

سنتز و تعیین مشخصات کاتالیست نانوساختار SAPO-34 تقویت شده با La برای تبدیل متانول به الفین‌های سبک

ابوالفضل آموزگار^۱ و محمدحقیقی^{۲*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

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

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۷

چکیده

در این تحقیق کاتالیست‌های نانوساختار LaAPO-34 به روش هیدروترمال سنتز شدند. قرارگیری La در ساختار زئولیت می‌تواند سبب کاهش اسیدیته و افزایش طول عمر کاتالیست گردد. کاتالیست‌های حاصله با آنالیزهای XRD، FESEM، BET، EDX و FTIR تعیین خصوصیات شدند و در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک مورد ارزیابی قرار گرفتند. الگوهای XRD نشان دادند با افزایش نسبت Si/Al تا مقدار ۰/۲، بلورینگی افزایش یافته در حالی که با افزایش بیشتر این نسبت، بلورینگی کاهش یافته است. تصاویر FESEM نیز نشان دادند با بیشتر شدن نسبت Si/Al رشد ذرات مکعبی شکل چابازیت کامل‌تر شده است. حضور عناصر سازنده و توزیع یکنواخت آنها در نتایج آنالیز EDX مشاهده گردید. نتایج آنالیز BET نشان داد که با افزایش نسبت Si/Al سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار LaAPO-34 افزایش یافته است. حضور گروه‌های عاملی ساختار چابازیت در نسبت‌های مختلف Si/Al، توسط آنالیز FTIR تایید شد. نتایج حاصل از تست‌های عملکردی کاتالیست‌ها حاکی از آن بود که با افزایش نسبت Si/Al از ۰/۱ تا ۰/۳ طول عمر کاتالیست افزایش یافت. با این حال با افزایش دمای واکنش میزان تبدیل متانول افزایش یافته است. کاتالیست با نسبت Si/Al=۰/۳، بیشترین فعالیت را داشته و میزان تبدیل آن در دمای ۴۰۰-۵۰۰°C، کامل شد. همچنین انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک در کاتالیست‌های نانوساختار LaAPO-34 با نسبت‌های Si/Al برابر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ به ترتیب پس از ۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۶۰۰ min عبور جریان خوراک، به حدود ۶۰٪ افت نمود.

کلمات کلیدی: SAPO-34، متانول، الفین‌های سبک، MTO

*مسئول مکاتبات

مقدمه

با افزایش تقاضا برای الفین‌ها جهت تولید مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا، فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها MTO^۱ مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۱]. الفین‌های سبک عموماً با روش‌های متداول مانند کراکینگ نفتا که دارای بازدهی پایین و هزینه‌های فراوان می‌باشند، تولید می‌شوند [۲] و [۳]. با توجه به کاهش منابع فسیلی و افزایش قیمت جهانی نفت خام، تولید الفین‌ها از این منابع جایگزین مقرون به صرفه نبوده و استفاده از منابع جایگزین و به‌کارگیری فرآیندهایی با بازدهی بالاتر مورد توجه قرار گرفته است. از اینرو تولید متانول از گاز طبیعی و یا زغال سنگ و تبدیل آن به الفین‌های سبک طی فرآیند MTO می‌تواند نویدبخش تولید محصولات پتروشیمیایی از منابع غیر نفتی باشد [۴]. با توجه به اینکه در این فرآیند انتخاب‌پذیری نسبت به الفین‌های سبک به ویژه اتیلن و پروپیلن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، از میان کاتالیست‌های غربال مولکولی، کاتالیست SAPO-34 با داشتن اندازه حفرات نانومتری و سایت‌های اسیدی با قدرت متوسط، عملکرد بالایی را در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک داراست [۵]. با این حال مشکل عمده کاتالیست‌های فرآیند MTO غیرفعال شدن سریع آنها می‌باشد که به دلیل تولید هیدروکربن‌های با وزن مولکولی بالا، دهانه حفراتشان مسدود می‌گردد [۶ و ۷].

عوامل مختلفی بر ساختار داخلی و خواص SAPO-34 موثر است که از آن جمله می‌توان به نسبت اجزای سازنده آن مانند نسبت Si/Al اشاره نمود. با تغییر نسبت Si/Al در ژل اولیه کاتالیست، در واقع محتوای سیلیکون موجود در آن تغییر نموده و به دنبال آن مورفولوژی و اسیدیته کاتالیست و در نتیجه عملکرد آن تغییر می‌کند [۸-۱۰]. به طور کلی در ساختار ALPO سه نوع جانشینی اتم‌های Si صورت می‌گیرد که شامل SM1 جانشینی اتم Si با اتم SM2، AL جانشینی اتم Si با اتم SM3 و P

جانشینی همزمان دو اتم Si با جفت اتم‌های AL-P که در همسایگی هم قرار دارند می‌باشد [۱۱]. در نسبت‌های کم Si/Al، جانشینی SM2 صورت گرفته و با تشکیل ساختارهای Si(4AL) سایت‌های اسیدی برونشستند با قدرت اسیدی متوسط حاصل می‌شود. در نسبت‌های بالای Si/Al مکانیسم SM3 بر SM2 غالب گشته و سبب می‌شود ساختارهای Si(nAl) ($0 < n < 3$) ایجاد گردد؛ در این حالت قدرت سایت‌های اسیدی بیشتر می‌باشد [۱۲]. اتصال یون‌های فلزی به ساختار غربال مولکولی AIPO-n می‌تواند سبب بهبود خواص سایت‌های اسیدی موجود، تولید سایت‌های اسیدی جدید و نیز افزایش خواص اکسایشی-کاهشی^۲ AIPO-n و SAPO-n گردد [۱۳-۱۶]. عناصر زیادی به صورت جانشینی هم‌ریخت به ساختار SAPO-34 متصل می‌شوند. این جانشینی هم‌ریخت اتم‌های آلومینیوم با اتم‌های فلزی Me (که Me Fe، Ni، Co، Mn، Ti، Mg، B می‌تواند فلزاتی مانند Be باشد) سبب ایجاد موادی با خواص اسیدی متفاوت با نام MeAPSO-34 می‌گردد [۱۷-۱۹]. حضور مقادیر بسیار کم فلز در ساختار کاتالیست نیز بر نحوه توزیع اتم‌های Si موثر بوده و سبب تغییر در اسیدیته و خواص کاتالیست می‌گردد [۲۰ و ۲۱]. بهبود عملکرد کاتالیست SAPO-34 به کمک حضور یون‌های مثبت فلزی برای فرآیندهای مختلفی مانند تبدیل کلرومتان به الفین‌های سبک [۲۲]، تجزیه ترکیبات نیتروژن‌دار [۲۳ و ۲۴] و تبدیل متانول به الفین‌های سبک [۱۶ و ۲۵] گزارش شده است. اما با این حال شرایط مختلف سنتر همچون منبع مواد اولیه، درصد اجزا، نوع الگوساز، زمان و دمای سنتر می‌تواند سبب نتایج مختلفی گردد [۲۶]. ساختار SAPO متشکل از چهار وجهی‌های Al، P و Si می‌باشد. با الحاق اتم‌های فلزی به ساختار، جانشینی فلز با سایت‌های Al^{+3} موجود در ساختار صورت گرفته و مناطقی از $P(nAl, (4-n)Me)$ شکل می‌گیرد [۲۷ و ۲۸].

1. Methanol to Olefins

2. Redox

گذار بوده و سبب تغییر در اسیدیته و دیگر خواص کاتالیست می‌شود، لذا به نظر می‌رسد با وارد نمودن یون‌های فلز لانتانیم و تقویت ساختار غربال مولکولی SAPO-34 و نیز بررسی اثرات نسبت Si/Al بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34، می‌توان با تعیین نسبت بهینه Si/Al، عملکرد این غربال مولکولی را بهبود بخشید و ضمن افزایش انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک، طول عمر کاتالیست را تا حد چشمگیری افزایش داد. از این‌رو ضمن اضافه نمودن مقادیر ثابتی از لانتانیم به ژل اولیه کاتالیست نمونه‌هایی با نسبت‌های مختلف Si/Al سنتز و با آنالیزهایی مانند XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR تعیین خصوصیات شدند؛ همچنین عملکرد هر یک از آنها به کمک سامانه‌ای آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های نانوساختار

اجزای اولیه کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 شامل آلومینیوم ایزوپروپوکساید، فیومدسیلیکا و نمک نترات لانتانیم ۶ آبه بوده که از شرکت Merck تهیه شده و به ترتیب به عنوان منبع آلومینا، سیلیسیم و فلز La می‌باشند. همچنین اسید ارتوفسفریک از شرکت Aldrich به عنوان منبع فسفات بوده است. در فرآیند سنتز این کار تحقیقاتی، از الگوساز تترائیل آمونیوم هیدروکساید استفاده شده که از شرکت Aldrich تهیه گردیده است. برای تهیه محلول‌ها نیز از آب دیونیزه خریداری شده از شرکت Kasra استفاده گردید.

روش سنتز کاتالیست‌های نانوساختار

برای سنتز کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 از روش هیدروترمال استفاده شده و برای این منظور بایستی پیش ماده‌های سازنده ژل اولیه کاتالیست با نسبت‌هایی مشخص و ترتیب‌های زمانی معین

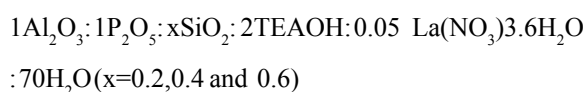
در بعضی از فرآیندهای مشابه MTO، حضور فلز لانتانیم در ساختار برخی از غربال‌های مولکولی، افزایش طول عمر و نیز تغییر در انتخاب‌پذیری نسبت به محصولات را نشان داده است. با بهبود عملکرد کاتالیست SAPO-34 با فلز لانتانیم به روش تعویض یونی حالت جامد^۱، در فرآیند تبدیل متانول به الفین، انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به الفین‌های سبک و تولید متان کمتر مشاهده شده است. قرارگیری La در ساختار ژئولیت و جانشینی آن با اتم T در چهار وجهی‌های TO₄ می‌تواند با کاهش اسیدیته، از تشکیل کک جلوگیری کرده و سبب افزایش طول عمر کاتالیست بهبود یافته نسبت به کاتالیست SAPO-34 در فرآیند MTO گردد [۲۹ و ۳۰]. حضور مقادیر کم لانتانیم بر روی پایه SAPO-34 در فرآیند کراکینگ کاتالیستی گرمایی نفتا به منظور تهیه الفین‌های سبک، می‌تواند سبب بهبود عملکرد کاتالیست گردد [۳۱]. همچنین لانتانیم همراه با پلاتین، قلع و سدیم به عنوان تقویت‌کننده بر روی پایه ZSM-5 در کاتالیست PtSnNaLa/ZSM-5 به منظور هیدروژن‌گیری از پروپان و تهیه پروپیلن، مورد استفاده قرار گرفته است؛ نتایج حاکی از آن است که مقادیر کم La، اسیدیته کاتالیست را مقدار اندکی کاهش داده و پایداری سایت‌های اسیدی را افزایش می‌دهد که این سبب افزایش انتخاب‌پذیری و نیز طول عمر کاتالیست می‌گردد [۳۲].

کاتالیست نانوساختار SAPO-34 به علت عملکرد بالای خود از پرکاربردترین کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند MTO می‌باشد. با این حال از مشکلات عمده این کاتالیست کک‌گرفتگی و غیرفعال شده سریع آن می‌باشد. با توجه به آن که نسبت کلیدی Si/Al ضمن تأثیر بر نحوه جانشینی اجزا و چگونگی تشکیل ساختار، اسیدیته سایت‌های فعال کاتالیست را تحت تأثیر قرار می‌دهد و همچنین انتقال یون‌های فلزی به درون ساختار ژئولیت بر حسب نوع کاتالیست و فرآیند، بر نحوه اتصال اتم‌های Si به ساختار غربال مولکولی SAPO-34 اثر

روش‌های تعیین خصوصیات کاتالیست‌های نانوساختار

با تهیه کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 از آنالیزهای مختلفی مانند آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)^۱، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)^۲، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)^۳، تعیین سطح ویژه کاتالیست با استفاده از جذب نیتروژن (BET)^۴ و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)^۵ برای تعیین خصوصیات فیزیکی-شیمیایی آنها استفاده شده است. آنالیز پراش پرتو ایکس، یکی از روش‌های مهم جهت آنالیز ساختاری زئولیت‌ها، پلیمرهای معدنی و آلی و نیز انواع ترکیبات معدنی مانند سیلیکات‌ها و کاتالیست‌های مختلف است. این آنالیز جهت بررسی کریستالوگرافی و شناسایی کمی مواد، تعیین نوع فاز و میزان بلورینگی ترکیبات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین اندازه کریستالی مواد را با استفاده از آنالیز XRD و به کمک رابطه شرر می‌توان محاسبه نمود. در این کار تحقیقاتی آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت کشور آلمان در محدوده ۲θ مابین ۸ تا ۵۰ درجه و با سرعت روبشی $0.2^\circ/\text{s}$ انجام شده است. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده مورفولوژی ذرات کاتالیست‌های سنتر شده، اندازه متوسط ذرات و نیز توزیع اندازه‌ی آنها استفاده شده است. این آنالیز توسط دستگاه FESEM مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi کشور ژاپن انجام شده است. برای بررسی و شناسایی عناصر موجود در ساختار نانوکریستالی کاتالیست‌های سنتر شده، تعیین نوع و میزان پراکندگی اجزای مختلف موجود در ساختار و همچنین اثبات حضور ترکیبات در ساختار نانوکریستالی، از آنالیز EDX استفاده شده است. این آنالیز توسط دستگاه EDX مدل Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک انجام شده است.

با یکدیگر ترکیب شوند. از اینرو اجزای اولیه ژل کاتالیست با ترکیب مولی



به صورت زیر با یکدیگر مخلوط می‌شوند:

در ابتدا مقدار ۱۰/۹۰ gr پودر آلومینیوم تری ایزوپروپیلات به تدریج به الگوساز تترااتیل آمونیوم هیدروکساید اضافه شده و به مدت ۹۰ min با همزن مغناطیسی هم زده شده تا کاملاً یکنواخت شود. سپس فیومدسیلیکا و آب به تدریج به مخلوط اضافه شده و به منظور تهیه ژلی یکنواخت به مدت ۶۰ min هم زده شد. به دنبال آن ۱/۱۴ gr نمک نیترات لاتانیوم به صورت پودر به مخلوط اضافه شد و ژل به مدت ۶۰ min مخلوط گردید. پس از آن اسید اورتوفسفریک به تدریج به ژل اضافه شد. با اتمام مرحله اضافه شدن اسید، مرحله پیرسازی آغاز شده و به ژل زمان داده می‌شود تا به مدت ۲۴ ساعت، در دمای محیط و با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شود. پس از مرحله پیرسازی، ژل حاصله در ظرف تفلونی ۹۰ ml ریخته شد و در اتوکلاو قرار گرفت. با بستن درب اتوکلاو، آن را در آون با دمای 200°C به مدت زمان ۴۸ hr قرار داده تا عملیات هسته‌زایی و کریستالیزاسیون به روش هیدروترمال انجام شود. با اتمام مرحله کریستالیزاسیون، کریستال‌های جامد حاصل شده با چند بار شستشو به کمک آب مقطر و خنثی شدن pH آنها، در دمای 110°C و به مدت ۲۴ ساعت در جریان هوا، خشک شده و در نهایت به منظور عملیات کلسیناسیون به مدت ۱۲ ساعت در دمای 550°C قرار گرفتند. پودر حاصله طی عملیات پرس و شکل‌دهی به ذراتی با اندازه ۱ mm تبدیل شده و در میکروراکتور شیشه‌ای بستر ثابت بارگذاری گردید و در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند مرحله به مرحله سنتر کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 با نسبت‌های متفاوت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در شکل ۱ آورده شده است.

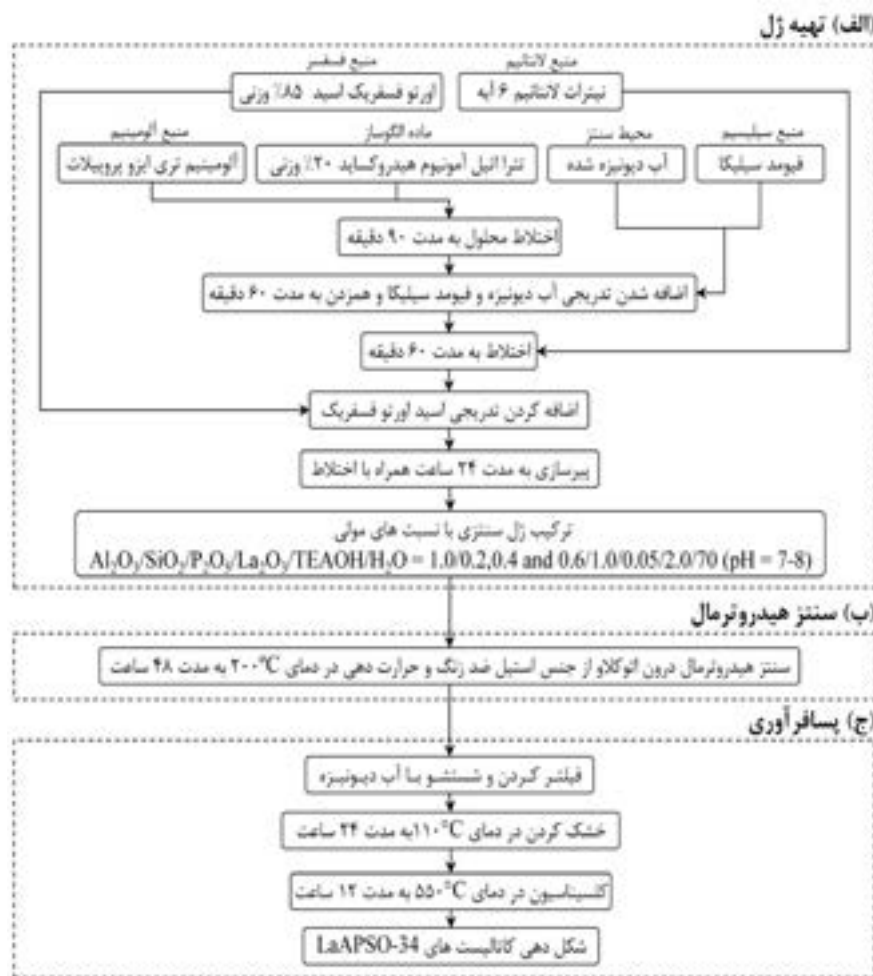
1. X-Ray Diffraction Analysis

2. Field Emission Scanning Electron Microscopy

3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis

5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy



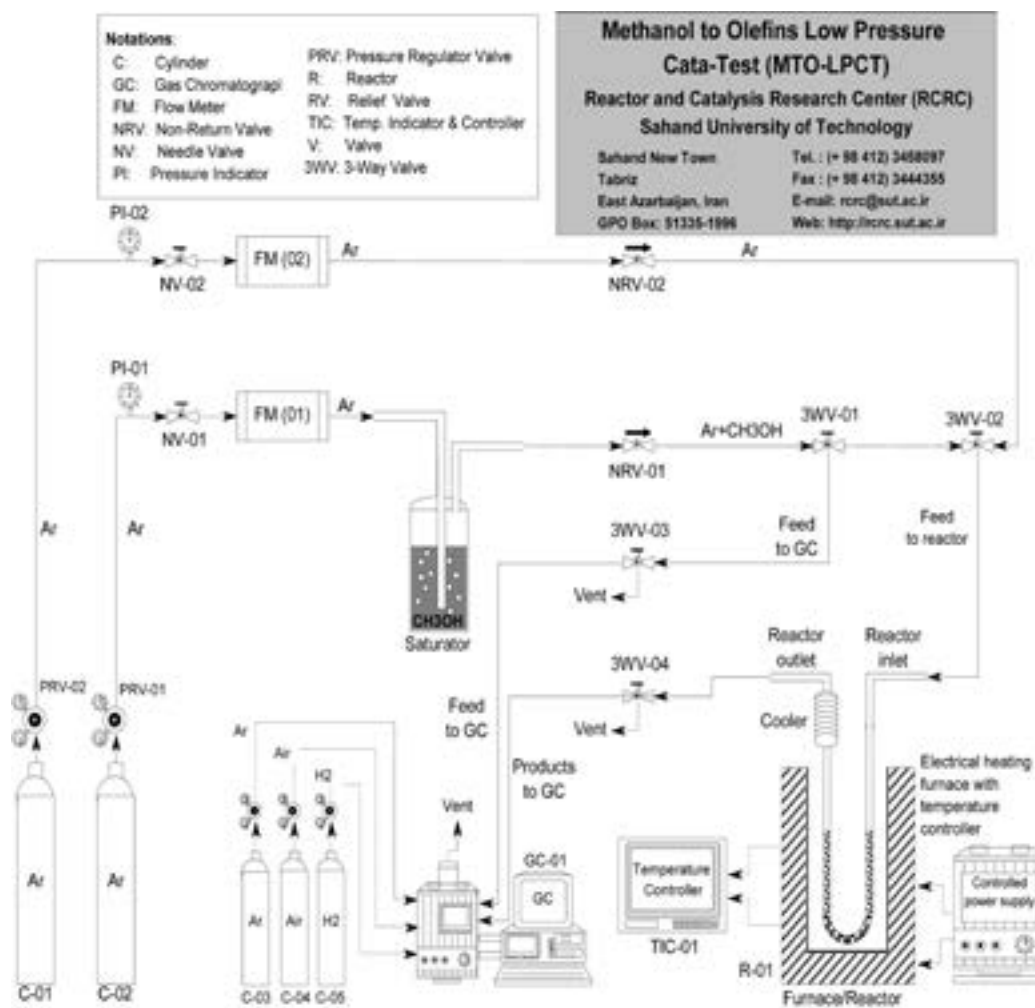
شکل ۱ نمودار جریان مراحل سنتز کاتالیست های نانوساختار SAPO-34 تقویت شده با La.

شایان ذکر می‌باشد که این آنالیز مانند آنالیز

روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار

جهت ارزیابی و بررسی عملکرد و فعالیت کاتالیست‌های نانوساختار تهیه شده در فرآیند MTO، از سامانه طراحی و ساخته شده در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست (RCRC) واقع در دانشگاه صنعتی سهند استفاده گردید. طرح شماتیک سامانه مورد استفاده در شکل (۲) آمده است. فشار کپسول گاز حامل (آرگون) توسط رگلاتور کپسول، کاهش و به کمک کنترل کننده دبی جرمی، دبی مشخصی وارد اشباع‌ساز گردید. اشباع‌ساز حاوی مخلوط متانول و آب با نسبت مولی ۳۰ به ۷۰ بوده و به منظور ایجاد شرایط پایا، در حمامی از آب و یخ در دمای ثابت ۶°C قرار گرفته است.

محلی بوده و شناسایی و پراکندگی اجزا را، بر مبنای سطح نمونه‌ها انجام می‌دهد. به منظور تعیین سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده از آنالیز BET استفاده شده است که بر مبنای جذب و دفع گاز نیتروژن بر روی سطح کاتالیست می‌باشد. آنالیز BET برای تعیین سطح ویژه کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده توسط دستگاه Quantachrome (Chem BET 3000) ساخت کشور آمریکا انجام شده است. جهت تعیین نوع پیوندها و گروه‌های عاملی و ترکیبات موجود در ساختار، از آنالیز FTIR استفاده می‌گردد. به کمک موقعیت پیک‌های حاصل از این آنالیز می‌توان نوع پیوند شیمیایی را نیز تعیین نمود. آنالیز FTIR در محدوده طیفی $400-4000\text{cm}^{-1}$ توسط دستگاه طیف‌سنج



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 تقویت شده با La با نسبت‌های متفاوتی از Si/Al جهت استفاده در تبدیل متانول به الفین‌های سبک.

به ویژه محصولات مطلوب فرآیند (اتیلن و پروپیلن) و همچنین میزان درصد تبدیل خوراک، دمای بهینه برای انجام فرآیند تعیین گردید و در این دما عملکرد کاتالیست‌های تازه در برابر زمان عبور جریان مورد ارزیابی قرار گرفتند. در تست‌های پایداری به منظور ایجاد شرایط یکسان برای هر یک از کاتالیست‌ها و جهت مقایسه صحیح عملکرد آنها، هر تست تا مادامی ادامه یافت که در آن مجموع انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن به ۶۰٪ افت نماید. در انجام تمامی تست‌ها، غلظت گازهای خروجی از راکتور توسط دستگاه کراماتوگرافی گازی GC Chrom. (ساخت شرکت طیف گستر ایران) اندازه‌گیری شدند.

پودر کاتالیست سنتز شده، پس از شکل‌دهی با اندازه‌های یکسان در حدود ۱ mm خرد شده و در میکروراکتوری U شکل که از جنس پیرکس بود بارگذاری گردید. به منظور تأمین گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش‌های فرآیند MTO، میکروراکتور در کوره الکتریکی قرار گرفته و دمای آن در مقداری مشخص ثابت شد. عبور گاز حامل از اشباع‌ساز سبب حمل غلظتی ثابت از متانول همراه با بخار آب شده و خوراک با سرعت فضایی (GHSV) برابر $10500 \text{ cm}^3/\text{gr.h}$ از بستر کاتالیستی جریان یافت. بدین ترتیب فرآیند MTO در دمای معین انجام گرفت. برای انجام تست‌های دمایی، عملکرد هر یک از کاتالیست‌ها در دماهای ۳۰۰ تا ۵۰۰ °C با گام‌های دمایی ۵۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به انتخاب‌پذیری محصولات و

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی

آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار

نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتوی ایکس در شکل (۳) دیده می‌شود. زوایای پیک‌های شاخص در تمامی نمونه‌ها مشابه زوایای پیک‌های شاخص غربال مولکولی SAPO-34 موجود در منابع مختلف بوده [۳۳-۳۵] و این بیانگر تشکیل ساختار چابازیت در نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. فاز کریستالی تشکیل شده منشور شش وجهی^۱ است که منطبق با کد ۱۵۲۷-۰۸۷-۰۱ از "کمیت‌ه مشترک بر استانداردهای پراش پودر" (JCPDS)^۲ می‌باشد. در نمونه LaAPSO-34 (۴۸-۰/۱) مقداری ناخالصی SAPO-5 مشاهده می‌گردد که با توجه به آن که در این نمونه نسبت Si/Al برابر ۰/۱ بوده است ساختار SAPO-34 به صورت کاملاً خالص حاصل نشده است. با این حال با افزایش نسبت Si/Al دستیابی به فاز خالص SAPO-34 امکان‌پذیر می‌باشد. در نمونه LaAPSO-34 (۴۸-۰/۳) نیز علاوه بر پیک‌های غربال مولکولی SAPO-34، پیک‌های کوچکی از SAPO-5 نیز دیده می‌شود که بیانگر مقادیر بسیار اندکی از SAPO-5 می‌باشد. این امر با توجه به آن که در سنتز نمونه‌ها، از الگوساز TEAOH استفاده شده است و نسبت TEAOH/Al₂O₃ برابر ۲ بوده است چندان دور از انتظار نمی‌باشد [۸].

با این وجود همان‌طور که در ادامه، در آنالیزهای دیگر دیده می‌شود، مقادیر SAPO-5 آنقدر کم بوده که حتی ذرات کاتالیستی و نیز پیک‌های ساختاری آنها قابل مشاهده نمی‌باشد، از اینرو می‌توان از حضور این مقدار ناچیز ناخالصی صرف‌نظر نمود. همچنین با توجه به آن که مقادیر بسیار اندکی از لانتانیم به ژل اولیه کاتالیست‌ها اضافه شده است پیک‌های مربوط به La در آنالیز XRD قابل مشاهده نمی‌باشد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌گردد. با افزایش نسبت Si/Al از ۰/۱ به ۰/۲ پیک‌های شاخص غربال مولکولی LaAPSO-34

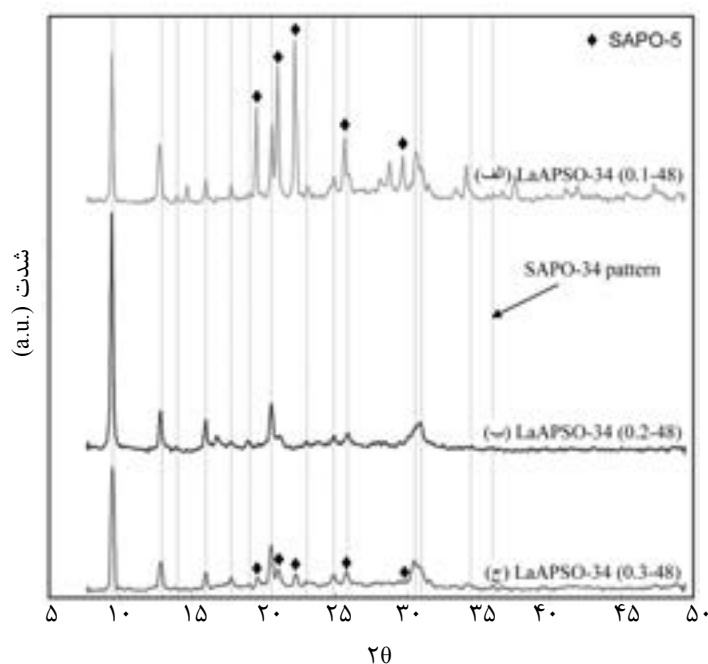
تیزتر شده است، اما در نسبت ۰/۳ افت محسوسی در پیک‌های شاخص مشاهده می‌شود.

در نسبت‌های پایین Si/Al به دلیل آن که مقدار Si نسبت به دیگر اجزا کمتر بوده، ساختار کریستالی LaAPSO-34 به صورت کامل شکل نگرفته است. اما با افزایش این نسبت به ۰/۲ با توجه به دسترسی متناسب اجزای سازنده، ساختار کریستالی به صورت کامل تشکیل می‌شود. با این حال مقادیر اتم‌های Si تا حدی می‌توانند خود را در شبکه ساختاری جای دهند و با افزایش نسبت Si/Al، اتم‌های سیلیسیم مازاد دیگر نمی‌توانند مستقیماً به درون ساختار راه یابند؛ از اینرو با انجام کریستالیزاسیون مجدد بر روی سطوح ایجاد شده سبب تشکیل ذرات کریستالی کوچکتری بر روی سطوح خارجی ذرات از قبل تشکیل شده می‌شوند که همان‌گونه که در شکل (۴) دیده می‌شود این امر منجر به کاهش بلورینگی نسبی می‌گردد. درصد بلورینگی نسبی که با توجه به ارتفاع پیک شاخص در هر نمونه محاسبه شده است بیانگر آن است که با تعیین نسبتی بهینه از Si/Al در ژل اولیه، می‌توان به بیشترین بلورینگی در کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 دست یافت.

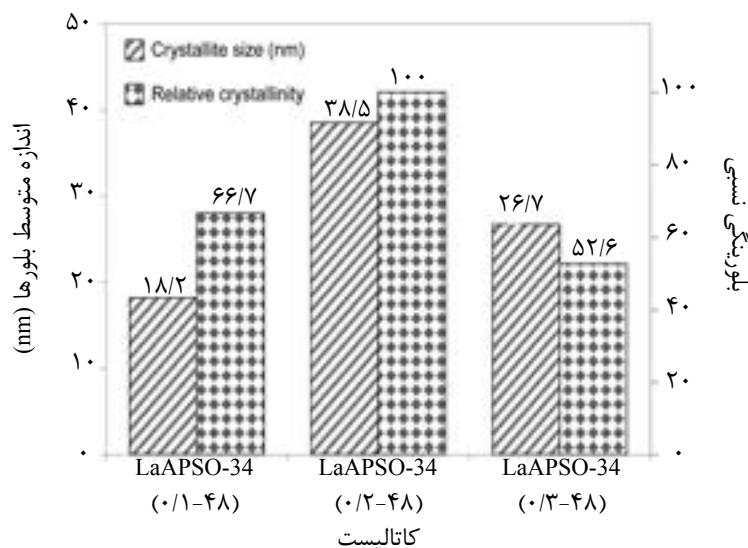
شکل (۴) اندازه متوسط کریستال‌ها را برای نمونه‌های LaAPSO-34 که با نسبت‌های مختلف Si/Al سنتز شده‌اند نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود اندازه کریستال‌ها در بازه ۱۸/۲ تا ۳۸/۵ نانومتری قرار داشته و این امر موید ساختار نانومتری کاتالیست‌های LaAPSO-34 سنتز شده می‌باشد. قرارگیری اندازه کریستال‌ها در ابعاد نانومتری منجر به کاهش پدیده‌های انتقال شده و این امر می‌تواند بر عملکرد بالای این کاتالیست‌های نانوساختار در فرآیند MTO تأثیرگذار باشد.

1. Rhombohedral

2. Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل ۳ آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPO-34 (۰/۱-۴۸)، (ب) LaAPO-34 (۰/۲-۴۸) و (ج) LaAPO-34 (۰/۳-۴۸).

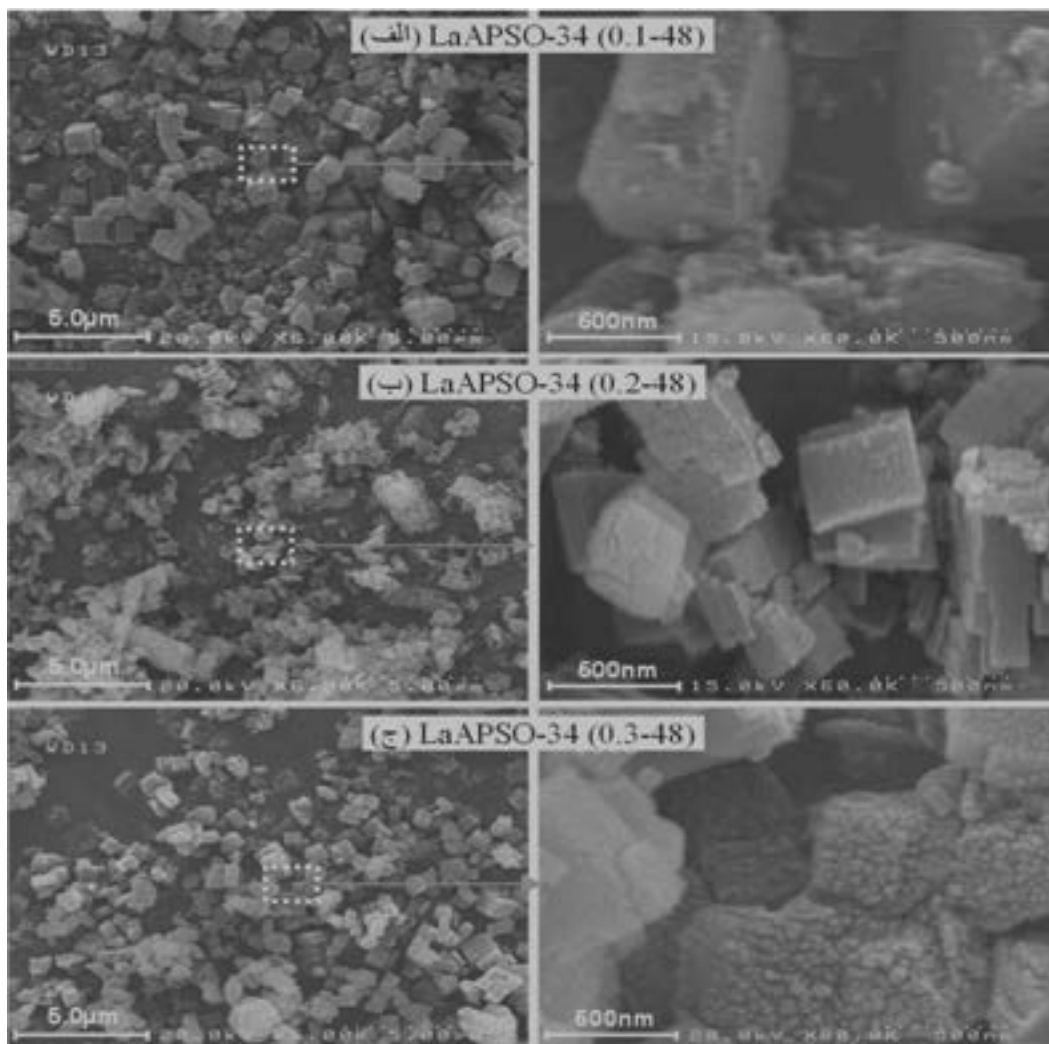


شکل ۴ آنالیز ساختاری کاتالیست‌های سنتزی نانوساختار: LaAPO-34 (۰/۱-۴۸)، LaAPO-34 (۰/۲-۴۸) و LaAPO-34 (۰/۳-۴۸).

از نتایج XRD حضور اندک ناخالصی‌های SAPO-5 را در برخی از نمونه‌ها نشان داده است، اما در تصاویر FESEM اثری از ذرات شش ضلعی این فاز کریستالی دیده نمی‌شود و این می‌تواند به دلیل حضور بسیار اندک SAPO-5 بوده که از اینرو قابل اغماض می‌باشد. با توجه به تصاویر شکل (۵) در نسبت‌های پایین Si/Al، ساختار کریستالی کاملاً شکل نگرفته و ذراتی شبه آمورف دیده می‌شود.

آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار

تصاویر حاصل از آنالیز FESEM در شکل (۵) دیده می‌شود. غربال‌های مولکولی SAPO-34 با ساختار چابازیت دارای ذرات مکعبی شکل می‌باشند [۳۶ و ۳۷]. این ذرات مکعبی شکل در تمامی نمونه‌ها قابل مشاهده بوده و این با نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس که تشکیل ساختار CHA را تأیید کرده بود در تطابق می‌باشد. هرچند پیک‌های حاصل



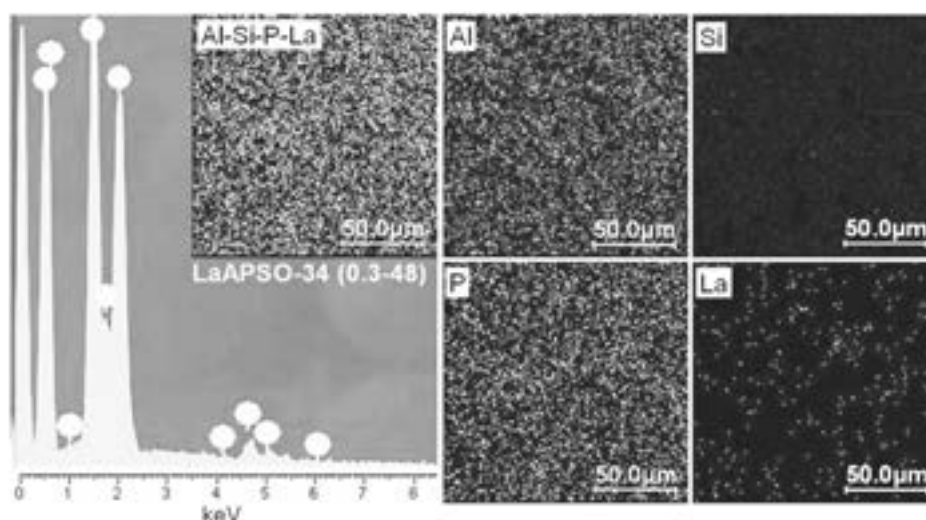
شکل ۵ آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPSO-34 (۰/۱-۴۸) ، (ب) LaAPSO-34 (۰/۲-۴۸) و (ج) LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

ژل اولیه موجود بوده که به دنبال آن با انجام کریستالیزاسیون مجدد بر روی سطوح تشکیل شده، صافی سطح ذرات کاتالیستی نیز کاهش می‌یابد. این ناصافی سطح ذرات با کاهش شدت پیک‌های نشان داده شده در شکل (۳) در تطابق می‌باشد.

آنالیز EDX کاتالیست‌های نانوساختار

تصاویر حاصل از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸) در شکل ۶ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد ساختارهای کریستالی LaAPSO-34 متشکل از اجزای P، Al، Si و La بوده و این می‌تواند ساختار زئولیتی سیلیکوالومینوفسفاتی این غربال‌های مولکولی را تأیید نماید.

همچنین سطح ذرات دارای ناهمواری‌های زیادی می‌باشد که این می‌تواند بیانگر بلورینگی کم ذرات در نسبت‌های پایین Si/Al باشد. با این حال مشاهده می‌شود که با افزایش این نسبت در ژل اولیه، با ورود مقادیر بیشتری از اتم‌های Si با مکانیسم‌های SM2 و SM3، شبکه کریستالی به صورت منظم ایجاد شده و ضمن کاهش ناصافی و زبری سطوح، ذرات مکعبی به صورت کامل شکل می‌گیرند. انتظار می‌رود با تکمیل ساختار کریستالی ذرات، و صاف‌تر شدن سطوح آنها، بلورینگی بیشتر شود، که افزایش شدت پیک‌های حاصل از نتایج آنالیز XRD آن را تأیید می‌کند. با این حال با افزایش نسبت Si/Al به مقدار ۰/۳ مقادیر بیشتری از اتم‌های Si در



شکل ۶ آنالیز EDX کاتالیست نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

اجزای سازنده اولیه در طی فرآیند سنتز به صورت کامل وارد شبکه کریستالی شده‌اند.

آنالیز سطح ویژه BET کاتالیست‌های نانوساختار

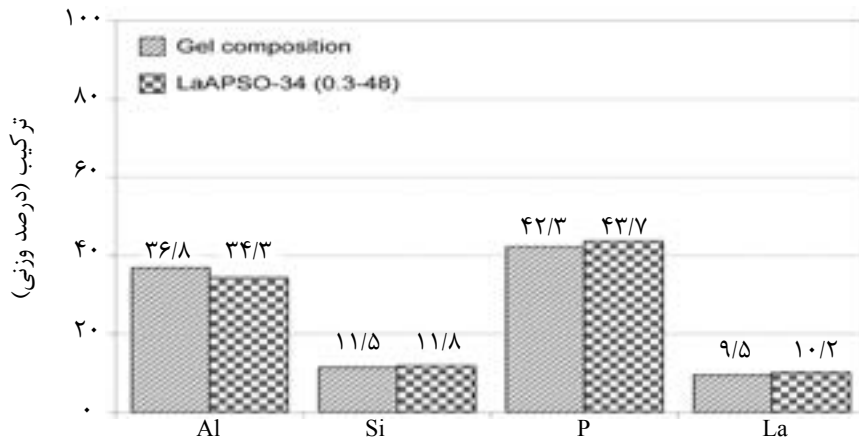
نتایج حاصل از آنالیز تعیین سطح ویژه نمونه‌های LaAPSO-34 سنتز شده با نسبت‌های مختلف Si/Al در شکل (۸) آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت Si/Al از ۰/۱ به ۰/۳، سطح ویژه افزایش یافته و از ۳۹۰ به ۴۲۳ m²/gr افزایش یافته است. هر چند در نمونه (۰/۲-۴۸)LaAPSO-34 میزان بلورینگی بیشتر است اما با این حال نمونه (۰/۳-۴۸)LaAPSO-34 دارای بیشترین سطح ویژه بوده و این سبب بیشترین دسترسی به مراکز فعال و سایت‌های اسیدی می‌گردد. لذا انتظار می‌رود نمونه LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر ۰/۳ فرآیند MTO عملکرد بالاتری را نسبت به دو نمونه دیگر از خود نشان دهد.

آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانوساختار

نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز در شکل ۹ دیده می‌شود. ساختار چابازیت دارای پیک‌هایی در ۴۸۰، ۶۳۵، ۷۱۵ و ۱۱۱۰ cm⁻¹ می‌باشد [۳۸ و ۳۹].

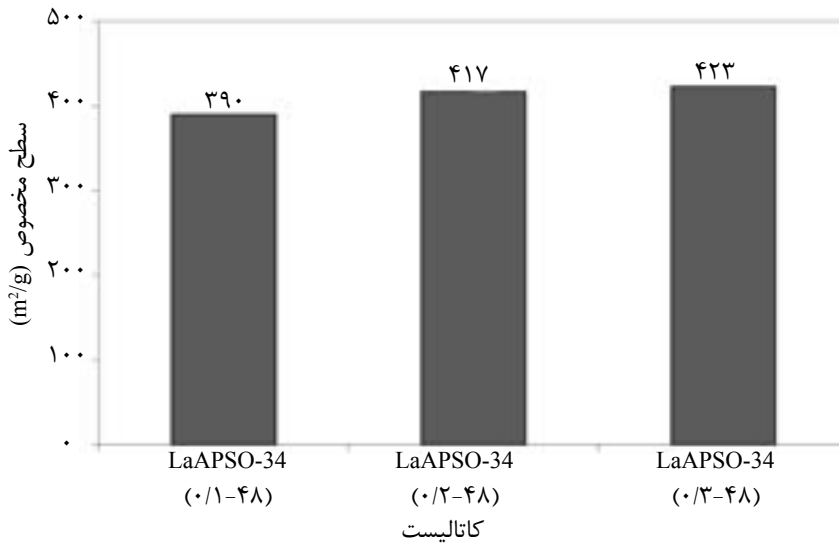
هرچند این آنالیز موضعی است اما با این حال توزیع و پراکندگی اجزا، به صورت کاملاً یکنواخت بوده که این می‌تواند بیانگر ایجاد فاز کاملاً کریستالی و یا حضور فاز آمورف به صورت یکنواخت باشد. از آنجا که در تصاویر FESEM هیچ اثری از فاز آمورف مشاهده نشد و نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز حضور فاز کریستالی را تأیید نموده بود لذا می‌توان پراکندگی یکنواخت اجزا در تصاویر EDX را به حضور فاز کریستالی مرتبط دانست. البته با توجه به مرحله پیرسازی همراه با اختلاط، که به مدت ۲۴ ساعت پیش از کریستالیزاسیون انجام شده انتظار می‌رود در حین اختلاط، اجزا به صورت کاملاً همگن با یکدیگر ترکیب شده و هسته‌های اولیه به صورت یکنواخت شکل گیرند. از سوی دیگر توزیع و پراکندگی یکنواخت اتم‌های لانتانیم می‌تواند به گونه‌ای حضور یکنواخت و یکپارچه یون‌های La را در ساختار کریستالی LaAPSO-34 تأیید نماید.

نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی ژل اولیه و کاتالیست نانوساختار برای نمونه (۰/۳-۴۸)LaAPSO-34 در شکل (۷) ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد 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

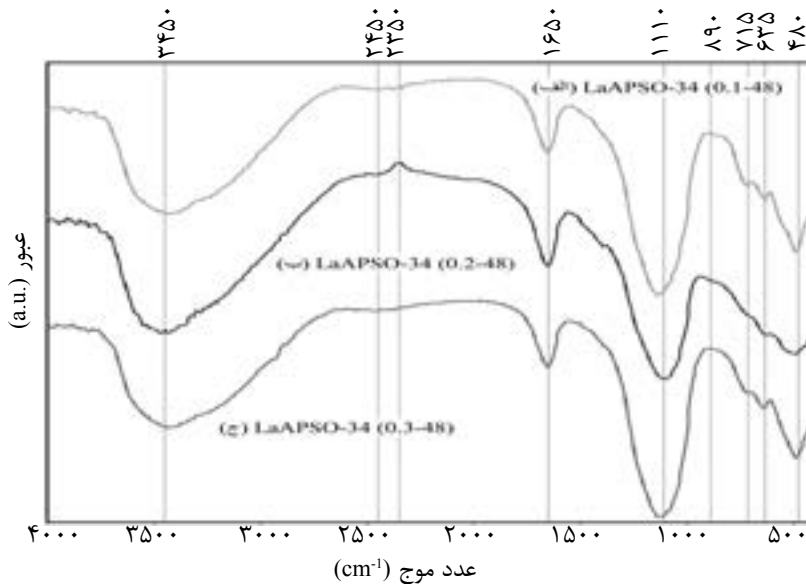


عناصر

شکل ۷ آنالیز شیمیایی ژل اولیه و کاتالیست نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).



شکل ۸ آنالیز سطح مخصوص کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: LaAPSO-34 (۰/۱-۴۸)، LaAPSO-34 (۰/۲-۴۸) و LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).



شکل ۹ آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) LaAPSO-34 (۰/۱-۴۸)، (ب) LaAPSO-34 (۰/۲-۴۸) و (ج) LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

می‌گردد.

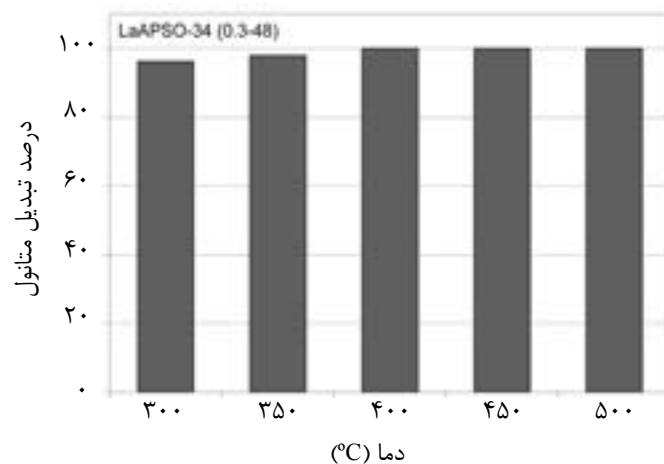
شکل (۱۱) تأثیر دما را بر انتخاب‌پذیری محصولات حاصل از فرآیند MTO برای کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۴۸-۳/۰) نشان می‌دهد. با افزایش دما تا 400°C انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. اما انتخاب‌پذیری پروپیلن و هیدروکربن‌های سنگین‌تر (C_4^+) با افزایش دما کاهش می‌یابد. با این حال انتخاب‌پذیری متان با افزایش دما سیر صعودی دارد. در اثر افزایش دمای انجام فرآیند، هیدروکربن‌های سنگین‌تر مانند پروپیلن، بوتن و یا پنتن به علت کراکینگ حرارتی به هیدروکربن‌های سبک‌تر شکسته و در نهایت به اتیلن تبدیل می‌شوند. به این ترتیب با افزایش دما تا حدود 400°C ، انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش و انتخاب‌پذیری پروپیلن و دیگر هیدروکربن‌های سنگین کاهش می‌یابد. با افزایش بیشتر دمای واکنش، انرژی مورد نیاز برای تجزیه حرارتی اتیلن، متانول و دی‌متیل‌اتر فراهم شده و همچنین دیگر واکنش‌های جانبی که منجر به تولید متان می‌شوند به لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر می‌گردند. از اینرو با افزایش دما، با تولید بیش از حد متان انتخاب‌پذیری آن افزایش و انتخاب‌پذیری دیگر اجزا و به ویژه اتیلن افت می‌نماید [۴۵ و ۴۶]. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک در دمای 350°C نسبت به دیگر دماها بیشتر بوده و در این دما متان بسیار ناچیزی تولید شده است. همچنین با توجه به شکل (۱۰) میزان درصد تبدیل خوراک در این دما مقدار نسبتاً بالایی است. از سوی دیگر به دلیل آن که مشابه این روند در دیگر نمونه‌های نانوساختار LaAPSO-34 مشاهده گردیده است، دمای بهینه برای انجام این فرآیند 350°C تعیین شد و تست‌های ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در برابر زمان عبور جریان خوراک در این دما صورت گرفت.

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد پیک‌های مربوط به ساختار چابازیت که بیانگر تشکیل فاز SAPO-34 می‌باشد، در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود؛ از این رو می‌توان بیان نمود که ناخالصی‌هایی که در نتایج حاصل از آنالیز XRD برای برخی از نمونه‌ها مشاهده شده بود، بسیار ناچیز و قابل اغماض می‌باشد. پیک‌های 635 cm^{-1} مربوط به خمش جفت حلقه‌های شش‌تایی و 715 cm^{-1} به دلیل کشش متقارن O-P-O می‌باشد [۴۰]. همچنین با توجه به آن که زئولیت‌های نانوساختار LaAPSO-34 جاذب می‌باشند، پیک جذب فیزیکی آب نیز در 1650 cm^{-1} در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. در 2350 و 2450 cm^{-1} دو پیک مجزا دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به جذب CO و CO_2 بوده و همچنین در محدوده $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ گروه‌های Si-OH-Al قابل مشاهده می‌باشند که سایت‌های فعال برای واکنش‌هایی است که به کاتالیزورهای اسیدی نیاز دارند؛ از آن جمله می‌توان به فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک اشاره نمود [۴۱-۴۳]. همچنین گروه‌های هیدروکسیل ضعیف در محدوده 3450 cm^{-1} دارای پیک می‌باشند که مربوط به پیوندهای P-OH و Si-OH می‌باشند [۱۵ و ۴۴].

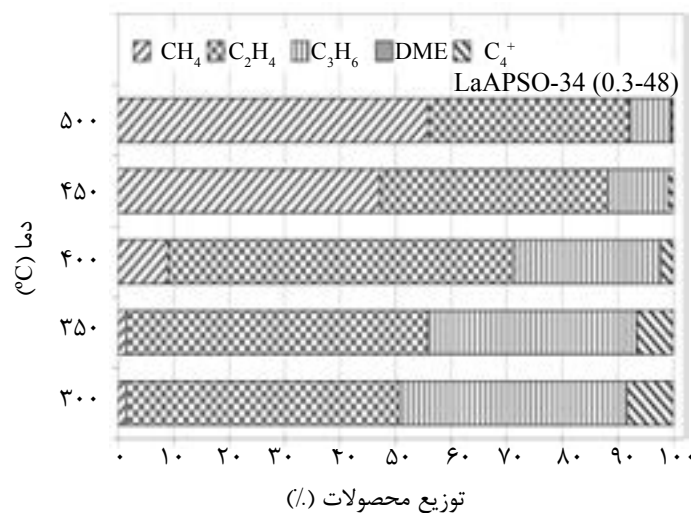
ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار در تبدیل متانول به الفین‌های سبک

اثر دما روی تبدیل متانول و توزیع محصولات

میزان تبدیل متانول در دماهای مختلف برای کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۴۸-۳/۰) در شکل (۱۰) آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دما میزان تبدیل متانول افزایش می‌یابد. میزان درصد تبدیل در دمای 350°C حدود 98% بوده و با افزایش دمای واکنش، بیشتر می‌شود و در دمای 400°C و بالاتر از آن میزان تبدیل به 100% می‌رسد. با بالا رفتن دما، انرژی بیشتری جهت انجام واکنش‌های فرآیند MTO فراهم می‌شود و بدین صورت در دماهای بالاتر تمامی خوراک تبدیل



شکل ۱۰ اثر دما در تبدیل متانول روی کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

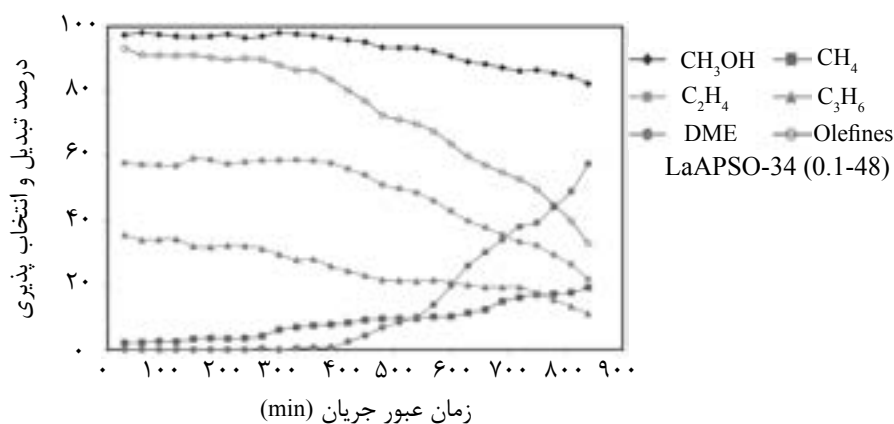


شکل ۱۱ اثر دما در توزیع محصولات روی کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

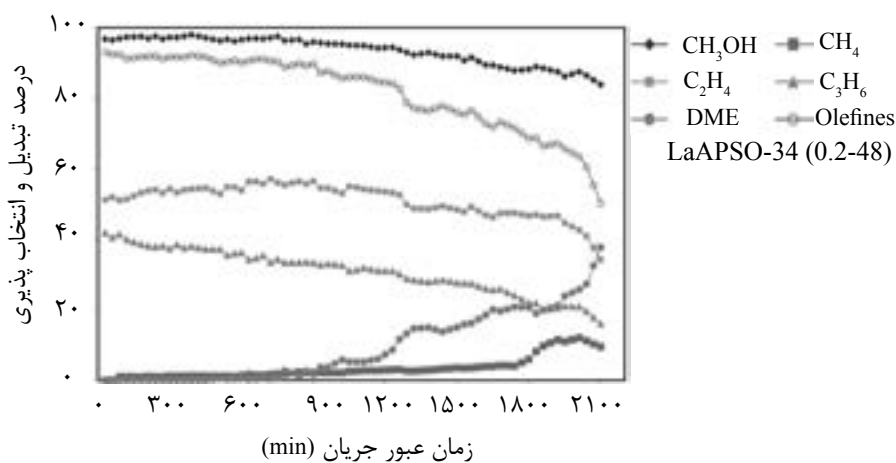
حالی است که این افت انتخاب‌پذیری برای نمونه LaAPSO-34 (۰/۲-۴۸) حدوداً پس از ۲۱۰۰ min و برای نمونه aAPSO-34 (۰/۳-۴۸) پس از ۲۶۰۰ min رخ داده است. همان‌گونه که در نتایج آنالیز تعیین سطح مخصوص کاتالیست‌ها دیده شد با افزایش نسبت Si/Al در کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34، سطح ویژه افزایش یافته است و این به معنای دسترسی بیشتر سایت‌های اسیدی و مراکز فعال برای انجام واکنش‌های فرآیند MTO می‌باشد. از اینرو خوراک متانول که در حال عبور از بستر کاتالیستی می‌باشد با تعداد بیشتری از سایت‌های اسیدی در تماس بوده و مدت زمان بیشتری طول می‌کشد تا تمامی این سایت‌ها، فعالیت خود را از دست دهند.

مقایسه عملکرد SAPO-34 نانوساختار تقویت شده با La در تبدیل متانول به الفین‌های سبک

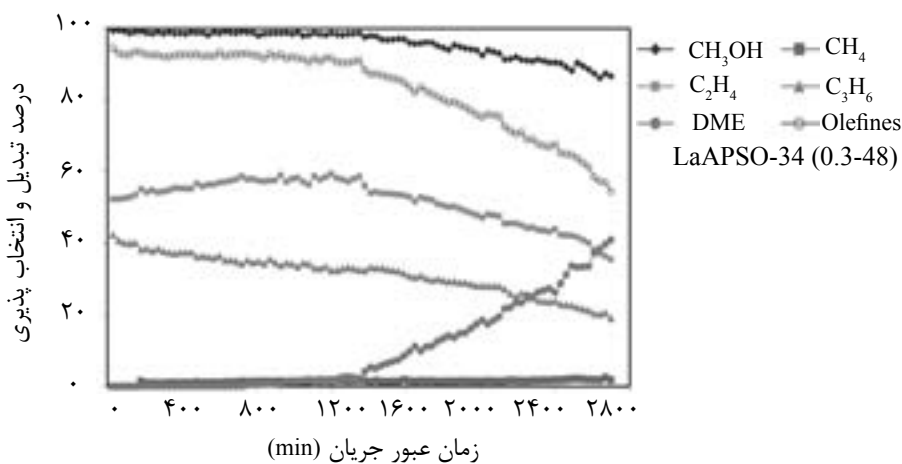
عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار LaAPSO-34 در برابر زمان عبور جریان در دمای ۳۵۰ °C مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج حاصل برای نمونه‌های با نسبت Si/Al برابر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ به ترتیب در شکل (۱۲)، شکل ۱۳ و شکل (۱۴) آمده است. در تمامی نمونه‌ها با گذشت زمان ضمن کاهش میزان تبدیل خوراک، به تدریج انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن کاهش یافته و انتخاب‌پذیری متان و دی‌متیل‌اتر افزایش می‌یابد. افت انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک برای نمونه LaAPSO-34 (۰/۱-۴۸) حدوداً پس از ۶۰۰ min مشاهده شده است. این در



شکل ۱۲ عملکرد کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۰/۱-۴۸).



شکل ۳- عملکرد کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۰/۲-۴۸).



شکل ۱۴ عملکرد کاتالیست نانوساختار LaAPSO-34 (۰/۳-۴۸).

واکنش‌های اصلی فرآیند تبدیل متانول به الفین طی دو مرحله صورت می‌گیرد و ابتدا متانول به دی‌متیل‌اتر و سپس به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌گردد؛ با کاهش قدرت سایت‌های اسیدی،

با افزایش زمان عبور جریان خوراک از بستر کاتالیست‌ها علاوه بر آن که دهانه حفرات به تدریج مسدود شده و محدودیت انتخاب‌پذیری شکلی کاتالیست افزایش می‌یابد، با رسوب کک بر روی سایت‌های اسیدی، این سایت‌ها مسموم شده و فعالیت خود را به تدریج از دست می‌دهند.

با کاهش انتخاب پذیری پروپیلن، انتخاب پذیری اتیلن اندکی افزایش می یابد. با این حال در ادامه با کک گرفتگی بیشتر دهانه حفرات و همچنین با غیرفعال شدن تدریجی سایت های اسیدی موجود در ساختار، انتخاب پذیری اتیلن و پروپیلن، هر دو کاهش می یابد.

نتیجه گیری

با تعیین نسبت بهینه Si/Al در ژل اولیه می توان به بالاترین کارایی کاتالیست های نانوساختار LaAPSO-34 در فرآیند MTO دست یافت. نتایج حاصل از آنالیزهای تعیین خصوصیات بیانگر آن بود که در نسبت های کم Si/Al ساختار کریستالی به صورت کامل شکل نگرفت، اما با افزایش این نسبت ذرات مکعبی شکل با سطوح صاف ایجاد گردید. افزایش نسبت Si/Al از ۰/۱ به ۰/۳ در غربال مولکولی LaAPSO-34 منجر به افزایش سطح ویژه این کاتالیست های نانوساختار شد و با افزایش این نسبت، پیوندها و گروه های عاملی موجود در ساختار تغییر چندانی نکردند. نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد کاتالیست های نانوساختار LaAPSO-34 حاکی از آن بود که با افزایش دما، میزان تبدیل افزایش یافته و با افزایش نسبت Si/Al مدت زمان بیشتری طول کشید تا فعالیت کاتالیست ها افت نماید؛ به گونه ای که نمونه LaAPSO-34 با نسبت Si/Al برابر ۰/۳ بهترین عملکرد را در برابر عبور جریان خوراک از خود نشان داد و پس از ۲۶۰۰ دقیقه ضمن تولید بسیار ناچیز متان، انتخاب پذیری الفین های سبک برای آن به ۰/۶۰ افت نمود.

تشکر و قدردانی

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

پیشرفت مرحله دوم افت نموده و همان طور که دیده می شود، با گذر زمان انتخاب پذیری DME به عنوان محصول واسطه در این فرآیند افزایش می یابد. با این حال با توجه به آن که در نمونه aAPSO-34 (۰/۱-۴۸) مقدار Si کمتری وارد ساختار شده، شبکه کریستالی به صورت کامل شکل نگرفته و احتمالاً تعداد سایت های اسیدی کمتری ایجاد شده است. از اینرو سایت های فعال آن زودتر غیر فعال شده و تولید دی متیل اتر و متان به عنوان محصول جانبی سریع تر آغاز می شود. با افزایش نسبت Si/Al ساختار کریستالی کامل شده و سایت های اسیدی بیشتری تشکیل می شوند. در نمونه aAPSO-34 (۰/۳-۴۸) با نسبت Si/Al برابر ۰/۳ به دلیل آن که شبکه کریستالی آن به صورت کامل شکل گرفته و احتمالاً دارای اسیدیته بالاتری بوده و با توجه به آن که بیشترین سطح ویژه را داراست، مدت زمان بیشتری طول می کشد تا تمامی سایت های اسیدی آن غیرفعال شوند و به این ترتیب تولید DME تقریباً پس از ۱۲۰۰ دقیقه به تدریج آغاز شده است؛ ضمن آن که تولید متان در آن بسیار ناچیز می باشد.

از دیگر نکات حائز اهمیت در نتایج حاصل از ارزیابی عملکردی کاتالیست های نانوساختار LaAPSO-34 آن است که در تمامی نمونه ها با گذشت زمان، ضمن کاهش انتخاب پذیری پروپیلن، انتخاب پذیری اتیلن اندکی افزایش یافته و مجدد کاهش می یابد. این افزایش اندک انتخاب پذیری اتیلن را می توان با انتخاب پذیری شکلی کاتالیست مرتبط دانست. همان گونه که قبلاً اشاره شد با افزایش زمان عبور جریان، کانال ها و دهانه حفرات کاتالیست در اثر کک گرفتگی تدریجی و تشکیل هیدروکربن های بزرگ تر مانند متیل نفتالن، فنانترن و پیرن^۱، اندکی مسدود شده و این سبب می گردد تا سرعت نفوذ و تولید پروپیلن، که قطر سینتیکی بزرگتری نسبت به اتیلن دارد، کاهش یافته و پروپیلن تولید شده در برخی از حفرات به دام افتد و یا بعضاً با شکستن به اتیلن از کانال ها خارج گردد [۴۷ و ۴۸]. از این جهت

مراجع

- [1]. Park J. W., Kim S. J., Seo M., Kim S. Y., Sugi Y. and Seo G., "Product selectivity and catalytic deactivation of MOR zeolites with different acid site densities in methanol-to-olefin (MTO) reactions," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 349, No. 1-2, pp. 76-85, 2008.
- [2]. Alvaro-Munoz T., Marquez-Alvarez C. and Sastre E., "Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction," *Catalysis Today*, Vol. 179, No. 1, pp. 27-34, 2012.
- [3]. Duan C., Zhang X., Zhou R., Hua Y., Chen J. and Zhang L., "Hydrothermally synthesized HZSM-5/SAPO-34 composite zeolite catalyst for ethanol conversion to propylene," *Catalysis Letters*, Vol. 141, No. 12, pp. 1821-1827, 2011.
- [4]. Travalloni L., Gomes A. C. L., Gaspar A. B. and da Silva M. A. P., "Methanol conversion over acid solid catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 133-135, pp. 406-412, 2008.
- [5]. Liu G., Tian P. and Liu Z., "Synthesis of SAPO-34 molecular sieves templated with diethylamine and their properties compared with other templates," *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 33, No. 1, pp. 174-182, 2012.
- [6]. Liang J., Li H., Zhao S., Guo W., Wang R. and Ying M., "Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion," *Applied Catalysis*, Vol. 64, pp. 31-40, 1990.
- [7]. Chen D., Rebo H. P., Gronvold A., Moljord K. and Holmen A., "Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 35-36, pp. 121-135, 2000.
- [8]. Alvaro-Munoz T., Marquez-Alvarez C. and Sastre E., "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, No. 15, pp. 219-225, 2013.
- [9]. Wang T., Lu X. and Yan Y., "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.
- [10]. Popova M., Minchev C. and Kanazirev V., "Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 169, No. 2, pp. 227-235, 1998.
- [11]. Kim H. G., Lee K. Y., Jang H. G., Song Y. S. and Seo G., "Simulation of methanol-to-olefin reaction over SAPO-34 catalysts with different particle sizes: Formation of active sites and deactivation," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 6, pp. 1773-1779, 2010.
- [12]. Xu L., Du A., Wei Y., Wang Y., Yu Z., He Y., Zhang X. and Liu Z., "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, No. 3, pp. 332-337, 2008.
- [13]. Campelo J. M., Lafont F. and Marinas J. M., "Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 as catalysts for the hydroisomerization and hydrocracking of n-octane," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 91, No. 10, pp. 1551-1555, 1995.
- [14]. Akolekar D. B., "Acidity and catalytic properties of AlPO₄-11, SAPO-11, MAPO-11, NiAPO-11, MnAPO-11

- and MnAPSO-11 molecular sieves," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 104, No. 1, pp. 95-102, 1995.
- [15]. Dahl I. M. and Kolboe S., "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, No. 1, pp. 304-309, 1996.
- [16]. Dahl I. M. and Kolboe S., "On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 1. isotopic labeling studies of the Co-Reaction of ethene and methanol," *Journal of Catalysis*, Vol. 149, No. 2, pp. 458-464, 1994.
- [17]. Prakash A. M. and Unnikrishnan S., "Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 90, No. 15, pp. 2291-2296, 1994.
- [18]. Hartmann M. and Kevan L., "Substitution of transition metal ions into aluminophosphates and silicoaluminophosphates: characterization and relation to catalysis," *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 28, No. 7-9, pp. 625-695, 2002.
- [19]. Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He C., and Zhai R., "Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 53, No. 1-3, pp. 97-108, 2002.
- [20]. Sena F. C., de Souza B. F., de Almeida N. C., Cardoso J.S. and Fernandes L. D., "Influence of framework composition over SAPO-34 and MeAPSO-34 acidity," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 406, No. 1-2, pp. 59-62, 2011.
- [21]. Wei Y., Zhang D., Xu L., Chang F., He Y., Meng S., Su B.-I. and Liu Z., "Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins," *Catalysis Today*, Vol. 131, No. 1-4, pp. 262-269, 2008.
- [22]. Wei Y., He Y., Zhang D., Xu L., Meng S., Liu Z. and Su B.-L., "Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 90, No. 1-3, pp. 188-197, 2006.
- [23]. Palella B. I., Cadoni M., Frache A., Pastore H.O., Pirone R., Russo G., Coluccia S. and Marchese L., "On the hydrothermal stability of CuAPSO-34 microporous catalysts for N₂O decomposition: a comparison with CuZSM-5," *Journal of Catalysis*, Vol. 217, No. 1, pp. 100-106, 2003.
- [24]. Wang L., Li W., Qi G. and Weng D., "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.
- [25]. Kang M. and Lee C. T., "Synthesis of Ga-incorporated SAPO-34s (GaAPSO-34) and their catalytic performance on methanol conversion," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 150, No. 1-2, pp. 213-222, 1999.
- [26]. De Cola P. L., Gläser R. and Weitkamp J., "Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 306, pp. 85-97, 2006.
- [27]. Shea W. L., Borade R. B. and Clearfield A., "Synthesis and properties of MgAPO-5," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 89, No. 16, pp. 3143-3149, 1993.
- [28]. Li J. J., Guo Y., Li G.-D., Chen J. S., Li C.-J. and Zou Y. C., "Investigation into the role of MgO in the synthesis

- of MAPO-11 large single crystals," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 79, No. 1-3, pp. 79-84, 2005.
- [29]. Zhang Y., Zhou Y., Liu H., Wang Y., Xu Y. and Wu P., "Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 333, No. 2, pp. 202-210, 2007.
- [30]. Lu J., Wang X. and Li H., "Catalytic conversion of methanol to olefins over rare earth (La, Y) modified SAPO-34," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 97, No. 2, pp. 255-261, 2009.
- [31]. Taghipour N., Towfighi J., Mohamadlizeh A., Shirazi L. and Sheibani S., "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.
- [32]. Zhang Y., Zhou Y., Tang M., Liu X. and Duan Y., "Effect of La calcination temperature on catalytic performance of PtSnNaLa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 181-182, pp. 530-537, 2012.
- [33]. Lee S. G., Kim H.S., Kim Y.H., Kang E. J., Lee D. H., Park C. S., "Dimethyl ether conversion to light olefins over the SAPO-34/ZrO₂ composite catalysts with high lifetime," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 1, pp. 61-67, 2014.
- [34]. Lin S., Li J., Sharma R., Yu J. and Xu R., "Fabrication of SAPO-34 Crystals with Different Morphologies by Microwave Heating," *Topics in Catalysis*, Vol. 53, No. 19-20, pp. 1304-1310, 2010.
- [35]. Zhu Z., Hartmann M. and Kevan L., "Catalytic conversion of methanol to olefins on SAPO-n (n = 11, 34, and 35), CrAPSO-n, and Cr-SAPO-n molecular sieves," *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 9, pp. 2781-2787, 2000.
- [36]. Kim E., Lee M., Baik H., Han D. Y., Ha J. M. and Choi J., "On the synthesis and characterization of all-silica CHA zeolite particles," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 184, pp. 47-54, 2014.
- [37]. Chen Y., Zhou H., Zhu J., Zhang Q., Wang Y., Wang D. and Wei F., "Direct synthesis of a fluidizable SAPO-34 catalyst for a fluidized dimethyl ether-to-olefins process," *Catalysis Letters*, Vol. 124, No. 3-4, pp. 297-303, 2008.
- [38]. Venna S. R. and Carreon M. A., "Microwave assisted phase transformation of silicoaluminophosphate zeolite crystals," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 20, pp. 3138-3140, 2009.
- [39]. Salmasi M., Fatemi S. and Hashemi S. J., "MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEAOH and morpholine templates and different silica sources," *Scientia Iranica*, 2012.
- [40]. Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F. and Liu Z., "Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 111, No. 1-3, pp. 143-149, 2008.
- [41]. Ashtekar S., Chilukuri S. V. V. and Chakrabarty D. K., "Small-Pore Molecular Sieves SAPO-34 and SAPO-44 with Chabazite Structure: A Study of Silicon Incorporation," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 18, pp. 4878-4883, 1994.
- [42]. Djeugoue M. A., Prakash A. M. and Kevan L., "Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, Nickel incorporation, Nickel location, and Nickel concentration," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 27, pp. 6452-6461, 2000.
- [43]. Zhang D., Wei Y., Xu L., Chang F., Liu Z., Meng S., Su B.-L. and Liu Z., "MgAPSO-34 molecular sieves

- with various Mg stoichiometries: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the direct transformation of chloromethane into light olefins,* Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 116, No. 1-3, pp. 684-692, 2008.
- [44]. Marchese L., Frache A., Gatti G., Coluccia S., Lisi L., "Ruoppolo G., Russo G. and Pastore H. O., Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane," Journal of Catalysis, Vol. 208, No. 2, pp. 479-484, 2002.
- [45]. Aghamohammadi S., Haghghi M. and Charghand M., "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.
- [46]. Keil F. J., "Methanol-to-hydrocarbons: process technology," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 29, No. 1-2, pp. 49-66, 1999.
- [47]. Miyaji A., Sakamoto Y., Iwase Y., Yashima T., Koide R., Motokura K. and Baba T., "Selective production of ethylene and propylene via monomolecular cracking of pentene over proton-exchanged zeolites: Pentene cracking mechanism determined by spatial volume of zeolite cavity," Journal of Catalysis, Vol. 302, pp. 101-114, 2013.
- [48]. Haw J. F., Song W., Marcus D. M. and Nicholas J. B., "The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis," Accounts of Chemical Research, Vol. 36, No. 5, pp. 317-326, 2003.