

مطالعه فرایند تبدیل متانول به اولفین و بررسی پارامترهای بارگذاری لانتانیم و نسبت Si/Al بر کاتالیست HZSM-5

فرهاد امیری*

گروه مهندسی شیمی، واحد سیرجان، دانشگاه آزاد اسلامی، سیرجان، ایران

طالب زارعی*+

گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

چکیده: به تازگی فناوری‌های کاتالیستی تبدیل متانول به اولفین بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش تأثیر پارامترهای بارگذاری لانتانیم و نسبت Si/Al در دماهای گوناگون بر عملکرد کاتالیستی HZSM-5 در فرایند تبدیل متانول به اولفین بررسی شد. در این پژوهش پایه کاتالیستی HZSM-5 با نسبت‌های گوناگون Si/Al با استفاده از فلز لانتانیم و روش تلقیح تر اصلاح شد. پس از بارگذاری فلز لانتانیم به روش تلقیح مرطوب، کاتالیست‌های اصلاح شده برای تعیین دقیق ویژگی‌ها و ارزیابی آن‌ها، مورد آنالیزهای XRD و SEM، BET و FT-IR قرار گرفتند. نتیجه‌های آنالیز XRD و FT-IR نشان داد که افزودن فلز لانتانیم به زئولیت HZSM-5 باعث تخریب ساختار نمی‌شود و ساختار پس از افزودن فلز لانتانیم همچنان دارای بلورینگی بالایی بود. برای بررسی تأثیر پارامترهای لانتانیم، نسبت Si/Al و دما و بررسی تأثیر برهمکنش بین آن‌ها برای تولید اتیلن و پروپیلن در فرایند متانول به اولفین از طراحی آزمایش Box-Behnken استفاده شد. برای این منظور از بارگذاری لانتانیم در بازه‌ی ۱۰-۰ درصد وزنی، نسبت Si/Al در بازه‌ی ۱۸۰-۶۰ و دما در بازه‌ی ۴۵۰-۳۵۰ درجه سلسیوس به عنوان متغیرهای ورودی روش Box-Behnken استفاده شد. با استفاده از نتیجه‌های طراحی آزمایش Box-Behnken مشخص شد بیش‌ترین میزان بازده اتیلن بر روی کاتالیستی که در حد بالای بارگذاری لانتانیم، نسبت Si/Al پایین و دمای بالا بود، به دست می‌آید. برای بیشینه پروپیلن تولیدی نیز برای سه متغیر نسبت Si/Al، دما و میزان بارگذاری لانتانیم یک حالت بهینه وجود داشت، یعنی نخست با افزایش این متغیرها بازده پروپیلن افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کرد.

واژه‌های کلیدی: متانول؛ اولفین؛ کاتالیست HZSM-5؛ لانتانیم؛ نسبت Si/Al.

KEYWORDS: Methanol; Olefin; Catalyst HZSM-5; Lanthanum; Si/Al ratio.

مقدمه

در حال رشد هستند. فناوری‌های رایج برای تولید این مواد اولیه، واحدهای شکست گرمایی با بخار می‌باشد. این فرایند بیش‌ترین مصرف انرژی را در صنعت پتروشیمی دارد و نزدیک به ۴۰٪

الفین‌های سبک همچون اتیلن و پروپیلن مونومرهای با اهمیتی برای سنتز مواد پتروشیمی هستند و حجم عظیمی از فراورده‌های تولیدی را تشکیل می‌دهند که با سرعت بالایی

*عهدہ دار مکاتبات

• آدرس دیگر: منطقه شش انتقال گاز، شرکت ملی گاز، بندرعباس، ایران

+E-mail: talebzarei@hormozgan.ac.ir

به طور کلی پایداری گرمایی به طور نزدیکی به نسبت Si/Al در HZSM-5 بستگی دارد. به طور کلی افزایش نسبت Si/Al باعث کاهش سایت های اسیدی و در نتیجه باعث کاهش واکنش های انتقال هیدروژن و واکنش های آروماتیک دار کردن می شود ولی در طرف مقابل با کاهش بیش از حد سایت های اسیدی واکنش های تولید اتیلن و پروپیلن نیز کاهش می یابند. *نواز و همکاران*^(۱) [۱۳] تأثیر نسبت Si/Al را روی کاتالیست HZSM-5 به کمک اصلاح کننده های Pt-Sn برای تبدیل نرمال بوتان به اولفین های سبک بررسی کردند. نتیجه های آن ها نشان داد که گزینه پذیرایی بیشتری برای اولفین های سبک برای کاتالیستی با نسبت Si/Al=۳۰۰ به دست می آید. اثر اصلاح کاتالیست با فلزها برای تبدیل اتانول به پروپیلن توسط *یوشیواسو*^(۲) و همکاران [۱۲] بررسی شد. نتیجه ها نشان داد که HZSM-5 اصلاح شده با عناصر La, Ga, Fe قدرت های اسیدی گوناگونی را طبق شرایط ساخت از خود نشان می دادند. ژئولیت اصلاح شده با La و Ga بالاترین بازده پروپیلن را داشتند ولی HZSM-5/Fe به جای پروپیلن مقدار زیادی اتیلن تولید می کرد.

یکی از روش های هدفمند برای تعیین تأثیر پارامترها و تعامل آن ها بر روی نتیجه کار استفاده از طراحی آزمایش می باشد. با استفاده از یک طراحی آزمایش مناسب می توان با تعداد کمتری آزمایش و در نتیجه هزینه و زمان کمتر، اطلاعات دقیق تر و کامل تری در مورد پدیده مورد مطالعه به دست آورد [۱۴]. از این رو در این پژوهش اثر سه پارامتر دما، بارگذاری لانتانوم و نسبت Si/Al بر عملکرد کاتالیستی HZSM-5 برای تولید اولفین های سبک از متانول با استفاده طراحی آزمایش Box-Behnken بررسی شد. نخست کاتالیست های تهیه شده برای تعیین دقیق ویژگی ها، مورد آنالیزهای XRD, SEM, BET و FT-IR قرار گرفتند. سپس تأثیر پارامترهای یاد شده بر بازده اتیلن و پروپیلن تولیدی از متانول به کمک روش Box-Behnken تجزیه و تحلیل شد.

بخش تجربی

ساخت کاتالیست

در این کار از HZSM-5 با نسبت های Si/Al برابر ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ به عنوان پایه های کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند. پیش از بارگذاری لانتانوم، ژئولیت HZSM-5 به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در داخل آون قرار گرفت. برای بارگذاری

از کل انرژی فرایند پتروشیمی، در شکست با بخار مصرف می شود. در نتیجه تولید گازهای گلخانه ای مانند CO₂ و CO و تابیده شدن آن در هوا از جمله مشکل های مهم زیست محیطی آن می باشد [۱، ۲]. فناوری شکست گرمایی برای تولید اولفین به انتهای پتانسیل خود رسیده است و نمی تواند تقاضای فعلی در صنعت پتروشیمی را تأمین و مسائل زیست محیطی را رعایت کند. بنابراین ضروری است که تکنولوژی های جدید گسترش یابند تا تولید اولفین های سبک را افزایش دهد که یکی از این فناوری های نوین فرایند کاتالیستی متانول به اولفین است. این فرایند افزون بر این که دارای بازده بالایی برای اتیلن و پروپیلن است، به دلیل آن که در دمای پایین تری نسبت به فرایند شکست گرمایی انجام می گیرد محدودیت های کمتری نسبت به مسائلهای زیست محیطی دارد [۳، ۴].

مهم ترین نوع کاتالیست مورد استفاده برای تولید اولفین های سبک و به خصوص فرایند متانول به اولفین های سبک، کاتالیست های ژئولیتی هستند. ژئولیت ها می توانند به عنوان کاتالیست های اسیدی و یا حامل های کاتالیست برای فلزها به عنوان جزء های فعال کاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند [۵]. در میان ژئولیت ها HZSM-5 از مهم ترین مواد استفاده شده در صنعت پتروشیمی و تولید اولفین های سبک است که از مهم ترین دلیل های آن وان به پایداری گرمایی بالا، مقاومت خوب در برابر تولید کک، گزینه پذیرایی بالا نسبت به اولفین های سبک و مساحت سطح ویژه بالا اشاره کرد [۶-۸]. برای بهبود عملکرد ژئولیت HZSM-5 تلاش های گوناگونی صورت گرفته است. *میز و همکاران* [۹] برای افزایش بازده الفین های سبک، بارگذاری عنصرهای سربیم و زیرکونیم بر روی HZSM-5 به روش تلقیح را مورد بررسی قرار دادند. ایشان نشان دادند کاتالیست با بارگذاری ۲٪ وزنی زیرکونیم به دلیل داشتن اسیدیته متوسط، بهترین بازده را در تولید الفین های سبک از خود نشان داد *صافیور و حقیقی* [۱۰] تأثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiAPSO-34 برای تبدیل متانول به الفین های سبک را مورد بررسی قرار دادند. از مهم ترین کارهای صورت گرفته برای افزایش بازده فرایند تبدیل می توان به تنظیم ویژگی های اسیدی به وسیله تغییر در نسبت Si/Al و یا اصلاح کاتالیست با فلزهای گوناگون اشاره کرد [۱۱، ۱۲]. اسیدیته ژئولیت به طور چشمگیری به نسبت Si/Al و افزودنی های به کار گرفته شده بستگی دارد.

(۱) Nawaz

(۲) Yoshiyasu

طراحی آزمایش

از طراحی آزمایش Box-Behnken به همراه روش پاسخ سطح برای بررسی سه پارامتر بارگذاری لاتانیوم، نسبت Si/Al و دما بر بازده اتیلن و پروپیلن استفاده شد. میزان بارگذاری لاتانیوم در بازه‌های ۱۰-۰ درصد وزنی، نسبت Si/Al در بازه‌های ۱۸۰-۶۰ و دمای واکنش در بازه‌های ۳۵۰-۴۵۰ °C در نظر گرفته شدند. در روش Box-Behnken برای سه پارامتر نیاز به ۱۷ آزمایش بوده که شامل ۵ نقطه مرکزی می باشد. تعداد آزمایش های مورد نیاز با در این روش (N) با استفاده از معادله (۱) به دست می آید که در این رابطه k برابر تعداد متغیرها و n برابر تعداد تکرارها است [۱۵].

$$N = 2k^2 - 2k + n \quad (1)$$

در جدول ۱ متغیرها و مقدارهای در نظر گرفته شده برای پارامترهای لاتانیوم، دما و نسبت Si/Al نشان داده شده است. از یک مدل چند جمله ای درجه ۲ به صورت معادله (۲) برای به دست آوردن رابطه بین متغیرهای مقدار بارگذاری لاتانیوم، نسبت Si/Al و دما بر روی بازده اتیلن و پروپیلن استفاده شد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i X_i + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} X_i^2, i \neq j \quad (2)$$

در معادله (۲) Y نشان دهنده پاسخها یعنی همان بازده اتیلن یا پروپیلن می باشد، β_0 میانگین کلی پاسخ را نشان می دهد، β_i نشان دهنده اثر اصلی هر متغیر به صورت درجه اول است، β_{ij} نشان دهنده اثرهای برهم کنش متغیرها و سرانجام β_{ii} نشان دهنده اثرهای درجه دوم هر کدام از متغیرهاست.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های کاتالیست

نتیجه‌های XRD

نتیجه‌های به دست آمده از XRD کاتالیست‌های 5% La/HZSM-5 دارای نسبت‌های گوناگون Si/Al در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ همه نمونه‌ها دارای ساختار استاندارد MFI مربوط به نمونه استاندارد HZSM-5 هستند [۱۲]. شکل ۱ نشان می دهد که با کاهش نسبت Si/Al شدت پیک‌های مشخصه زئولیت HZSM-5 در $2\theta = 9.51$ و $2\theta = 10.67$ کاهش می‌یابد. این امر به دلیل کاهش بلورینگی کاتالیست به خاطر افزایش آلومینیوم زئولیت می‌باشد. به طور معمول کاهش

لاتانیوم مقدار استوکیومتری مشخصی از نمک $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ که منجر به افزایش ۵ و ۱۰ درصد وزنی فلز لاتانیوم به کاتالیست شود، در آب مقطر حل شده و سپس محلول به پایه کاتالیستی HZSM-5 افزوده شد. برای نفوذ عنصر لاتانیوم به سطح زئولیت، مخلوط به دست آمده به طور کامل به هم زده شد. سپس مخلوط به مدت شش ساعت درون آن با دمای ۱۱۰ °C قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. در مرحله بعد به منظور اکسایش ناخالصی‌ها، کاتالیست به مدت پنج ساعت در دمای ۶۵۰ °C و در معرض جریان هوا قرار داده شد.

مشخصه یابی کاتالیست

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده و تأثیر فلز لاتانیوم بر روی کاتالیست پایه از تحلیل‌های XRD، SEM، FT-IR و BET استفاده شد. آنالیز XRD با دستگاه XRD- Philips PW 1840 ساخت شرکت فیلیپس هلند انجام شد. در این دستگاه بازتابش $K\alpha$ از Cu ($\lambda K\alpha = 1.78897 \text{ \AA}$) در شرایط ۴۰ KV و ۳۰ mA صورت گرفته است. تصویرهای SEM بر روی دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس ثبت شدند. طیف‌های FT-IR برای کاتالیست‌های گوناگون توسط دستگاه مدل Spectrum 2000 ساخت شرکت Perkin Elmer در بازه‌ی طول موج‌های $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. مساحت سطح ویژه^(۱) کاتالیست‌های تهیه شده به کمک تحلیل BET توسط دستگاهی چند منظوره ساخت شرکت Quantachrome و مدل CHEMBET-3000 اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های راکتوری

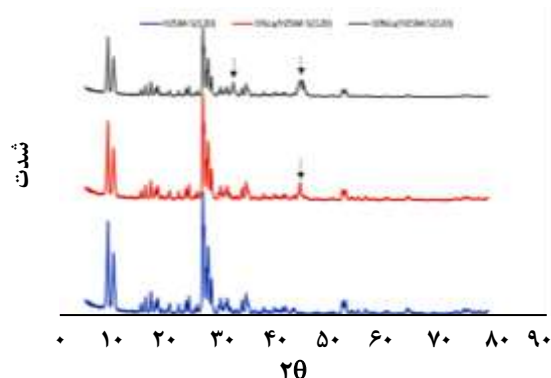
فرایند متانول به اولفین در یک راکتور بستر ثابت از جنس استیل ضد زنگ، طول ۴۵ cm و قطر داخلی ۱/۱ cm در فشار اتمسفری انجام شد. ابتدا محلول ۲۵ درصد وزنی متانول و آب با شدت جریان جرمی ورودی متانول برابر ۰/۲ g/min توسط پمپ وارد راکتور شد. سپس واکنش درون کاتالیست انجام شده و پس از انجام واکنش، جریان خروجی از راکتور وارد چگالنده می‌شود و دمای آن پایین می‌آید تا از انجام واکنش‌های ثانویه جلوگیری شود. در این مرحله آب و هیدروکربن‌های سنگین به صورت مایع درآمده و در چگالنده جمع می‌شوند. جریان گاز باقی‌مانده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل VARIAN CP-3800 مجهز به آشکارسازهای FID^(۲) آنالیز شد.

(۱) Specific Surface Area

(۲) Flame Ionization Detector

جدول ۱- متغیرها و مقدارهای در نظر گرفته شده برای پارامترهای لاتانیوم، دما و نسبت Si/Al.

متغیرها	سطح پایین (-۱)	سطح وسط (+)	سطح بالا (۱)	دامنه
A- بارگذاری لاتانیوم (wt%)	۰	۵	۱۰	۵
B- نسبت Si/Al	۶۰	۱۲۰	۱۸۰	۶۰
C- دما (°)	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۵۰



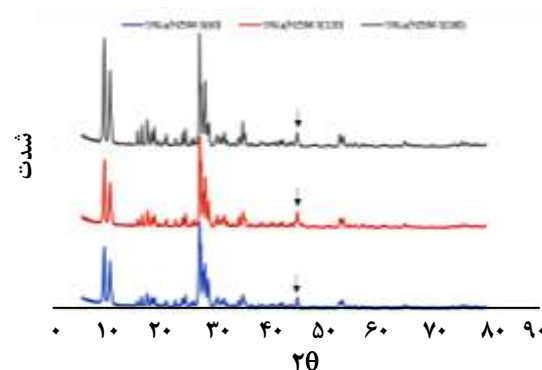
شکل ۲- XRD کاتالیست‌های (120) La/HZSM-5 با مقدارهای گوناگون لاتانیوم.

شدت پیک‌ها با کاهش نسبت Si/Al به کاهش اندازه بلور مربوط است که این کاهش اندازه بلور در شکل‌های SEM در بخش بعدی نشان داده شده است. اثر افزودن فلز لاتانیوم بر روی پایه HZSM-5 (120) در شکل ۲ مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه نتیجه‌های شکل ۲، زئولیت HZSM-5 با افزودن فلز لاتانیوم تا ۱۰ درصد وزنی ساختار خود را حفظ می‌کند و ساختار همچنان دارای بلورینگی قابل پذیرشی است. با افزودن ۵ درصد وزنی لاتانیوم، پیک ظاهر شده برای لاتانیوم در حدود $2\theta=45$ ظاهر می‌شود و برای نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی لاتانیوم، پیک‌های لاتانیوم با شدت بیش‌تر در حدود $2\theta=33, 45$ ظاهر شده‌اند. از سوی دیگر، با افزایش فلز شدت پیک‌های کاتالیست پایه HZSM-5 نسبت به کاتالیست اصلاح نشده کاهش پیدا می‌کند که این را می‌توان به دلیل حضور مواد بی‌شکل^(۱) مانند لاتانیوم و یا نقص خیلی جزئی ساختار زئولیت نسبت داد.

نتیجه‌های FT-IR

نتیجه‌های به دست آمده از FT-IR کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 دارای نسبت‌های گوناگون Si/Al در منطقه 400 تا 4000 cm^{-1} در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، باند در 452 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O-Si و یا Al-O-Al می‌باشند و باندهای 804 cm^{-1} و 1101 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای T-O-T متقارن و غیر متقارن در ساختار زئولیت هستند. اتم T در همه زئولیت می‌تواند هر کدام از اتم‌های Al و یا Si باشد. در همه زئولیت‌ها و یا ماده‌های بلوری دارای سیلیسیوم، باندهای 804 cm^{-1} و 1101 cm^{-1} به تقریب وجود دارند و منحصر به ساختار خاصی نمی‌باشند.

(۱) Amorph

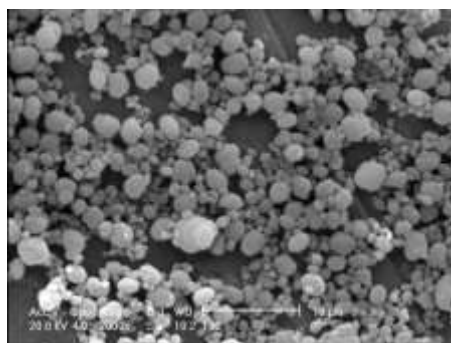


شکل ۱- XRD کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 با نسبت‌های گوناگون Si/Al.

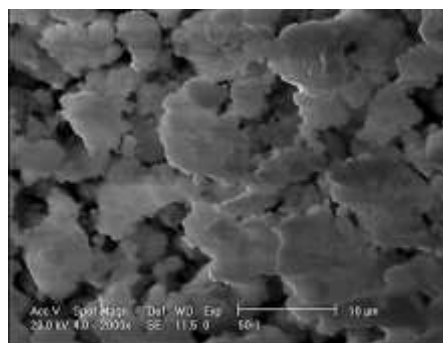
نتیجه‌های SEM به دست آمده از آنالیز SEM در شکل ۳ نشان داده شده است، هر دو کاتالیست 5%La/HZSM-5(60) و

نتیجه‌های SEM

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز SEM در شکل ۳ نشان داده شده است، هر دو کاتالیست 5%La/HZSM-5(60) و

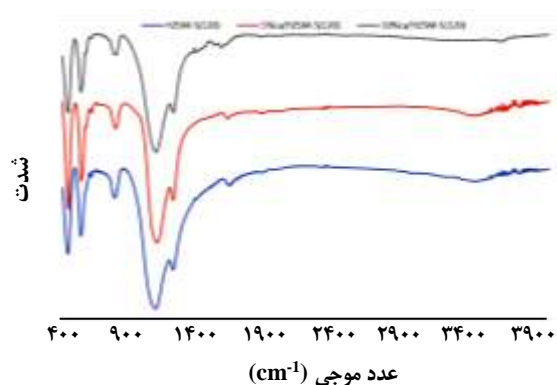


(ب)



(الف)

شکل ۳- تصاویرهای SEM برای (الف) 5%La/HZSM-5(60) و (ب) 5%La/HZSM-5(120)

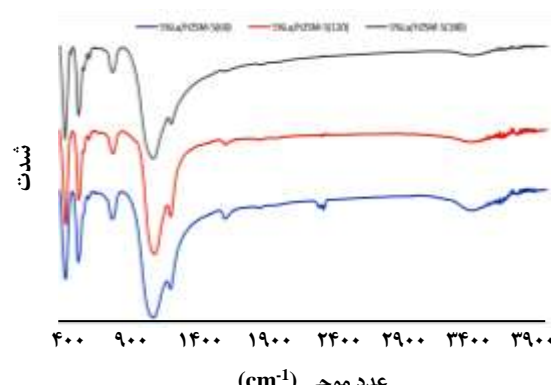
عدد موجی (cm⁻¹)

شکل ۵- FT-IR کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 (120) با مقادیرهای گوناگون لاتانیوم.

جابه‌جا نشدن پیک‌ها در ساختار زئولیت پس از افزودن شدن لاتانیوم نیز ثابت می‌کند که فلز لاتانیوم فقط در سطح خارجی زئولیت قرار گرفته است و در ساختار زئولیت وارد نشده است.

نتیجه‌های BET

با استفاده از آنالیز BET سطح ویژه و حجم حفره‌های کاتالیست‌ها اندازه‌گیری شد و نتیجه‌های آن در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۲ مشخص است با افزایش نسبت Si/Al برای نمونه 5%La/HZSM-5 سطح ویژه کاتالیست (BET) کاهش پیدا کرده است. کاهش سطح ویژه با افزایش نسبت Si/Al با افزایش اندازه بلور قابل توجه است چون به طور کلی با افزایش اندازه بلور، مساحت سطح ویژه کاهش می‌یابد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش نسبت Si/Al حجم کل حفره‌ها نیز کاهش پیدا کرده است.

عدد موجی (cm⁻¹)

شکل ۴- FT-IR کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 با نسبت‌های Si/Al گوناگون

ولی باندهای موجود در 541 cm⁻¹ و 620 cm⁻¹ مشخصه ساختار MFI هستند و تنها در زئولیت‌های دارای ساختار MFI مانند HZSM-5 قابل دیدن هستند و به دو حلقه پنج رینگی^(۱) موجود در ساختار MFI نسبت داده می‌شوند [۱۶، ۱۲].

نتیجه‌های FT-IR به دست آمده از افزودن شدن فلز لاتانیوم بر روی پایه HZSM-5 (120) در شکل ۵ مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به شکل ۵ با افزودن فلز لاتانیوم تا ۱۰ درصد وزنی زئولیت HZSM-5 تمام پیک‌های مشخصه خود را حفظ کرده که بیانگر این مطلب است که HZSM-5 با افزودن شدن لاتانیوم همچنان دارای ساختار MFI است و این مشاهده‌ها نتیجه‌های به دست آمده از XRD را تأیید می‌کند. هم چنین افزودن شدن هیچ پیک اضافی پس از افزودن شدن لاتانیوم در طیف FT-IR نشان می‌دهد که فلز به صورت منظم در سطح زئولیت پخش شده است.

(۱) Sensitive double five-member ring

جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز BET برای کاتالیست های HZSM-5 با نسبت‌های گوناگون Si/Al و مقادیرهای گوناگون لاتانیوم.

کاتالیست	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
HZSM-5 (120)	۳۳۲	۰٫۲۶۲
5%La/HZSM-5 (60)	۳۵۲	۰٫۲۳۱
5%La/HZSM-5 (120)	۳۱۶	۰٫۲۱۴
5%La/HZSM-5 (180)	۲۹۷	۰٫۲۰۵
10%La/HZSM-5 (120)	۲۷۳	۰٫۱۹۲

برای آنالیز داده‌های واریانس هرچه مقدار F بیش‌تر و مقدار p کم‌تر باشد، پارامتر مورد نظر تأثیر بیش‌تری بر روی جواب دارد و اگر مقدار p برای پارامتری کم‌تر از ۰٫۰۵ باشد، آن پارامتر از لحاظ آماری معنی دار است.

با توجه به جدول ۴ برای آنالیز واریانس اتیلن، مدل پیشنهاد شده با مقدار F برابر ۶۷/۴۳ و مقدار p برابر ۰٫۰۰۰۱ می‌تواند به خوبی نتیجه‌های تجربی را پیش بینی کند. مقدار P پارامترهای A، B، C، A2 و C2 با مقدار P کم‌تر از ۰٫۰۵ پارامترهای معنی دار برای مدل داده شده برای پروپیلن هستند. نتیجه‌های واریانس برای پروپیلن در جدول ۵ نشان می‌دهد که مدل ارائه شده برای پروپیلن با مقدار F برابر ۲۹٫۰۴ و مقدار p برابر ۰٫۰۰۰۱ می‌تواند به خوبی نتیجه‌های تجربی را پیش بینی کند. با توجه به جدول ۵ پارامترهای C، AC، AB، A2، B2 و C2 با مقدار P کم‌تر از ۰٫۰۵ از لحاظ آماری معنی دار هستند.

یک مدل چند جمله‌ای بعد از تجزیه و تحلیل جدول واریانس و پیدا شدن متغیرهای معنی دار و اثر گذار بر روی بازده اتیلن و پروپیلن، برای هر جواب به‌دست می‌آید. این مدل‌های چند جمله‌ای به منظور توضیح چگونگی تولید اتیلن و پروپیلن در معادله‌های (۳) و (۴) به شرح زیر ارائه شده‌اند.

$$\begin{aligned} \text{Ethylene(wt\%)} = & +۴۶٫۹۴۳۰۰ - ۰٫۲۱۳۵۰ \times \text{La} - \quad (۳) \\ & ۰٫۰۶۵۷۰۴ \times \text{Si/Al} - ۰٫۱۹۹۸۸ \times \text{Temperature(C)} - \\ & ۱٫۵۸۳۳۳ \times ۱۰^{-۴} \times \text{La} \times \text{Si/Al} - \\ & ۲٫۴۰۰۰۰ \times ۱۰^{-۴} \times \text{La} \times \text{Temperature(C)} + \\ & ۶٫۱۶۶۶۷ \times ۱۰^{-۵} \times \text{Si/Al} \times \text{Temperature(C)} + \\ & ۰٫۲۳۶۱۰ \times \text{La}^۲ + ۱٫۱۲۵۶۹ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Si/Al}^۲ + \\ & ۲٫۹۱۰۰ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Temperature(C)}^۲ \end{aligned}$$

(۱) Matrix

نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزودن لاتانیوم به زئولیت La/HZSM-5(120) مقدار مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها کاهش پیدا کرده است. این فلز می‌تواند با افزودن شدن به زئولیت وارد منافذ زئولیت شده و باعث بسته شدن برخی از آن روزنه‌ها شود و یا اینکه با افزودن فلز لاتانیوم، ساختار زئولیت می‌تواند دارای نقص خیلی جزئی شود که این خود می‌تواند باعث کاهش مساحت سطح و حجم حفره‌های زئولیت شود.

نتیجه‌های آزمایش‌های فرایند متانول به اولفین

داده‌های کافی به منظور بررسی پارامترهای لاتانیوم، دما و نسبت Si/Al و یافتن تأثیر متقابل این پارامترها باید جمع‌آوری شود. از این رو از تجزیه و تحلیل آماری به‌وسیله نرم‌افزار Design Expert به منظور بررسی نتیجه‌های به دست آمده از فرایند متانول به اولفین و برای بررسی اثر هر یک از متغیرها و همچنین بررسی اثر متقابل این پارامترها استفاده شد. پاسخ سطح به‌وسیله سه متغیر میزان بارگذاری لاتانیوم، نسبت Si/Al و دمای واکنش تعریف شد و بازده اتیلن و پروپیلن به عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند. شبکه^(۱) آزمایش‌های طراحی شده به روش Box-Behnken و همچنین نتیجه‌های به دست آمده از واکنش در جدول ۳ قابل دیدن است.

از تجزیه و تحلیل واریانس برای بررسی اهمیت متغیرهای مستقل و اثر متقابل آن‌ها بر روی بازده اتیلن و پروپیلن استفاده شد. نتیجه‌های واریانس برای بازده اتیلن و پروپیلن به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند. از روش آزمون F و آزمون P برای تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز واریانس و بررسی اهمیت متغیرهای مستقل بر روی بازده پروپیلن و اتیلن، استفاده شد. F نسبت واریانس است و به صورت نسبت میانگین مربع‌های متغیرها بر میانگین مربع‌های خطاها تعریف می‌شود.

جدول ۳- شبکه آزمایش‌های انجام شده به روش Box-Behnken و نتیجه‌های به دست آمده از فرایند متانول به اولفین.

No	La (Wt%)	Si/Al	Temperature (C)	بازده (درصد وزنی)	
				اتیلن	پروپیلن
۱	۰	۶۰	۴۰۰	۱۲٫۳۷	۱۷٫۸۶
۲	۱۰	۶۰	۴۰۰	۱۳٫۷۸	۱۶٫۵۴
۳	۰	۱۸۰	۴۰۰	۱۱٫۲۱	۱۶٫۳۷
۴	۱۰	۱۸۰	۴۰۰	۱۲٫۴۳	۱۸٫۲۲
۵	۰	۱۲۰	۳۵۰	۱۰٫۱۲	۱۴٫۱۷
۶	۱۰	۱۲۰	۳۵۰	۱۰٫۹۲	۱۵٫۸۳
۷	۰	۱۲۰	۴۵۰	۱۴٫۷۸	۱۶٫۱۶
۸	۱۰	۱۲۰	۴۵۰	۱۵٫۳۴	۱۵٫۲۵
۹	۵	۶۰	۳۵۰	۱۱٫۶۵	۱۴٫۷۶
۱۰	۵	۱۸۰	۳۵۰	۸٫۹۸	۱۵٫۳۲
۱۱	۵	۶۰	۴۵۰	۱۵٫۸۶	۱۷٫۰۴
۱۲	۵	۱۸۰	۴۵۰	۱۳٫۹۳	۱۶٫۶۷
۱۳	۵	۱۲۰	۴۰۰	۱۱٫۱۴	۱۸٫۳۱
۱۴	۵	۱۲۰	۴۰۰	۱۱٫۶۵	۱۹٫۱۱
۱۵	۵	۱۲۰	۴۰۰	۱۱٫۳۲	۱۸٫۹۳
۱۶	۵	۱۲۰	۴۰۰	۱۱٫۴۰	۱۸٫۵۴
۱۷	۵	۱۲۰	۴۰۰	۱۱٫۷۳	۱۸٫۸۵

جدول ۴- نتیجه‌های آنالیز واریانس برای بازده اتیلن به دست آمده از طراحی آزمایش Box-Behnken.

Source	Sum of squares	df ⁽¹⁾	Mean Square	F-value	p-value
Model	۵۵٫۰۶	۹	۶٫۱۲	۶۷٫۴۳	۰٫۰۰۰۱
A (La)	۱٫۹۹	۱	۱٫۹۹	۱۴٫۲۰	۰٫۰۰۷
B (Si/Al)	۶٫۳۲	۱	۶٫۳۲	۴۵٫۱۰	۰٫۰۰۰۳
C (Tem)	۴۱٫۵۹	۱	۴۱٫۵۹	۲۹۶٫۸۴	۰٫۰۰۰۱
AB	۰٫۰۰۹	۱	۰٫۰۰۹	۰٫۰۶۴	۰٫۸۰۶۹
AC	۰٫۰۱۴	۱	۰٫۰۱۴	۰٫۱۰	۰٫۷۵۷۹
BC	۰٫۱۴	۱	۰٫۱۴	۰٫۹۸	۰٫۳۵۵۸
A ²	۱٫۴۷	۱	۱٫۴۷	۱۰٫۴۷	۰٫۰۱۴۳
B ²	۰٫۶۹	۱	۰٫۶۹	۴٫۹۴	۰٫۰۶۱۷
C ²	۲٫۳۵	۱	۲٫۳۵	۱۶٫۸۰	۰٫۰۰۴۶

(1) Degree of freedom

جدول ۵ - نتیجه‌های آنالیز واریانس برای بازده پروپیلن به دست آمده از طراحی آزمایش Box-Behnken.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۳۸۵۲	۹	۴۲۸	۲۹۰۴	۰/۰۰۰۱
A (La)	۰/۲۰	۱	۰/۶۸	۱/۳۹	۰/۲۷۷۷
B (Si/Al)	۰/۱۸	۱	۳/۸۰	۰/۱۲	۰/۷۳۶۷
C (Tem)	۳/۱۸	۱	۳۲/۳۶	۲/۵۴	۰/۰۰۲۴
AB	۲/۵۱	۱	۰/۴۸	۱۷/۰۴	۰/۰۰۴۴
AC	۱/۶۵	۱	۲/۲۴	۱۱/۲۰	۰/۰۱۲۳
BC	۰/۲۲	۱	۳/۲۴	۱/۴۷	۰/۲۶۵۱
A ²	۴/۶۲	۱	۱۰/۵۵	۳۱/۳۶	۰/۰۰۰۸
B ²	۰/۸۶	۱	۰/۲۵	۵/۸۶	۰/۰۰۴۶
C ²	۲۳/۲۱	۱	۴۶/۸۴	۱۵۷/۴۵	۰/۰۰۰۱

شکل ۶ (الف) نیز این مطلب را نشان می‌دهد. به دلیل کاهش سایت‌های اسیدی بازده پروپیلن می‌تواند با افزایش نسبت Si/Al افزایش یابد که دلیل آن کاهش واکنش‌های تبدیل پروپیلن به پارافین‌ها و آروماتیک‌ها به دلیل کاهش سایت‌های اسیدی می‌باشد. کاهش بیش‌تر سایت‌های اسیدی می‌تواند واکنش‌های تولید پروپیلن را نیز کاهش دهد و این کاهش با افزایش نسبت Si/Al تا ۱۸۰ دیده شده است.

اثر بارگذاری لاتانیوم

در شکل‌های ۷ اثر پارامتر لاتانیوم بر بازده اتیلن (الف) و پروپیلن (ب) نشان داده شده است. نتیجه‌های شکل ۷ (الف) نشان می‌دهد که با افزایش لاتانیوم از ۰٪ وزنی تا ۱۰٪ وزنی، میزان بازده اتیلن ابتدا به صورت خیلی جزئی کاهش و سپس افزایش یافته است. این نتیجه‌ها می‌تواند به دست آمده از شرایط اسیدی کاتالیست و یا به دلیل کاهش سطح ویژه و مسدود شدن نسبی حفره‌ها با افزودن لاتانیوم به کاتالیست باشد. با توجه به شکل ۷ (ب) بازده پروپیلن با افزایش لاتانیوم تا حدود ۵ درصد بازده افزایش و با افزایش بیش‌تر لاتانیوم این مقدار کاهش می‌یابد.

فلزهای کمیاب حاکی مانند لاتانیوم باعث ایجاد سایت‌های اسیدی جدید در زئولیت می‌شوند و در مجموع تعداد مراکز اسیدی زئولیت را افزایش می‌دهند [۱۷]. افزایش سایت‌های اسیدی در بیش‌تر موارد به نفع تولید اتیلن است بنابراین این‌که افزایش لاتانیوم

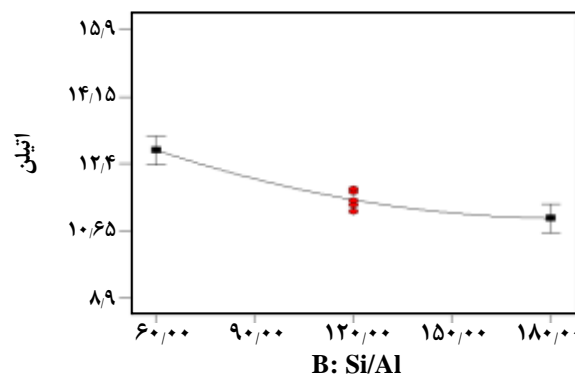
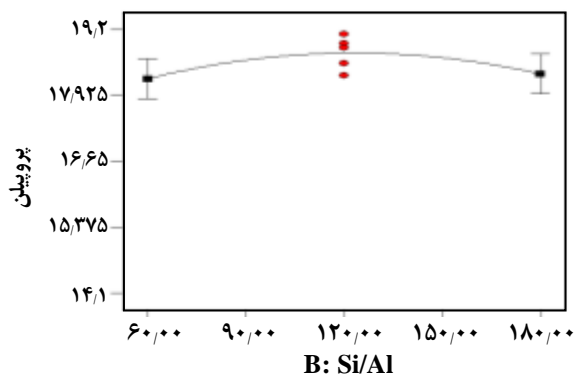
$$\text{Propylene (wt\%)} = -146.93675 + 1.16210 \times \text{La} + (4) \\ + 0.48767 \times \text{Si/Al} + 0.78603 \times \text{Temperature (C)} + \\ 2.64167 \times 10^{-3} \times \text{La} \times \text{Si/Al} - \\ 2.57000 \times 10^{-3} \times \text{La} \times \text{Temperature (C)} - \\ 7.75000 \times 10^{-5} \times \text{Si/Al} \times \text{Temperature (C)} - \\ 0.41910 \times \text{La}^2 - 1.25764 \times 10^{-4} \times \text{Si/Al}^2 - \\ 9.39100 \times 10^{-4} \times \text{Temperature (C)}^2$$

مقدار ضریب همبستگی (R²) برای معادله‌های (۳) و (۴) به ترتیب برابر با ۰/۹۸۲۵ و ۰/۹۷۳۹ است. این مقادیر نشان می‌دهد که مدل‌های ارائه شده قابلیت بالایی در پیش بینی بازده اتیلن و پروپیلن دارند.

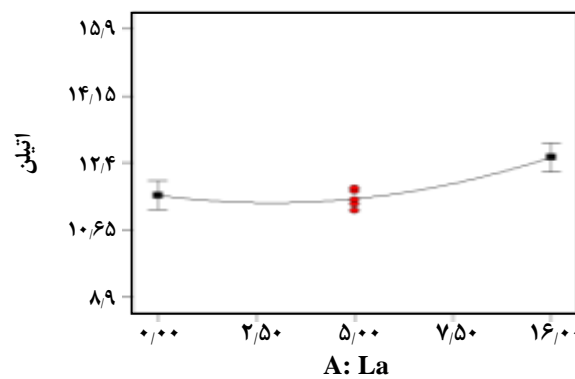
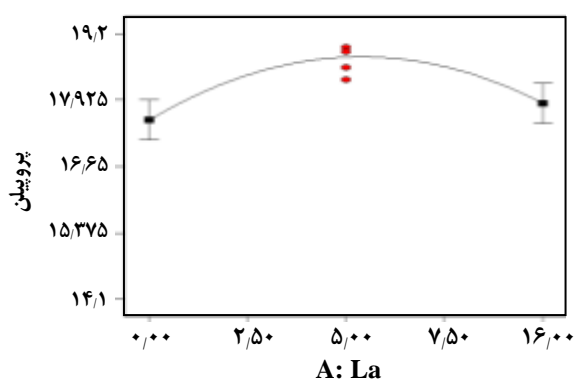
بررسی تاثیر پارامترها بر روی بازده اتیلن و پروپیلن

تاثیر پارامتر نسبت Si/Al

در شکل ۶ تأثیر افزایش نسبت Si/Al بر بازده تولید اتیلن و پروپیلن نشان داده شده است. در شکل ۶ (الف) کاهش بازده اتیلن با افزایش نسبت Si/Al دیده می‌شود. نتیجه‌های شکل ۶ (ب) نشان می‌دهد که با افزایش نسبت Si/Al بازده پروپیلن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت Si/Al چگالی سایت‌های اسیدی در زئولیت HZSM-5 به طور کلی کاهش می‌یابد [۱۶]. با کاهش نسبت Si/Al و یا به عبارتی با افزایش سایت‌های اسیدی بازده اتیلن همواره افزایش می‌یابد که نتیجه‌های



شکل ۶ - تأثیر افزایش نسبت Si/Al بر بازده (الف) اتیلن و (ب) پروپیلن.



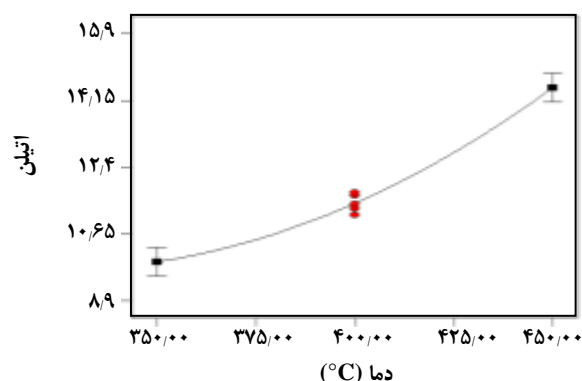
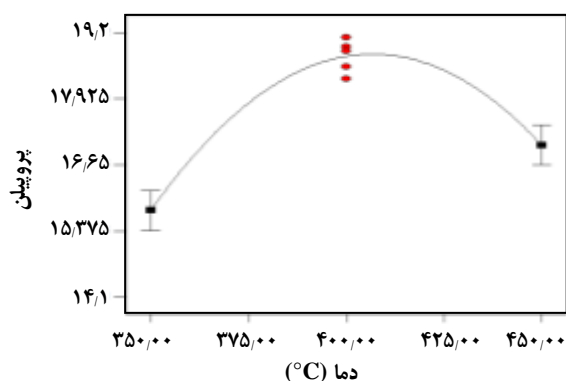
شکل ۷ - تأثیر پارامتر لاتانیوم بر بازده (الف) اتیلن و (ب) پروپیلن.

اثر دما

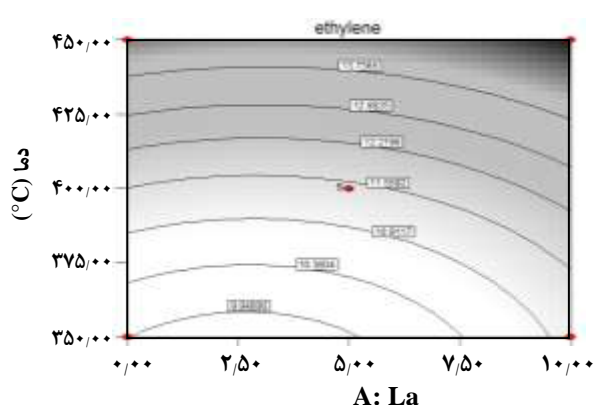
اثر تغییرهای افزایش دما روی بازده اتیلن و پروپیلن در شکل ۸ دیده می‌شود. با افزایش دما میزان اتیلن تولیدی همواره افزایش می‌یابد در صورتی که بازده پروپیلن نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

با افزایش دما میزان تبدیل خوراک همیشه افزایش یافته بنابراین می‌تواند اتیلن و پروپیلن بیش‌تری نیز تولید کند. در حالت کلی بازده اتیلن با افزایش دما همواره افزایش می‌یابد، در صورتی که پروپیلن از یک نقطه بیشینه عبور می‌کند، دلیل کاهش بازده پروپیلن این است که پروپیلن در واکنش‌های ثانویه مصرف می‌شود. واکنش‌های ثانویه در دماهای بالاتر باعث می‌شوند که پروپیلن که فعالیت بالاتری نسبت به اتیلن دارد به آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های سنگین تبدیل شود. سپس خود آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های سنگین تولیدی در دمای بالا شکسته شده و به اتیلن تبدیل می‌شوند. بنابراین بازده اتیلن همواره افزایش می‌یابد.

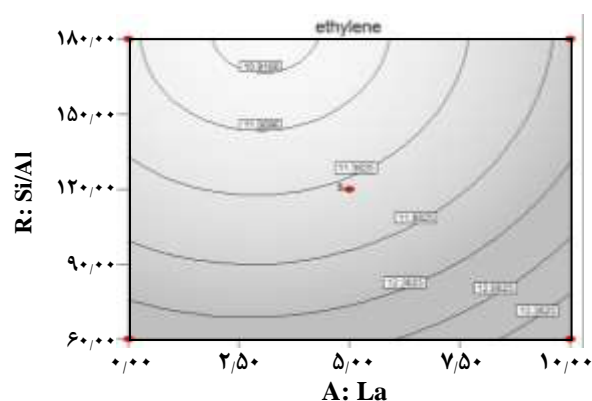
بتواند باعث افزایش بازده اولفین‌های سبک شود، درست به نظر می‌رسد. از طرف دیگر افزایش زیاد مراکز اسیدی باعث تبدیل اولفین‌ها به ویژه پروپیلن به آروماتیک‌ها و پارافین‌ها توسط واکنش‌های نامطلوب انتقال هیدروژنی می‌شود، بنابراین برای رسیدن به بیشینه مقدار بازده برای اولفین‌های سبک و به ویژه پروپیلن یک حالت بهینه وجود خواهد داشت. همچنین میزان تولید کک با افزایش زیاد مراکز اسیدی افزایش می‌یابد. نتیجه‌های شکل ۷ نیز نشان می‌دهد که میزان بارگذاری لاتانیوم برای پروپیلن دارای مقدار بهینه‌ای است که از آن نقطه به بعد با افزایش بیش‌تر لاتانیوم بازده شروع به کاهش می‌کند. تبدیل پروپیلن به پارافین‌ها و آروماتیک‌ها به دلیل افزایش سایت‌های اسیدی دلیل این امر می‌تواند باشد. دلیل دیگر این کاهش می‌تواند به دلیل بسته شدن حفره‌های کاتالیست با افزایش میزان لاتانیوم بر روی سطح کاتالیست باشد چون این کار می‌تواند باعث جلوگیری از نفوذ مولکول‌های متانول به درون حفره‌های کاتالیست و مانع از انجام واکنش شود.



شکل ۸ - تغییرهای دما بر بازده (الف) اتیلن و (ب) پروپیلن.



شکل ۹ - منحنی تراز روند تغییرات بازده اتیلن برحسب بارگذاری لاتانیم و دما.



شکل ۱۰ - منحنی تراز روند تغییرات بازده اتیلن برحسب بارگذاری لاتانیم و نسبت Si/Al.

در بازه‌ی پایین نسبت Si/Al و بازه‌ی بالای دمای واکنش به‌دستی می‌آید همچنین مشخص است که در دماهای بالا، نسبت Si/Al تأثیر کمی بر روی بازده اتیلن دارد.

منحنی های تراز برای بازده پروپیلن

در شکل ۱۲ منحنی تراز اثر میزان بارگذاری لاتانیم و نسبت Si/Al بر بازده پروپیلن نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است در یک میزان مشخص از نسبت Si/Al با افزایش میزان لاتانیم، بازده پروپیلن به یک بیشینه مقدار می‌رسد و با افزایش دوباره لاتانیم بازده پروپیلن کاهش می‌یابد. همچنین این تغییرها در مقدار لاتانیم ثابت و با افزایش نسبت Si/Al نیز دیده می‌شود.

منحنی تراز تأثیر بارگذاری لاتانیم و دما بر بازده پروپیلن در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با افزایش دما در یک میزان مشخص از لاتانیم، بازده پروپیلن به یک مقدار بیشینه می‌رسد

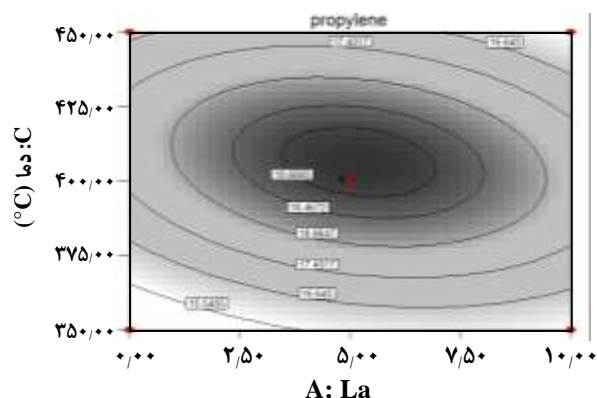
منحنی های تراز

منحنی های تراز برای بازده اتیلن

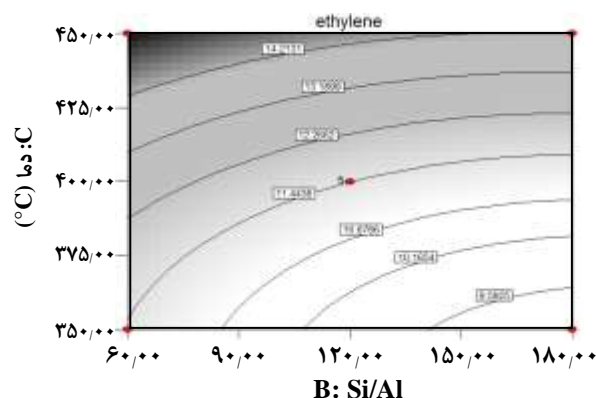
شکل ۹ اثر متقابل میزان بارگذاری لاتانیم و نسبت Si/Al را بر بازده اتیلن نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است در نسبت Si/Al پایین، میزان بارگذاری لاتانیم تأثیر کمتری بر بازده اتیلن تولیدی دارد درحالی که در نسبت Si/Al پایین با افزایش لاتانیم، بازده اتیلن نخست کاهش و سپس به طور محسوسی افزایش می‌یابد.

منحنی تراز تأثیر بارگذاری لاتانیم و دما بر بازده اتیلن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است در دماهای بالای واکنش، میزان بارگذاری لاتانیم تأثیر چندانی بر عملکرد بازده اتیلن تولیدی ندارد درحالی که در دمای پایین با افزایش لاتانیم بازده اتیلن تولیدی به طور جزئی افزایش می‌یابد.

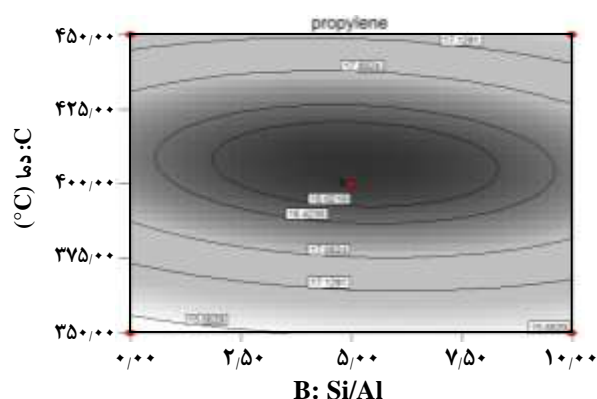
منحنی تراز برای بررسی اثر دما و نسبت Si/Al در شکل ۱۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین بازده اتیلن



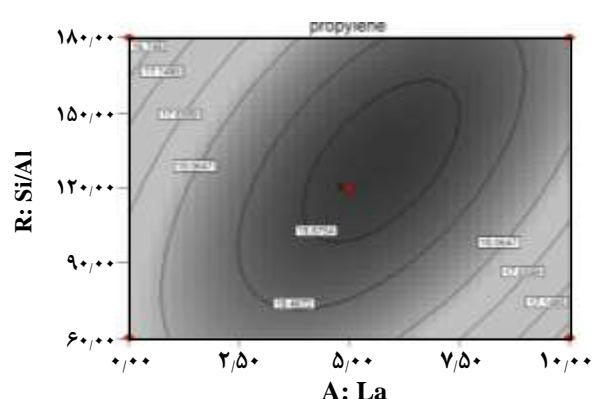
شکل ۱۳ - منحنی تراز روند تغییرهای بازده پروپیلن برحسب دما و بارگذاری لاتانیوم.



شکل ۱۱ - منحنی تراز روند تغییرهای بازده اتیلن برحسب نسبت Si/Al و دما.



شکل ۱۴ - منحنی تراز روند تغییرات بازده پروپیلن برحسب دما و نسبت Si/Al.



شکل ۱۲ - منحنی تراز روند تغییرهای بازده پروپیلن برحسب بارگذاری لاتانیوم و نسبت Si/Al.

انجام گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که ساختار کاتالیست پس از افزودن لاتانیوم حفظ شده بود. برای بررسی عملکرد کاتالیست در فرایند متانول به اولفین و بررسی عملکرد پارامترهای بارگذاری لاتانیوم، نسبت Si/Al و دما از طراحی آزمایش به روش Box-Behken استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایشی دارای این مطلب بود که بالاترین بازده اتیلن بر روی کاتالیستی با نسبت Si/Al پایین، مقدار بارگذاری لاتانیوم بالا و دمای بالا به‌دست می‌آید. در سوی مقابل برای بالاترین بازده پروپیلن برای بارگذاری لاتانیوم و دما و نسبت Si/Al یک نقطه بهینه وجود داشت یعنی ابتدا با افزایش دما، بارگذاری لاتانیوم و نسبت Si/Al مقدار پروپیلن افزایش پیدا می‌کرد و بعد از رسیدن به نقطه بیشینه کاهش پیدا می‌کرد. این رفتار برای بازده پروپیلن و اتیلن را می‌توان به رفتار متفاوت آن‌ها در دمای بالا و سایت‌های اسیدی زیاد به دلیل وجود واکنش‌های ثانویه نسبت داد.

و با افزایش دوباره دما بازده پروپیلن کاهش می‌یابد. در دمای ثابت نیز همین روند برای تغییر در غلظت لاتانیوم صدق می‌کند. با دیدن شکل ۱۴ برای بررسی تأثیر پارامترهای نسبت Si/Al و دما به این نتیجه می‌توان دست یافت که به طور کلی دما و نسبت Si/Al دارای مقدار بهینه‌ای برای بازده پروپیلن هستند. بالاترین بازده پروپیلن در بازه‌ی نسبت Si/Al برابر ۹۰ تا ۱۵۰ و بازه‌ی دمای بین ۴۰۰ تا ۴۲۵ درجه سلسیوس به‌دست می‌آید.

نتیجه گیری

در این مقاله از ژئولیت HZSM-5 با نسبت‌های گوناگون Si/Al به عنوان پایه کاتالیستی برای تولید اولفین‌های سبک در فرایند متانول به اولفین استفاده شد و برای بهبود عملکرد کاتالیستی HZSM-5 از فلز لاتانیوم استفاده شد. آنالیزهای XRD، SEM، FT-IR و BET بر روی نمونه‌های اصلاح شده

نمادها

min	واحد دقیقه		
MSE	میانگین مربع‌های خطاها	A	پارامتر مقدار بارگذاری لانتانیم (wt%)
MSF	میانگین مربع‌های متغیرها	Al	عنصر آلومینیوم
MW _i	جرم مولکولی	B	پارامتر نسبت Si/Al در طراحی آزمایش
R ²	مقدار ضریب همبستگی	C	پارامتر دما (°C) در طراحی آزمایش
Si	عنصر سیلیس	°C	درجه سلسیوس
W _i	درصد جرمی	cm ⁻¹	عدد موجی در FT-IR
Y _i	درصد مولی	df	درجه آزادی
		F	نسبت واریانس
		g	واحد گرم
		La	عنصر لانتانیم

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹

مراجع

- [1] Plotkin J., [The Changing Dynamics of Olefin Supply/Demand](#), *Catalysis Today*, **106**(1-4):10-14 (2005).
- [2] Feng X., Jiang G., Zhao Z., Wang L., Li X., Duan A., ... & Gao, J., [Highly Effective F-Modified HZSM-5 Catalysts for the Cracking of Naphtha to Produce Light Olefins](#), *Energy & Fuels*, **24**(8): 4111-4115 (2010).
- [3] Wei F.F., Cui Z.M., Meng X.J., Cao C.Y., Xiao F.S., Song W.G., [Origin of the Low Olefin Production over HZSM-22 and HZSM-23 Zeolites: External Acid Sites and Pore Mouth Catalysis](#), *ACS Catalysis*, **4**(2): 529-534 (2014).
- [4] Baliban R.C., Elia J.A., Floudas C.A., [Biomass to Liquid Transportation Fuels \(BTL\) Systems: Process Synthesis and Global Optimization Framework](#), *Energy & Environmental Science*, **6**(1): 267-287 (2013).
- [5] Ren T., Patel M., Blok K., [Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes](#), *Energy*, **31**(4): 425-451 (2006).
- [6] Degnan T.F., Chitnis G.K., Schipper P.H., [History of ZSM-5 Fluid Catalytic Cracking Additive Development at Mobil](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **35**: 245-252 (2000).
- [7] Xue N., Chen X., Nie L., Guo X., Ding W., Chen Y., ... & Xie, Z., [Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking: Hydrothermally Stable Acids in P/HZSM-5](#), *Journal of catalysis*, **248**(1): 20-28 (2007).

[۸] ایزدبخش، علی؛ رهیده، حسین؛ خراشه، فرهاد، کاربرد نظریه تراوش در مدل‌سازی افت فعالیت راکتور بستر ثابت واکنش کاتالیستی تبدیل متانول به الفین‌های سبک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۰: ۹ تا ۲۴ (۱۳۹۰).

- [۹] ممیز، فروغ؛ توفیقی داریان، جعفر؛ علیزاده؛ علی محمد، اثر بارگذاری فلزهای سریم و زیرکونیم بر پایه HZSM-5 برای تولید الفین های سبک از نفتا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۳: ۳۷ تا ۴۷ (۱۳۹۳).
- [۱۰] صادقیپور، پریسا؛ حقیقی، محمد، بررسی تاثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiApSO-34 برای تبدیل متانول به الفین های سبک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۱۱ تا ۲۷ (۱۳۹۴).
- [11] Jiang J., Duanmu, C., Yang Y., Gu X., & Chen, J., [Synthesis and Characterization of High Siliceous ZSM-5 Zeolite from Acid-Treated Palygorskite](#), *Powder Technology*, **251**: 9-14 (2014).
- [12] Furumoto Y., Tsunoji N., Ide Y., Sadakane M., Sano T., [Conversion of Ethanol to Propylene over HZSM-5 \(Ga\) Co-Modified with Lanthanum and Phosphorous](#), *Applied Catalysis A: General*, **417**: 137-144 (2012).
- [13] Nawaz Z., Qing S., Jixian G., Tang X., & Wei F., [Effect of Si/Al Ratio on Performance of Pt-Sn-Based Catalyst Supported on ZSM-5 Zeolite for n-butane Conversion to Light Olefins](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **16**(1): 57-62 (2010).
- [14] Montgomery D.C., ["Design and Analysis of Experiments"](#), John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [15] Grosso C., Ferreres F., Gil-Izquierdo A., Valentão P., Sampaio M., Lima J., Andrade P.B., [Box-Behnken Factorial Design to Obtain a Phenolic-Rich Extract from the Aerial Parts of Chelidonium Majus L](#), *Talanta*, **130**: 128-136 (2014).
- [16] Wei R., Li C., Yang C., Shan H., [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*, **20**(3): 261-265 (2011).
- [17] Xiaoning W., Zhen Z., Chunming X., Aijun D., Li Z., Guiyuan J., [Effects of Light Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Butane to Light Olefins](#), *Journal of Rare Earths*, **25**(3): 321-328 (2007).