اثر نسبت Si/AI روی خواص فیزیکی – شیمیایی LaAPSO-34 نانوساختار جهت استفاده در تبدیل متانول به الفینهای سبک ابوالفضل آموزگار^{24*}و محمد حقیقی^{2.1}

چکیدہ

نسبت Si/Al از جمله پارامترهای موثر بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیستهای نانوساختار Si/Al می باشد. استفاده از نسبت بهینه Si/Al در این غربال مولکولی کارایی آنها را تا حدچشمگیری در فرایند تبدیل متانول به الفینهای سبک افزایش داده است. کاتالیستهای نانوساختار LaAPSO-34 با نسبتهای گوناگون Ai/Al به روش هیدروترمال سنتز و با آنالیزهای XRD M:XRD با EDX با EDX با نسبتهای گوناگون Al یا دادند که در نسبتهای پایین Si/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FSEM نشان داد با افزایش نسبت Si/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FSEM ما داد با افزایش نسبت Ai/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FSEM ما داد با افزایش نسبت Ai/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FSEM ما داد با افزایش نسبت Ai/Al شبکه کریستالی رشد چشمگیری نداشت، اما با افزایش این نسبت، بلورینگی افزایش یافت. تصاویر FSIA صافی سطح داد با افزایش نسبت Ai/Al یافت. آنالیز EDX حضور عناصر سازنده این زئولیت را تایید کرد و پراکندگی یکنواخت اجزا را نشان داد. نتایج بدست آمده از آنالیز EDX حضور عناصر سازنده این زئولیت را تایید کرد و پراکندگی یکنواخت اجزا را نشان نانوساختار AaPSO-34 افزایش یافته است. پیک های ناشی از آنالیز FTIF گروههای عاملی ساختار چابازیت را در نسبتهای نانوساختار Si/Al تایید نمود. نتایج ارزیابی عملکرد کاتالیستها نشان دادند که با افزایش دمای واکنش مقدار تبدیل متانول نانوساختار Si/Al تایید نمود. نتایج از Si/Al و داره به Si/A کروههای عاملی ساختار Si/Al بهبود یافت و مدت گوناگون IAAPSO-34 بهبود یافته است. پیک های ناشی دادند که با افزایش دمای واکنش مقدار تبدیل متانول افزایش یافته است. با افزایش نسبت IAAS از I/O به Si/A کروههای عاملی ساختار Si/Al و در مای واکنش مقدار تبدیل متانول

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

¹⁻ كارشناس ارشد، دانشكده مهندسي شيمي، دانشگاه صنعتي سهند، شهر جديد سهند، تبريز، ايران.

²⁻ مركز تحقيقات راكتور و كاتاليست، دانشگاه صنعتى سهند، شهر جديد سهند، تبريز، ايران.

^{* -} نویسنده مسئول مقاله:amoozegar.a@gmail.com

ييشگفتار

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 (MTO¹)، متانول بدست آمده از گاز طبیعی، زغالسنگ 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 انتخاب پذیری بالایی نسبت به الفینهای سبک ادراست، اما به دلیل دارا بودن حفرات بسیار کوچک، در اثر کک گرفتگی 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 فيزيكى- شيميايي كاتاليست 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 قرار گیری و چیدمان اتمهای سیلیسیم در شبکه ساختاری كاتاليست تغيير كرده وبدين ترتيب اسيديته مكان هاى اسیدی تغییر میکند[6]. در نسبتهای پایین Si/Al، اتم های SM2 با مکانسیم جانشینی 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 برونشتد بدست می آید، اما در نسبتهای بالای Si/Al مکانیسم جانشینی SM3 بر SM2 غالب می شود. در جانشینی SM3 دو اتم سیلیسیم به گونه همزمان جانشین دو اتم فسفر و آلومینیم که در همسایگی هم هستند، می شود. در این حالت بار شبکه ساختاری تغییری نکرده و تنها قدرت سایتهای اسیدی موجود افزایش می یابد [7]. از این رو با توجه به آن که چـه مقـدار از اتمهای Si و با چه مکانیسمی وارد شبکهی ساختاری کاتالیست شده است، تعداد و قدرت سایتهای اسیدی

موجود در ساختار کریستالی تعیین می شود [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 تغيير مىدهد [10-12]. بهبود عملكرد كاتاليست SAPO-34 به کمک حضور یونهای مثبت فلزی برای فرايندهاي گوناگوني مانند تبديل كلرومتان به الفينهاي سبك [13]، تجزيم تركيبات نيتروژندار [14, 15] و تبدیل متانول به الفینهای سبک [16-18] گزارش شده است، اما با این حال شرایط گوناگون سنتز همچون منبع مواد اولیه، درصد اجزا، نوع الگوساز، زمان و دمای سنتز مىتواند سبب نتايج گوناگونى گردد [19]. پژوهشها بیانگر آن است که حضور یون، ای فلزی مانند نیکل و منگز در سے اختار کریے ستالی کاتالیے ست معمولاً انتخاب پذیری را نسبت به اتیلن افزایش داده و تولید متان را کـاهش مــیدهـد [21, 20]. در فراینـدهایی همچـون هیدروژنزدایی اتان جهت تولید اتیلن، قرار گیری اتـمهـای لانتانیم در ساختار کریستالی کاتالیست ضمن افزایش مقدار تبدیل اتان، انتخاب پذیری اتیلن را افزایش داده است [22]. با قرارگیری La و Ce بر روی پایـه SAPO-34 به روش تلقيح و تهيه كاتاليست Ce-La/SAPO-34 مشاهده شده است که دما و مقدار بار گذاری فلزات لانتانیم و سریم بر انتخاب پذیری الفین های 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 می گردد [23]. بار گذاری متناسب لانتانیم می تواند از کک گرفتگی SAPO-34 جلوگیری کردہ، در حالی کہ مقادیر زیاد آن اثر معکوس داشته و سبب غیرفعال شدن سريع كاتاليست مي گردد [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 آنکه نسبت کلیدی Si/Al، بر خواص و عملکرد کاتالیست SAPO-34 تأثیری به سزا داراست. به نظر می سی سی با بررسی اثر همزمان این دو پارامتر، می توان به کاتالیستی با

www.SID.ir

¹ -Methanol to Olefins

مجله مواد نوین/ جلد ۶/شماره ۲/ زمستان ۱۳۹۴

انتخاب پذیری بالا نسبت به الفین های سبک و نیز با بیش ترین پایداری در فرایند تبدیل متانول به الفین های سبک دست یافت. برای این منظور ضمن وارد کردن یون های لانتانیم به ساختار کریستالی غربال مولکولی SAPO-34 نمونههای از کاتالیست نانوساختار LaASPSO-34 با نسبت های گوناگون Si/Al تهیه شد. کاتالیست های سنتز شده با آنالیزهایی همچون XRD کاتالیست های سنتز شده با آنالیزهایی همچون گردید. با بهره گیری از سامانه ای آزمایشگاهی که در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست واقع در دانشگاه صنعتی سهند طراحی و ساخته شد، عملکرد کاتالیست های نانوساختار LaAPSO-34 در فرایند MTO مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روشها

مواد مورد استفاده در سنتزكاتاليستهاي

نانوساختار

لمنظور سنتز کاتالیستهای نانوساختار LaAPSO-34 از پیشمادههای آلومینیوم تریایزوپروپیلات به عنوان منبع آلومینا، اورتوفسفریک اسید به عنوان منبع فسفات ونیترات لانتانیم 6-آبه به عنوان منبع فلز لانتانیم، تهیه شده از شرکت Merck و نیز از فیومد سیلیکا به عنوان منبع سیلیسیم و تترااتیل آمونیوم 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 سنتزكاتاليستهاى نانوساختار

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

1Al2O3:1P2O5:xSiO2:2TEAOH:0.05La(NO3)3.6H2O :70H₂O (x=0.2, 0.4 and 0.6) ابتدا يودر آلومينيوم ترىايزوپروپيلات به تدريج به الگوساز تترااتيل آمونيوم هیدروکساید اضافه شد و به مدت 90 دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا کاملاً یکنواخت گردد. سیس فيومد سيليكا و آب به تدريج به مخلوط اضافه شده و بمنظور تهيه ژلي يكنواخت به مدت 60 دقيقه هم زده شد. به دنبال آن نمک نیترات لانتانیم به صورت پودر به مخلوط اضافه شده و ژل به مدت60 دقیقه مخلوط گردید. یس از آن اسید اور توفسفریک 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 می شود تا به مدت 24 ساعت، در دمای محیط و با سرعت500rpm هـم 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 دمای²⁰⁰⁰ به مـدت زمان 24 ساعت قرار داده تا عمليات هاستهزايا 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 C^oC و به مدت زمان 24 ساعت در جریان هوا خشک شدند. کاتالیستها در نهایت بمنظور عملیات کلسیناسیون به مدت 12 ساعت در دمای C^oC قرار گرفتند. یودر حاصله، طی عملیات پرس و شکلدهی به ذراتی با انداره 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 مرحلهی کاتالیستهای نانوساختار -LaAPSO 34 با نسبتهای متفاوت SiO₂/Al₂O₃ درشکل آآورده شده است.



شكل ۱- نمودارجريان مراحل سنتز كاتاليستهاى نانوساختارLaAPSO-34بانسبتهاى متفاوتى از Si/Al.

ایکس به وسیله دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت کشور آلمان در محدوده 20 مابین 8 تا 50 درجه و با سرعت روبشی ¹⁻ها002 انجام شده است. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) برای میشاهده ریختشناسی ذرات کاتالیستهای سنتز شده، اندازه ذرات و نیز توزیع اندازه آنها استفاده شده است که به وسیله دستگاه FESEM آنها استفاده شده است که به وسیله دستگاه FESEM مدل 4160 ماخت 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

بمنظ ور تعیین خصوصیات فیزیکی - شیمیایی کاتالیست های نانوساختار سنتز شده، از آنالیزهای گوناگونی استفاده شده است. آنالیز پراش پرتو ایکس ¹ (XRD) 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 شرر² میتوان اندازه کریستالهای حاصله را محاسبه نمود. در این کار پژوهشی آنالیز پراش پرتو

³-Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹-X-Ray Diffraction Analysis

²-Scherrer

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 ¹BET استفاده شده است، که برمبنای جذب و دفع گاز نیتروژن روی سطح که برمبنای جذب و دفع گاز نیتروژن روی سطح کاتالیست میباشد. آنالیز BET به وسیله دستگاه کاتالیست میباشد. آنالیز Chem BET به وسیله دستگاه صورت گرفت. همچنین، بمنظور تعیین نوع پیوندها و مورت گرفت. همچنین، بمنظور تعیین نوع پیوندها و طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (²FTR) استفاده شد که به وسیله دستگاه طیفسنج (FTIR²) استفاده مدل Mattson 1000 در محدوده طیفی ¹

روش ارزيابي عملكرد كاتاليستهاي نانوساختار

جهت بررسی عملکرد کاتالیستهای سنتز شده، ابتدا با انجام آزمون، ای دمایی، عملکرد کاتالیست، ا نانوساختار در دماهای گوناگون C°500-300 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 اندازههایم، در حدود 1mm در راکتور بارگذاری شد و جریان خوراک با سرعت فضایی ³(GHSV) برابر 10500cm³/g.h از بستر کاتالیستی عبور داده شد. این آزمون تا مادامی که مجموع انتخاب پذیری الفین های سبک (اتیلن و پروپیلن) در فرآورده های خروجی از راکتور به 60% کاهش پیدا کرد، ادامه یافت. برای این منظور، جهت انجام فرایند تبدیل متانول به الفين (MTO) از سامانه آزمايشگاهي طراحي و ساخته شده در مركز تحقیقات راكتور و كاتالیست (RCRC) استفاده شد. همان گونه که نمای شماتیک این سامانه در شکل 2دیده می شود، گاز حامل آرگون وارد

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 می گیرد 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 کروماتو گرافی گازی شده و به وسیله آن مورد آنالیز قرار می گیرد. مقدار تبدیل شده و به وسیله آن مورد آنالیز قرار می گیرد. مقدار تبدیل به راکتور و خروجی از آن بر مول متانول ورودی به راکتور محاسبه شده است. همچنین، انتخاب پذیری هر جزء با تقسیم مول آن جزء بر مجموع مول ها تمامی اجزای خروجی از راکتور (به جز متانول) قابل محاسبه می باشد.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار سنتزی آنالیز XRD کاتالیستهای نانوساختار

نمودار آنالیز XRD در شکل 3 دیده میشود. زوایای پیک های 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 می باشد. فاز کریستالی تشکیل شده منشور شش وجهى⁴ است كه منطبق با كد 1527-087-10 از "كميته مــشترک بـر اسـتانداردهای پـراش پـودر"⁵ (JCPDS) میباشد. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش نسبت Si/Al از 0/1 به 0/3 شدت پیکهای بدست آمده ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. 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 كريستالي، بلورينگي افزايش مييابد. با افزايش نسبت Si/Al به 0/3 مقادیری از اتمهای Si وارد ساختار نشده و

¹-Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis

² -Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³-Gas Hourly Space Velocity

⁴ - Rhombohedral

⁵-Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار LaAPSO-34بانسبتهای متفاوتی ازSi/Alجهت استفاده در تبدیل متانول به الفینهای سبک.



شكل 3-آناليز XRDكاتاليستهاى نانوساختار سنتزى: (الف) (LaAPSO-34 (0.1-24) (ب) (LaAPSO-34 (0.2-24) (ج) (ج) (LaAPSO-34 (0.3-24)

هر نمونه محاسبه شده است، در شکل 4 مشاهده می شود. همان گونه که اشاره شد، نمونه نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر 2/2 دارای بیش ترین 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

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 شده میبالی کاتالیستها منجر به کاهش اثرات پدیدههای انتقال میشود و به دنبال آن، سبب افزایش کارایی کاتالیستهای سنتز شده خواهد گردد.

آناليز FESEMكاتاليستهاى نانوساختار

تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM درشکل 5 دیـده مـیشـود. سـاختار چابازیـت دارای ذراتـی مکعبـی شـکل میباشد [30, 29] که در تمامی نـسبتهـای Si/Al قابـل

مشاهده بوده و این با نتایج بدست آمده از آنالیز XRD در تطابق است. در نسبتهای پایین Si/Al ساختارهای کریستالی به گونه 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 شبکه کریستالی، ذرات مکعبی شکل چابازیت کاملاً شکل می گیرند. با افزایش نسبت Si/Alز 1/0 به 2/0 ضمن افزایش بلورینگی نسبی، سطح ذرات صافتر شده است، اما ما می تماین با کاهش شدت پیکهای بدست آمده در آنالیز که این با کاهش شدت پیکهای بدست آمده در آنالیز MRX همراه بوده است. این امر نشاندهنده تطابق کامل



شكل ۴-آناليز ساختاری كاتاليستهای سنتزی نانوساختار: (LaAPSO-34 (0.2-24)، LaAPSO-34 (0.2-24). (0.3-24) LaAPSO-34 (0.3-24).



شكل ۵-آناليز FESEMكاتاليستهاى نانوساختار سنتزى: (الف) (LaAPSO-34 (0.1-24). (ب) -2.0) LaAPSO-34 (ب) -2.0). (129 (ج) (0.3-24) (1.3-24).

آنالیز EDX کاتالیستهای نانوساختار

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

گونه که در تصاویر مشاهده می گردد 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

پیرسازی 24 ساعته پیش از کریستالیزاسیون میتواند بر یکنواختی و توزیع همسان هستههای اولیه در ژل، تأثیربه 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، Al و

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 (24-0.3) LaAPSO-34 در شکل 7 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 سازنده ی اولیه در طی فرایند سنتز به صورت کامل وارد شبکه کریستالی شدهاند.



شكل ۶-آناليز EDX كاتاليست نانوساختار سنتزى: (LaAPSO-34 (0.3-24).



شكل ۷-آناليز شيميايي ژل اوليه و كاتاليست نانوساختار سنتزي: (LaAPSO-34 (0.3-24).

قرمز برای کاتالیستهای نانوساختار LaAPSO-34 سنتز

شده با نسبتهای گوناگون Si/Al در شکل 9 دیده می شود.

پیکھای واقع شدہ در 480، 635، 715 و 1110cm⁻¹

مربوط به ارتعاشات ساختاری چابازیت است که این حاکی

از سنتز غربال مولكولي SAPO-34 بوده [32, 31] و ب

نتايج حاصل از آناليزهاىXRD و FESEM در تطابق

میباشد. پیک ¹⁻1650cm به دلیل جذب فیزیکـی آب در

ساختار زئولیتی کاتالیستها بوده که به روشنی در تمامی

-570cm⁻¹ به ترتيب مربوط به خمش SiO₄ و AlO₄ و PO₄

است. پیک ¹-635cm به دلیل خمش جفت حلقههای

شـشتـایی، ییـک ¹⁻715cm مربـوط بـه کـشش متقـارن

O-P-O و ييك 1110cm⁻¹ مرتبط با كـشش نامتقارن -O

P-O است. همچنین، ییکهای 2350 و ¹⁻ 2450cm به

ترتیب مربوط به جذب CO₂ و CO بوده و پیکهای در

محـــدوده ⁻¹ 3400-3700cm مخــــتص گروههــای

هيدروكسيل Si-OH-Al است [34]، اين گروههاي

هیدروکسیل، سایتهای فعال در فرایند MTO مے باشند

[36, 35]. پیوندهای P-OH و Si-OH که بیانگر گروههای

هیدروکسیل ضعف هـستند نیـز دارای پیکـی در محـدوده

آنالیز سطح ویژه BETکاتالیستهای نانوساختار

نتایج بدست آمده از آنالیز سطح ویژه کاتالیستهای نانوساختار LaAPSO-34 با نسبتهای گوناگون Si/Al درشکل 8 مشاهده می شود. همان گونه که مشخص است، با افزایش نسبت Si/Al در ژل اولیه از 0/1 به 0/3، سطح ویـژه کاتالیـستهـای نانوسـاختار از 326 بـه 390m²/g افزایش یافته است. در نسبتهای پایین Si/Al به دلیل آن که ساختار کریستالی چندان کامل شکل نگرفته است مقدار بلورینگی پایین بوده و در نتیجه سطح ویژه کم می باشد. با این حال، با بیش تر شدن این نسبت، شبکه کریستالی کامل تر شده و با تشکیل کانالها و حفرات بیشتر درون ذرات کاتالیستی، سطح ویژه نیز افزایش يافته است. با افزايش نسبت Si/Al و بالا رفتن سطح ويژه، تعداد سایتهای اسیدی بیشتری در دسترس واكنشدهندهها قرار مي گيرد و اين امر مي تواند منجر به افزایش عملکرد کاتالیست گردد. از این رو، انتظار مےرود در نمونه (LaAPSO-34 (0.3-24) به دلیل آن که 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

شكل ٨-آناليز سطح مخصوص كاتاليستهاي نانوساختار سنتزي: (LaAPSO-34 (0.2- ،LaAPSO-34 (0.1-24)

LaAPSO-34 (0.3-24) 924)

Catalyst



شكل ۹-آناليز FTIRكاتاليستهاى نانوساختار سنتزى: (الف) (LaAPSO-34 (0.1-24) (ب) (LaAPSO-34 (0.2-24) و (ج) (2.2-24) (0.3-24)

ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار در تبدیل متانول به الفینهای سبک اثر دما بر تبدیل متانول و توزیع فرآورده ها

در شکل 10تأثیر دما بر مقدار تبدیل برای کاتالیست نانوساختار (24-0.1) LaAPSO 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 فعالسازی مورد نیاز جهت انجام واکنشهای فرایده ها فعالسازی مورد نیاز جهت انجام واکنشهای فرایده ها فعالسازی مورد نیاز جهت انجام واکنشهای فرایده م مروده ها فعالسازی مورد نیاز جهت انجام واکنش مای فرایند MTO تر شدن دمای واکنش این مقدار افزایش یافته و در

دماهای بالاتر از C°400، مقدار تبدیل خوراک به 100% رسیده است.

شکل 11 تأثیر دمای واکنش را بر توزیع فرآورده های ناشی از فرایند تبدیل متانول به الفینها را برای کاتالیست نانوساختار (20.10) LaAPSO 4 نیشان میدهد. در دمای 2°300 هیچ گونه متانی تولید نمی شود، اما با افزایش دمای واکنش، انتخاب پذیری متان افزایش می یابد. در دماهای پایین، کراکینگ و انجام واکنشهای جانبی که فرآورده عمده آنها متان می باشد کم بوده و با افزایش دما این مقدار بیشتر شده است. با افزایش دمای واکنش از 300 تا 2°500 انتخاب پذیری اتیلن افزایش و سپس کاهش یافته است.



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



شكل ۱۱-اثر دما درتوزيع محصولات روى كاتاليست 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، ایت در حالی است که انتخاب پذیری پروپیلن و هیدروکربنهای سنگین دیگر با افزایش دما سیر نزولی داشته است. با افزایش دمای واکنش، پروپیلن و هیدروکربنهای سنگین تری که در جریان فرایند تولید شدهاند، در اثر کراکینگ حرارتی به اجزای سبکتر مانند اتیلن شکسته و به ایت ترتیب

پیشرفت بیش تری داشته و از این رو، با افزایش انتخاب پذیری متان، انتخاب پذیری دیگر اجزا به صورت چشمگیری کاهش مییابد [37, 38]. از بررسی تاثیر دما بر چگونگی توزیع فرآورده های فرایند MTO مشاهده میشود که در دمای 3500 انتخاب پذیری الفینهای سبک بیش ترین مقدار را داشته و تولید متان بسیار ناچیز است. همچنین، در این دما مقدار تبدیل خوراک متانول نیز نسبتاً بالا می باشد. از این رو، دمای 2°350 به عنوان دمای می باشد. از این رو، دمای 2005 به عنوان دمای ارزیابی عملکرد کاتالیست های نانوساختار ارزیابی عملکرد کاتالیست های نانوساختار مورت گرفته است.

اثر نسبت Si/Al روی تبدیل متانول و توزیع فرآوردهها

مقدار تبدیل خوراک متانول برای کاتالیستهای س شده با نسبتهای گوناگون Si/Al در برابر عبور جریان درشکل 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. همان گونه که مشاهده می شود، مقدار تبدیل در نمونه (LaAPSO-34 (0.1-24) نسبت به دیگر نمونهها سريع تر كاهش يافته است و پس از 1200 دقيقه به 80% رسیدہ است. این در حالی است کے نمونے 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 آن که در نسبت Si/Al برابر 1/0 اتم های Si چندان وارد ساختار نشده و ساختار کریستالی کاتالیست کامل شکل نگرفته است، لذا سایتهای اسیدی چندانی تشکیل نشده و این سایتهای اندک تشکیل شده با عبور جریان خوراک به سرعت غيرفعال مي شوند. با افزايش نـسبت Si/Al، ضـمن تکمیل ساختارهای کریستالی چابازیت، اتمهای Si بیش تری با انجام مکانیسمهای جانشینی SM2 و SM3 وارد ساختار شده و منجر به تولید سایتهای اسیدی

بیش تری شده است؛ از اینرو همان گونه که برای نمونه (0.2-24) LaAPSO-34 مشاهده می شود، کاهش مقدار تبدیل خوراک نسبت به نمونه (0.1-24) LaAPSO-34 کندتر صورت می گیرد.

روند تغییرات مقدار انتخابپذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن به عنوان فرآورده های مطلوب فرایند MTO در برابر زمان عبور جریان خوراک به ترتیب در شکل 13 و شکل 14مشاهده می گردد. همان گونه که دیده می شود با گذشت زمان، انتخاب پذیری 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 فرآورده ها تبدیل می شود، اما به تدریج با کاهش اسيديته سايتهاى فعال جهت انجام واكنش، كاتاليست 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 می شود. با گرفتگی حفرات کاتالیست دسترسی به سایتهای فعال کاهش یافته و به این ترتیب با کاهش انتخاب پذیری اتیلن و پروپیلن، تولید آنها کاهش می یابد. با این حال، در نمونه (LaAPSO-34 (0.1-24) به دلیل نسبت پایین Si/Al، همان گونه که در نتایج مربوط به آنالیز XRD آن مشاهده شد، ساختار کریستالی آن چندان شکل نگرفته و بدین ترتیب سایتهای اسیدی آن نیز به-گونه کامل تشکیل نشده است. از این رو، این سایتهای محدود در برابر عبور جریان خوراک سریعتر غیرفعال می-شوند و در پی آن انتخابپذیری اتیلن و پروپیلن با سرعت بیشتری کاهش مییابد.



.LaAPSO-34 (0.3-24) و 34 (0.2-24)



شکل ۱۴ - اثر نسبت Si/Al درانتخاب پذیری پروپیلن روی کاتالیستهای نانوساختار: (0.1-24). LaAPSO-34 (0.3-24) لو LaAPSO-34 (0.2-24).

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

نکتـه قابـل توجـه در شـکل 13 آن اسـت کـه در همـه نمونـهها بـا افـزایش زمـان عبـور جریـان خـوراک، انتخابپذیری اتیلن اندکی افزایش یافته و سـپس کـاهش مـییابـد کـه مـیتـوان آن را بـه انتخـابپـذیری شـکلی کاتالیست ارتباط داد. همان گونه که اشـاره شـد بـا عبـور جریـان خـوراک و تولیـد تـدریجی کـک، قطـر حفـرات کاتالیستی به تـدریج کـاهش مـییابـد؛ بـدین ترتیـب بـه پروپیلن و هیدروکربنهای سنگین تولیـد شـده کـه دارای اندازه بزرگتری میباشند، اجازهی عبور داده نمـیشود. از این رو، پروپیلن و دیگر هیدروکربنهای سـنگینتـری کـه

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 انتخاب پذیری اتیلن می گردد، 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 می شود، انتخاب پذیری اتیلن در همه نمونهها به تدریج کاهش می یابد.

شکل 15 روند تغییرات انتخاب پذیری 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 می شود 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 فرآورده های جانبی در فرایند LaAPSO-34 (0.1-24) از برابر MTO افزایش مییابد. در نمونه (24-0.1) Koros الا که مقدار Si/Al در ژل اولیه آن برابر 1/0 است، به دلیل Si که ساختار کریستالی کاملاً شکل نگرفته و اتمهای Si چندانی وارد ساختار نشده اند، سایتهای اسیدی زیادی

عبور جریان خوراک سریعتر غیرفعال مے شود. از سوی دیگر، همان گونه که در آنالیز تعیین سطح ویژه كاتاليستها مشاهده گرديد، اين نمونه كمترين سطح ويژه (326m²/g) را نسبت به دیگر نمونهها داشته و به دلیل آن کــه سـایتهـای اسـیدی کـمتـری در دسـترس واکنشدهندهها قرار می گیرد، نیسبت به دیگر نمونهها سريعتر غيرفعال شده است. با اين حال، ديده مي شود كه در نمونه (LaAPSO-34 (0.2-24 متان بسيار ناچيز و در نمونه (LaAPSO-34 (0.3-24 هیچ گونه متانی تولید نشده است. در این نمونهها به دلیل آن که اتمهای Si بیشتری با مکانیسم،های جانبشینی SM2 و SM3 وارد ساختار كريستالم، كاتاليست شده است، اسيديته افزايش يافته است. همچنین، با توجه به شکل 8، کاتالیست LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر 0/3 بیش ترین سطح ویژه را دارا بوده و این امر سبب دسترسی بیشتری به سایتهای اسیدی شده است که این به غیرفعال شدن دیرهنگام 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

با افزایش زمان عبور جریان خوراک، انتخاب یدیری 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 می گردد. همچنین، ظاهرشدن بیش از حد DME در فرآورده ها به گونه ای غیرفعال شدن کاتالیست را نـشان مـیدهـد. بـا توجه به آن که فرایند تبدیل متانول به الفینها طی دو مرحله اصلى انجام مىشود، با غيرفعال شدن سايتهاى اسیدی، واکنشهای تبدیل دیمتیل اتر به الفینهای سبک کمتر صورت گرفته و از این رو به تدریج تولید دیمتیلاتر به عنوان ماده واسطه در فرایند MTO افزایش می یابد. با این حال، نمونهی (LaAPSO-34 (0.3-24) به دلیل آن که سطح ویژه بالاتری داشته و سایتهای اسیدی بیشتری در جریان فرایند قرار گرفته است، مدت زمان بیشتری طول می کشد تا تمامی این سایتها غیرفعال شوند. بدین جهت همان گونه که در شکل 16 دیده میشود، رونـد افزایـشی تولید DME در این نمونه نسبت به دیگر نمونهها کندتر بوده و این بیانگر کارایی بالاتر این کاتالیست نانوساختار مىباشد.



LaAPSO-34 (0.3-24) LaAPSO-34 (0.2-24)



LaAPSO-34 (0.3-24) وLaAPSO-34 (0.2-24)

نتيجه گيري

نسبت Si/Al از پارامترهـای کلیـدی در تغییـر خـواص فیزیکی- شیمیایی کاتالیستهای نانوساختار -LaAPSO 34 بوده و با تعیین نسبت بهینه Si/Al می توان به کاتالیستهایی با بیشترین کارایی دست یافت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دادند که در نسبتهای یایین 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 کامل تری شکل گرفت. تصاویر FESEM بیانگر آن بود که با افزایش نسبت Si/Al ذرات مكعبى شكل چابازيت بهصورت كامل تشكيل شده و افزایش بیشتر این نسبت، صافی سطوح ذرات کاتالیستی را اندکی کاهش داده است. آنالیز EDX ساختار سیلیکوآلومیناف۔سفاتی نمون۔ ه۔ ارا تأیی۔ د و پراکن۔ دگی یکنواخت اجزا را نـشان داد. نتایج بدست آمده از آنالیز BET بیانگر آن بود که با افزایش نـسبت Si/Al از 0/1 به 0/3، سطح ویشرفه در کاتالیسستههای نانوساختار

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 2°350 انتخاب پذیری اتیلن افزایش یافته، اما در دماهای بالاتر با تولید بیش از حد متان، این انتخاب پذیری کاهش یافته است. همچنین، با افزایش نسبت Si/Al از 1/0 به 3/0 کارایی کاتالیستهای نانوساختار Si/Al تقویت شده با لانتانیم، در برابر زمان عبور جریان خوراک افزایش یافته و مدت زمان بیش تری طول کشید تا انتخاب پذیری 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.

Refrences

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 NH3 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 N₂O 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 NH₃, 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. Mohamadalizadeh, L. Shirazi, and S. Sheibani, The Eeffect 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. Y. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Y. Wang, Y. 24-Xu, and P. Wu, Effect of La addition on Catalytic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Propane Dehydrogenation, Catalyst for Applied Catalysis A: General, Vol. 333, pp. 202-210, 2007.

25- E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, 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. Sahebdelfar, 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 TEAOH 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. Charghand, 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.