2</sup> می‌توان اندازه کریستال‌های حاصله را محاسبه نمود. در این کار پژوهشی آنالیز پراش پرتو

<sup>1</sup>-X-Ray Diffraction Analysis

<sup>2</sup>-Scherrer

<sup>3</sup>-Field Emission Scanning Electron Microscopy

اشباع‌ساز حاوی مخلوط متانول و آب با نسبت مولی 30 به 70 می‌شود. برای ایجاد شرایط پایدار، اشباع‌ساز درون حمامی از آب و یخ قرار می‌گیرد تا دمای مخلوط همواره ثابت باقی بماند. دانه‌های کاتالیست در میکرو راکتوری U شکل از جنس پیرکس قرار گرفته و جهت تأمین دمای واکنش از کوره الکتریکی استفاده شده است. گازهای خروجی از راکتور وارد دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom) ساخت شرکت طیف گستر فرازا، ایران) شده و به وسیله آن مورد آنالیز قرار می‌گیرد. مقدار تبدیل خوراک در هر آنالیز از تقسیم تفاضل مول متانول ورودی به راکتور و خروجی از آن بر مول متانول ورودی به راکتور محاسبه شده است. همچنین، انتخاب‌پذیری هر جزء با تقسیم مول آن جزء بر مجموع مول‌ها تمامی اجزای خروجی از راکتور (به جز متانول) قابل محاسبه می‌باشد.

## نتایج و بحث

### تعیین خصوصیات کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی

#### آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار

نمودار آنالیز XRD در شکل 3 دیده می‌شود. زوایای پیک‌های شاخص در تمامی نمونه‌ها، مشابه زوایای پیک‌های شاخص غربال مولکولی SAPO-34 موجود در منابع گوناگون بوده [25-27] و این بیانگر تشکیل ساختار چابازیت در تمامی نسبت‌های Si/Al در مدت زمان 24 ساعت می‌باشد. فاز کریستالی تشکیل شده منشور شش وجهی<sup>4</sup> است که منطبق با کد 01-087-1527 از "کمیته مشترک بر استانداردهای پراش پودر"<sup>5</sup> (JCPDS) می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3 شدت پیک‌های بدست آمده ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در نسبت‌های پایین Si/Al ساختار کریستالی SAPO-34 به صورت کامل شکل نگرفته، اما با افزایش این نسبت به 0/2 تمامی اجزای سازنده به گونه کامل وارد ساختار شده و با تکمیل ساختار کریستالی، بلورینگی افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت Si/Al به 0/3 مقادیری از اتم‌های Si وارد ساختار نشده و

نیز اثبات حضور ترکیبات در ساختار نانوکریستالی، از آنالیز EDX استفاده شده است که به کمک دستگاه EDX مدل Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک انجام شده است. برای تعیین سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده از آنالیز<sup>1</sup> BET استفاده شده است، که بر مبنای جذب و دفع گاز نیتروژن روی سطح کاتالیست می‌باشد. آنالیز BET به وسیله دستگاه Quantachrome (chem BET 3000) ساخت کشور آمریکا صورت گرفت. همچنین، بمنظور تعیین نوع پیوندها و گروه‌های عاملی و ترکیبات موجود در ساختار، از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR<sup>2</sup>) استفاده شد که به وسیله دستگاه طیف‌سنج UNICAM 4600 مدل Mattson 1000 در محدوده طیفی  $400-4000\text{cm}^{-1}$  انجام شده است.

### روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار

جهت بررسی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده، ابتدا با انجام آزمون‌های دمایی، عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار در دماهای گوناگون  $300-500^\circ\text{C}$  مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از آن عملکرد کاتالیست‌ها در برابر زمان عبور جریان خوراک، در دمای بهینه‌ای که دارای بیش‌ترین بازدهی بوده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، مقدار 0/4 گرم از کاتالیست تازه با اندازه‌هایی در حدود 1mm در راکتور بارگذاری شد و جریان خوراک با سرعت فضایی<sup>3</sup> (GHSV) برابر  $10500\text{cm}^3/\text{g.h}$  از بستر کاتالیستی عبور داده شد. این آزمون تا مادامی که مجموع انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) در فرآورده‌های خروجی از راکتور به 60% کاهش پیدا کرد، ادامه یافت. برای این منظور، جهت انجام فرایند تبدیل متانول به الفین (MTO) از سامانه آزمایشگاهی طراحی و ساخته شده در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست (RCRC) استفاده شد. همان‌گونه که نمای شماتیک این سامانه در شکل 2 دیده می‌شود، گاز حامل آرگون وارد

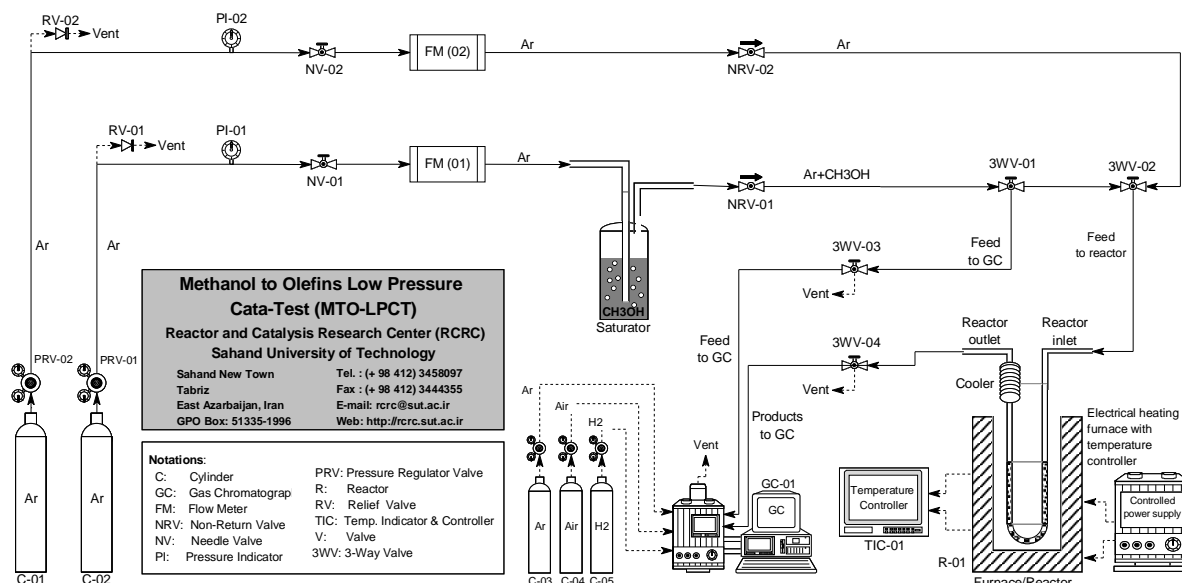
<sup>1</sup>-Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis

<sup>2</sup>-Fourier Transform Infrared Spectroscopy

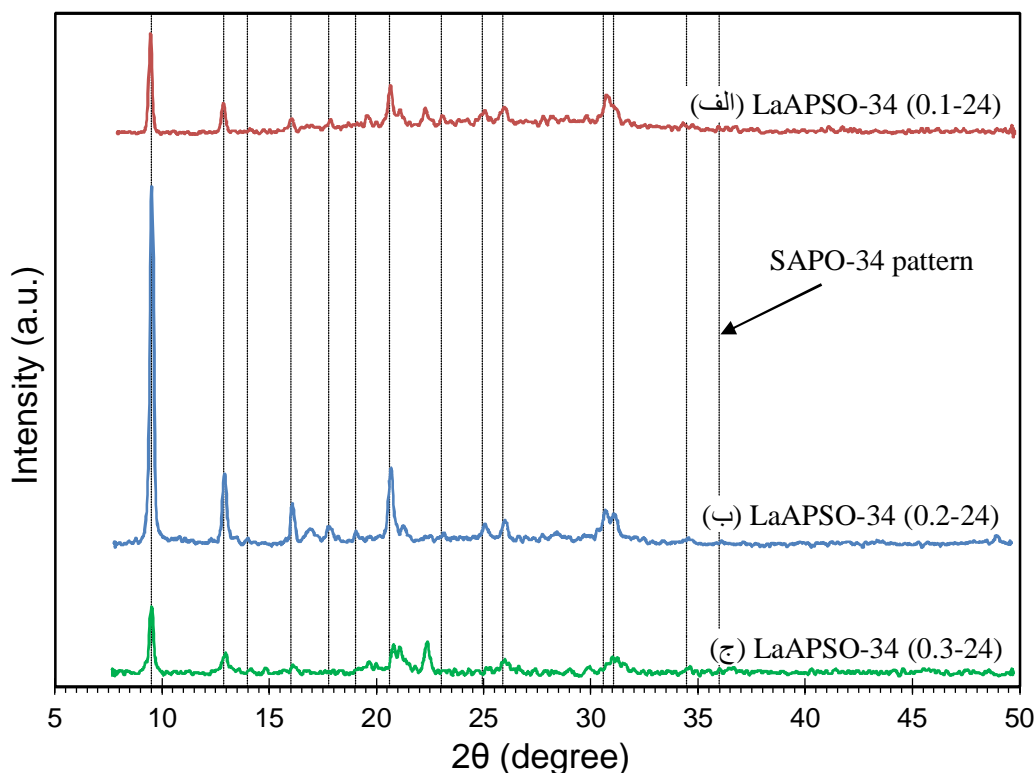
<sup>3</sup>-Gas Hourly Space Velocity

<sup>4</sup>-Rhombohedral

<sup>5</sup>-Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های متفاوتی از Si/Al جهت استفاده در تبدیل متانول به الین‌های سبک.



شکل 3- آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPSO-34 (0.1-24)، (ب) LaAPSO-34 (0.2-24) و (ج) LaAPSO-34 (0.3-24).

هر نمونه محاسبه شده است، در شکل 4 مشاهده می‌شود. همان گونه که اشاره شد، نمونه نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر 0/2 دارای بیش‌ترین بلورینگی نسبی

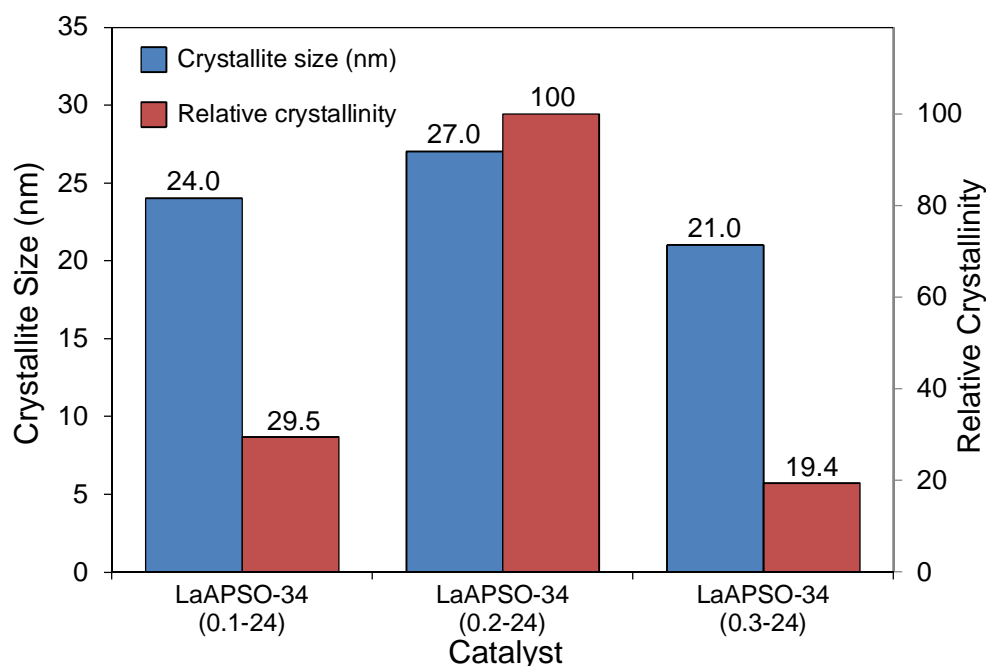
به این ترتیب، با کاهش بلورینگی شدت پیک‌های بدست آمده کاهش یافته است [28]. مقدار بلورینگی نسبی ذرات کریستالی کاتالیست‌ها که بر اساس ارتفاع پیک شاخص

مشاهده بوده و این با نتایج بدست آمده از آنالیز XRD در تطابق است. در نسبت‌های پایین Si/Al ساختارهای کریستالی به‌گونه کامل شکل نگرفته و مکعب‌های شش وجهی به‌صورت ناقص دیده می‌شوند، اما با افزایش این نسبت، مقدار اتم‌های سیلیس بیش‌تری از راه مکانیسم‌های جانشینی وارد ساختار شده و ضمن تکمیل شبکه کریستالی، ذرات مکعبی شکل چابازیت کاملاً شکل می‌گیرند. با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/2 ضمن افزایش بلورینگی نسبی، سطح ذرات صاف‌تر شده است، اما در نسبت Si/Al برابر 0/3 از صافی این سطوح کاسته شده که این با کاهش شدت پیک‌های بدست آمده در آنالیز XRD همراه بوده است. این امر نشان‌دهنده تطابق کامل نتایج آنالیز XRD و FESEM می‌باشد.

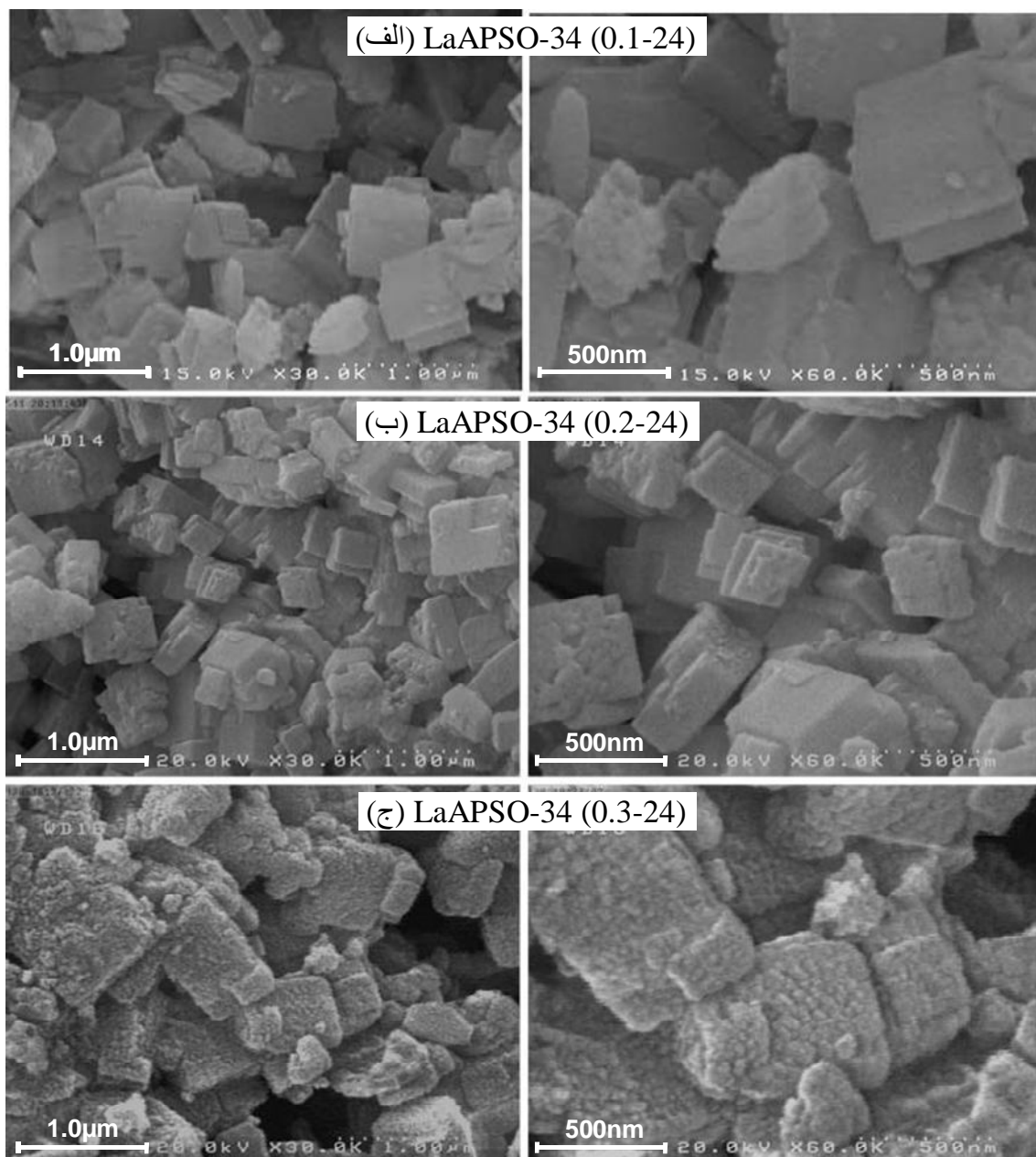
می‌باشد. همچنین، میانگین اندازه ذرات کریستالی که به کمک رابطه شرر محاسبه شده است، در این شکل آمده است. در تمامی نسبت‌های Si/Al دیده می‌شود که اندازه کریستال‌ها در محدوده 21 تا 27nm بوده و این بیانگر ساختار نانومتری کاتالیست‌های LaAPSO-34 سنتز شده می‌باشد. وجود این ابعاد نانومتری در ساختار کریستالی کاتالیست‌ها منجر به کاهش اثرات پدیده‌های انتقال می‌شود و به دنبال آن، سبب افزایش کارایی کاتالیست‌های سنتز شده خواهد گردد.

### آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانو ساختار

تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM در شکل 5 دیده می‌شود. ساختار چابازیت دارای ذراتی مکعبی شکل می‌باشد [29, 30] که در تمامی نسبت‌های Si/Al قابل



شکل ۴- آنالیز ساختاری کاتالیست‌های سنتزی نانو ساختار: LaAPSO-34 (0.1-24), LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24).



شکل ۵- آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPSO-34 (0.1-24)، (ب) LaAPSO-34 (0.2-24) و (ج) LaAPSO-34 (0.3-24)

گونه که در تصاویر مشاهده می‌گردد تمامی اجزای سازنده توزیع یکنواختی دارند. این توزیع یکنواخت هر یک از اجزا می‌تواند بیانگر تشکیل فاز کریستالی و یا فاز آمورف باشد؛ با توجه به آن که در تصاویر حاصل از آنالیز FESEM هیچ فاز آمورفی مشاهده نگردید و از سوی دیگر، در نتایج آنالیز XRD نیز پیک‌های مربوط به فاز کریستالی مشاهده شد، بدین ترتیب توزیع یکنواخت اجزا می‌تواند تشکیل فاز کریستالی LaAPSO-34 را تأیید نماید. البته وجود مرحله

#### آنالیز EDX کاتالیست‌های نانوساختار

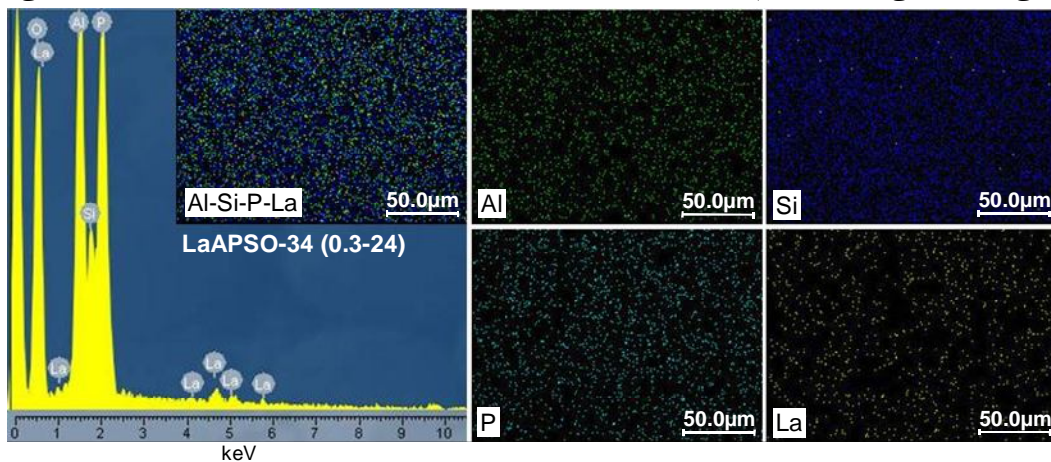
در شکل 6 نتایج بدست آمده از آنالیز EDX برای کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر 0/3 دیده می‌شود. هر چند این آنالیز به صورت سطحی و محلی است، اما با این حال حضور عناصر سازنده Si، Al، La و P بیانگر تشکیل ساختار سیلیکوات‌آلومینا فسفاتی غربال مولکولی LaAPSO-34 نانوساختار می‌باشد. همان



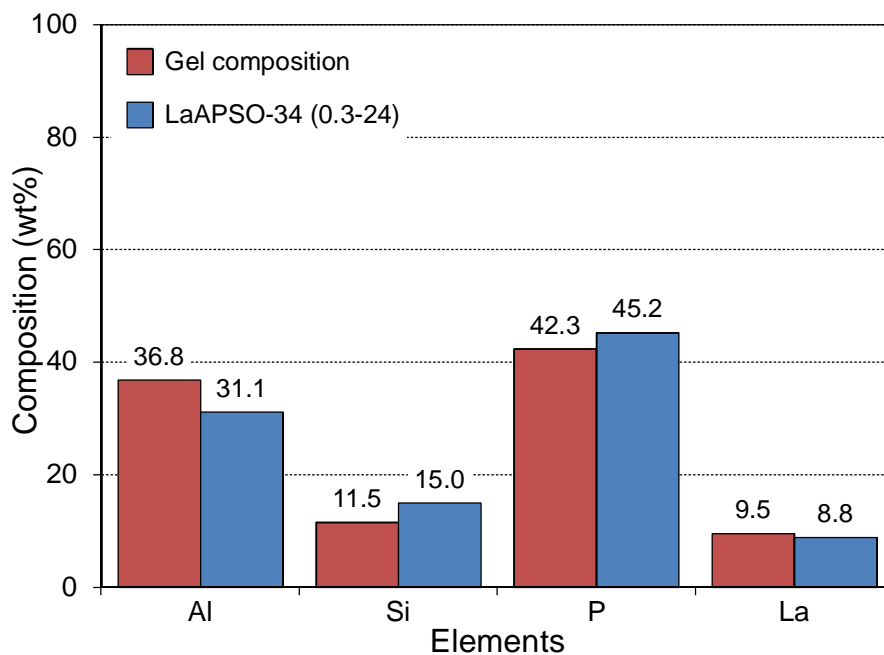
La در ژل اولیه کاتالیست‌ها با درصد وزنی هر یک از آن‌ها که از نتایج آنالیز EDX بدست آمده است، مقایسه شده‌اند. برای نمونه، نتایج بدست آمده از آنالیز شیمیایی ژل اولیه و کاتالیست نانوساختار برای نمونه LaAPSO-34 (0.3-24) در شکل ۷ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، میان درصد اجزا در ژل اولیه و در محصول نهایی تطابق قابل قبولی وجود دارد. این هماهنگی درصد اجزا و همچنین، توزیع یکنواخت هر یک از اجزا می‌تواند به نوعی بیانگر آن باشد که تمامی اجزای سازنده‌ی اولیه در طی فرایند سنتز به صورت کامل وارد شبکه کریستالی شده‌اند.

پیرسازی 24 ساعته پیش از کریستالیزاسیون می‌تواند بر یکنواختی و توزیع همسان هسته‌های اولیه در ژل، تأثیر به سزایی داشته باشد. همچنین، پراکندگی یکنواخت اتم‌های لانتانیم که در تصاویر بدست آمده از آنالیز EDX نیز مشاهده می‌شود، می‌تواند بیانگر قرارگیری اتم‌های این جزء در شبکه کریستالی غربال مولکولی LaAPSO-34 باشد.

بمنظور بررسی مقدار تطابق درصد اجزای سازنده کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده در ژل اولیه و در ساختار نهایی، درصد وزنی هر یک از اتم‌های Al، P، Si و



شکل ۶- آنالیز EDX کاتالیست نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (0.3-24).



شکل ۷- آنالیز شیمیایی ژل اولیه و کاتالیست نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (0.3-24).

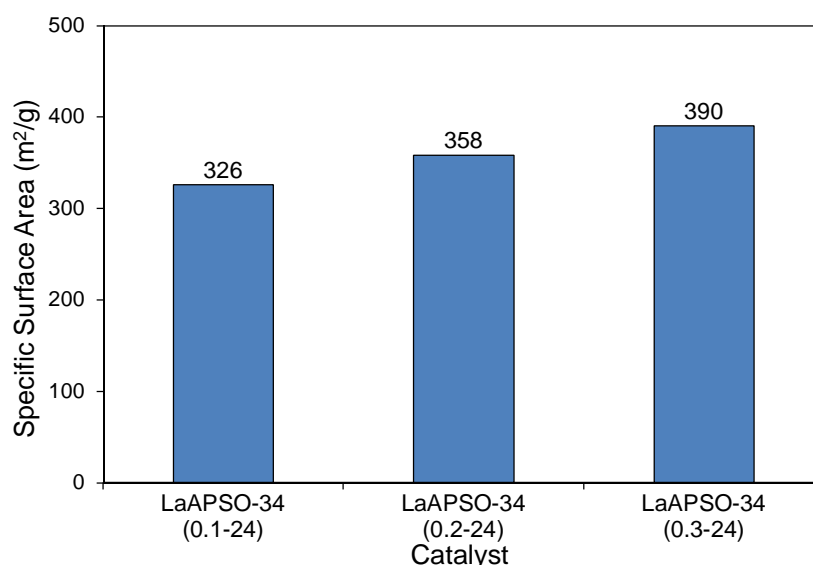
قرمز برای کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 سنتز شده با نسبت‌های گوناگون Si/Al در شکل 9 دیده می‌شود. پیک‌های واقع شده در 715، 635، 480 و  $1110\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات ساختاری چابازیت است که این حاکی از سنتز غریبال مولکولی SAPO-34 بوده [31, 32] و با نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و FESEM در تطابق می‌باشد. پیک  $1650\text{cm}^{-1}$  به دلیل جذب فیزیکی آب در ساختار زئولیتی کاتالیست‌ها بوده که به روشنی در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. پیک‌های 530، 480 و  $570\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به خمش  $\text{SiO}_4$ ،  $\text{AlO}_4$  و  $\text{PO}_4$  است. پیک  $635\text{cm}^{-1}$  به دلیل خمش جفت حلقه‌های شش‌تایی، پیک  $715\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن O-P-O و پیک  $1110\text{cm}^{-1}$  مرتبط با کشش نامتقارن O-P-O است. هم‌چنین، پیک‌های 2350 و  $2450\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به جذب  $\text{CO}_2$  و CO بوده و پیک‌های در محدوده  $3400\text{-}3700\text{cm}^{-1}$  مختص گروه‌های هیدروکسیل Si-OH-Al است [33, 34]؛ این گروه‌های هیدروکسیل، سایت‌های فعال در فرایند MTO می‌باشند [35, 36]. پیوندهای P-OH و Si-OH که بیانگر گروه‌های هیدروکسیل ضعف هستند نیز دارای پیکی در محدوده  $3450\text{cm}^{-1}$  می‌باشند [11, 22].

### آنالیز سطح ویژه BET کاتالیست‌های نانوساختار

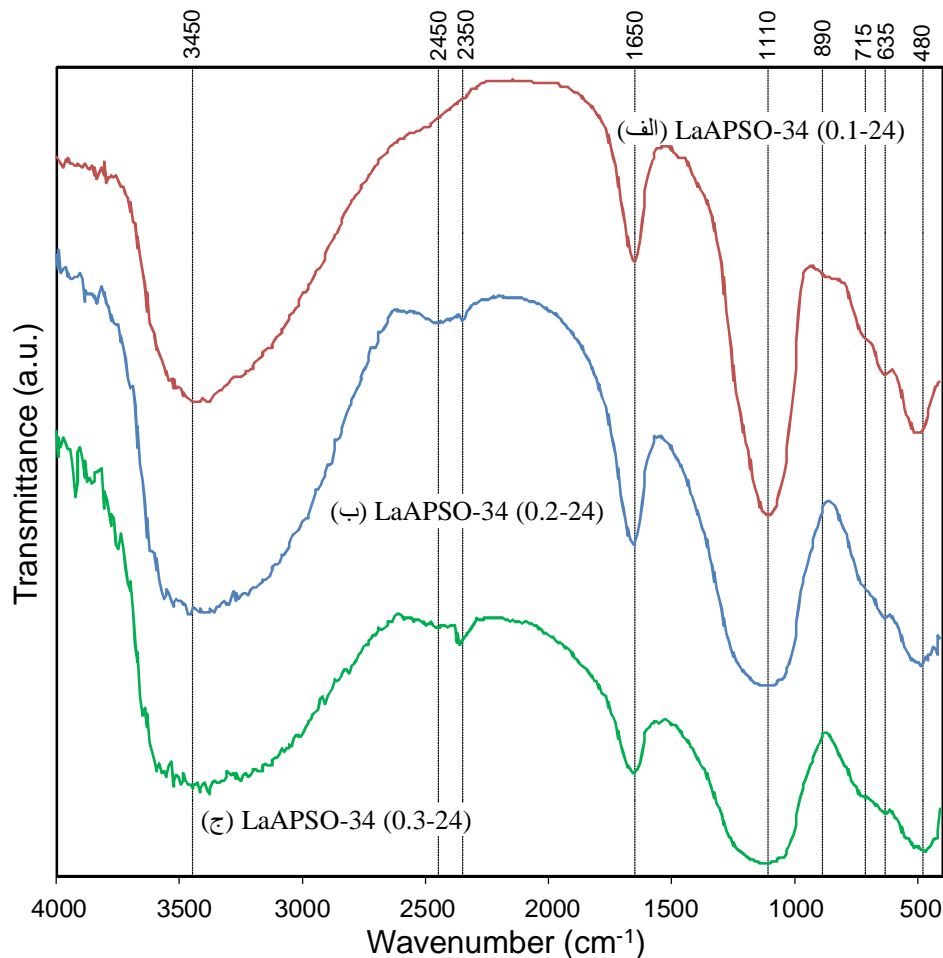
نتایج بدست آمده از آنالیز سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های گوناگون Si/Al در شکل 8 مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشخص است، با افزایش نسبت Si/Al در ژل اولیه از 0/1 به 0/3، سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار از 326 به  $390\text{m}^2/\text{g}$  افزایش یافته است. در نسبت‌های پایین Si/Al به دلیل آن‌که ساختار کریستالی چندان کامل شکل نگرفته است مقدار بلورینگی پایین بوده و در نتیجه سطح ویژه کم می‌باشد. با این حال، با بیش‌تر شدن این نسبت، شبکه کریستالی کامل‌تر شده و با تشکیل کانال‌ها و حفرات بیش‌تر درون ذرات کاتالیستی، سطح ویژه نیز افزایش یافته است. با افزایش نسبت Si/Al و بالا رفتن سطح ویژه، تعداد سایت‌های اسیدی بیش‌تری در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد و این امر می‌تواند منجر به افزایش عملکرد کاتالیست گردد. از این رو، انتظار می‌رود در نمونه (0.3-24) LaAPSO-34 به دلیل آن‌که سطح ویژه بیش‌تری داراست، کارایی بالاتری را نسبت به دیگر نمونه‌ها داشته باشد.

### آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانوساختار

نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون



شکل ۸- آنالیز سطح مخصوص کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (0.2-، LaAPSO-34 (0.1-24) و LaAPSO-34 (0.3-24)



شکل ۹- آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPSO-34 (0.1-24)، (ب) LaAPSO-34 (0.2-24) و (ج) LaAPSO-34 (0.3-24).

دماهای بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$ ، مقدار تبدیل خوراک به 100% رسیده است.

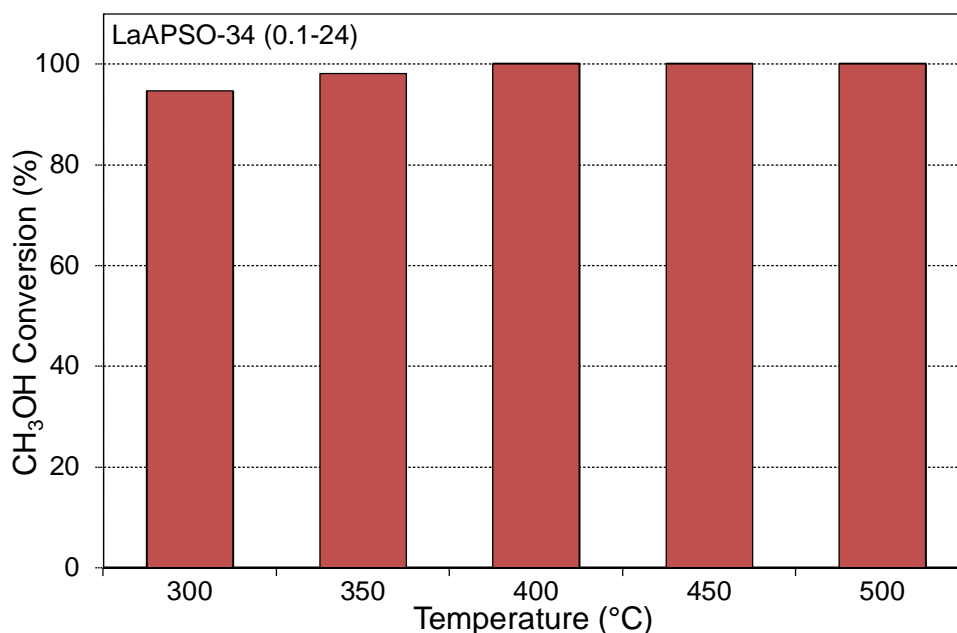
شکل 11 تأثیر دمای واکنش را بر توزیع فرآورده‌های ناشی از فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها را برای کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (0.1-24) نشان می‌دهد. در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  هیچ‌گونه متانی تولید نمی‌شود، اما با افزایش دمای واکنش، انتخاب‌پذیری متان افزایش می‌یابد. در دماهای پایین، کراکینگ و انجام واکنش‌های جانبی که فرآورده عمده آن‌ها متان می‌باشد کم بوده و با افزایش دما این مقدار بیش‌تر شده است. با افزایش دمای واکنش از  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش و سپس کاهش یافته است.

## ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار در

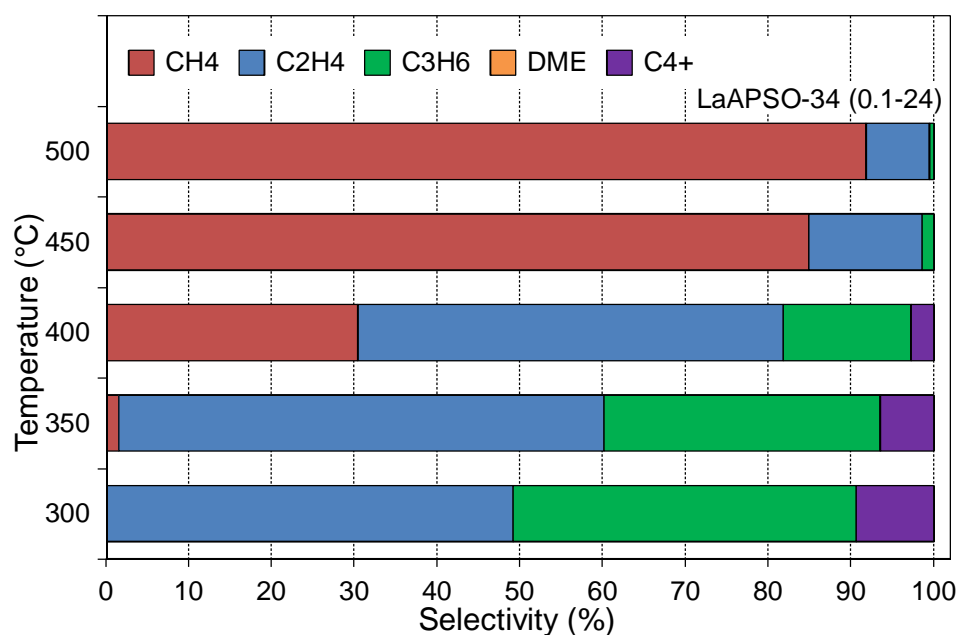
### تبدیل متانول به الفین‌های سبک

#### اثر دما بر تبدیل متانول و توزیع فرآورده‌ها

در شکل 10 تأثیر دما بر مقدار تبدیل برای کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (0.1-24) دیده می‌شود. مقدار تبدیل برای این کاتالیست نسبتاً بالا بوده و با افزایش دما نیز بیش‌تر می‌شود. افزایش دمای واکنش، انرژی فعال‌سازی مورد نیاز جهت انجام واکنش‌های فرایند MTO و تبدیل بیش‌تر خوراک متانول را به دیگر فرآورده‌ها فراهم می‌کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  مقدار تبدیل متانول در حدود 95% است و با بیش‌تر شدن دمای واکنش این مقدار افزایش یافته و در



شکل ۱۰- اثر دما در تبدیل متانول روی کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (0.1-24)



شکل ۱۱- اثر دما در توزیع محصولات روی کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (0.1-24).

انتخاب پذیری اتیلن افزایش می‌یابد. با این حال، با افزایش بیش‌تر دمای واکنش، اتیلن نیز دچار کراکینگ شده و به اجزای سبک‌تری مانند متان شکسته می‌شود. از سوی دیگر، در دماهای بالاتر واکنش‌های جانبی که محصول عمده آن‌ها متان می‌باشد، به لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی،

این در حالی است که انتخاب‌پذیری پروپیلن و هیدروکربن‌های سنگین دیگر با افزایش دما سیر نزولی داشته است. با افزایش دمای واکنش، پروپیلن و هیدروکربن‌های سنگین‌تری که در جریان فرایند تولید شده‌اند، در اثر کراکینگ حرارتی به اجزای سبک‌تر مانند اتیلن شکسته و به این ترتیب

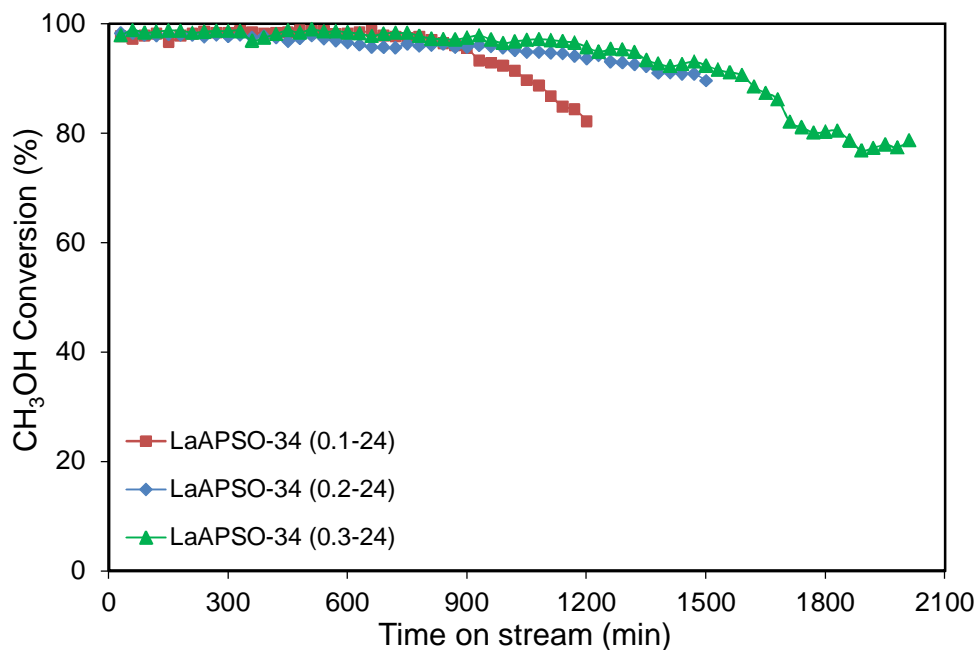
بیش‌تری شده است؛ از این‌رو همان‌گونه که برای نمونه LaAPSO-34 (0.2-24) مشاهده می‌شود، کاهش مقدار تبدیل خوراک نسبت به نمونه LaAPSO-34 (0.1-24) کندتر صورت می‌گیرد.

روند تغییرات مقدار انتخاب‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن به عنوان فرآورده‌های مطلوب فرایند MTO در برابر زمان عبور جریان خوراک به ترتیب در شکل 13 و شکل 14 مشاهده می‌گردد. همان‌گونه که دیده می‌شود با گذشت زمان، انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن سیر نزولی داشته و به تدریج کاهش می‌یابد. با عبور خوراک از بستر کاتالیستی، واکنش‌های فرایند MTO بر روی سایت‌های اسیدی کاتالیست، انجام شده و متانول به اتیلن، پروپیلن و دیگر فرآورده‌ها تبدیل می‌شود، اما به تدریج با کاهش اسیدیته سایت‌های فعال جهت انجام واکنش، کاتالیست غیرفعال شده و توانایی خود را در تولید الفین‌های سبک از دست می‌دهد. از سوی دیگر، با انجام واکنش‌های تبدیل متانول به الفین، به تدریج بر روی سایت‌های اسیدی کک تشکیل شده و بدین صورت دهانه حفرات کاتالیستی مسدود می‌شود. با گرفتگی حفرات کاتالیست دسترسی به سایت‌های فعال کاهش یافته و به این ترتیب با کاهش انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن، تولید آن‌ها کاهش می‌یابد. با این حال، در نمونه LaAPSO-34 (0.1-24) به دلیل نسبت پایین Si/Al، همان‌گونه که در نتایج مربوط به آنالیز XRD آن مشاهده شد، ساختار کریستالی آن چندان شکل نگرفته و بدین ترتیب سایت‌های اسیدی آن نیز به‌گونه کامل تشکیل نشده است. از این‌رو، این سایت‌های محدود در برابر عبور جریان خوراک سریع‌تر غیرفعال می‌شوند و در پی آن انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن با سرعت بیش‌تری کاهش می‌یابد.

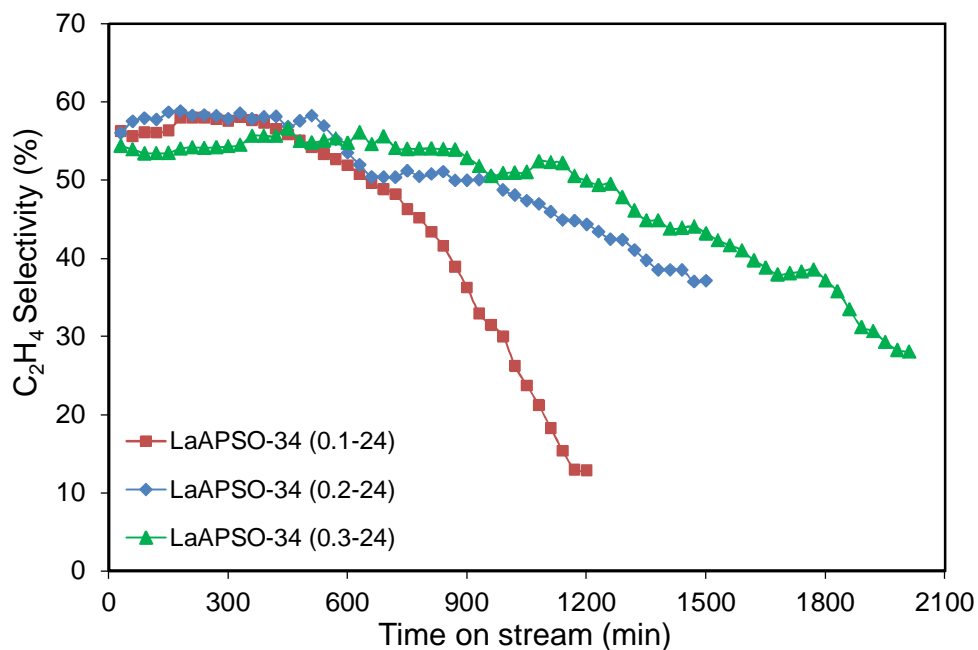
پیشرفت بیش‌تری داشته و از این‌رو، با افزایش انتخاب‌پذیری متان، انتخاب‌پذیری دیگر اجزا به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد [37, 38]. از بررسی تاثیر دما بر چگونگی توزیع فرآورده‌های فرایند MTO مشاهده می‌شود که در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک بیش‌ترین مقدار را داشته و تولید متان بسیار ناچیز است. هم‌چنین، در این دما مقدار تبدیل خوراک متانول نیز نسبتاً بالا می‌باشد. از این‌رو، دمای  $350^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای بهینه برای فرایند MTO انتخاب شده و آزمون‌های ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 در برابر زمان عبور جریان، در این دما صورت گرفته است.

#### اثر نسبت Si/Al روی تبدیل متانول و توزیع فرآورده‌ها

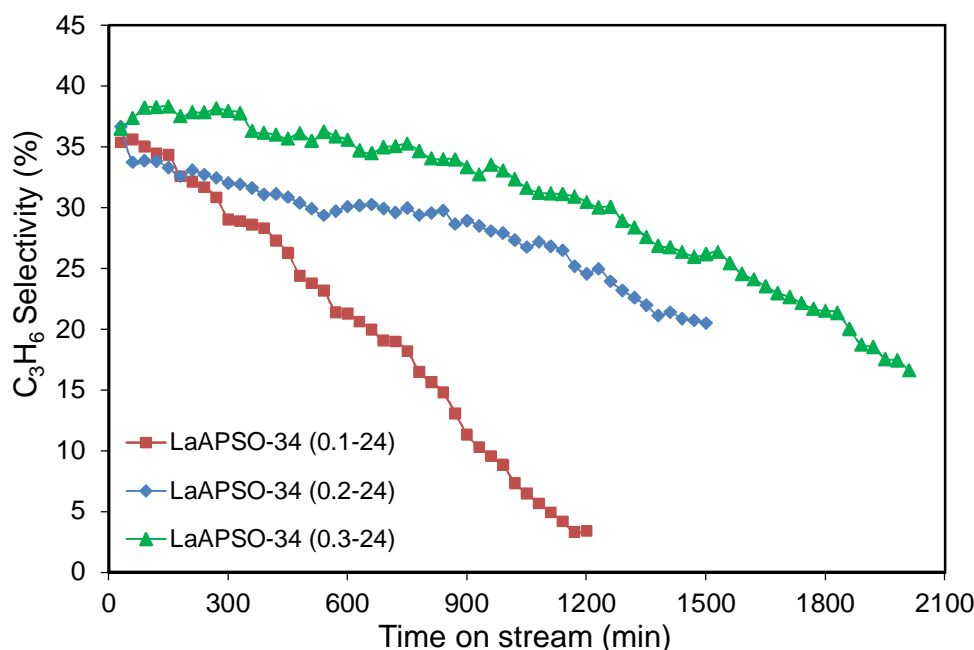
مقدار تبدیل خوراک متانول برای کاتالیست‌های سنتز شده با نسبت‌های گوناگون Si/Al در برابر عبور جریان در شکل 12 آمده است. با عبور خوراک از روی بستر کاتالیستی در ابتدا مقدار تبدیل در بیش‌ترین مقدار خود بوده، اما با گذر زمان مقدار تبدیل متانول به تدریج کاهش یافته است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار تبدیل در نمونه LaAPSO-34 (0.1-24) نسبت به دیگر نمونه‌ها سریع‌تر کاهش یافته است و پس از 1200 دقیقه به 80% رسیده است. این در حالی است که نمونه LaAPSO-34 (0.3-24) بیش‌ترین پایداری را در برابر عبور جریان خوراک از خود نشان داده و حدوداً پس از 1800 دقیقه مقدار تبدیل آن به 80% رسیده است. با توجه به آن‌که در نسبت Si/Al برابر 0/1 اتم‌های Si چندان وارد ساختار نشده و ساختار کریستالی کاتالیست کامل شکل نگرفته است، لذا سایت‌های اسیدی چندان تشکیل نشده و این سایت‌های اندک تشکیل شده با عبور جریان خوراک به سرعت غیرفعال می‌شوند. با افزایش نسبت Si/Al، ضمن تکمیل ساختارهای کریستالی چابازیت، اتم‌های Si بیش‌تری با انجام مکانیسم‌های  $\text{SM}2$  و  $\text{SM}3$  وارد ساختار شده و منجر به تولید سایت‌های اسیدی



شکل ۱۲- اثر نسبت Si/Al در تبدیل متانول روی کاتالیست‌های نانوساختار: LaAPSO-34 (0.1-24)، LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24).



شکل ۱۳- اثر نسبت Si/Al در انتخاب پذیریتیلین روی کاتالیست‌های نانوساختار: LaAPSO-34 (0.1-24)، LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24).



شکل ۱۴- اثر نسبت Si/Al در انتخاب پذیری پروپیلن روی کاتالیست‌های نانوساختار: LaAPSO-34 (0.1-24)، LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24).

تولید شده و درون حفرات کاتالیستی به دام افتاده‌اند، به تدریج شکسته و با تبدیل شدن به اتیلن از حفرات خارج می‌شوند. از این رو، کاهش تولید پروپیلن و دیگر هیدروکربن‌های سنگین‌تر سبب افزایش اندکی در انتخاب‌پذیری اتیلن می‌گردد، اما با گذر زمان در اثر کک گرفتگی بیشتر، افزون بر غیرفعال شدن سایت‌های اسیدی، دهانه حفرات مسدود شده و اجازه عبور اتیلن را نیز نمی‌دهند و همان گونه که مشاهده می‌شود، انتخاب پذیری اتیلن در همه نمونه‌ها به تدریج کاهش می‌یابد.

شکل 15 روند تغییرات انتخاب‌پذیری متان را برای کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 سنتز شده با نسبت‌های گوناگون Si/Al در برابر زمان عبور جریان خوراک نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان و با عبور خوراک از بستر کاتالیستی، ضمن تشکیل کک، کاتالیست‌ها به تدریج غیر فعال شده و تولید متان به عنوان یکی از فرآورده‌های جانبی در فرایند MTO، افزایش می‌یابد. در نمونه LaAPSO-34 (0.1-24) که مقدار Si/Al در ژل اولیه آن برابر 0/1 است، به دلیل آن که ساختار کریستالی کاملاً شکل نگرفته و اتم‌های Si چندان وارد ساختار نشده‌اند، سایت‌های اسیدی زیادی تشکیل نشده و از این رو نسبت به دیگر نمونه‌ها، در برابر

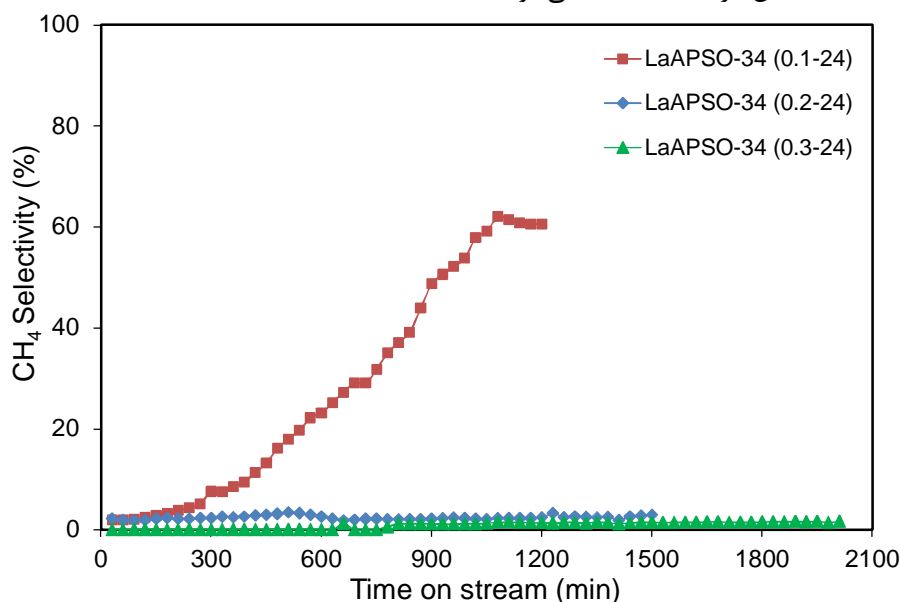
این در حالی است که نمونه LaAPSO-34 (0.3-24) بیش‌ترین پایداری را در برابر عبور جریان خوراک از خود نشان داده است. در این نمونه که نسبت Si/Al در ژل اولیه آن 0/3 بوده است، اتم‌های سیلیسیم بیش‌تری با مکانیسم‌های SM2 و SM3 در ساختار کریستالی جای گرفته و ضمن ایجاد شبکه کریستالی کامل‌تر، همان‌گونه که در نتایج آنالیز BET نیز دیده شد، سطح ویژه بالاتری را در کاتالیست سبب شده است. این امر باعث می‌شود تا سایت‌های فعال بیش‌تری در دسترس بوده و بدین ترتیب مدت زمان بیش‌تری طول می‌کشد تا این مراکز به وسیله کک پوشیده شده و غیرفعال شوند.

نکته قابل توجه در شکل 13 آن است که در همه نمونه‌ها با افزایش زمان عبور جریان خوراک، انتخاب‌پذیری اتیلن اندکی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد که می‌توان آن را به انتخاب‌پذیری شکلی کاتالیست ارتباط داد. همان گونه که اشاره شد با عبور جریان خوراک و تولید تدریجی کک، قطر حفرات کاتالیستی به تدریج کاهش می‌یابد؛ بدین ترتیب به پروپیلن و هیدروکربن‌های سنگین تولید شده که دارای اندازه بزرگ‌تری می‌باشند، اجازه عبور داده نمی‌شود. از این رو، پروپیلن و دیگر هیدروکربن‌های سنگین‌تری که

با افزایش زمان عبور جریان خوراک، انتخاب‌پذیری DME به تدریج افزایش یافته است. با عبور خوراک از بستر کاتالیستی، سایت‌های اسیدی به تدریج دچار کک‌گرفتگی شده که این سبب غیرفعال شدن این سایت‌ها می‌گردد. همچنین، ظاهر شدن بیش از حد DME در فرآورده‌ها به گونه‌ای غیرفعال شدن کاتالیست را نشان می‌دهد. با توجه به آن‌که فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها طی دو مرحله اصلی انجام می‌شود، با غیرفعال شدن سایت‌های اسیدی، واکنش‌های تبدیل دی‌متیل‌اتر به الفین‌های سبک کم‌تر صورت گرفته و از این رو به تدریج تولید دی‌متیل‌اتر به عنوان ماده واسطه در فرایند MTO افزایش می‌یابد. با این حال، نمونه‌ی LaAPSO-34 (0.3-24) به دلیل آن‌که سطح ویژه بالاتری داشته و سایت‌های اسیدی بیش‌تری در جریان فرایند قرار گرفته است، مدت زمان بیش‌تری طول می‌کشد تا تمامی این سایت‌ها غیرفعال شوند. بدین جهت همان گونه که در شکل 16 دیده می‌شود، روند افزایشی تولید DME در این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها کندتر بوده و این بیانگر کارایی بالاتر این کاتالیست نانوساختار می‌باشد.

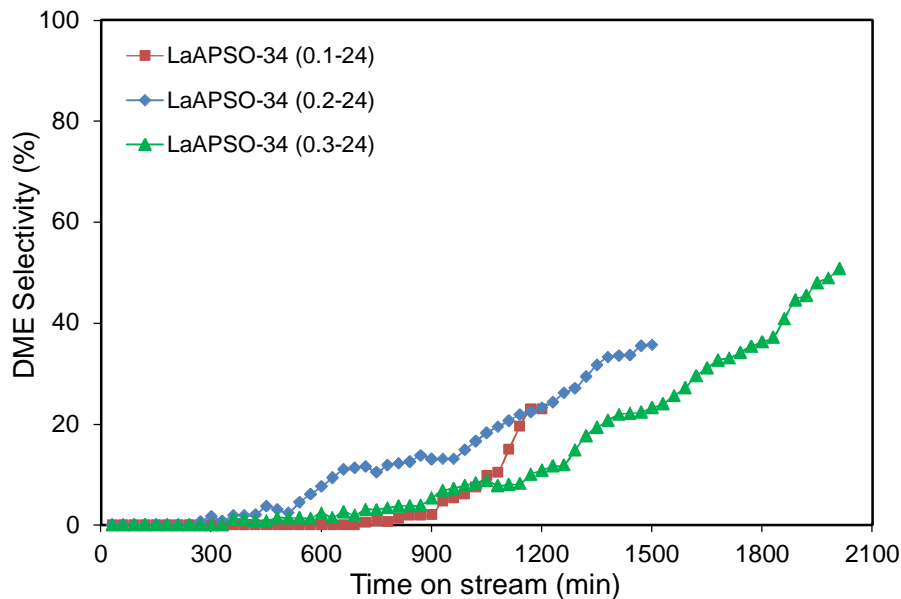
عبور جریان خوراک سریع‌تر غیرفعال می‌شود. از سوی دیگر، همان گونه که در آنالیز تعیین سطح ویژه کاتالیست‌ها مشاهده گردید، این نمونه کم‌ترین سطح ویژه ( $326\text{m}^2/\text{g}$ ) را نسبت به دیگر نمونه‌ها داشته و به دلیل آن‌که سایت‌های اسیدی کم‌تری در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد، نسبت به دیگر نمونه‌ها سریع‌تر غیرفعال شده است. با این حال، دیده می‌شود که در نمونه LaAPSO-34 (0.2-24) متان بسیار ناچیز و در نمونه LaAPSO-34 (0.3-24) هیچ‌گونه متانی تولید نشده است. در این نمونه‌ها به دلیل آن‌که اتم‌های Si بیش‌تری با مکانیسم‌های جاننشینی SM2 و SM3 وارد ساختار کریستالی کاتالیست شده است، اسیدیته افزایش یافته است. همچنین، با توجه به شکل 8، کاتالیست LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر 0/3 بیش‌ترین سطح ویژه را دارا بوده و این امر سبب دسترسی بیش‌تری به سایت‌های اسیدی شده است که این به غیرفعال شدن دیر هنگام این سایت‌های فعال منجر می‌شود.

روند تغییرات انتخاب‌پذیری دی‌متیل‌اتر برای نمونه‌های LaAPSO-34 سنتز شده با نسبت‌های گوناگون Si/Al در شکل 16 آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود



شکل ۱۵- اثر نسبت Si/Al در انتخاب‌پذیری متان روی کاتالیست‌های نانوساختار: LaAPSO-34 (0.1-24)، LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24).





شکل ۱۶- اثر نسبت Si/Al در انتخاب پذیری DME روی کاتالیست‌های نانوساختار: LaAPSO-34 (0.1-24)، LaAPSO-34 (0.2-24) و LaAPSO-34 (0.3-24)

LaAPSO-34 افزایش یافته است. هم‌چنین، پیک‌های ناشی از آنالیز FTIR پیوندها و گروه‌های عاملی ساختار چابازیت را برای کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های گوناگون Si/Al نشان دادند. نتایج بدست آمده از ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها نیز حاکی از آن بود که با افزایش دمای واکنش تا  $350^{\circ}\text{C}$  انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش یافته، اما در دماهای بالاتر با تولید بیش از حد متان، این انتخاب‌پذیری کاهش یافته است. هم‌چنین، با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3 کارایی کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 تقویت شده با لانتانیم، در برابر زمان عبور جریان خوراک افزایش یافته و مدت زمان بیش‌تری طول کشید تا انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن کاهش یابد.

### سپاسگزاری و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

### نتیجه‌گیری

نسبت Si/Al از پارامترهای کلیدی در تغییر خواص فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 بوده و با تعیین نسبت بهینه Si/Al می‌توان به کاتالیست‌هایی با بیش‌ترین کارایی دست یافت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دادند که در نسبت‌های پایین Si/Al ساختار کریستالی به گونه کامل شکل نگرفته است. این در حالی است که با افزایش این نسبت، بلورینگی نسبی افزایش یافت و ساختار کامل‌تری شکل گرفت. تصاویر FESEM بیانگر آن بود که با افزایش نسبت Si/Al ذرات مکعبی شکل چابازیت به صورت کامل تشکیل شده و افزایش بیش‌تر این نسبت، صافی سطوح ذرات کاتالیستی را اندکی کاهش داده است. آنالیز EDX ساختار سیلیکواآلومینافسفاتی نمونه‌ها را تأیید و پراکندگی یکنواخت اجزا را نشان داد. نتایج بدست آمده از آنالیز BET بیانگر آن بود که با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3، سطح ویژه در کاتالیست‌های نانوساختار

**References**

- 1- J.S. Plotkin, The Changing Dynamics of Olefin Supply/Demand, *Catalysis Today*, Vol. 106, pp. 10-14, 2005.
- 2- R. Wei, C. Li, C. Yang, and H. Shan, Effects of Ammonium Exchange and Si/Al Ratio on the Conversion of Methanol to Propylene Over a Novel and Large Partical Size ZSM-5, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 20, pp. 261-265, 2011.
- 3- A. Gronvold, K. Moljord, T. Dypvik, and A. Holmen, Conversion of Methanol to Lower Alkenes on Molecular Sieve Type Catalysts, vol. 81, Elsevier, 1994.
- 4- J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang, and M. Ying, Characteristics and Performance of SAPO-34 Catalyst for Methanol-to-Olefin Conversion, *Applied Catalysis*, Vol. 64, pp. 31-40, 1990.
- 5- D. Chen, H.P. Rebo, A. Gronvold, K. Moljord, and A. Holmen, Methanol Conversion to Light Olefins Over SAPO-34: Kinetic Modeling of Coke Formation, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 35-36, pp. 121-135, 2000.
- 6- W. Shen, X. Li, Y. Wei, P. Tian, F. Deng, X. Han, and X. Bao, A Study of the Acidity of SAPO-34 by Solid-State NMR Spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 158, pp. 19-25, 2012.
- 7- L. Xu, A. Du, Y. Wei, Y. Wang, Z. Yu, Y. He, X. Zhang, and Z. Liu, Synthesis of SAPO-34 with Only Si(4Al) Species: Effect of Si Contents on Si Incorporation Mechanism and Si Coordination Environment of SAPO-34, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 115, pp. 332-337, 2008.
- 8- T. Alvaro-Munoz, C. Marquez-Alvarez, and E. Sastre, Effect of silicon content on the catalytic Behavior of Chabazite type Silicoaluminophosphate in the Transformation of Methanol to Short Chain Olefins, *Catalysis Today*, Vol. 213, pp. 219-225, 2013.
- 9- J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He, and R. Zhai, Crystallization and Si Incorporation Mechanisms of SAPO-34, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 53, pp. 97-108, 2002.
- 10- R. Vomscheid, M. Briend, M.-J. Peltre, D. Barthomeuf, and P.P. Man, Reversible Interaction of NH<sub>3</sub> with the Framework of Template-Free Zeolite-Type SAPO-34, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 91, pp. 3281-3284, 1995.
- 11- I.M. Dahl, and S. Kolboe, On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol Over SAPO-34: 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 161, pp. 304-309, 1996.
- 12- B.L. Su, A. Lamy, S. Dzwigaj, M. Briend, and D. Barthomeuf, Oxidizing and Reducing properties of SAPO-37 Molecular Sieve: Comparison with Acidity and Catalysis, *Applied Catalysis*, Vol. 75, pp. 311-320, 1991.
- 13- Y. Wei, Y. He, D. Zhang, L. Xu, S. Meng, Z. Liu, and B.-L. Su, Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, Characterization and Catalysis in Chloromethane Conversion to light Olefins, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 90, pp. 188-197, 2006.
- 14- B.I. Palella, M. Cadoni, A. Frache, H.O. Pastore, R. Pirone, G. Russo, S. Coluccia, and L. Marchese, on the Hydrothermal Stability of CuAPSO-34 Microporous Catalysts for N<sub>2</sub>O Decomposition: a Comparison with CuZSM-5, *Journal of Catalysis*, Vol. 217, pp. 100-106, 2003.
- 15- L. Wang, W. Li, G. Qi, and D. Weng, Location and Nature of Cu Species in Cu/SAPO-34 for Selective Catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis*, Vol. 289, pp. 21-29, 2012.
- 16- M. Kang, Methanol Conversion on Metal-Incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 160, pp. 437-444, 2000.
- 17- I.M. Dahl, and S. Kolboe, On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 149, pp. 458-464, 1994.
- 18- M. Kang, and C.-T. Lee, Synthesis of Ga-Incorporated SAPO-34s (GaAPSO-34) and Their Catalytic Performance on Methanol Conversion, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 150, pp. 213-222, 1999.
- 19- P.L. De Cola, R. Gläser, and J. Weitkamp, Non-Oxidative Propane Dehydrogenation over Pt-Zn-Containing Zeolites, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 306, pp. 85-97, 2006.

- 20- A.M. Prakash, and S. Unnikrishnan, Synthesis of SAPO-34: High Silicon Incorporation in the Presence of Morpholine as Template, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 90, pp. 2291-2296, 1994.
- 21- M. Hartmann, and L. Kevan, Substitution of transition metal ions into aluminophosphates and Silicoaluminophosphates: Characterization and Relation to Catalysis, *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 28, pp. 625-695, 2002.
- 22- L. Marchese, A. Frache, G. Gatti, S. Coluccia, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, and H.O. Pastore, Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Catalysis*, Vol. 208, pp. 479-484, 2002.
- 23- N. Taghipour, J. Towfighi, A. Mohamadizadeh, L. Shirazi, and S. Sheibani, The Effect of key Factors on thermal Catalytic Cracking of Naphtha over Ce-La/SAPO-34 Catalyst by Statistical Design of Experiments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 99, pp. 184-190, 2013.
- 24- Y. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Y. Wang, Y. Xu, and P. Wu, Effect of La addition on Catalytic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 333, pp. 202-210, 2007.
- 25- E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Litic, and H. Kessler, Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of SAPO-34 Obtained with Piperidine as Templating Agent, *Microporous Materials*, Vol. 10, pp. 1-12, 1997.
- 26- S. Lin, J. Li, R. Sharma, J. Yu, and R. Xu, Fabrication of SAPO-34 Crystals with Different Morphologies by Microwave Heating, *Topics in Catalysis*, Vol. 53, pp. 1304-1310, 2010.
- 27- T. Alvaro-Munoz, C. Marquez-Alvarez, and E. Sastre, Aluminium Chloride: A New Aluminium Source to Prepare SAPO-34 Catalysts with Enhanced Stability in the MTO Process, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 472, pp. 72-79, 2014.
- 28- A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, and Y.Z. Feng, Effect of SAPO-34's Composition on its Physico-Chemical Properties and Deactivation in MTO Process, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364, pp. 48-56, 2009.
- 29- T. Wang, X. Lu, and Y. Yan, Synthesis of SAPO-34 from Metakaolin: Crystallization Mechanism of SAPO-34 and Transformation Processes of Metakaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 168, pp. 155-163, 2013.
- 30- E. Kim, M. Lee, H. Baik, D.-Y. Han, J.-M. Ha, and J. Choi, On the Synthesis and Characterization of All-Silica CHA Zeolite Particles, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 184, pp. 47-54, 2014.
- 31- S.R. Venna, M.A. Carreon, Microwave Assisted Phase Transformation of Silicoaluminophosphate Zeolite Crystals, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, pp. 3138-3140, 2009.
- 32- M. Salmasi, S. Fatemi, S.J. Hashemi, MTO Reaction over SAPO-34 Catalysts Synthesized by Combination of TEOH and Morpholine Templates and Different Silica Sources, *Scientia Iranica*, Vol. 19, pp. 1632-1637, 2012.
- 33- S.A. Zubkov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, I. Girnus, R. Fricke, Investigation of Hydroxyl Groups in Crystalline Silicoaluminophosphate SAPO-34 by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 87, pp. 897-900, 1991.
- 34- F. Jin, Y. Li, A FTIR and TPD Examination of the Distributive Properties of Acid Sites on ZSM-5 Zeolite with Pyridine as a Probe Molecule, *Catalysis Today*, Vol. 145, pp. 101-107, 2009.
- 35- Y. Wei, D. Zhang, Y. He, L. Xu, Y. Yang, B.-L. Su, Z. Liu, Catalytic performance of Chloromethane Transformation for Light Olefins Production over SAPO-34 with Different Si Content, *Catalysis Letters*, Vol. 114, pp. 30-35, 2007.
- 36- K. Hemelsoet, A. Ghysels, D. Mores, K. De Wispelaere, V. Van Speybroeck, B.M. Weckhuysen, M. Waroquier, Experimental and Theoretical IR Study of Methanol and Ethanol Conversion Over H-SAPO-34, *Catalysis Today*, Vol. 177, pp. 12-24, 2011.
- 37- S. Aghamohammadi, M. Haghighi, M. Chorghand, Methanol conversion to light olefins Over Nanostructured CeAPSO-34 Catalyst: Thermodynamic Analysis of Overall Reactions and Effect of Template Type on Catalytic Properties and Performance,

Materials Research Bulletin, Vol. 50, pp. 462-475, 2014.

38- F.J. Keil, Methanol-to-Hydrocarbons: Process Technology, Microporous and

Mesoporous Materials, Vol. 29, pp. 49-66, 1999.