مطالعه فرایند تبدیل متانول به اولفین و بررسی پارامترهای بارگذاری لانتانیوم 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 لانتانیوم 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 نسبت های گوناگون Si/Al با استفاده از فلز لانتانیوم و روش تلقیح تر اصلاح شد. پس از بارگذاری فلز لانتانیوم به روش تلقیح مرطوب، کاتالیست‌های اصلاح شده برای تعیین دقیق ویژگی‌ها و ارزیابی آن ها، مورد آنالیزهای XRD و SEM، BET و FT-IR قرار گرفتند. نتیجه‌های آنالیز XRD و FT-IR نشان داد که افزودن فلز لانتانیوم به زئولیت HZSM-5 باعث تخریب ساختار نمی‌شود و ساختار پس از افزودن فلز لانتانیوم همچنان دارای بلورینگی بالا یی بود. برای بررسی تاثیر پارامترهای لانتانیوم، نسبت Si/Al و دما و بررسی تاثیر 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 لانتانیوم 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 لانتانیوم، نسبت Si/Al پایین و دمای بالا بود، به‌دست می‌آید. برای بیشینه پروپیلن تولیدی نیز برای سه متغیر نسبت Si/Al، دما و میزان بارگذاری لانتانیوم 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؛ لانتانیوم؛ نسبت Si/Al

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

مقدمه

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 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٪

*عهده دار مکاتبات

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

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

از کل انرژی فرایند پتروشیمی، در شکست با بخار مصرف می‌شود. در نتیجه تولید گازهای گلخانه‌ای مانند CO_2 و CO و تابیده شدن آن در هوا از جمله مشکل‌های مهم زیست‌محیطی آن می‌باشد [۲، ۱]. فناوری شکست گرمایی برای تولید اولفین به انتهای پتانسیل خود رسیده است و نمی‌تواند تقاضای فعلی در صنعت پتروشیمی را تأمین و مسائل زیست محیطی را رعایت کند. بنابراین ضروری است که تکنولوژی‌های جدید گسترش یابند تا تولید اولفین‌های سبک را افزایش دهد که یکی از این فناوری‌های نوین فرایند کاتالیستی متانول به اولفین است. این فرایند افزون بر این‌که دارای بازده بالایی برای اتیلن و پروپیلن است، به دلیل آن که در دمای پایین‌تری نسبت به فرایند شکست گرمایی انجام می‌گیرد، محدودیت‌های کم‌تری نسبت به مسائله‌های زیست محیطی دارد [۴، ۳].

مهم‌ترین نوع کاتالیست مورد استفاده برای تولید اولفین های سبک و به خصوص فرایند متانول به اولفین‌های سبک، کاتالیست‌های زئولیتی هستند. زئولیت‌ها می توانند به‌عنوان کاتالیست‌های اسیدی و یا حامل‌های کاتالیست برای فلزها به عنوان جزءهای فعال کاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند [۵]. در میان زئولیت‌ها HZSM-5 از مهم‌ترین مواد استفاده شده در صنعت پتروشیمی و تولید اولفین‌های سبک است که از مهم‌ترین دلیل‌های آن وان به پایداری گرمایی بالا، مقاومت خوب در برابر تولید کک، گزینش پذیری بالا نسبت به اولفین های سبک و مساحت سطح ویژه بالا اشاره کرد [۸–۶]. برای بهبود عملکرد زئولیت HZSM-5 تلاش‌های گوناگونی صورت گرفته است. *ممیز* و *همکاران* [۹] برای افزایش بازده الفین‌های سبک، بارگذاری عنصرهای سریم 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 *صادقپور* 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 مهم‌ترین کارهای صورت گرفته برای افزایش بازده فرایند تبدیل می‌توان به تنظیم ویژگی‌های اسیدی به وسیله تغییر در نسبت Si/Al و یا اصلاح کاتالیست با فلزهای گوناگون اشاره کرد [۱۲، ۱۱]. اسیدیته زئولیت به طور چشمگیری به نسبت Si/Al و افزودنی‌های به کار گرفته شده بستگی دارد. 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 واکنش‌های انتقال هیدروژن و واکنش های آروماتیک دار کردن می‌شود ولی در طرف مقابل با کاهش بیش از حد سایت‌های اسیدی واکنش‌های تولید اتیلن و پروپیلن نیز کاهش می‌یابند. *ناواز* و *همکاران*(۱) [۱۳] تأثیر نسبت Si/Al را روی کاتالیست HZSM-5 به کمک اصلاح کننده‌های Pt-Sn برای تبدیل نرمال بوتان به اولفین‌های سبک بررسی کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که گزینش پذیری بیشینه برای اولفین‌های سبک برای کاتالیستی با نسبت Si/Al=۳۰۰ به‌دست می‌آمد. اثر اصلاح کاتالیست با فلزها برای تبدیل اتانول به پروپیلن توسط *یوشیواسو*(۲) و *همکاران* [۱۲] بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که HZSM-5 اصلاح شده با عناصر Fe، Ga، La قدرت های اسیدی گوناگونی را طبق شرایط ساخت از خود نشان می‌دادند. زئولیت اصلاح شده با La و Ga بالاترین بازده پروپیلن را داشتند ولی Fe/HZSM-5 به جای پروپیلن مقدار زیادی اتیلن تولید می‌کرد.

یکی از روش‌های هدفمند برای تعیین تأثیر پارامترها و تعامل آن‌ها بر روی نتیجه کار استفاده از طراحی آزمایش می‌باشد. با استفاده از یک طراحی آزمایش مناسب می‌توان با تعداد کم‌تری آزمایش و در نتیجه هزینه و زمان کمتر، اطلاعات دقیق تر و کامل‌تری در مورد پدیده مورد مطالعه به‌دست آورد [۱۴]. از این رو در این پژوهش اثر سه پارامتر دما، بارگذاری لانتانیوم و نسبت Si/Al بر عملکرد کاتالیستی HZSM-5 برای تولید اولفین‌های سبک از متانول با استفاده طراحی آزمایش Box–Behnken بررسی شد. نخست کاتالیست‌های تهیه شده برای تعیین دقیق ویژگی‌ها، 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 نسبت‌های Si/Al برابر ۶۰، ۱۲۰ و۱۸۰ به عنوان پایه‌های کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند. پیشاز بارگذاری لانتانیوم، زئولیت HZSM-5 به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در داخل آون قرار گرفت. برای بارگذاری

(۱) Nawaz

(۲) Yoshiyasu

لانتانیوم مقدار استوکیومتری مشخصی از نمک La(No3)3.6H2o که منجر به افزایش ۵ و ۱۰ درصد وزنی فلز لانتانیوم به کاتالیست شود، در آب مقطر حل شده و سپس محلول به پایه کاتالیستی HZSM-5 افزوده شد. برای نفوذ عنصر لانتانیوم به سطح زئولیت، مخلوط به‌دست آمده به طور کامل به هم زده شد. سپس مخلوط به مدت شش ساعت درون آون 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 لانتانیوم 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 Kα از Cu (λ Kα=1.78897 °A) 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 cm^{-1} ۴۰۰۰–۴۵۰ 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 cm ۴۵ و قطر داخلی cm ۱٫۱ در فشار اتمسفری انجام شد. ابتدا محلول ۲۵ درصد وزنی متانول و آب با شدت جریان جرمی ورودی متانول برابر g/min ۰٫۲ 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.

طراحی آزمایش

از طراحی آزمایش Box–Behnken به همراه روش پاسخ سطح برای بررسی سه پارامتر بارگذاری لانتانیوم، نسبت Si/Al و دما بر بازده اتیلن و پروپیلن استفاده شد. میزان بارگذاری لانتانیوم در بازه‌ی ۱۰–۰ درصد وزنی ، نسبت Si/Al در بازه‌ی ۱۸۰–۶۰ و دمای واکنش در بازه‌ی °C ۴۵۰–۳۵۰ 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) به‌دست می‌آید که در این رابطه k برابر تعداد متغیرها و n برابر تعداد تکرارها است [۱۵].

$$N = ۲k^{۲} - ۲k + n \qquad (۱)$$

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

$$Y = \beta_{۰} + \sum_{i=۱}^{p}\beta_i X_i + \sum_{i=۱}^{p}\sum_{j=۱}^{p}\beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=۱}^{p}\beta_{ii} X_i^{۲}, i \neq j \qquad (۲)$$

در معادله (۲) Y نشان دهنده پاسخ‌ها یعنی همان بازده اتیلن یا پروپیلن می باشد، β0 میانگین کلی پاسخ را نشان می‌دهد، βi نشان دهنده اثر اصلی هر متغیر به صورت درجه اول است، βij نشان دهنده اثرهای برهم‌کنش متغیرها و سرانجام βii نشان دهنده اثرهای درجه دوم هرکدام از متغیرهاست.

نتیجه‌ها و بحث

ویژ کاتالیست

نتیجه‌های XRD

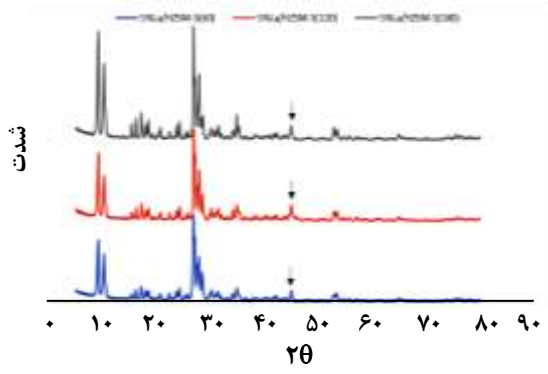
نتیجه‌های به دست آمده از XRD کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 دارای نسبت‌های گوناگون Si/Al در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ همه نمونه‌ها دارای ساختار استاندارد MFI مربوط به نمونه استاندارد HZSM-5 هستند [۱۲]. شکل ۱ نشان می دهد که با کاهش نسبت Si/Al شدت پیک‌های مشخصه زئولیت HZSM-5 در 2Θ=9.51 و 2Θ=10.67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

(۱) Specific Surface Area

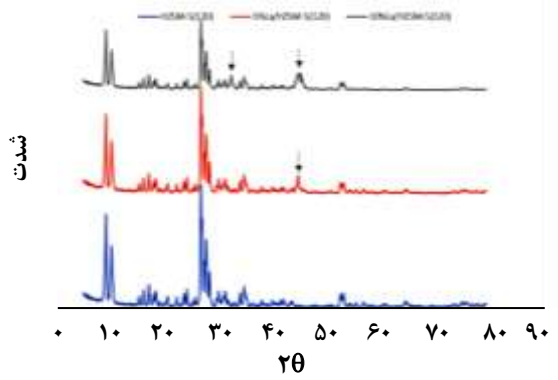
(۲) Flame Ionization Detector

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

دامنه	سطح بالا (۱)	سطح وسط (۰)	سطح پایین (۱-)	متغیر ها
۵	۱۰	۵	۰	A-بارگذاری لانتانیوم (wt%)
۶۰	۱۸۰	۱۲۰	۶۰	B- نسبت Si/Al
۵۰	۴۵۰	۴۰۰	۳۵۰	C- دما (ذ)



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



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

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 لانتانیوم 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 لانتانیوم تا ۱۰ درصد وزنی ساختار خود را حفظ می‌کند و ساختار همچنان دارای بلورینگی قابل پذیرشی است. با افزودن ۵ درصد وزنی لانتانیوم، پیک ظاهر شده برای لانتانیوم درحدود 2Θ=45 ظاهر می‌شود و برای نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی لانتانیوم، پیک های لانتانیوم با شدت بیش‌تر در حدود 2θ=33, 45 ظاهر شده اند. از سوی دیگر، با افزایش فلز شدت پیک‌های کاتالیست پایه HZSM-5 نسبت به کاتالیست اصلاح نشده کاهش پیدا می کند که این را می توان به دلیل حضور مواد بی‌شکل[۱] مانند لانتانیوم و یا نقص خیلی جزئی ساختار زئولیت نسبت داد.

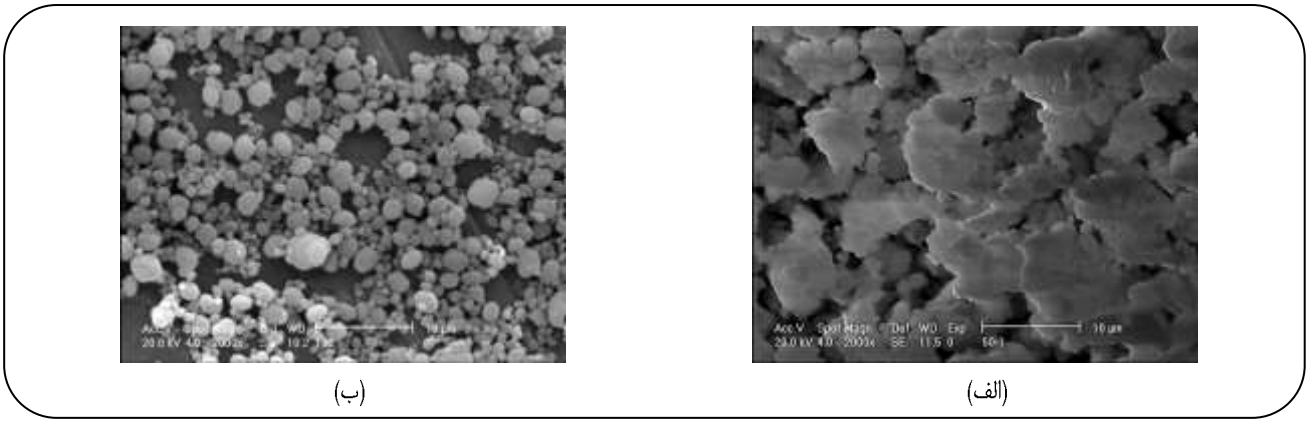
نتیجه‌های SEM

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز SEM در شکل ۳ نشان داده شده است، هر دو کاتالیست 5%La/HZSM-5(60) و 5%La/HZSM-5(120) دارای ساختار بیضوی و کروی بوده ولی تفاوت اصلی در اندازه بلور می‌باشد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست 5%La/HZSM-5(120) دارای بلورهای بزرگ‌تر می‌باشد و بلورهای بزرگ و از هم گسسته‌ای دارد. در طرف مقابل بلورهای 5%La/HZSM-5(60) دارای ساختار کروی ریز هستند که به هم چسبیده و بلورینگی پایینی دارند. همچنین در هیچکدام از شکل‌ها ذره‌های لانتانیوم به خاطر ریز بودن قابل دیدن نمی‌باشند.

نتیجه‌های FT-IR

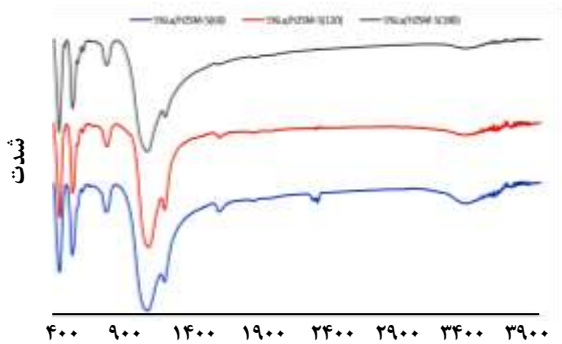
نتیجه‌های به دست آمده از FT-IR کاتالیست‌های 5%La/HZSM-5 دارای نسبت‌های گوناگون Si/Al در منطقه ۴۰۰ تا ۴۰۰۰cm^{-1} در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، باند در ۴۵۲ cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O-Si و یا Al-O-Al می‌باشند و باندهای ۸۰۴ cm^{-1} و ۱۱۰۱ cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای T-O-T متقارن و غیر متقارن در ساختار زئولیت هستند. اتم T در ساختار زئولیت می‌تواند هر کدام از اتم‌های Al و یا Si باشد. در همه زئولیت‌ها و یا ماده‌های بلوری دارای سیلیسیوم، باندهای ۸۰۴ cm^{-1} و ۱۱۰۱ cm^{-1} به تقریب وجود دارند و منحصر به ساختار خاصی نمی‌باشد

(۱) Amorph

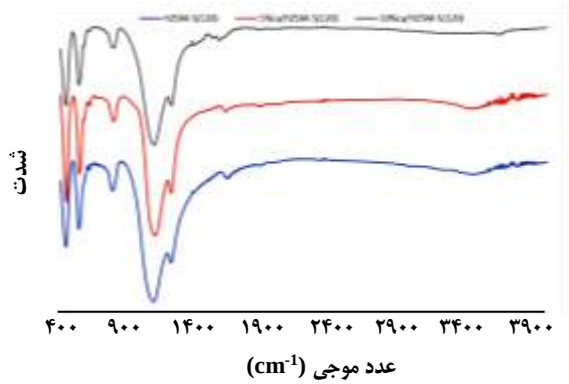


(ب) (الف)

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



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



شکل ۵ ـ FT-IR کاتالیست های La/HZSM-5 (120) با مقدارهای گوناگون لانتانیوم.

ولی باندهای موجود در cm^{-1} ۵۴۱ و cm^{-1} ۶۲۰ 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 می شوند [۱۶، ۱۲].

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

جابه‌جا نشدن پیک‌ها در ساختار زئولیت پس از افزوده شدن لانتانیوم نیز ثابت می‌کند که فلز لانتانیوم 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 توجیه 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.

(۱) Sensitive double five–member ring

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

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

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

نتیجه‌های آزمایش‌های فرایند متانول به اولفین

داده‌های کافی به منظور بررسی پارامترهای لانتانیوم، 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 لانتانیوم، نسبت Si/Al و دمای واکنش تعریف شد و بازده اتیلن و پروپیلن به عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند. شبکه[1] 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 می شود. 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 معني 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 ارایه 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، AB، AC، 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 می آید. این مدل‌های چند جمله‌ای به منظور توضیح چگونگی تولید اتیلن و پروپیلن در معادله‌های (۳) و (۴) به شرح زیر ارایه شده‌اند.

$$\begin{aligned}\text{Ethylene(wt\%)} = {} & +۴۶٫۹۴۳۰۰ - ۰٫۰۲۱۳۵۰ \times \text{La} - \\ & ۰٫۰۶۵۷۰۴ \times \text{Si/Al} - ۰٫۱۹۹۸۸ \times \text{Temperature(C)} - \\ & ۱٫۵۸۳۳۳ \times ۱۰^{-۴} \times \text{La} \times \text{Si/Al} - \\ & ۲٫۴۰۰۰۰ \times ۱۰^{-۴} \times \text{La} \times \text{Temperature(C)} + \\ & ۶٫۱۶۶۶۷ \times ۱۰^{-۵} \times \text{Si/Al} \times \text{Temperature(C)} + \\ & ۰٫۰۲۳۶۱۰ \times \text{La}^{۲} + ۱٫۱۲۵۶۹ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Si/Al}^{۲} + \\ & ۲٫۹۱۰۰ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Temperature(C)}^{۲}\end{aligned} \quad (۳)$$

(۱) Matrix

جدول ۳ـ 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 ۴ـ نتیجه‌های آنالیز واریانس برای بازده اتیلن به‌دست 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 ـ نتیجه‌های آنالیز واریانس برای بازده پروپیلن به‌دست آمده از طراحی آزمایش Box-Behnken.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۳۸٫۵۲	۹	۴٫۲۸	۲۹٫۰۴	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	۲۱٫۵۴	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

$$\text{Propylene(wt\%)} = -۱۴۶٫۹۳۶۷۵ + ۱٫۱۶۲۱۰ \times \text{La} + ۰٫۰۴۸۷۶۷ \times \text{Si/Al} + ۰٫۷۸۶۰۳ \times \text{Temperature(C)} + ۲٫۶۴۱۶۷ \times ۱۰^{-۳} \times \text{La} \times \text{Si/Al} - ۲٫۵۷۰۰۰ \times ۱۰^{-۳} \times \text{La} \times \text{Temperature(C)} - ۷٫۷۵۰۰۰ \times ۱۰^{-۵} \times \text{Si/Al} \times \text{Temperature(C)} - ۰٫۰۴۱۹۱۰ \times \text{La}^{۲} - ۱٫۲۵۷۶۴ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Si/Al}^{۲} - ۹٫۳۹۱۰۰ \times ۱۰^{-۴} \times \text{Temperature(C)}^{۲} \quad (۴)$$

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

بررسی تاثیر پارامترها بر روی بازده اتیلن و پروپیلن

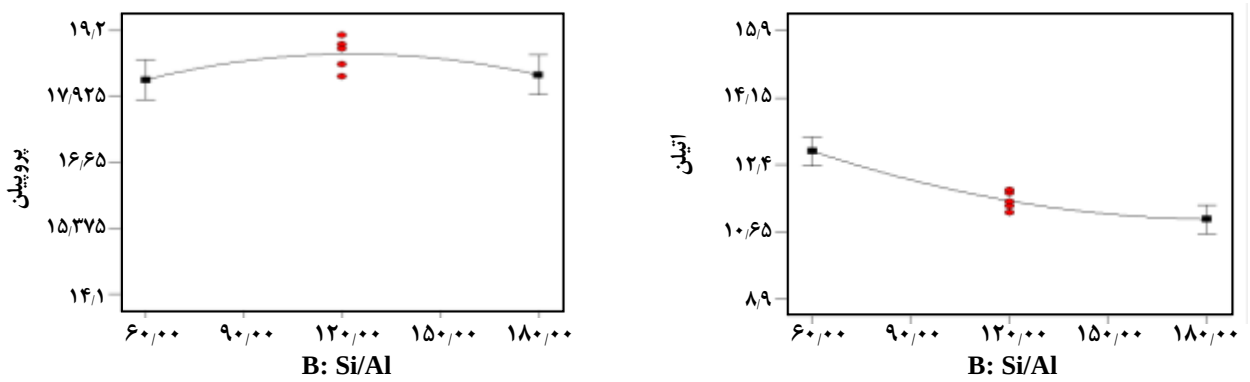
تاثیر پارامتر نسبت Si/Al

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 (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 سایت های اسیدی می‌باشد. کاهش بیش‌تر سایت های اسیدی می‌تواند واکنش‌های تولید پروپیلن را نیز کاهش دهد و این کاهش با افزایش نسبت Si/Al تا ۱۸۰ دیده شده است.

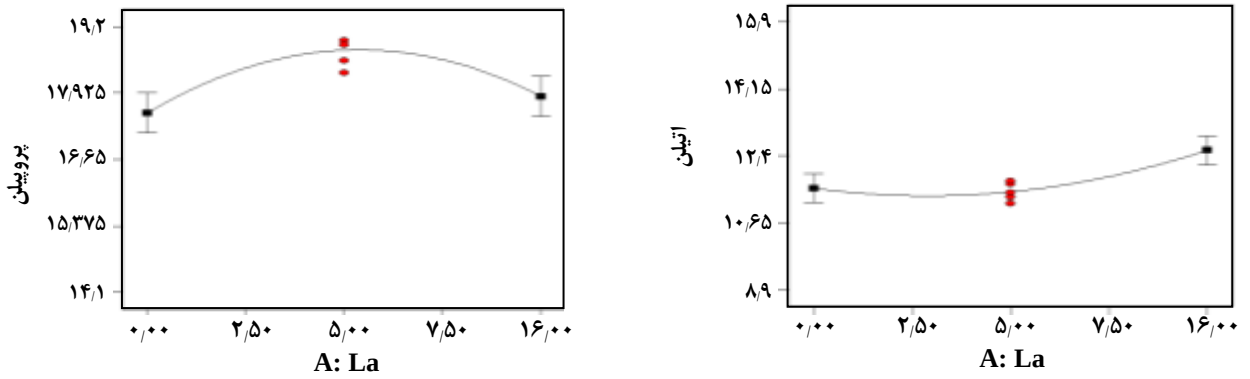
اثر بارگذاری لانتانیوم

در شکل‌های ۷ اثر پارامتر لانتانیوم بر بازده اتیلن (الف) و پروپیلن (ب) نشان داده شده است. نتیجه‌های شکل ۷ (الف) نشان می‌دهد که با افزایش لانتانیوم 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 لانتانیوم به کاتالیست باشد. با توجه به شکل ۷ (ب) بازده پروپیلن با افزایش لانتانیوم تا حدود ۵ درصد بازده افزایش و با افزایش بیش‌تر لانتانیوم این مقدار کاهش می‌یابد.

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



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



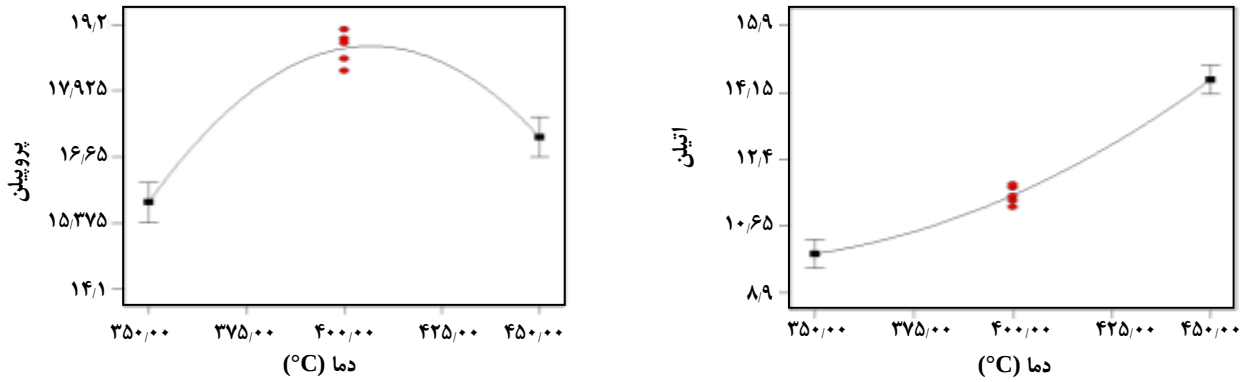
شکل ۷ ـ تأثیر پارامتر لانتانیوم بر بازده (الف) اتیلن و (ب) پروپیلن.

بتواند باعث افزایش بازده اولفین های سبک شود، درست به نظر می رسد. از طرف دیگر افزایش زیاد مراکز اسیدی باعث تبدیل اولفین‌ها به ویژه پروپیلن به آروماتیک ها 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 لانتانیوم برای پروپیلن دارای مقدار بهینه‌ای است که از آن نقطه به بعد با افزایش بیش‌تر لانتانیوم 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 به‌دلیل بسته شدن حفره‌های کاتالیست با افزایش میزان لانتانیوم 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.

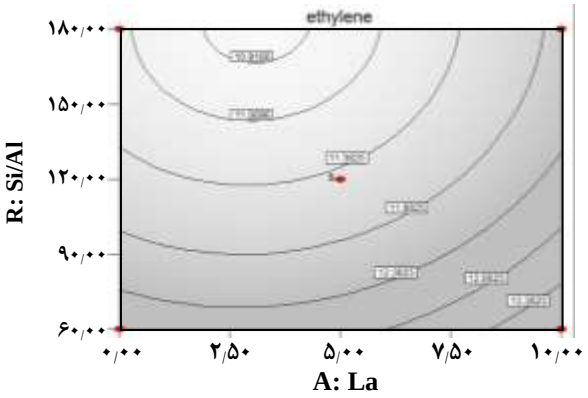
اثر دما

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

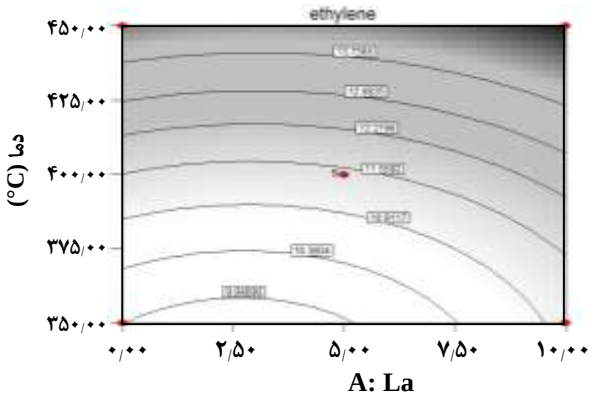
با افزایش دما میزان تبدیل خوراک همیشه افزایش یافته بنابراین می تواند اتیلن و پروپیلن بیش‌تری نیز تولید کند. در حالت کلی بازده اتیلن با افزایش دما همواره افزایش می‌یابد، درصورتی که پروپیلن از یک نقطه بیشینه عبور می‌کند، دلیل کاهش بازده پروپیلن این است که پروپیلن در واکنش‌های ثانویه مصرف می‌شود. واکنش های 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 می شوند. بنابراین بازده اتیلن همواره افزایش می‌یابد.



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



شکل ۹ ـ منحنی تراز روند تغییرهای بازده اتیلن برحسب بارگذاری لانتانیوم و نسبت Si/Al.



شکل ۱۰ ـ منحنی تراز روند تغییرات بازده اتیلن برحسب بارگذاری لانتانیوم و دما.

منحنی های تراز

منحنی های تراز برای بازده اتیلن

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

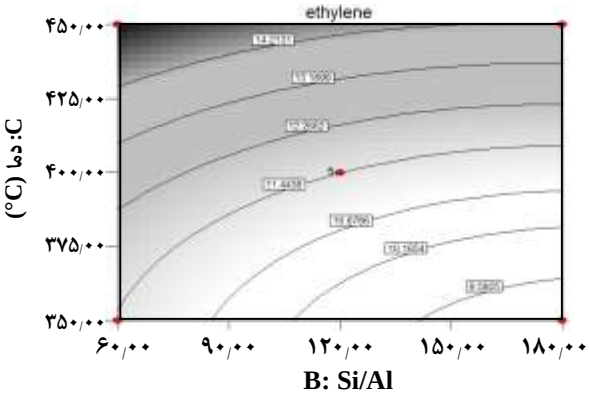
منحنی تراز تأثیر بارگذاری لانتانیوم و دما بر بازده اتیلن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است در دماهای بالای واکنش، میزان بارگذاری لانتانیوم تأثیر چندانی بر عملکرد بازده اتیلن تولیدی ندارد درحالی که در دمای پایین با افزایش لانتانیوم بازده اتیلن تولیدی به طور جزئی افزایش می‌یابد.

منحنی تراز برای بررسی اثر دما و نسبت Si/Al در شکل ۱۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین بازده اتیلن در بازه‌ی پایین نسبت Si/Al و بازه‌ی بالای دمای واکنش بدست می‌آید. همچنین مشخص است که در دماهای بالا، نسبت Si/Al تأثیر کمی بر روی بازده اتیلن دارد.

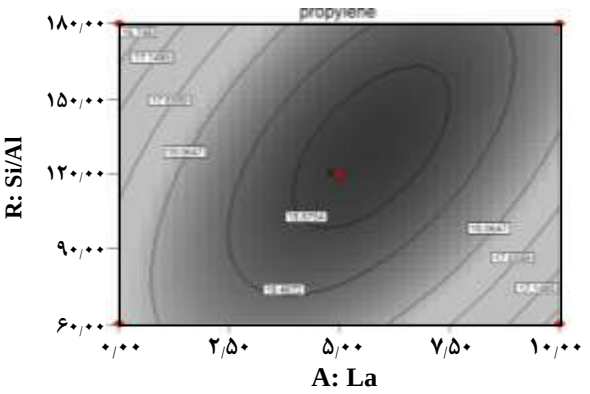
منحنی های تراز برای بازده پروپیلن

در شکل ۱۲ منحنی تراز اثر میزان بارگذاری لانتانیوم 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 لانتانیوم، بازده پروپیلن به یک بیشینه مقدار می‌رسد و با افزایش دوباره لانتانیوم بازده پروپیلن کاهش می‌یابد. همچنین این تغییرها در مقدار لانتانیوم ثابت و با افزایش نسبت Si/Al نیز دیده می‌شود.

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



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



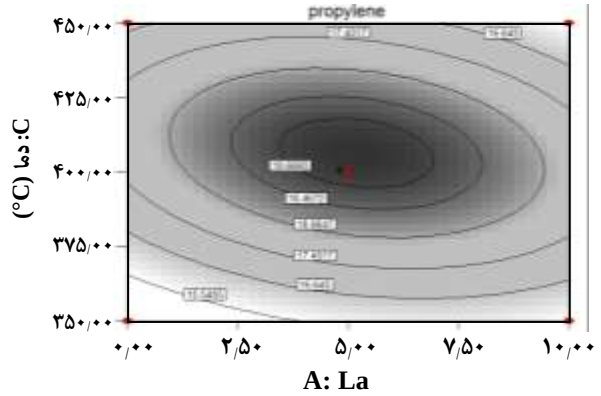
شکل ۱۲ ـ منحنی تراز روند تغییرهای بازده پروپیلن برحسب بارگذاری لانتانیوم و نسبت Si/Al.

و با افزایش دوباره دما بازده پروپیلن کاهش می‌یابد. در دمای ثابت نیز همین روند برای تغییر در غلظت لانتانیوم صدق می‌کند.

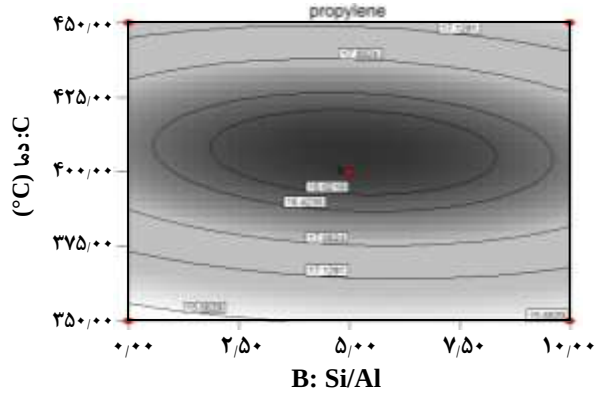
با دیدن شکل ۱۴ برای بررسی تأثیر پارامترهای نسبت Si/Al و دما به این نتیجه می‌توان دست یافت که به طور کلی دما و نسبت Si/Al دارای مقدار بهینه ای برای بازده پروپیلن هستند. بالاترین بازده پروپیلن در بازه‌ی نسبت Si/Al برابر ۹۰ تا ۱۵۰ و بازه‌ی دمای بین ۴۰۰ تا ۴۲۵ درجه سلسیوس به‌دست می آید.

نتیجه گیری

در این مقاله از زئولیت 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 لانتانیوم استفاده شد. آنالیزهای XRD، SEM، FT-IR و BET بر روی نمونه های اصلاح شده



شکل ۱۳ ـ منحنی تراز روند تغییرهای بازده پروپیلن برحسب دما و بارگذاری لانتانیوم.



شکل ۱۴ ـ منحنی تراز روند تغییرات بازده پرویلن برحسب دما و نسبت Si/Al.

انجام گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که ساختار کاتالیست پس از افزودن لانتانیوم حفظ شده بود. برای بررسی عملکرد کاتالیست در فرایند متانول به اولفین و بررسی عملکرد پارامترهای بارگذاری لانتانیوم، نسبت Si/Al و دما از طراحی آزمایش به روش Box-Behken استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایش دارای این مطلب بود که بالاترین بازده اتیلن بر روی کاتالیستی با نسبت Si/Al پایین، مقدار بارگذاری لانتانیوم بالا و دمای بالا به‌دست می‌آید. در سوی مقابل برای بالاترین بازده پروپیلن برای بارگذاری لانتانیوم و دما و نسبت Si/Al یک نقطه بهینه وجود داشت یعنی ابتدا با افزایش دما، بارگذاری لانتانیوم و نسبت Si/Al مقدار پروپیلن افزایش پیدا می کرد 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 سایت های اسیدی زیاد به دلیل وجود واکنش های ثانویه نسبت داد.

نمادها

A	پارامتر مقدار بارگزاری لانتانیوم (wt%)
Al	عنصر آلومینیوم
B	پارامتر نسبت Si/Al در طراحی آزمایش
C	پارامتر دما (˚C) در طراحی آزمایش
˚C	درجه سلسیوس
cm^{-1}	عدد موجی در FT-IR
df	درجه آزادی
F	نسبت واریانس
g	واحد گرم
La	عنصر لانتانیوم
min	واحد دقیقه
MSE	میانگین مربع‌های خطاها
MSF	میانگین مربع‌های متغیرها
MW_i	جرم مولکولی
R^2	مقدار ضریب همبستگی
Si	عنصر سیلیس
W_i	درصد جرمی
Y_i	درصد مولی

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] صادقپور، پریسا؛ حقیقی، محمد، بررسی تاثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiApSO-34 برای تبدیل متانول به الفین‌های 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 Popylene 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).