

روش جدید سنتز نانوبلورهای SAPO-34 با استفاده از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع آلومینیوم و بررسی تأثیر پارامترهای گوناگون بر سنتز آن

محمد قدیری*⁺، خدیجه میرزا

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

محمد حقیقی

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

چکیده: سنتز موفقیت آمیز غربال مولکولی سیلیکواآلومینوفسفات SAPO-34 با استفاده از روش هیدروترمال و استفاده از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع آلومینیوم و دی اتیل آمین به عنوان الگوساز انجام گرفت و اثر مقدار الگوساز (موثر بر میزان pH مخلوط پیش ماده) و دما و زمان کریستالیزاسیون بر سنتز ساختار چابازیت (SAPO-34) بررسی شد. نمونه‌ها توسط آنالیزهای XRD، FT-IR، FESEM و TEM شناسایی شدند. مطابق آنالیز XRD، مشخص شد با کاهش مقدار الگوساز و دمای کریستالیزاسیون تشکیل فاز چابازیت کاهش می‌یابد. اندازه بلورهای نانوکاتالیست SAPO-34 توسط رابطه شرر محاسبه شد که برابر با ۳۶-۴۵ نانومتر می‌باشد. بلورینگی، اندازه بلور و خلوص نمونه‌ها با هم مقایسه شد. اندازه بلور با افزایش مقدار الگوساز و در زمان کریستالیزاسیون ۲۶ ساعت افزایش می‌یابد. همچنین، ثابت شد شرایط سنتز تأثیر به‌سزایی بر مورفولوژی کاتالیست‌های SAPO-34 دارد. به طوری که، نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز FESEM نشان دادند که سنتز کاتالیست SAPO-34 در مقدارهای بیش‌تر از الگوساز، موجب تولید ذره‌هایی با ریخت شناسی کروی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوبلور SAPO-34؛ هیدروترمال؛ pH؛ زمان کریستالیزاسیون؛ دما؛ آلومینیوم کلرید.

KEYWORDS: SAPO-34 nanocrystal; Hydrothermal; pH; Crystallization time; Temperature; Aluminium chloride.

مقدمه

برای اولین بار سنتز غربال مولکولی آلومینوفسفات (AIPO) توسط ویلسون^(۲) و همکاران گزارش شد. ساختار این مواد شبیه زئولیت‌ها است با این تفاوت که واحد اولیه ساختار آلومینوفسفات به صورت

غربال مولکولی سیلیکواآلومینوفسفات^(۱) (SAPO-n) به عنوان دسته‌ی مهمی از کاتالیست‌های جامد با ساختار شبه زئولیت، از جایگیری Si در ساختار AIPO سنتز می‌شود. در سال ۱۹۸۲ میلادی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: m.ghadiri@uut.ac.ir

(۱) Silicoaluminophosphate

(۲) Wilson

کاتالیست SAPO-34 در فرایندهای گوناگون، پژوهش‌های گوناگونی به منظور مطالعه و بررسی شرایط سنتز و بهبود ویژگی‌های آن صورت گرفته است (شلمانی و همکاران، ما و همکاران^(۱۱)، صدیقی و همکاران، نجفی و همکاران^(۱۲)، عسکری و همکاران^(۱۳)، آندونووا و همکاران^(۱۴)) [۹-۱۴].

اندازه بلور یک فاکتور کلیدی در ساخت موادی با عملکرد کاتالیستی خوب است (آوارو مونز و همکاران^(۱۵)) [۱۵]. نسبت بین تعداد سایت‌های اسیدی سطح خارجی و تعداد سایت‌های سطح حفره‌های زئولیت یک عامل مهم برای عملکرد واکنش است. این نسبت با کاهش اندازه بلورهای زئولیت افزایش می‌یابد. پس اندازه بلورهای کاتالیست اثر مهمی بر بازده واکنش دارد (آوارو مونز و همکاران) [۱۶]. گروهی از پژوهشگران گزارش دادند که کاتالیست‌های SAPO-34 با بلورهایی در مقیاس نانومتری، طول عمر چشمگیری برای واکنش MTO ارائه می‌دهند (عسکری و همکاران) [۱۷، ۱۸]. یکی از راه‌های تهیه کاتالیست‌های زئولیتی دارای نانوبلورهای میکرومتخلخل، استفاده از محلول‌های زلال، کلئیدی و سوسپانسیونی به عنوان محیط پیش ماده است (آوارو مونز و همکاران) [۱۹].

متداول‌ترین روش برای سنتز زئولیت‌ها روش هیدروترمال است. زئولیت‌های طبیعی تحت فشار زیاد در اعماق زمین تولید می‌شوند. بنابراین، برای سنتز زئولیت‌ها یا شبه زئولیت‌ها از جمله SAPO-34 باید شرایطی همانند اعماق زمین اعمال شود که این مهم در روش هیدروترمال ممکن می‌شود. برای سنتز زئولیت به موادی شامل عناصر Si، Al یا P و الگوساز برای تهیه ژل اولیه (پیش ماده) نیاز است. منابع استفاده شده برای تامین آلومینیوم شامل بوهمیت، آلومینیوم ایزوپروپوکساید، آلومینیوم هیدروکسید و به ندرت آلومینیوم کلرید می‌باشد. فسفریک اسید یا ارتوفسفریک اسید و فیومید سیلیکا، سیلیسیک اسید و تترااتیل ارتوسیلیکات به ترتیب برای تامین P و Si استفاده شده‌اند. شایان ذکر است که

Al-O-P است در حالی که واحد اولیه ساختار زئولیت‌ها به صورت Si-O-Al یا Si-O-Si می‌باشد. آلومینوفسفات‌ها به سبب ساختارشان فعالیت کاتالیستی ندارند. با افزودن سیلیسیم به ساختار آلومینوفسفات، غربال مولکولی سیلیکوالومینوفسفات به دست می‌آید که به دلیل وجود سایت‌های اسیدی بروشتند قابلیت کاتالیستی پیدا می‌کند (سلماسی و همکاران^(۱)) [۱]. در سال ۱۹۸۴ میلادی، کاتالیست SAPO-34 با ساختار چابازیت^(۲) به عنوان مناسب‌ترین کاتالیست از گروه سیلیکوالومینوفسفات‌ها، برای واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک^(۳) (MTO) سنتز شد. مطالعه‌های گوناگون نشان داده است که گزینش‌پذیری این کاتالیست برای الفین‌ها بالای ۸۰ درصد است و تبدیل متانول به ۱۰۰ درصد می‌رسد (صدیقی و همکاران^(۴)) [۲]. سیلیکوالومینوفسفات‌ها از جمله SAPO-34 با ساختار شبه زئولیت شامل کانال‌های ۸ ضلعی با دهانه‌ی ۰٫۳۸ نانومتر و حفره‌های بیضی‌گون ۱ nm × ۰٫۶۷ nm است (شلمانی و همکاران^(۵)) [۳]. این کاتالیست به دلیل حفره‌های کوچک، اسیدیته متوسط و پایداری گرمایی بالا، عملکرد کاتالیستی مناسبی برای واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک ارائه می‌دهد. الفین‌های سبک که مولکول‌هایی خطی هستند از حفره‌های کاتالیست عبور کرده و هیدروکربن‌های سنگینی که بزرگتر از دهانه حفره‌های کاتالیست هستند نمی‌توانند عبور کنند. این مسئله موجب تولید کم‌تر فراورده‌های جانبی از جمله هیدروکربن‌های آروماتیکی می‌شود. این در حالی است که در درون حفره‌های ساپو، ترکیب‌های پلی آروماتیک به میزان بیش‌تری تولید می‌شود و این امر سرانجام می‌تواند منجر به تشکیل کک و غیر فعال شدن سریع کاتالیست شود. اسیدیته، اندازه و شکل حفره‌ها، اندازه بلور و حضور هترواتم‌ها در ساختار کاتالیست، فاکتورهای موثری بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست هستند (ایزدبخش و همکاران^(۶)، ویو و همکاران^(۷)، پاجایی و همکاران^(۸)، لی و همکاران^(۹)، چن و همکاران^(۱۰)) [۸ - ۴]. به دلیل اهمیت

(۱) Salmasi M. et al

(۲) Chabazite

(۳) Methanol to Olefins

(۴) Sedighi M. et al

(۵) Shalmani F.M. et al

(۶) Izadbakhsh A. et al

(۷) Wu W. et al

(۸) Pajaie H.S. et al

(۹) Li J. et al

(۱۰) Chen, J. et al

(۱۱) Ma, J. et al

(۱۲) Najafi, N. et al

(۱۳) Askari, S. et al

(۱۴) Andonova, S. et al

(۱۵) Álvaro-Muñoz T. et al

تغییر خواهد کرد. بعضی آمین‌های آلی مثل تترااتیل‌آمونیم-هیدروکسید^(۵) (TEAOH) (معصومیا و همکاران^(۶))، رحیمی و همکاران^(۷)، باقریان رستمی و همکاران^(۸)، زینالی و رزانه و همکاران^(۹) [۲۵-۲۸]، تری‌اتیل‌آمین^(۱۰) (TEA) (وانگ و همکاران^(۱۱)) [۲۹]، دی‌اتیل‌آمین^(۱۲) (DEA)، دی‌پروپیل‌آمین^(۱۳) (DPA) (آلوارومونز و همکاران) [۱۶]، متیل‌آمین^(۱۴) (MA) (آلوارومونز و همکاران) [۱۶]، مورفولین^(۱۵) (Mor) (سلماسی و همکاران) [۳۰]، ۱-تری‌متیل‌آمینوآدامنتاین هیدروکساید^(۱۶) (TMAdaOH) و N,N',N'-تترااتیل‌اتان-۲،۱-دی‌آمین^(۱۷) (TEEDA) برای سنتز SAPO-34 استفاده شده‌اند. در بین این الگوسازها تترااتیل‌آمونیم‌هیدروکسید متداول‌ترین الگوساز است. با استفاده از این الگوساز، SAPO-34 با حفره‌های کوچک تولید می‌شود اما قیمت بالای آن، استفاده از کاتالیست در صنعت را با محدودیت روبرو می‌کند. گروهی از پژوهشگران، سنتز SAPO-34 را با DEA انجام دادند و به ۱۰۰٪ تبدیل متانول و ۸۱٫۵٪ گزینش‌پذیری الفین‌ها رسیدند. با افزایش مقدار Si، در سنتز SAPO-34 با استفاده از الگوساز DEA، طول عمر کاتالیست و گزینش‌پذیری الفین‌ها با شیب ملایمی کاهش می‌یابد (آلوارو مونز و همکاران) [۱۶]. یکی از برتری‌های این الگوساز، قیمت ارزانتر آن نسبت به تترااتیل‌آمونیم‌هیدروکساید است.

یکی از مرحله‌های سنتز کاتالیست SAPO-34 به روش هیدروترومال، کریستالیزاسیون است که پس از آماده‌سازی مخلوط پیش ماده انجام می‌گیرد. دمای هیدروترومال و زمان کریستالیزاسیون بر ویژگی‌های SAPO-34 و در نتیجه عملکرد آن در واکنش MTO تاثیرگذار است. کاهش زمان کریستالیزاسیون موجب افزایش خلوص فاز SAPO-34 و تولید ذره‌های کاتالیستی کوچک‌تر می‌شود. از طرفی، کاهش زمان هیدروترومال موجب کاهش انرژی مصرفی برای تولید کاتالیست می‌شود. بررسی‌ها نشان داد

آلومینیوم ایزوپروپوکساید، فسفریک اسید و فیومید سیلیکا بیش‌تر از سایر مواد، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از یک آمین هم به عنوان الگوساز استفاده می‌شود. وجود آمین محیط سنتز را قلیایی می‌کند. با توجه به پژوهش‌های انجام شده ساختار چابازیت یا SAPO-34 در محیط خنثی یا pH بازی سنتز می‌شود ضریب مولی الگوساز در ترکیب مولی ژل باید طوری تعیین شود که pH مناسب برای سنتز SAPO-34 به دست آید. در بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده برای سنتز SAPO-34، pH بیشتر از ۶ گزارش شده است (آلوارو مونز و همکاران، آلوارو مونز و همکاران، صادق پور و همکاران^(۱))، چرخند و همکاران^(۲)، آقایی و همکاران^(۳)، آقایی و همکاران، چرخند و همکاران [۱۶، ۱۹-۲۴]. یکی از پارامترهای موثر بر سنتز SAPO-34، الگوساز است که در ادامه به طور مفصل مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

در سنتز کاتالیست، شکل و اندازه مولکول‌های الگوساز نقش مهمی در جهت‌گیری ساختار، پرکنندگی فضا و موازنه بار بازی می‌کنند. در حقیقت، ویژگی‌های کاتالیست مانند ساختار، شکل ظاهری، بلورینگی، اسیدیته و عملکرد کاتالیستی برای الگوسازهای گوناگون متفاوت خواهد بود. الگوسازها به عنوان هدایت دهنده ساختار زئولیت، فرایند کریستالیزاسیون را تسریع می‌بخشند. الگوسازهای گوناگون سرعت رشد متفاوتی برای بلور ایجاد می‌کنند. به همین دلیل بر نوع فاز بلوری، شکل و اندازه‌ی بلورها اثر خواهند گذاشت. یک الگوساز می‌تواند غربال مولکولی‌هایی با ساختارهای متفاوت تولید کند به شرط آن که شرایط گوناگونی برای سنتز اعمال شود. در عین حال یک غربال مولکولی هم می‌تواند توسط الگوسازهای متفاوتی سنتز شود. استفاده از الگوسازهای گوناگون برای سنتز یک کاتالیست ممکن است بر ترکیب عنصری، ساختار میکروسکوپی وابسته به مکان هندسی و شکل ظاهری زئولیت اثرگذار باشد. به همین دلیل عملکرد کاتالیستی آن هم

(۱) Sadeghpour P. et al

(۲) Chorghand M. et al

(۳) Aghaei E. et al

(۴) Tetraethylammoniumhydroxide

(۵) Masoumia S. et al

(۶) Rahimi K. et al

(۷) Bagherian Rostami R. et al

(۸) Zeinali Varzaneh A. et al

(۹) Triethylamine

(۱۰) Wang P. et al

(۱۱) Diethylamine

(۱۲) Dipropylamine

(۱۳) Methylamine

(۱۴) Morpholine

(۱۵) Andonova, S. et al

(۱۶) 1-trimethylammonio adamantane hydroxide

(۱۷) N,N,N',N'-tetraethylethane-1,2-diamine

در ترکیب مولی ژل برای هر نمونه می‌باشد. در آزمایش‌های گروه دوم، نمونه‌هایی با زمان‌های متفاوت هیدروترمال (۲۶ h) ۲۶ - N، (۳۶ h) ۳۶ - N و (۴۶ h) ۴۶ - N تهیه شدند و در گروه سوم برای بررسی اثر زمان هیدروترمال، نمونه‌های (۱۵۰ درجه سلسیوس) ۱۵۰ - N، (۱۸۰ درجه سلسیوس) ۱۸۰ - N و (۲۰۰ درجه سلسیوس) ۲۰۰ - N تولید شدند. شایان ذکر است در این آزمایش‌ها نمونه‌های ۹ - N، ۴۶ - N و ۲۰۰ - N یکی هستند ولی برای بررسی و مقایسه بهتر نمونه‌ها و تاثیر عامل‌های مؤثر بر سنتز، هر بار شماره خاصی از آن‌ها با نمونه‌های دیگر مقایسه می‌شود.

آماده سازی کاتالیست SAPO-34 شامل ۳ مرحله است که این مرحله‌ها برای نمونه ۹ - N، در شکل ۱ به طور مختصر نشان داده شده است. مرحله اول شامل تهیه مخلوط پیش ماده است برای این منظور مقدار مشخصی از آلومینیوم کلرید در آب حل شده و به مدت ۵۰ دقیقه هم زده شد (۵۰۰ rpm و $\text{pH} = ۰/۹۸$). در ادامه، فسفریک اسید قطره قطره به مخلوط در حال اختلاط، افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط pH به صفر رسید. همزمان با افزودن فسفریک اسید به مخلوط، فیومید سیلیکا در مقدار مشخصی آب حل شد و تا یکنواختی محلول، به مدت ۳۰ دقیقه اختلاط با سرعت ثابت انجام شد. محلول همگن شیری رنگ به مخلوط پیش‌ماده‌ها افزوده شد و مجموعه مورد نظر به مدت ۲۵ دقیقه در حال اختلاط باقی ماند در این شرایط pH همچنان صفر بود. سپس، الگوساز قطره قطره به مخلوط در حال اختلاط افزوده شد با افزودن الگوساز به محلول، pH کم کم افزایش یافت تا به ۷/۷۸ رسید. برای ثابت شدن pH ، محلول مورد نظر باید مدت زمان مشخصی و با سرعت ثابت، تحت اختلاط قرار بگیرد به این بازه‌ی زمانی زمان‌دهی گفته می‌شود. مرحله دوم از سنتز کاتالیست، اعمال شرایط هیدروترمال است. در این مرحله، مخلوط پیش ماده (محلول رقیق) در داخل اتوکلاو تفلونی واقع در محفظه استیل زنگ نزن نفوذ ناپذیر با حجم ۹۰ mL قرار داده شد و اتوکلاو در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۶ ساعت تحت گرما قرار گرفت. با گرمادهی نمونه، هسته‌زایی و تبلور انجام می‌گیرد به همین دلیل به این مرحله تبلور نیز گفته می‌شود. پس از سرد شدن اتوکلاو،

که با کاهش زمان تبلور احتمال تشکیل SAPO-34 کاهش می‌یابد (آقای و همکاران) [۲۲، ۲۳].

در این پژوهش، نمونه‌های کاتالیستی SAPO-34 تهیه شدند و تاثیر پارامترهای دما، زمان کریستالیزاسیون و مقدار الگوساز (pH ژل پیش ماده) بر ویژگی‌های نمونه‌ها بررسی شد. همچنین نمونه‌ها توسط دستگاه‌های پراش اشعه ایکس^(۱) (XRD)، طیف سنج فرسرخ بسط فوریه^(۲) (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی^(۳) (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری^(۴) (TEM) شناسایی شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

برای تهیه ژل مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست SAPO-34، از آلومینیوم کلرید (۹۹٪، تهیه شده از شرکت فلوکا^(۵)) به عنوان منبع آلومینیوم، فسفریک اسید (محلول آبی ۸۵٪، مرک^(۶)) به عنوان منبع فسفر، فیومید سیلیکا (خالص، آلدريج^(۷)) به عنوان منبع سیلیسیم و دی‌اتیل‌آمین (۹۹٪، آلدريج) به عنوان الگوساز استفاده شد. همچنین آب مقطر برای تهیه مخلوط پیش ماده به کار برده شد.

روش سنتز نانوبلورهای SAPO-34

نمونه‌هایی از نانوکاتالیست SAPO-34 توسط روش هیدروترمال و با ترکیب مولی ژل $1\text{Al}_2\text{O}_3/0.6\text{SiO}_2/1\text{P}_2\text{O}_5/x\text{DEA}/110\text{H}_2\text{O}$ سنتز شد. ویژگی‌های هر کدام از نمونه‌های تهیه شده و شرایط هیدروترمال آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. در این پژوهش برای مطالعه اثر دما، زمان کریستالیزاسیون و مقدار الگوساز (pH ژل پیش ماده) بر سنتز کاتالیست SAPO-34، سه گروه آزمایش و هر گروه سه دسته نمونه کاتالیستی، تهیه شد. در آزمایش‌های گروه اول سه نمونه در شرایط همانند ولی با مقادیر متفاوت الگوساز سنتز شد که این امر موجب شد pH های متفاوت $\text{pH} = ۵/۵۶$ در نمونه ۷ - N، $\text{pH} = ۷/۷۸$ در نمونه ۹ - N و $\text{pH} = ۹/۴۸$ در نمونه ۱۱ - N در پیش ماده به دست آید. در این نمونه‌ها مقدار x در N-x ضریب الگوساز

(۱) X-Ray Diffraction (XRD)

(۲) Fourier Transform Infrared (FT-IR)

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

(۴) Transmission Electron Microscope (TEM)

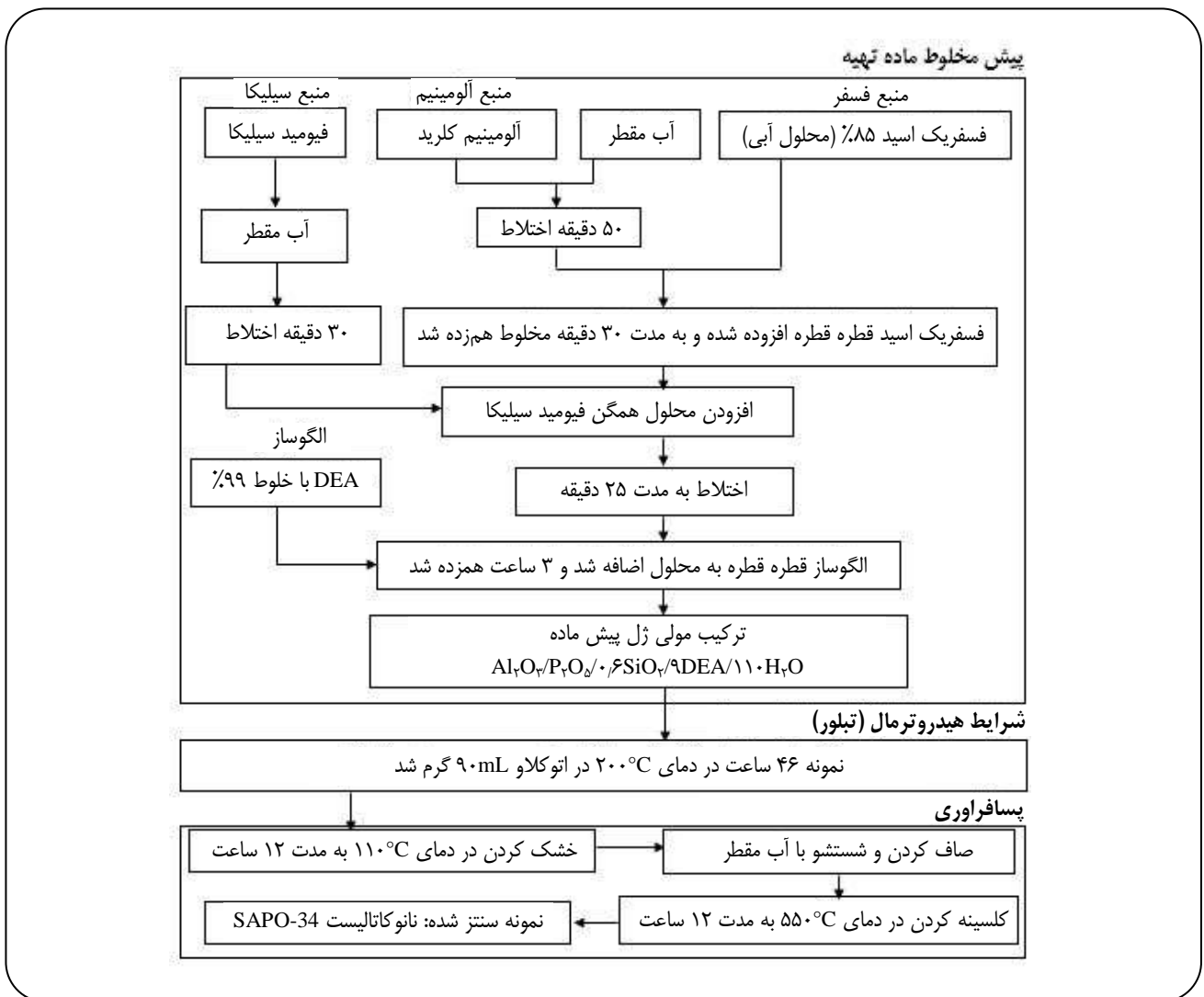
(۵) Fluka

(۶) Merck

(۷) Aldrich

جدول ۱- شرایط سنتز برای تهیه نانو کاتالیست SAPO-34 با ترکیب مولی ژل $1Al_2O_3/0.6SiO_2/1P_2O_5/xDEA/110H_2O$

شماره آزمایش	نمونه	x	pH ژل	زمان هیدروترمال (ساعت)	دمای هیدروترمال (درجه سلسیوس)	فاز نهایی
گروه اول (بررسی اثر pH)	N-7	7	5,56	46	200	آمورف
	N-9	9	7,78	46	200	چاپازیت
	N-11	11	9,48	46	200	چاپازیت
گروه دوم (بررسی اثر زمان هیدروترمال)	N-26	9	7,78	26	200	چاپازیت
	N-36	9	7,78	36	200	چاپازیت
	N-46	9	7,78	46	200	چاپازیت
گروه سوم (بررسی اثر دمای هیدروترمال)	N-150	9	7,78	46	150	آمورف
	N-180	9	7,78	46	180	چاپازیت
	N-200	9	7,78	46	200	چاپازیت



شکل ۱- مرحله‌های آماده‌سازی نانوکاتالیست N-9

در شرایط اسیدی ($\text{pH} = 5.56$) $\text{N} - 7$ نیز درستی این موضوع را اثبات می‌کند. با توجه به اینکه نقش الگوساز در سنتز فاز یاد شده، ایجاد ساختار یا اسکلت کاتالیست است، تشکیل نشدن فاز چابازیت در حالت اسیدی را می‌توان به کافی نبودن مقدار الگوساز برای ایجاد ساختار SAPO-34، مرتبط دانست. با افزایش مقدار الگوساز، هیدروکلریک اسید موجود در مخلوط پیش‌ماده خنثی می‌شود و pH افزایش می‌یابد. وجود پیک‌های شاخص در موقعیت‌های 31.8° ، 30.6° ، 25.9° ، 24.9° ، 20.6° ، 17.7° ، 15.9° ، 12.9° ، $9.5^\circ = 2\theta$ برای نمونه‌های ($\text{pH} = 7.78$) $\text{N} - 9$ و ($\text{pH} = 9.48$) $\text{N} - 11$ ، مطابق با کد (JCPDS:01-087-1527)، همانند بلورهای غربال مولکولی SAPO-34 با ساختار چابازیت و فاز بلوری رومبوهدرال^(۱) است (آقای و همکاران) [۲۲، ۳۲]. شدت پیک‌های نمودار، با میزان بلورینگی ذره‌های کاتالیستی رابطه مستقیم دارند. مقایسه پیک‌های نمونه‌های $\text{N} - 9$ و $\text{N} - 11$ نشان می‌دهد که شدت پیک‌ها برای مقدارهای گوناگون الگوساز، با هم متفاوتند. به طوری که، با افزایش مقدار الگوساز، بلورینگی صفحه‌های (۱۰۱)، (۱۰۰) و (۰۰۳) بیش‌تر می‌شود و بلورینگی صفحه‌های (۰۲۱)، (۱۰۲) و (۴۰۱) کاهش می‌یابد. در این دسته از آزمایش‌ها، نمونه $\text{N} - 9$ به عنوان مناسب‌ترین نمونه انتخاب می‌شود زیرا در مقایسه با نمونه $\text{N} - 7$ ، فاز چابازیت با موفقیت سنتز شد و نسبت به نمونه $\text{N} - 11$ از مقدار کمتری الگوساز استفاده شده است. اندازه بلورهای هر کدام از نمونه‌های $\text{N} - 9$ و $\text{N} - 11$ توسط رابطه شرر^(۸) در نرم افزار ایکس پیرت^(۹) محاسبه شد که اندازه نانو بلورها برای کاتالیست‌های $\text{N} - 9$ و $\text{N} - 11$ به ترتیب ۳۶ و ۴۷ نانومتر به‌دست آمد. اعداد به‌دست آمده برای بلورهای دو نمونه، ساختار نانویی آن‌ها را نشان می‌دهد.

الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های سنتز شده در سه دمای هیپروترمال ۱۵۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۳ نشان داده شده است. وجود پیک‌های شاخص در 31.8° ، 20.6° ، $9.6^\circ = 2\theta$ با توجه به مراجع، نشان‌دهنده‌ی حضور بلورهای SAPO-34 با ساختار چابازیت است (آقای و همکاران) [۲۲، ۲۳]. شدت پیک‌های شاخص برای نمونه $\text{N} - 150$ بسیار کم‌تر از

مرحله پسافراوری روی نمونه انجام گرفت. رسوب به‌دست آمده پس از تصفیه، سه بار با آب مقطر شستشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد و برای حذف ماده الگوساز باقی مانده در داخل حفره‌ها، به مدت ۱۲ ساعت در ۵۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های نانوساختار

ویژگی‌های بلوری و ساختار بلوری نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D5000 ساخت شرکت سیمینس^(۱) استفاده شد. گروه‌های عاملی سطح کاتالیست توسط آنالیز (FT-IR) و دستگاه یونیکم^(۲) مدل ماتسون^(۳) در بازه‌ی $4000 - 380 \text{ cm}^{-1}$ تعیین شدند. مورفولوژی ذره‌ها توسط دستگاه (FESEM) ساخت شرکت هیتاچی^(۴) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل 208F 100KW ساخت شرکت فیلیپس^(۵) مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده

آنالیز XRD

نمودارهای XRD مربوط به نمونه‌های تهیه شده با استفاده از مقدارهای گوناگون الگوساز و در دما و زمان‌های گوناگون کریستالیزاسیون به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده‌اند که جداگانه مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت. آنالیز پرتوایکس برای همه نمونه‌ها در بازه‌ی گوناگون $40^\circ - 5^\circ = 2\theta$ انجام گرفته شده است.

نمودار XRD نمونه‌های تهیه شده با مقدارهای متفاوت ماده الگوساز در شکل ۲ نشان داده شده است. استفاده از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع آلومینیوم تأثیر چشمگیری در سنتز نمونه دارد زیرا بر اثر هیدرولیز آلومینیوم کلرید، هیدروکلریک اسید در محیط آزاد می‌شود و مخلوط پیش‌ماده به شدت اسیدی می‌شود. محیط اسیدی مانع از ایجاد ساختار بلوری چابازیت شده و فقط یک فاز متراکم آمورف تشکیل می‌شود (آلوارو مونز و همکاران) [۱۹]. به طوری که، نتیجه به‌دست آمده برای نمونه سنتز شده

(۱) Siemens

(۲) Unicam

(۳) Mattson

(۴) Hitachi

(۵) Philips

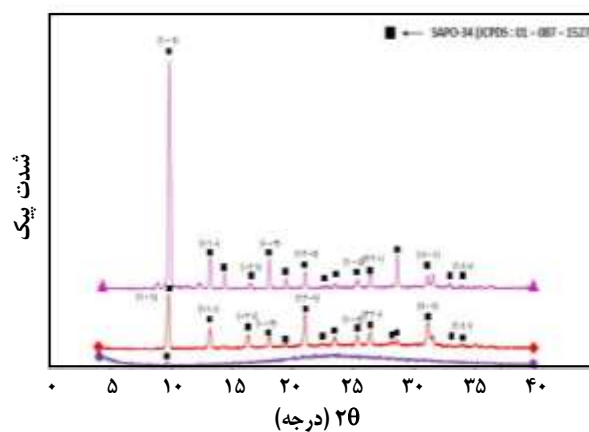
(۶) Rhombohedral

(۷) Scherrer

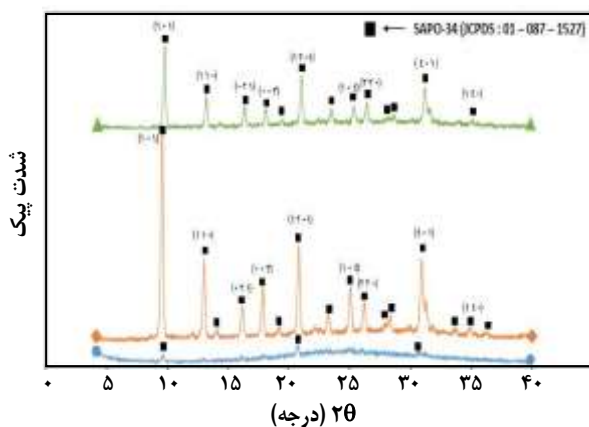
(۸) X'pert

نمونه‌های دیگر است که می‌توان آن را به پایین بودن گرمای لازم برای هسته‌زایی و رشد بلور نسبت داد. با توجه به این‌که، یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر عملکرد کاتالیستی، بلورینگی بالا است. بنابراین، بلورینگی پایین و شکل ظاهری این نمونه را می‌توان دلایلی برای حذف آن به عنوان کاتالیست یاد نمود. از طرفی نمونه‌های $N - 200$ و $N - 180$ با بلورینگی و خلوص بالا سنتز شدند. با توجه به این‌که شدت پیک در نمودار XRD نمونه $N - 200$ کمتر از $N - 180$ است. بلورینگی کاتالیست SAPO-34 سنتز شده در 180°C درجه سلسیوس بیش‌تر از 200°C درجه سلسیوس است. همچنین، از مقایسه صفحه‌های بلوری دو نمونه می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث می‌شود بلورینگی صفحه‌های بلوری (003) و (104) به ترتیب از صفحه‌های بلوری (021) و (220) بیش‌تر شود. اندازه بلورهای هر کدام از کاتالیست‌های $N - 180$ و $N - 200$ توسط رابطه شرر به دست آمد که اندازه نانو بلورها برای کاتالیست‌های $N - 200$ و $N - 180$ به ترتیب 36 و 44 نانومتر محاسبه شد. اندازه نانوبلورهای $N - 200$ نسبت به $N - 180$ کوچک‌تر است.

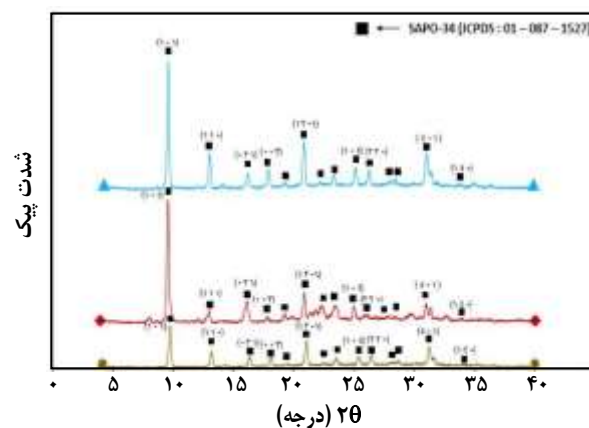
در این بخش نمونه‌هایی از نانوکاتالیست SAPO-34 در زمان‌های متفاوت هیدروترمال 26h ، 36h و 46h سنتز شدند. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به سنتز فاز چابازیت در موقعیت‌های 31.8° ، 30.6° ، 25.9° ، 24.9° ، 20.6° ، 17.7° ، 15.9° ، 12.9° ، 9.5° در 2θ در الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به هر سه نمونه وجود دارد (آقایی و همکاران [۲۲، ۲۳]). با مقایسه شدت پیک‌های هر سه نمودار می‌توان گفت که اثر زمان‌های کریستالیزاسیون گوناگون بر بلورینگی صفحه‌های بلوری متفاوت است. به طوری که، برای نمونه‌های 36 و 46 ساعت، شدت پیک صفحه بلوری (003) از شدت صفحه (021) کم‌تر است ولی برای نمونه $N - 26$ ، عکس این مورد اتفاق افتاده است. همچنین، برای $N - 36$ و $N - 26$ ، شدت پیک صفحه (104) بیش‌تر از (220) است در حالی که برای نمونه سنتز شده در 46 ساعت، بلورینگی (220) نسبت به (104) بالاتر است. اندازه بلور برای کاتالیست‌های $N - 26$ ، $N - 36$ و $N - 46$ از رابطه شرر به ترتیب 40 ، 38 و 36 نانومتر محاسبه شد. می‌توان نتیجه گرفت در مدت زمان 26 ساعت تبلور کامل می‌شود و با افزایش این زمان به 36 ساعت در عمل تغییر چندانی در شدت بیش‌تر پیک‌ها اتفاق نمی‌افتد و بلورینگی تغییری نمی‌کند و حتی با افزایش مدت زمان تبلور به 46 ساعت بلورینگی کاهش می‌یابد



شکل ۲- آنالیز XRD نمونه‌های $(N - 7)$ (●)، $(N - 9)$ (◆)، $(N - 11)$ (▲) و نمونه استاندارد فاز چابازیت (■).



شکل ۳- آنالیز XRD نمونه‌های $(N - 150)$ (●)، $(N - 180)$ (◆)، $(N - 200)$ (▲) و نمونه استاندارد فاز چابازیت (■).



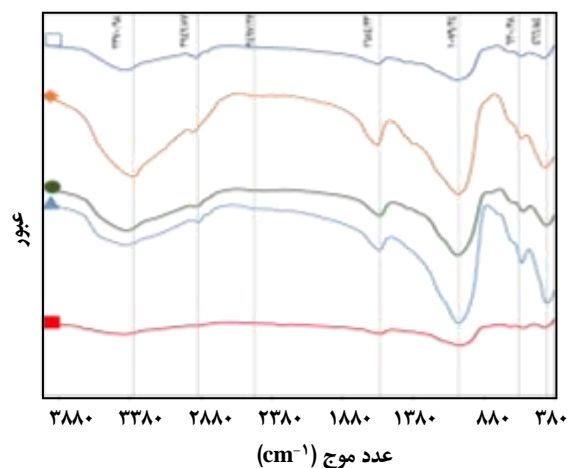
شکل ۴- آنالیز XRD نمونه‌های $(N - 46)$ (●)، $(N - 36)$ (◆)، $(N - 26)$ (▲) و نمونه استاندارد فاز چابازیت (■).

مربوط به حضور مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح و گروه‌های هیدروکسیل POH ، SiOH و AIOH است. گروه‌های هیدروکسیدی مذکور در واقع سایت‌های فعال کاتالیستی برای انجام واکنش هستند که روی سطح کاتالیست‌ها واقع هستند و تمایل زیادی برای جذب مولکول‌های آب دارند (صادق‌پور و همکاران، چرخند و همکاران) [۳۲، ۲۱].

آنالیز FESEM و TEM

شکل ۶ تصویرهای گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوکاتالیست‌های SAPO-34 سنتز شده با مقادیرهای گوناگون الگوساز دی‌اتیل‌آمین را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه، شکل ظاهری نمونه استاندارد ساختار SAPO-34 مکعبی گزارش شده است (آقامحمدی و همکاران^(۱)) [۳۳]، بنابراین انتظار می‌رود نمونه‌های $N - 9$ و $N - 11$ با استناد به آنالیزهای XRD و FTIR، دارای شکل ظاهری مکعبی باشند. در شکل ۶ قسمت (الف) تصویر FESEM از میکرو ذره‌های مربوط به نمونه $N - 9$ نشان داده شده است این کاتالیست دارای ذره‌هایی با مورفولوژی مکعبی است که با توجه به مراجع، کاتالیست SAPO-34 با ذره‌های مکعبی، عملکرد کاتالیستی بهتری نسبت به SAPO-34 با مورفولوژی غیر مکعبی، در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک ارایه می‌دهد (صادق‌پور و همکاران) [۲۰]. در شکل ۶ قسمت (ب)، کاتالیست SAPO-34 سنتز شده توسط پیش ماده قلیایی آورده شده است. با توجه به شکل می‌توان گفت، افزایش pH مخلوط پیش ماده باعث کاهش اندازه میکرو ذره‌ها و نامنظم شدن مورفولوژی آن‌ها شده است. برای نمونه $N - 11$ ، شکل ظاهری ذره‌ها نه تنها مکعبی نیست بلکه تجمع ذره‌ها نیز صورت گرفته است یعنی ذره‌های بزرگ‌تر نشان از گردهم‌آیی ذره‌های کوچک‌تر به وجود آمده‌اند که این مسئله موجب کاهش سطح موثر کاتالیست می‌شود.

عکس‌های TEM مربوط به کاتالیست SAPO-34 در مقیاس نانومتری در شکل ۶ قسمت‌های (ج و د) نشان داده شده است. تصویرهای به‌دست آمده در مقیاس‌های گوناگون، نشان می‌دهد نانو ذره‌ها، شبه کروی بوده و افزایش بزرگنمایی مشخص می‌سازد توزیع ذره‌های کاتالیستی SAPO-34 در فاصله ۱۴ - ۴۰ نانومتر است. در واقع میکرو ذره‌های مکعبی نشان داده شده

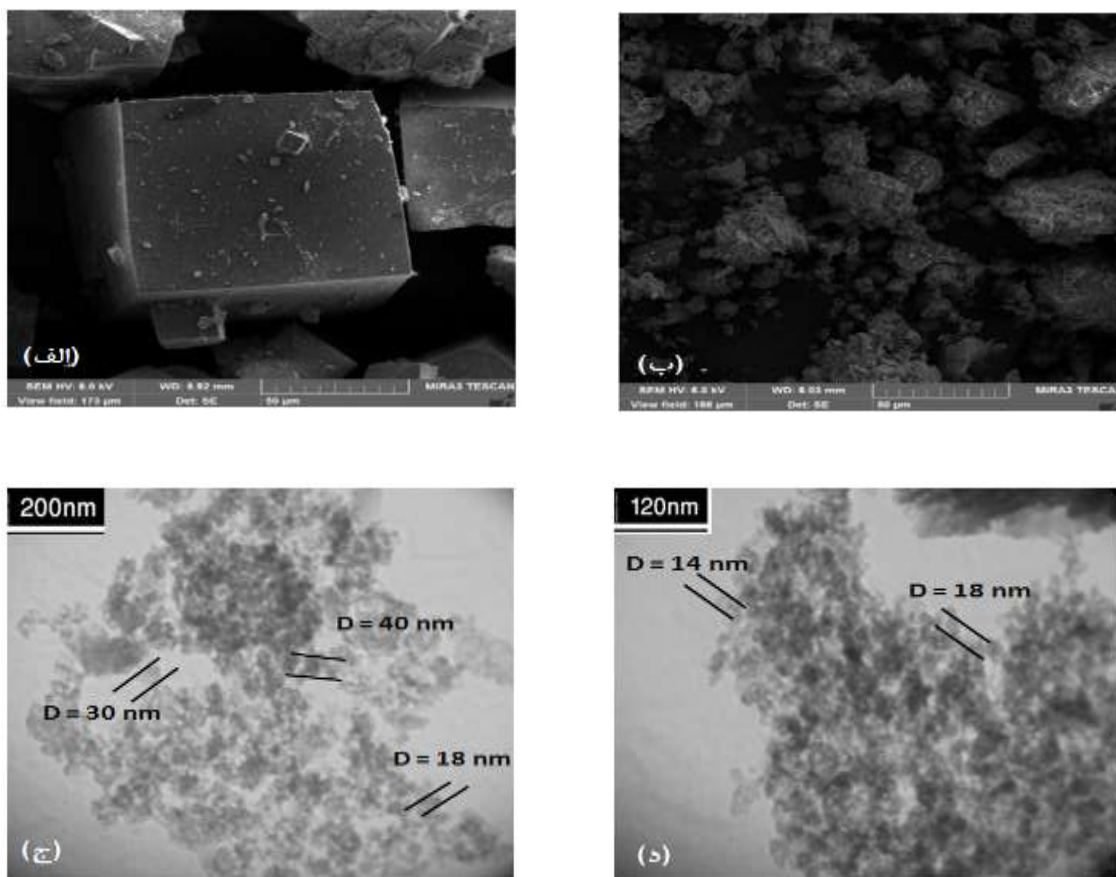


شکل ۵ - آنالیز FT-IR نمونه‌های (♦; N - ۹)، (□; N - ۱۱)، (●; N - ۲۶)، (▲; N - ۳۶) و (■; N - ۱۸۰).

بررسی‌ها نشان داده است تبلور در زمان‌های بسیار کم یا بسیار زیاد نتیجه‌های مطلوبی ندارد. در مدت زمان بسیار کم‌تر در عمل ماده بلوری تشکیل نمی‌شود یا تبلور تکمیل نمی‌شود و در زمان‌های خیلی زیاد به دلیل افزایش دگرگونی‌های بلوری بلورینگی می‌تواند کاهش پیدا کند (ابن‌سین و همکاران) [۳۱].

ویژگی‌های شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی نمونه‌هایی از نانوکاتالیست SAPO-34 که با موفقیت در شرایط گوناگون سنتز، تهیه شده‌اند، توسط طیف فروسرخ مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۵ نشان دهنده نتیجه‌های آنالیز FT-IR مربوط به نانوکاتالیست‌های $N - 9$ ، $N - 11$ ، $N - 26$ ، $N - 36$ و $N - 180$ است. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است، نمونه‌های مورد بررسی دارای ارتعاش‌های ساختاری در اعداد موج $466/84$ ، $630/28$ و $1079/24$ هستند که این کشش‌ها، مشخصه نوسان‌های مربوط به ساختار SAPO-34 می‌باشند (آقایی و همکاران) [۲۳، ۲۲]. وجود این پیک‌ها تاییدکننده نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز XRD این نمونه‌ها است. پیک دیده شده در موقعیت $466/84$ cm^{-1} متعلق به باند ارتعاشی پیوندهای اکسیدی، پیک $630/28$ cm^{-1} مربوط به کشش متقارن P-O-P و پیک $1079/24$ cm^{-1} به کشش نامتقارن P-O-P تعلق دارد. پیک‌های نشان داده شده در موقعیت‌های $2949/57$ و $2497/27$ cm^{-1} به حضور کربن‌دی‌اکسید جذب شده از اتمسفر مربوطند (صادق‌پور و همکاران) [۲۰]. پیک‌های شاخص $1654/23$ و $3370/98$ cm^{-1}

(۱) Aghamohammadi S. et al



شکل ۶. عکس های FESEM (مربوط به الف) N - ۹، (ب) N - ۱۱ و عکس های TEM (مربوط به ج و د) N - ۹.

دماهای خیلی پایین منجر به سنتز SAPO-34 نمی‌شود و با افزایش دما و در زمان‌های کریستالیزاسیون بسیار زیاد، بلورینگی و اندازه بلور نانوکاتالیست‌های SAPO-34 کاهش می‌یابد. بنابراین، بلورینگی و اندازه بلور با هم رابطه مستقیم دارند.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

در تصویرهای FESEM به دست آمده گردهمایی نانو ذره‌های نشان داده شده در تصویرهای TEM هستند.

نتیجه‌گیری

استفاده از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع آلومینیوم، pH مخلوط پیش ماده را به شدت کاهش می‌دهد و استفاده از الگوساز به عنوان یک آمین که باز است موجب افزایش pH می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که pH مخلوط پیش ماده توسط مقدار الگوساز استفاده شده کنترل می‌شود. استفاده از مقدارهای گوناگون الگوساز موجب ایجاد تغییرهایی در بلورینگی و اندازه بلور نمونه‌ها می‌شود. در صورتی که مقدار الگوساز برای ساخت فاز چابازیت کافی نباشد کاتالیست SAPO-34 سنتز نمی‌شود و اگر میزان آن نیز بیش اندازه باشد ساختار چابازیت ایجاد می‌شود ولی شکل ظاهری آن به صورت ذره‌های مکعبی نخواهد بود.

مراجع

- [1] Salmasi M., Fatemi S., Hashemi S.J., [MTO Reaction over SAPO-34 Catalysts Synthesized by Combination of TEOAH and Morpholine Templates and Different Silica Sources](#), *Sci. Iranica. C.(SIC)*, **19**(6): 1632-1637 (2012).
- [2] Sedighi M., Bahrami H., Towfighi J., [Kinetic Modeling Formulation of the Methanol to Olefin Process: Parameter Estimation](#), *J. Ind. Eng. Chem.(JIEC)*, **20**(5): 3108-3114 (2014).
- [3] Shalmani F.M., Halladj R., Askari S., [Effect of Contributing Factors on Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanosized SAPO-34 Molecular Sieves](#), *Powder.Technol.(PT)*, **221**: 395-402 (2012).
- [4] Izadbakhsh A. Khorasheh F., [Simulation of Activity loss of Fixed bed Catalytic Reactor of MTO Conversion Using Percolation Theory](#), *Chem. Eng. Sci. (CES)*, **66**(23): 6199-6208 (2011).
- [5] Wu W., Guo W., Xiao W., Luo M., [Dominant Reaction Pathway for Methanol Conversion to Propene over High Silicon H-ZSM-5](#), *Chem. Eng. Sci.(CES)*, **66**(20): 4722-4732 (2011).
- [6] Pajaie, H.S. Taghizadeh M., [Optimization of Nano-Sized SAPO-34 Synthesis in Methanol-to-Olefin Reaction by Response Surface Methodology](#), *J. Ind. Eng. Chem.(JIEC)*, **24**: 59-70 (2015).
- [7] Li, J., Li Zh., Han D., Wu J, [Facile Synthesis of SAPO-34 with Small Crystal Size for Conversion of Methanol to Olefins](#), *Powder.Technol.(PT)*, **262**: 177-182 (2014).
- [8] Chen, J., Li J., Wei Y., Yuan C., Li B., Xu Sh., Zhou You., Wang J., Zhang M., Liu Zh., [Spatial Confinement Effects of Cage-type SAPO Molecular Sieves on Product Distribution and Coke Formation in Methanol-to-Olefin Reaction](#), *Catalysis. Commun.(CC)*, **46**: 36-40 (2014).
- [9] Shalmani, F.M., Halladj R., Askari S., [An Investigation of the Crystallization Kinetics of Zeotype SAPO-34 Crystals Synthesized by Hydrothermal and Sonochemical Methods](#), *Ultrason. Sonochem.(US)*, **29**: 354-362 (2016).
- [10] Ma, J., Si Zh., Weng D., Wu X., Ma Y., [Potassium Poisoning on Cu-SAPO-34 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia](#), *Chem. Eng. J.(CEJ)*, **267**: 191-200 (2015).
- [11] Sedighi, M., Towfighi J., [Methanol Conversion Over SAPO-34 Catalysts; Systematic Study of Temperature, Space-Time, and Initial Gel Composition on Product Distribution and Stability](#), *Fuel*, **153**: 382-392 (2015).
- [12] Najafi, N., Askari S., Halladj R., [Hydrothermal Synthesis of Nanosized SAPO-34 Molecular Sieves by Different Combinations of Multi Templates](#), *Powder.Technol.(PT)*, **254**: 324-330 (2014).
- [13] Askari, S., Sedighi Z., Halladj R., [Rapid Synthesis of SAPO-34 Nanocatalyst by Dry Gel Conversion Method Templated with Morpholine: Investigating the Effects of Experimental Parameters](#), *Microporous. Mesoporous. Mater. (MMM)*, **197**: 229-236 (2014).
- [14] Andonova, S., Tamm S., Montreuil C., Lambert Ch., Olsson L., [The Effect of Iron Loading and Hydrothermal Aging on One-Pot Synthesized Fe/SAPO-34 for Ammonia SCR](#), *Appl. Catal. B. (ACB)*, **180**: 775-787 (2016).

- [15] Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C., Sastre E., [Effect of Silicon Content on the Catalytic Behavior of Chabazite Type Silicoaluminophosphate in the Transformation of Methanol to Short Chain Olefins](#), *Catal. Today (CT)*, **213**: 219-225 (2013).
- [16] Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C., Sastre E., [Use of Different Templates on SAPO-34 Synthesis: Effect on the Acidity and Catalytic Activity in the MTO Reaction](#), *Catal. Today (CT)*, **179**(1): 27-34 (2012).
- [17] Askari S., Halladj R., [Ultrasonic Pretreatment for Hydrothermal Synthesis of SAPO-34 Nanocrystals](#), *Ultrason.Sonochem.(US)*, **19**(3): 554-559 (2012).
- [18] Askari S., Halladj R., Sohrabi M., [Methanol Conversion to Light Olefins Over Sonochemically Prepared SAPO-34 Nanocatalyst](#), *Microporous.Mesoporous.Mater.(MMM)*, **163**: 334-342 (2012).
- [19] Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C., Sastre E., [Aluminium Chloride: A New Aluminium Source to Prepare SAPO-34 Catalysts with Enhanced Stability in the MTO Process](#), *Appl. Catal. A. (ACA)*, **472**: 72-79 (2014).
- [20] Sadeghpour P., Haghighi M., [DEA/TEAOH Templated Synthesis and Characterization of Nanostructured NiAPSO-34 Particles: Effect of Single and Mixed Templates on Catalyst Properties and Performance in the Methanol to Olefin Reaction](#), *Particuology.(P)*, **19**: 69-81 (2015).
- [21] Charghand M., Haghighi M., Saedy S., Aghamohammadi S., [Efficient Hydrothermal Synthesis of Nanostructured SAPO-34 Using Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance Toward Methanol Conversion to Light Olefins](#), *Adv. Powder. Technol. (APT)*, **25**(6): 1728-1736 (2014).
- [22] Aghaei E., Haghighi M., [Enhancement of Catalytic Lifetime of Nanostructured SAPO-34 in Conversion of Biomethanol to Light Olefins](#), *Microporous.Mesoporous.Mater. (MMM)*, **196**: 179-190 (2014)
- [23] Aghaei E., Haghighi M., [Effect of Crystallization Time on Properties and Catalytic Performance of Nanostructured SAPO-34 Molecular Sieve Synthesized at High Temperatures for Conversion of Methanol to Light Olefins](#), *Powder .Technol. (PT)*, **269**: 358-370 (2015).
- [24] Charghand M., Haghighi M., Aghamohammadi S., [The Beneficial Use of Ultrasound in Synthesis of Nanostructured Ce-Doped SAPO-34 Used in Methanol Conversion to Light Olefins](#), *Ultrason. Sonochem. (US)*, **21**(5): 1827-1838 (2014).
- [25] Masoumia S., Towfighia J., Mohamadalizadeh A., Kooshkia Z., Rahimiaa K., [Tri-templates Synthesis of SAPO-34 and its Performance in MTO Reaction by Statistical Design of Experiments](#), *Appl. Catal. A. (ACA)*, **493**: 103-111(2015).
- [26] Rahimi K., Towfighi J., Sedighi M., Masoumi Sh., Kooshki Z., [The effects of SiO₂/Al₂O₃ and H₂O/Al₂O₃ Molar Ratios on SAPO-34 Catalysts in Methanol to Olefins \(MTO\) Process Using Experimental Design](#), *J. Ind. Eng. Chem. (JIEC)*, **35**(0): 123-131(2016).

- [27] Bagherian Rostami R., Ghavipour M., Mosayebi Behbahani R., Aghajafari A., [Improvement of SAPO-34 Performance in MTO Reaction by Utilizing Mixed-Template Catalyst Synthesis Method](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng. (JNGSE)*, **20**(0): 312-318 (2014).
- [28] Zeinali Varzaneh A., Towfighi J., Sahebdehfar S., [Carbon Nanotube Templated Synthesis of Metal Containing Hierarchical SAPO-34 Catalysts: Impact of the Preparation Method and Metal Avidities in the MTO Reaction](#), *Microporous.Mesoporous.Mater.(MMM)*, **236**(0): 1-12 (2016).
- [29] Wang P., Lv A., Hu J., Xu J., Lu G., [The Synthesis of SAPO-34 with Mixed Template and Its Catalytic Performance for Methanol to Olefins Reaction](#), *Microporous. Mesoporous. Mater. (MMM)*, **152**: 178-184 (2012).
- [30] Salmasi M., Fatemi S., Taheri Najafabadi A., [Improvement of Light Olefins Selectivity and Catalyst Lifetime in MTO Reaction; Using Ni and Mg-Modified SAPO-34 Synthesized by Combination of Two Templates](#), *J. Ind. Eng. Chem.(JIEC)*, **17**(4): 755-761 (2011).
- [31] Linlin Y., Mengfu Z., Hongbo S., Xiudong Y., Cheng D., Xiaolong L., [Effects of Synthesis Parameters on Hydrothermal Synthesis of NaA Zeolite](#), *Adv. Mat. Res.*, **148-149**: 1444-1448 (2011).
- [۳۲] 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).
- [33] Aghamohammadi S., Haghighi M., Chorghand 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](#), *Mater. Res. Bull. (MRB)*, **50**: 462-475 (2014).