سنتر نانوکاتالیزور HZSM-5 با خواص بهبود یافته فیزیکی-شیمیایی به روش سونوشیمیایی

فاطمه گرزین^۱، جعفر توفیقی داریان^۲، فریدون یاری پور^۳، سید محمد موسوی^۴ ۱-گروه فرایند،دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران– دانشجوی دکتری ۲- گروه فرایند،دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران ۳-گروه تحقیقاتی کاتالیست، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی،تهران،ایران ٤- گروه بیوتکنولوژی،دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکيده

در ایـن تحقیـق، بـه منظـور تهیـهی نانـو کاتالیـزور HZSM-5 از روش سـنتر سونوشـیمیایی اسـتفاده شـده است. بدین منظ ور مهم ترین متغیرهای موثر در فرایند فراصوت شامل توان فراصوت، زمان تابش دهی و دمای محلول بررسی شد. آزمون های XRD و FE-SEM به ترتیب برای اندازه گیری میـزان بلورینگـی و انـدازهی بلـور بـر روی نانوکاتالیزورهـای سـنتز شـده انجـام شـد. همچنیـن بـرای بررسی تأثیر برهمکنش متغیرهای یاد شده بر روی بلورینگی نسبی و اندازه متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 از طراحی آزمایش بر اساس طرح مرکب مرکزی استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش توان فراصوت، زمان تابش و دمای فراصوت دهمی، میزان بلورینگی نسبی، افزایش و اندازه بلور، کاهش پیدا می کند. حداکثر بلورینگی نسبی و حداقل اندازه متوسط بلورها به ترتیب برابر با ۵۵/۵۱ درصد و ۲۲/۳۷ محت شرایط بهینه با توان فراصوت W ۲۳۱، زمان تابش دهی ۲۱/۱۸ min و دمای محلول °۲۲/۲۸ به دست آمد. همچنین نتایج حاصل از آزمایش ها نشان میدهد که روش سونوشیمیایی به شکل قابل توجهی بلورینگی نسبی را افزایش و اندازهی بلورهای کاتالیزور HZSM-5 را در زمان های سنتز کوتاهتر، کاهش داده است. روش مرسوم سنتز هیدروترمال، کاتالیزوری با بلورینگی کامل و اندازه متوسط بلوری ۸۹۳ nm در زمان پیرسازی ۱۲۰ min و ۸۸ بلورینگی در اتوکلاو تولید می کند، در حالی که کاتالیزور -HZSM 5 سنتز شده به روش فراصوت، با فراصوت دهی در حدود min ۲۱ و حدود ٤ h بلوریزاسیون دارای ۵۰/۵۱ درصد بلورینگی و اندازه متوسط بلوری ۲۲/۳۷ nm است. از سوی دیگر، هیچگونه فاز HZSM-5 در روش هیدروترمال با زمان پیرسازی ۱۲۰ دقیقه و ٤ h بلوریزاسیون در اتوکلاو تشکیل نمی شود. نتایج این تحقیق نشان میدهد که با استفاده از روش فراصوت به جای استفاده از مرحل پیرسازی در سنتز HZSM-5 می توان نانوکاتالیزور با بلور کوچک تر، بلورینگی و سطح BET بالاتر در مدت زمان بلوریزاسیون کمتر به دست آورد.

یژوهش بهی کار بردی ہ مہندسی سیمی – پلیمر

فصلنامه علمی – پژوهشی بینرشتهای ســال دوم، شمــاره ٤، نسخه۱، زمستان ۱۳۹۷، صفحه ۵۲–۳۳

واژەھاى كليدى

نانوکاتالیزور روش سونوشیمیایی توان فراصوت زمان تابش فراصوت دمای فراصوتدهی

* مسئول مكاتبات: towfighi@modares.ac.ir

ا مقدمه

امروزه اتيلن و پروپيلن به عنوان محصول اصلي واحد شکست حرارتی با بخار آب هستند اما به علت انجام عملیات شکست در دمای بالا، مصرف انرژی زیاد، توليد گازهاى گلخانهاى، افزايش چشمگير تقاضا براى پروپیلن، تبدیل کم آن و همچنین مشکل بودن کنترل بازده الفين از طريق اين فرايند، شكست حرارتي با بخار نمی تواند جوابگوی تقاضای جهانی باشد. فرایند شکست كاتاليزورى سيال نيز متكي به تحولات كاتاليزورى نفت خام است. از این رو با توجه به کاهش سریع منابع نفتے و افزایے ش تقاضا بے ای پروپیلے، تلاش ہے ای بسیاری برای پیدا کردن روش های جایگزین برای تولید الفین های سبک از منابع دیگر از قبیل زغال سنگ و گاز طبيعـی صـورت گرفتـه اسـت. فراينـد هـای تبديـل متانـول بـه الفين هــا (MTO) و تبديــل متانــول بــه پروپيلــن (MTP) به عنوان روش های امیدوارکننده و جالب برای تولید پروپیلن به جای روش نفتی محسوب می شوند. مزیت اصلی MTO یا MTP در مقایسه با شکست کاتالیزوری نفتا، مستقل بودن اين فراين ها از منابع نفتي است. آن-هما وابسته به زغمال سمنگ، گاز و منابع زیست تموده بوده، تحت تأثير نوسانات قيمت نفت نيستند [١، ٢]. زئوليت HZSM-5 با ساختار توپولوژی MFI، عملکرد خوبی را به عنوان کاتالیزور گزینش پذیر شکلی برای فرايندهاي كاتاليزوري مختلف همچون ايزومريزاسيون، شکست حرارتی کاتالیزوری، آلکیلاسیون و تبدیل متانول به هیدروکربن ها دارد. به دلیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت بالا در مقابل غیرفعال شدن، فعالیت اسیدی بالا، قابليت تبادل يون عالى و گزينش پذيري شكلي بسيار خوب، كاتاليزور HZSM-5 انتخاب پذيري بالايي را نسبت به پروپیلن و زمان عمر طولانی در تبدیل متانول به اولفين از خود نشان مي دهد [۳،٤]. على رغم خواص مطلوب كاتاليزور HZSM-5 ، فعاليت كاتاليزوري أن تحت تأثير محدوديت هاي انتقال جرم ناشمي از ميكروحفره هاي کوچکش است [٤،٥]. بنابراین، سنتز HZSM-5 با کارایی

به حساب می آید [٦]. کاهش اندازه بلور به حدود نانو می تواند روشی مناسب برای غلبه بر این مشکلات باشد که منجر به کاهش مسیر های نفوذ داخلی، افزایش ناحیه ی سطحی خارجی کاتالیزور و بهبود انتقال جرم می شود [۱،۷]. علاوه بر این، استفاده از کاتالیزور -HZSM 5 با اندازه ی بلوری کوچک، دسترسی واکنش دهنده به مکان های فعال کاتالیزور را بهبود بخشیده و سبب عملکرد کاتالیزوری بهتر آن می شود.

روش های مختلف برای سنتز کاتالیزور های-HZSM 5 با اندازه ی نانو در سال های اخیر توسعه داده شده است. یاری پورو همکاران [۳] کاتالیزور های نانوساختار HZSM-5 را به وسیله ی روش مرسوم هیدروترمال با استفاده از تتراپروپیل آمونیوم هیدروکساید، تتراپروپیل آمونیوم بروماید، نرمال بوتیل آمین و مورفولین به عنوان عامل های هدایت کننده حفره سنتز کردند. محمد و همکاران [۸] اثر منابع مختلف سیلیس را بر روی بلورینگی HZSM-5 با اندازه ی نانو با استفاده از تترا اتيل اورتو سيليكات (TEOS)، سيليس كلوئيدى، سديم متاسيليكات و فيومـد سيليكا مـورد مطالعـه قـرار دادنـد. نتایج نشان داد کے استفادہ از فیومد سیلیکا بے عنوان منبع سیلیس، منجر به بلورینگی بالاتر و اندازه ی بلور كوچكتر مي شود. محمد و همكاران [٩] اثر زمان بلوریزاسیون را بر سنتز کاتالیزور HZSM-5 با اندازه ی نانو تحقيق نمودند. أن ها كاتاليزور هايي با بلور هاي با اندازه nm ۸۰ -۵۵ ستنز کردند. نتایج نشان داد که اندازه ی بلور در زمان های سنتز طولانی تر با کاهش همراه می شود، در حالی که بلورینگی بلور در همین شرايط افزايش مي يابد.

در روش مرسوم هیدروترمال، افزایش دما، نسبتاً کم و غیریکنواخت تر است که این به دلیل وجود گرادیان دما است. یکی از مراحل آماده سازی سل اولیه در روش سونوشیمیایی، اعمال امواج فراصوت بر ذرات تشکیل دهنده زئولیت (چهاروجهی های SiO₄ و AIO) است که تحت این عملیات واحد، اندازه هسته های اولیه تشکیل شده در سل اولیه تقریباً یکنواخت و مشابه

کاتالیزوری خوب، چالش مهمی در علم کاتالیزور و مواد

هستند. این درحالی است که در روش هیدروترمال مرسوم، برای آماده سازی سل اولیه، عملیات پیرسازی در دمای محیط برای حدود ۱۰ ساعت انجام می پذیرد که همین فرایند می تواند باعث ایجاد هسته های اولیه با اندازه های متفاوت بشود که به تبع وجود داشتن هسته های اولیه با ابعاد و اندازه مختلف، انتقال حرارت به صورت یکنواخت انجام نشده و با گرادیان دما مواجه هستیم. در این روش، هسته زایی غیر قابل کنترل و سرعت کم اختلاط می تواند سبب افزایش در اندازه ی بلور و بلوریزاسیون غیرهمگن و زمان بلوریزاسیون طولانی شود. [۱۰،۱۱].

در میان روش های مختلف، روش تابشی فراصوت یکی از قوی ترین ابزارها در سنتز کاتالیزور های نانوساختار به حساب می آید. روش فراصوت به امکانات زیادی احتیاج نداشته و می تواند منجر به هسته زایی همگن شده، هسته زایی را بهبود بخشیده، فرایندهای انحلال را اصلاح نموده، توزيع اندازه ي ذره را بهبود داده و زمان بلوریزاسیون را نسبت به روش مرسوم هیدروترمال کاهـش دهـد [۱۲]. در ايـن روش، انـدازه ي بلور هـا مي توانـد با تغییر متغیر های وابسته به فراصوت به سادگی كنترل شود. اثرات شيميايي موج هاي فراصوت به دلیل پدیده ی حفره سازی در محلول است. دمای بین ۰۰۰۰ تـ ۲۵۰۰۰ K و فشار ۱۸۱/۸ MPa بـ دليـل تركيـدن حباب ها توليد مي شود. چنين دماي بالايي پيوند هاي شـيميايي را شكسـته و سـبب پيشـرفت واكنـش مي شـود. همچنین، آشفتگی ایجاد شده به وسیله ی فراصوت سبب جلوگیری از کلوخه شدن ذرات شده و کوچکتر شدن اندازه ذرات را به دنبال دارد [۱۳].

در این مورد، میانگین اندازه ذرات با افزایش توان فراصوت افزایش می یابد [۱٤،۱۵]. لیو و همکاران [۱۲] اشر فراصوت بر سنتز نانوکاتالیزور SM-2SM-5 با نیم مورد مطالعه قرار دادند. آن ها نشان دادند که با نیم ساعت تابش فراصوت، نانوکاتالیزور SM-5 با اندازه ذره در حدود ۵۰ تا nn ۲۰ به دست می آید. وفائیان و همکاران [۱۷] نانوکاتالیزور Ni/ZSM-5 را از طریق روش سنتی تلقیح با استفاده از تابش فراصوت تهیه کردند.

آن ها نشان دادند که استفاده از عملیات فراصوت در مقایسه با نمونه ی سنتزی با روش سنتی، ذرات بلوری کوچک تـر و یکنواخت تـری را تولیـد می کنـد کـه در فراینـد آزمون راکتوری ریفرمینگ متان، عملکرد بهتری را نشان می دهد. کومار و همکاران [۱۸] HZSM-5 اصلاح شده با Pt را با و بدون استفاده از تابش دهمی فراصوت سنتز کردند. آن ها نشان دادند که استفاده از امواج فراصوت منجر به بلور های کوچکتر در مقایسه با نمونه های سنتز شده بدون فراصوت می شود. عباسیان و تقیی زاده [۱۹] اثر مایکرویو و فراصوت را بر روی سنتز نانو زئولیت HZSM-5 مـورد مطالعـه قـرار دادنـد. نتايـج نشـان داد كـه سنتز به روش فراصوت زمان بلوریزاسون را کوتاه کرده، اندازه ی بلور محصولات به دست آمده را کاهش می دهـد. در سـال های اخیـر، فراصـوت در سـنتز سـایر زئوليت ها مانند SAPO-34 [٢٠]، MCM-49 [٢٠]، زئوليت A [۲۲]، Na-X و Na-A [۲۲] بـ كار بـرده شـده اسـت.

باتوجه به بررسی های به عمل آمده در منابع و ادبیات علمی، مولفه های مختلفی در روش سنتز سونوشیمیایی موثر است. از میان آن ها می توان به فرکانس فراصوت [۲2]، توان و زمان تابش [۲۵]، قطر ظرف واکنش [۲۲]، گاز حل شده [۲۷]، حجم نمونه [۲۸]، دمای محلول [۱۵]، گاز حل شده [۲۷]، حجم نمونه [۲۸]، دمای محلول [۱۵]، اسطح مایع [۲۹] و اندازه قطر سونو ترود(Sonotrode)[۱۵] اشاره کرد که مورد بررسی قرار گرفته اند. همچنین به منظور بررسی اثرات متقابل و برهم کنش این مولفه ها از روش های مختلف طراحی آزمایش از جمله روش می شود. این روش، شامل تکنیک های ریاضی و آمراری می اسب برای طراحی آزمایش ها، تولید مدل ها، ارزیابی مناسب برای طراحی آزمایش ها، تولید مدل ها، ارزیابی اهمیت نسبی متغیر های مستقل مختلف و برهم کنش بین مطلوب است [۳۰].

در هر حال، بر اساس دانش موجود، تأثیر متغیرهای مرتبط با فراصوت بر سنتز سونوشیمیایی نانوکاتالیزور HZSM-5 تاکنون گزارش نشده است. بر اساس منابع موجود [۱۵،۲۵،۳۱،۳۲]، از میان مولفه های معرفی شده، توان و زمان فراصوت تأثیر بسیار مهمی بر اندازه ی بلور و میزان بلورینگی نسبی مواد دارند. همچنین، دما می تواند بر آستانه ی حفره سازی تأثیر گذار باشد. بنابرایین، هدف از این کار، تحقیق در رابطه با تأثیر توان فراصوت، زمان تابش دهی فراصوت و دمای فراصوت دهی بر بلورینگی و اندازه ی متوسط بلور نانو کاتالیزور 5-HZSM است. از این رو، به دلیل هزینه بالای مورد نیاز برای تهیه ی قالب، آزمون های آزمایشگاهی، طراحی مرکب مرکزی (Central آزمون های آزمایشگاهی، طراحی مرکب مرکزی (Central به منظور به دست آوردن نقطه بهینه این متغیرها، میزان به منظور به دست آوردن نقطه بهینه این متغیرها، میزان بلورینگی نسبی و اندازه ی بلور کاتالیزورهای تهیه شده به ترتیب با استفاده از XRD و Kel- اندازه گیری شده و به عنوان پاسخ، مورد تجزیه و تحلیل قرار داده شد.

۲ مواد و روشها 1-۲ مواد

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق، تماماً از نوع آزمایشگاهی بوده و بدون خالص سازی دیگری مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد شامل اسیدسیلیسیلیک (%. wt. ۹۹ ≥ 0 (SiO₂.xH₂O ≥ 9 ۹۹ wt)، شیرو کسید (%. NH₄NO₃)، نیترات آمونیوم (%. NH₄NO (%. wt. ۵)، اسیدسولفوریک (%. NA ۹۸ $_{2}SO_{4}$ ۹۸ wt)، هیدرو کسید میدرو کسید (%. NaOH ۹۹/٦ wt)، و تتراپروپیلن آمونیوم د. wt. « aqueous solution) و تتراپروپیلن آمونیوم د. wt. « aqueous solution) و تراپروپیلن آمونیوم شدند؛ در حالی که از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند؛ در حالی که آلومینات سدیم (%. wt. ۵۰ , 20 (%. NaAlO₂)، ۵۰ wt) آلمان شدند؛ در حالی که آلومینات سدیم (%. Al₂O₃) آلمان تهیه شد. برای تمام واکنش ها از آب دوبار تقطیر شده، استفاده شد.

۲-۲ سنتر هیدروترمال

ترکیب ژل OSIO₂:0.05Al₂O₃:1TPAOH:1.5Na₂O:200H₂O ترکیب ژل ALZSM-2 بسرای سنتز HZSM-5 در هسر دو روش هیدروترمال و سونوشیمیایی مسورد استفاده قسرار گرفت. به منظور تهیه ی محلول A، ابتدا آلومینات سدیم به محلول آبسی هیدروکسید سدیم افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط

شد. سیس، قالب به صورت قطره ای در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه شد. برای تهیه ی محلول B، اسید سیلسیلیک به آرامی به محلول آبی سدیم هیدروکسید اضاف شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. در مرحله ی بعد، محلول A به صورت قطره ای به محلول B اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت همزدن شدید قرار گرفت. سیس به منظور تنظیم pH ژل، اسید سولفوریک غلیظ به مخلوط اضافه شد. سل حاصل به اتوكلاو از جنس تفلون و پوشش فولاد ضد زنگ در دمای ^oC ۱۸۰ به مدت ۶۸ ساعت برای انجام عملیات بلوریزاسیون، انتقال داده شد. پس از سپری شدن ایـن مـدت، اتـوكلاو از گرمخانـه خـارج و تـا دمـای محيط خنک شد. سپس محتویات اتوکلاو صاف و کیک حاصل تا رسیدن محلول به pH خنثی با آب مقطر شستشو داده شد. کیک در گرمخانه در دمای C° ۱۰۵ برای یک شبانه روز خشک شد. در نهایت، به منظور دفع قالب آلی، نمونه در دمای C°۰۳ با شیب حرارتی C.min⁻¹ برای مدت ١٢ ساعت تحت عمليات كلسيناسيون قرار گرفت. با انجام كليه عمليات ذكر شده، گونه سديمي زئوليت ZSM-5 يعنى Na-ZSM-5 سينتز مى شيود. بيه منظور تبيادل يونے Na-ZSM-5 و تبديل آن به شکل هيدروژنے يعنی -HZSM 5 نمونیه Na-ZSM-5 در دمای ۰°۹۰ به مدت ۱۰ ساعت تحـت رفلاکـس در تمـاس بـا محلـول۱ مـولار نيترات أمونيـوم قـرار گرفـت. مخلـوط ذكـر شـده صـاف و برای سے مرتبہ دیگر با محلول تازہ نیترات آمونیوم تحت عمليات قرار داده شد. به منظور حذف باقيمانده نيتـرات أمونيـوم، كيـك تبـادل يونـي شـده چنديـن مرتبـه بـا آب مقطر شستشو داده شد، سپس در دمای C° ۱۰۵ برای یک شبانه روز خشک شد. در پایان، کیک خشک سفید رنگ، در دمای ^C ۵۳۰ با شیب حرارتی C.min^{-۱} برای مدت ۱۲ کلسینه گردید. این نمونه با عنوان کاتالیزور مرجع نام گذاری شد.

۲-۳ سنتز سونوشیمیایی مطابق طراحی آزمایش

در سنتز نانوکاتالیزور HZSM-5 با استفاده از روش سونوشیمیایی، تهیه ی ماده ی شیمیایی جدید مشابه روش محدوده ی ۲۰ تا ۲° ۶۰ بود. برای این منظور، محدوده ی دمای بین ۱۰ تا ۲° ۵۰ انتخاب شد تا تأثیر دمای محلول بر تشکیل نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد بررسی قرار گیرد.

۲-۴ تعیین مشخصات نانوکاتالیزورها

در این تحقیق از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مدل advance Bruker d8 کے مجھےز بے پرتے تک فام CuKa بے ط_ول م_وج ۱/٥٤٠٦ أنگس_تروم و ولت_اژ ٤٠ kv و شـدت جريان MA ۳۰ است، برای انجام آزمون XRD استفاده شد. اندازه ی بلور و ریزساختار نانو کاتالیزورهای -HZSM 5 بـ ااسـتفاده از دسـتگاه میکروسـکوپ الکترونـی FE-SEM توسط دستگاه TESCAN 3MIRA در شرایط عملیاتی kV ۱۵ ارزیابی شد. نرم افزار ImageJ نسخه ی ۱/٤۱ نیز به منظور تحليل اندازهي متوسط بلوري نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی های بافتی کاتالیزور مرجع و نانوكاتاليـزور بهينـه HZSM-5 شـامل مسـاحت سـطح ويـژه و اندازه ی حفره با استفاده از هم دمای جذب-واجذب نیتروژن در دمای K و با استفاده از دستگاه تحلیل سطح (Micromeritics, Tristar II plus, USA) اندازه گیری شد. معادله ی BET برای استفاده ناحیه ی سطحی ویژه با استفاده از داده های جذب در ۲۵/۰۰–۰۵/pp محاسبه شد. حجم حفره های میکرو و توزیع اندازه حفره ی كاتاليـزور مرجـع و نانوكاتاليـزور بهينـه ى HZSM-5 بـه ترتیب با استفاده از روش های نمودار t و BJH تعیین شد. حجم حفره های مزو با استفاده از اختلاف بین حجم کل حفرہ ہا) p/p_=•/۹۹ و حجم حفرہ ہای میکرو محاسبه شد.

طیف فروسرخ انتقال فوریه (FT-IR) مربوط به کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه HZSM-5 در بسامد بین ٤٠٠ تا ٤٠٠٠ cm⁻¹ با استفاده از طیف سنج ٨٠ Bruker با میزان شفافیت ۲۰m ۲ جمع آوری شد.

> **۵-۲ طراحی آزمایش و تحلیل آماری** در این تحقیق دوش بیرطح بایرخ بر ایر ایر ط

در ایـن تحقیـق، روش سطح پاسـخ بر اسـاس طراحـی مرکب مرکـزی بـا سـه فاکتـور، پنـج سـطح و چهـار نقطـه ی مرکـزی

هیدروترمال بوده اما مرحله ی پیرسازی (۱۲۰ min) با مرحله ی فراصوت جایگزین و زمان بلوریزاسیون در اتـوكلاو از ٤٨ سـاعت بـه ٤ سـاعت كاهـش داده شـد. در ٤٨ ساعت بلوريزاسيون با روش هيدروترمال، بلورينگي کامل کاتالیزور به دست آمد. به همین منظور، برای مقایسه ی اثر فراصوت بر بلورینگی نسبی نانوکاتالیزور HZSM-5 از بلورینگی کامل جلوگیری به عمل آمده و زمان ٤ ساعت برای بلوریزاسیون انتخاب شد. بنابرايــن، نانوكاتاليزور هـاي مختلـف HZSM-5 بـا شـرايط عملیاتے مختلف با استفادہ از روش طراحی آزمایے ش سنتز شدند. با در نظر گرفتن افزایش دمای ناشی از دستگاه فراصوت، محفظه ی شیشه ای با دیوار دو جـداره بـه صـورت عمـودي بـراي ظـرف واكنـش در نظـر گرفتے شد کے درون جدارہ ہای محفظہ، لولے ی مارپیچ حاوی خنک کننده مورد استفاده قرار گرفت. این کار باعـث خنـک شـدن ژل در هنـگام فراصوت دهـی شـده و دمای پایدار را برای انجام سنتز فراهم می آورد. مبرد حاوى اتيلـن گليكـول و آب درون لولـهى مارپيـچ و بيـن دو جداره ی دیوار مورد استفاده قرار گرفت. حسگر دما از نوع Pt- 100 درون محلوط ژل قرار گرفت تا دمای ژل در حیـن عملیـات فراصوتدهـی بـا اسـتفاده از خنک کننـده گردشی ثابت شود. پروب فراصوت (UP400S) Hielscher Ultrasonics GmbH) بے صورت مستقیم درون محلول غوطهور و عمليات فراصوت دهمي با سونوترود از جنس تیتانیوم (قطر mm) و فرکانس ۲٤ Hz انجام شد. به منظور بررسی اثر فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی و اندازه ی نانوکاتالیزور HZSM-5، توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای فراصوت دهمی به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. روش مرکب مرکزی به منظور طراحمی آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. محدوده ی توان فراصوت بین ۲۰ تا ۸۰ درصد توان اسمی دستگاه فراصوت در نظر گرفته شد که چیزی بین ۸۰ تا W ۳۲۰ بود. زمان فراصوت بر اساس منابع علمی ، بین ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. دمای محلول در طول عمليات فراصوت بر اساس تحقيقات انجام گرفته بر روی کاتالیـزور مشـابه ماننـد SAPO-34 تنظیـم شـد کـه در به منظور بهینه سازی متغیر های فراصوت برای به دست آوردن بیشینه ی بلورینگی نسبی و حداقل اندازه ی بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. طراحی مرکب مرکزی یکی از رایج ترین روش های سطح پاسخ در طراحی آزمایش و بهینه سازی است که اطلاعات قابل توجهی را برای میزان انطباق داده های آزمایش در زیاد نقاط طراحی ندارد و بنابراین کاهش هزینه ی کلی آزمایش را به دنبال خواهد داشت [۳۰]. برای محاسبات آرماری، رابطه ی بین مقادیر کد شده و واقعی می تواند به صورت زیر توصیف شود:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \tag{1}$$

که xi یک مقدار کد شدهی متغیر، X_i ،مقدار کد نشدهی متغیر، X_0 یک مقدار واقعی X_i در نقطهی مرکزی و ΔX_i تغییر کامل متغیر است.

در تحقیق حاضر، به منظور پیش بینی بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانو کاتالیزور HZSM-5 ، مدل های کاهش یافته درجه دو (quadratic) مورد استفاده قرار گرفت. مدل درجه ی دو به صورت زیر ارائه می شود [۳۳]: (۲)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

که Y پاسخ پیش بینی شده، k تعداد متغیر ها، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه دوم، r_i مدل، متغیر کد نشده، β_{ij} ضریب عامل و 3 باقیمانده متغیر کد نشده، j_{ij} ضریب تعامل و 3 باقیمانده مربوط به آزمایش ها هستند. در این تحقیق، با استفاده از نرم افزار آماری (Design-Expert 7)، طراحی فاکتوریل γ با چهار نقطه ی مرکزی و شش نقطه ی محوری با در نظر گرفتن توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و تمای فراصوت دهی به عنوان مولفه های اصلی انتخاب دمای فراصوت دهی به عنوان مولفه های اصلی انتخاب گردید. در نتیجه، ۱۸ آزمایش با ترتیب تصادفی به منظور کاهش اثرات مولفه های غیر قابل کنترل انجام گرفت. هر مولف در طراحی در ۵ سطح مختلف (۲، ۱، ۰، ۱-، مورد مطالعه قرار گرفت. محدوده ی آزمایش و سطوح متغیرها در CCD در جدول ۱ ارائه شده است.

3 نتایج و بحث 1-3مدل های انطباقی

توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای فراصوت دهی متغیر هایی بودند که برای بهینه سازی بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانو کاتالیزور HZSM-5 اندازه گیری شدند. نتایج ۱۸ آزمایش از لحاظ آماری بررسی شد تا اهمیت متغیرها مورد ارزیابی قرار گیرد. طراحی CCD در مقادیر واقعی و کد شده همراه با پاسخ آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱ محدوده ی آزمایش و سطوح متغیرها در CCD

مولفهها	unit	Low axial	Low factorial	Center	High factorial	High axial
		(-۲)	(-1)	(\cdot)	(+1)	(+٢)
توان فراصوت :A	W	٨٠	14.	۲۰۰	78.	۳۲۰
زمان تابش دهی :B	min	۱.	۱۵	۲.	۲۵	۳۰
دمای فراصوت دهی :C	°C	١٠	۲.	۳۰	۴۰	۵۰

Run order		مولفهها		ها	پاسخ
	А	В	С	بلورینگی نسبی	میانگین اندازه بلور
	توان فراصوت	زمان تابشدهی	دمای فراصوتدهی	(%)	(nm)
	(W)	(min)	(°C)	_	
	Actual value (Code	ed value)			
١	$\cdots (\cdot)$	$ au \cdot (\cdot)$	$ au \cdot (\cdot)$	57/13	٨٠/۴
٢	$\cdots (\cdot)$	۱۰ (-۲)	۳۰ (۰)	7 1/YA	۳۰۰
٣	78. (+1)	10 (-1)	۴۰ (+۱)	47/44	1 T T / Y
۴	۳۲۰ (+۲)	$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{\cdot})$	$ au\cdot(\cdot)$	57/29	۱۰۳/۳۵
۵	78. (+1)	۲۵ (+۱)	۴۰ (+۱)	49/14	٩٢
۶	۲۶۰ (+۱)	۲۵ (+۱)	۲۰ (-۱)	۴۸/۷۳	$\lambda\lambda/\Upsilon\Upsilon$
γ	14. (-1)	۲۵ (+۱)	۴۰ (+۱)	۵۰/۲۴	$V\lambda/\Upsilon\lambda$
٨	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	۳۰ (+۲)	$ au\cdot(\cdot)$	۵۱/۵۸	Υλ/۵۲
٩	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{\cdot})$	$ au\cdot(\cdot)$	۵۱/۳۴	γγ/γ ι
١٠	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{\cdot})$	۵۰ (۲۲)	۵·/۶۲	$\lambda\lambda/VY$
۱۱	14. (-1)	۲۵ (+۱)	۲۰ (-۱)	4.17	١٣٩/٧٣
١٢	14. (-1)	۱۵ (-۱)	۲۰ (-۱)	٣۴/٣	$\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}/\mathbf{v}$
۱۳	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{\cdot})$	۱۰ (-۲)	T1/TT	262/20
14	14. (-1)	۱۵ (-۱)	۴۰ (+۱)	36/20	144/18
۱۵	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{\cdot})$	$ au\cdot(\cdot)$	$\Delta T/VA$	۶/۱۶
18	$ au \cdot \cdot (\cdot)$	$ au \cdot (\cdot)$	۳۰ (۰)	۵۱/۸۲	V9/ Y
۱۷	۲۶۰ (+۱)	10 (-1)	۲۰ (-۱)	36/16	۱۸۰/۱۹
۱۸	٨٠ (-٢)	$ au \cdot (\cdot)$	۳۰ (۰)	24/00	31.1/08

جدول ۲ طراحی CCD در مقادیر واقعی و کد شده همراه با پاسخ آزمایش

(٤)

mean crystallite size (nm) = +72.54 - 31.36A - 43.81B - 30.59 C +8.95AC + 7.98BC + 29.70 A^2 + 25.35 B^2 + 19.62 C^2

در معادلات (۳) و (٤)، اعداد ۲۲/۰۷ و ۷۲/۰۷ ثابت های معادله هستند. همچنین B، B و C به ترتیب نشان دهنده (min) تران فراصوت (۳)

مدل های اصلاح شده ی درجه ی دوم برای پیش بینی بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانو کاتالیزور -HZSM 5 مورد استفاده قرار گرفت. مدل های پیش بینی شده با فاکتور های کد شده به صورت معادلات زیر است: (۳)

Relative crystallinity (%) = +52.07 + 4.49A + 6.19B + 3.61C-0.76AC - $3.31A^2 - 3.82B^2 - 2.76C^2$



شکل ۱ دادههای پیش بینی شده بر حسب دادههای آزمایشگاهی را برای (الف) بلورینگی نسبی و(ب) میانگین اندازه بلور نانوکاتالیزور HZSM-5

اتوکلاو تهیه شد. الگوهای پراش اشعهی ایکس XRD مربوط به نمونه های کلسینه شده به روش هیدروترمال مرسوم به مدت ٤٨ ساعت و ٤ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو به ترتیب در شکل ۲(الف) و ۲ (ب) نشان داده شده است.

قله های اصلی در الگوی XRD برای کاتالیزور مرجع در شکل ۲ (الف) (^o ۲۳/۱، ۲۳/۹، ۹/۸ ، ۹/۷ = ۲) تأییدکننده تشکیل ساختار چارچوب HZSM-5 معمول است که با موارد مندرج در منابع تطابق دارد [۳٤]. در هر حال در شکل ۲ (ب) مقداری فاز آمورف زئولیت HZSM-5 دارای بلورینگی ضعیف در الگوی XRD (پس زمینه بالا آمده) ظاهر می شود و شدتش کاهش می یابد. بنابراین، می توان نتیجیه گرفت کیه ٤ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو در روش هیدروترمال برای تشکیل HZSM-5 کافی نیست. به منظور تعیین اثر متغیر ہای مرتبط با فراصوت بر میزان بلورينگی نسبی نانوکاتاليزور های HZSM-5 ، محاسبات بر اساس روش A توصيف شده در استاندارد -ASTM D5758 01 انجام گرفت [٣٥]. این محاسبات شامل مقایسه نواحي قله يکپارچه در محدوده ۲۵ بين ۲۲/۵ تا ۲۵ درجه ی کاتالیزور HZSM-5 سنتز شده به همین مولفه در نمونه ی با بلورینگی بالا می باشد. در این تحقیق، كاتاليزور مرجع بالاترين شدت هاي پراش را بين همه ي كاتاليزور هاى سنتز شده نشان مى دهد؛ بنابرين اين کاتالیزور مرجع به عنوان ۱۰۰ درصد بلورینگی در نظر و دمای فراصوت دهی (C^o) است. هر دو معادله نشان می دهند که زمان تابش فراصوت (B) مهم ترین مولفه تأثیر گذار در افزایش بلورینگی نسبی و کاهش میانگین اندازه بلور است. شکل های ۱ (الف) و ۱ (ب) به ترتیب داده های پیش بینی شده بر حسب داده های آزمایشگاهی را برای بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور نشان می دهند. همچنین بررسی تطبیق پذیری معادلات نشان داد که مقادیر ضریب همبستگی R² برای دو پاسخ بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور به ترتیب برابر بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور به ترتیب برابر بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور به ترتیب نشان بلور در جدول ۳ ارائه شده است. این نتایج نشان می دهد که دو مدل با اطمینان بیشتر از ۹۵ درصد با داده ی آزمایشگاهی تطابق دارند) (p-value

۲-۳ نمودارهای کانتور (Contour Plots) 1-۲-۳ بلورینگی نسبی

همان طوری که قبلاً اشاره شد، برای کاتالیزور مرجع، بلوریزاسیون به مدت ٤٨ ساعت در اتوکلاو برای رسیدن به بلورینگی کامل انجام گرفت. از آنجایی که یکی از اهداف اصلی این تحقیق، مطالعه ی اثر متغیر های مرتبط به عملیات فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 است، یک نمونه بدون انجام عملیات فراصوت به وسیله ٤ ساعت بلوریزاسیون در

Response	Model	ANOVA for m	nean crystal s	ize			
		Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p- value
Relative	Reduced	Model	١٦٠ ١/٨٠	٧	۲۲۸/۸۳	۱۲/۳۵	•/•••٣
crystallinity (%)	quadratic model	A: Power	322.1	۱	322/1	17/43	•/••١٩
		B: Time	۶۱۲/۹۳	۱	817/98	۳۳/۰۷	•/•••٢
		C: Temperature	۲ • ۸/۱۵	۱	۲ • ۸/۱۵	11/78	•/••٧۴
		AC	۴/۵۸	۱	۴/۵۸	٠/٢۵	۰/۶۳
		A	۲۳۹/۳۱	۱	۲۳۹/۳۱	۱۲/۹۱	•/••۴٩
		\mathbf{B}^{r}	۳۱۸/۶۹	۱	۳۱۸/۶۹	۱۷/۱۹	•/••٢•
		C^r	188/54	۱	188/57	٨/٩٧	۰/۰۱۳۵
		Residual	۱۸۵/۳۵	۱۰	11/04		
		Pure error	۱/• ٩	٣	۰/۳۶		
		$R^r = \cdot / \lambda$ 987 ,	$R^{\tau}_{adjusted} = \cdot$	////۳	v		
	.	Model	አ አ٩አአ/۶•	٨	11157/01	٧/٢۶	•/••٣٧
Mean crystal size (nm)	quadratic	A: Power	12121/61	١	12121/61	۱۰/۲۷	•/• ١•٧
()	model	B: Time	8.418/41	١	8.418/41	۲ • / • ۵	۰/۰۰۱۵
		C: Temperature	14974/08	١	14974/08	٩/٧٨	•/• ١٢٢
		AC	84./22	١	۶۴۰/۲۳	•/47	•/۵۳۴۱
		BC	۵•٩/۵۷	۱	۵•٩/۵۷	۰/۳۳	•/۵۷۸۲
		Α ^Υ	19547/57	١	1984/87	۱۲/۵۷	•/••۶۳
		B^r	14.18/88	۱	14018/88	۹/۱۵	•/•144
		C^r	٨٣٩۵/٢٨	۱	٨٣٩۵/٢٨	۵/۴۸	•/•439
		Residual	137786/98	٩	10371/88		
		Pure error	۴/۱۷	٣			
		$R^{^{Y}}\!\!=\boldsymbol{\boldsymbol{\cdot}}/\boldsymbol{\boldsymbol{\wedge}}\boldsymbol{\boldsymbol{\boldsymbol{\gamma}}}\boldsymbol{\boldsymbol{\boldsymbol{\wedge}}}\boldsymbol{\boldsymbol{\boldsymbol{\gamma}}}$,	$R^{^{\gamma}}_{^{adjusted}} = \cdot / \gamma$	1499			

جدول ۳ نتایج ANOVA مربوط به مدل درجه ی دوم برای بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ی ایکس XRD مربوط به نمونه های کلسینه شده به روش هیدروترمال مرسوم (الف) به مدت ۵۸ ساعت و (ب) به مدت ٤ ساعت بلورینگی در اتوکلاو



شکل ۳ نمودارهای کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای فراصوت دهی برای بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای در زمان تابش های مختلف (الف) ۱۰ دقیقه (ب) ۲۰ دقیقه (ج) ۳۰ دقیقه

دارد. برای بررسی اثر توان فراصوت بر بلورینگی نسبی، الگوی XRD مربوط به سه نمونه ی سنتز شده با توان فراصوت مختلف (٤، ٩ و Run: ۱۸) در زمان تابش دهي و دمای صوت دهمی ثابت در شکل ٤ نشان داده شده است. همان طوری که می توان مشاهده کرد، با افزایش توان فراصوت، شدت قله های بیشتر و میزان بلورینگی بیشتر به دست می آید. شکل ٤ (الف) نشان می دهد که فاز آمورف بیشتری به جای بلور HZSM-5 تشکیل شده است و قله های HZSM-5 در توان W ۸۰ ظاهر نشده است. توان فراصوت بیشتر سبب تأمین انرژی بیشتر برای ژل می شود که این منجر به ایجاد حباب های حفره ساز بیشتری می شود. بنابراین، هسته زایی و رشد بلور مي تواند ارتقاء يافته و سبب شتاب بخشيدن به انتقال جرم در مخلوط شود. در هر حال، با مقایسه ی بیـن شـکل های ٤ (ب) و ٤ (ج)، می تـوان مشـاهده کـرد کـه وقتمى توان فراصوت بيشتر افزايش يابد، تنها افزايش گرفته می شود. نمودار های کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای فراصوت دهی در زمان های مختلف برای بلورینگی نسبی نانوکاتالیزور های HZSM-5 در زمان تابش های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان طور که در بخش قبل نشان داده شد، زمان تابش فراصوت یکی از موثر ترین مولفه ها است، از این رو برای تأیید نقش زمان بر میزان بلورینگی نسبی از این مولفه در کمترین مقدار (۱۰ min)، نقطه ی مرکزی (۲۰ min) و بالاترین مقدار (۳۰ min) بررسی به عمل آمد. بر اساس معادله ی ۳، توان فراصوت نسبت به دمای صوت دهی تأثیر بیشتری بر بلورینگی نسبی نانو کاتالیزور ها دارد. سپس در زمان ثابت، وقتی که توان فراصوت کمتر از ۱۸۰ و بیشتر از ۲۹۰۳ است، حتی در دمای صوت دهی بالا، بلورینگی نسبی پایین به دست می آید. بنابراین، محدوده ی بهینه ای برای توان فراصوت به منظور رسیدن به حداکثر بلورینگی وجود



نمونه ها با زمان تابش مختلف ((۲، ۸ و Run:۹)) در توان فراصوت ثابت و دمای صوت دهی در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان طوری که در شکل ۵ (الف) قابل مشاهده است، در زمان ده دقیقه (Run ۲)، قله های خیلی ضعیفی در XRD مشاهده می شود که بیانگر درجه ی پایینی از بلورینگی است. با افزایش در زمان تابش فراصوت، شدت قله ها و بلورینگی نسبی 5-HZSH افزایش می یابد. با مقایسه ی شکل های ۵ (ب) و ۵ (ج) می توان مشاهده کرد که برای زمان های تابش فراصوت طولانی تر، تنها تغییر اندکی در بلورینگی نسبی مشاهده می شود.

۲-۲-۳ اندازهی متوسط بلور

شکل ٦ نمودار های کانتور مربوط به اندازه ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM را به عنوان تابعی از توان فراصوت و دمای صوت دهی نشان می دهد، این در حالی است که متغیر سوم در سه سطح صفر (شکل ٦ (الف))، سطح حداقل (شکل ٦ (ب)) و سطح حداکثر (شکل ٦ (ج)) ثابت نگه داشته شده است. بر اساس این شکل، اندازه ی متوسط بلور با افزایش توان فراصوت از ۲۰ ۸ تا ۲۰۰ ۲ در دمای صوت دهی ثابت یا با افزایش دمای

فراصوت بالا، تعداد زیادی از حباب های حفره ساز در نزدیکے منبع صوتے تولیہ می شوند کے نقش مانع را بازی می کنند و سبب کاهش انتقال انرژی به مخلوط ژل می شوند. به عبارت دیگر، توان بهینه وجود دارد که در توان های بالاتر از این مقدار بهینه، اثر ممانعتی حباب ها سبب فعالیت حفره سازی کمتر می شود. از ایــن رو، بلورینگــی نسـبی نانوکاتالیزور هـای HZSM-5 دچار کاهش می شود [۱۵،۳٦]. شکل ۳ نشان می دهد که با افزایش دمای صوت دهم، میزان بلورینگی نسبی نانوكاتاليزور هاى HZSM-5 افزايـش مى يابـد، بنابرايــن دمـا می تواند بر آستانه ی حفره سازی تأثیر گذار باشد. عموماً، با افزایش دما، محدوده ی آستانه افزایش می یابد. این نتایج می تواند از افزایش در کشش سطحی یا گرانروی مایع با کاهش دما نشئت گرفته باشد. حفره سازی در توان های صوتی کمتر، کمتر می تواند به افزایش دمای واکنش به دلیل افزایش فشار بخار با گرم شدن مخلوط ارتباط داشته باشد [۳۷]. به منظور مطالعه ی اثر زمان تابش دهمی فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی، مقایسه ای بین سه کانتور در زمان های مختلف نشان داده شده در شکل ۳ انجام گرفت. الگوهای XRD مربوط به

اندکی در شدت قله ها به دست می آید. در این توان



شکل ۵ الگوی XRD مربوط به سه نمونه ی سنتز شده با زمان تابش دهی فراصوت مختلف (الف) No min (ب) (ب) ۲۰ min (۹ Run ۸) (ج) (Run ۸) در توان فراصوت (۳۰ ۳۰) و دمای صوت دهی ثابت (C° ۳۰) (Run

دمای صوت دھے مختلف نشان می دھد. ھمان طور کے در شکل ۷ (الف) قابل مشاهده است، کاتالیزور مرجع با اندازه ی بلور متوسط ۸۹۳/۳ nm دارای اندازه ی میکرو مرجع و نانوکاتالیزور سنتز شده HZSM-5 با روش است. اندازه متوسط بلور مربوط به Run ۱۸ (شکل ۷ سونوشیمیایی را برای توان فراصوت، زمان تابش دهی و (ب)) و Run ۹ (شکل ۷ (ج)) به ترتیب برابر با nm

صوتدهمی از ۱۰ تـا C^o ۵۰ در تـوان فراصـوت ثابـت دچـار کاهش می شود.

شــکل ۷ توزیــع انــدازه ی بلــور مربــوط بــه کاتالیــزور



شکل ۲ نمودارهای کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای صوتدهی برای میانگین اندازه بلور نانوکاتالیزورهای HZSM-5 در زمان تابش های مختلف (الف) ۱۰ دقیقه (ب) ۲۰ دقیقه (ج) ۳۰ دقیقه

کوچکتر و یکنواخت تر می شود. توان فراصوت برابر با N۰ W (Run ۱۸) برای به دست آوردن نانوکاتالیزور با بلور یکنواخت کافی نیست. در هر حال، همان طوری که می توان در شکل های ۷ (ج) و ۷ (د) مشاهده کرد، وقتی توان فراصوت بیشتر افزایش می یابد، تغییر قابل توجهی در اندازه ی متوسط بلور مشاهده نمی شود. این نتیجه نشان می دهد که توان فراصوت ۲۰۰ (Run ۹) به ۳۱۰/۵٦ و ۷۸/۸۱ nm است. نتایج نشان می دهد که با افزایش توان فراصوت، اندازه ی متوسط بلور مربوط به کاتالیزور HZSM-5 کاهش می یابد. توان فراصوت فرایند شکل گیری حباب های حفره ساز را القا می کند که این ها خود به عنوان هسته عمل می کنند. این پدیده می تواند شدت انتقال حرارت و جرم را در فرایند رشد بلور افزایش دهد، بنابراین سبب به دست آمدن بلور های



شکل ۷ توزیع اندازه ی بلور مربوط به کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور سنتز شده HZSM-5 با روش سونوشیمیایی برای توان فراصوت، زمان تابش و دمای صوت دهی مختلف (الف) کاتالیزور مرجع ب)(۸۸ Run)، ج) (۹ Run)، د) (۹ Run)، ه) (۳۱ Run)، و) (۹۰ Run)، ز) (۲ (۳ Run)، ح) (۸ Run)

اندازه ی کافی برای شکل گیری تعداد زیادتر و کوچکتر هسته زیاد می باشد. همان طور که در شکل ٦ نشان داده شده است، این توان درمحدوده ی بهینه برای اندازه ی متوسط بلور است. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، دمای صوت دهی بیشتر (شکل ۷ (ج)) منجر به هسته زایی سریع شده و حلالیت را افزایش می دهد. این امر منجر به بلورهای کوچکتر در مقایسه با دمای صوت دهی کمتر می شود (شکل ۷ قسمت (ه)).

تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه های سنتز شده با زمان تابشی مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. در پایین ترین زمان تابش فراصوت، تصویر FE-SEM مربوط به نمونه ۲ Run مقدار زیادی از فاز آمورف با ریزساختار نامشخص را نشان می دهد. از آنجا که شکل هسته ریزساختار بلور در طول دوره ی رشد ایجاد می شود، لذا می توان این نتیجه را به دلیل عدم وجود زمان کافی برای هسته زایی کامل و یکنواخت ارتباط داد. می توان مشاهده کرد که زمان تابش min منجر و

قابل قبولی از 5-HZSM می شود که نشان دهنده ی این است که طولانی بودن زمان تابش برای شکل گیری هسته های کوچکتر و بیشتر کافی است. هنگامی که زمان از Run ۹ ۲۰ (Run ۹) به min ۳۰ (۸ Run) افزایش می یابد، هیچگونه تغییر قابل توجهی در اندازه و شکل بلورهای تشکیل شده ی HZSM-5 به وجود نمی آید.

۳-۲-۳ تعیین شرایط بهینه

هدف اصلی از این تحقیق، تعیین مولفه های مهم و شرایط بهینه برای حداکشر کردن بلورینگی نسبی و حداقل کردن اندازه متوسط بلور نانوکاتالیزور -HZSM 5 است. مطلوبیت (desirability)، روشی ریاضی برای یافتن شرایط بهینه است که از مقدار صفر در مرز محدودیت ها تا مقدار یک در هدف تغییر می کند. شرایط بهینه پیشنهاد شده به وسیله مدل به صورت توان فراصوت برابر با ۲۱ ، زمان تابش دهی برابر با آمد. آزمایشی به منظور اعتبارسنجی شرایط بهینه پیشنهاد



شکل ۸ تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه های سنتز شده با زمان تابشی مختلف (الف) ۱۰ دقیقه (Run ۲) (ب) ۲۰ دقیقه (Run ۹) (ج) (ج) شکل ۸ تصاویر ۲۰ (Run ۹) (ب) ۲۰ دقیقه (Run ۹)

Response	Target	Prediction	Confirmation experiment	۹۵% C.I. low	۹۵% C.I. high
Relative crystallinity(%)	Maximize	54/21	$\Delta\Delta/\Delta$)	49/14	۵٩/۵۵
Mean crystal size(nm)	Minimize	۵۶/۲۸	87/W	۷/۸۳	1.4/12

جدول ٤ آزمایش اعتبارسنجی برای بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5

شده به وسیله ی مدل انجام شد. جدول ٤ نشان می دهد ب که نتیجه ی آزمایش اعتبارسنجی برای بلورینگی نسبی و ار اندازه ی متوسط بلور نانو کاتالیزور HZSM-5 دارای توافق ¹ مطلوبی با مقادیر پیش بینی شده از مدل انطباق داده شده ج در ٩٥ درصد سطح اطمینان می باشد و بنابراین، مدل ها در ¹ پیش بینی پاسخها موفق هستند.

۳-۳ تعییـــن مشــخصات نانوکاتالیـــزور بهینـــهی HZSM-5 و کاتالیــزور مرجــع

تصاوير FE-SEM مربوط به كاتاليزور هاى HZSM-5 تهيه شده به روش هیدروترمال با ٤٨ ساعت و ٤ ساعت بلورینگی در اتوکلاو به ترتیب در شکل های ۹ (الف) و ۹ (ب) نشان داده شده است. همان طوری که در شکل ۹ (الف) قابل مشاهده است، بلورها در كاتاليزور HZSM-5 ساخته شده به روش هیدروترمال مرسوم، دارای ریزساختار کروی و کلوخهشده است که این نوع ریزساختار توسط طائب و رستمیزاده قبلاً گزارش شده است [۳۸]. تصویر FE-SEM مربوط بهHZSM-5 سنتز شده به روش هیدروترمال با ٤ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو (شکل ۹ (ب)) وجـود فـاز أمـورف بـدون هيـچ سـاختار مشـخصي را نشان می دهد. در شکل ۹ (الف) می توان مشاهده کرد که ریزساختار متراکم و فشرده بدون دانه های آشکار برای کاتالیزور مرجع وجود دارد؛ درحالی که مطابق شکل ۹ (ج) و شکل ۹ (د) در دو بزرگ نمایی برای نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینے، دانہ ہای کروی شکل خیلی کوچک با سطح صافی دارنـد و كلوخهشـدن ذرات در آن كاهـش يافتـه اسـت. آزمون FT-IR كاتاليزور مرجع و نانوكاتاليزور FT-IR

بهینـه در محـدوده ۲۰۰۰ cm⁻¹ انجـام شـد. شکل ۱۰ ارتعاشات شبکه زئولیت این دو کاتالیزور را در محدوده ۲۰۰-۱٤۰۰ cm⁻¹ نشان می دهد. هر دو کاتالیزور نوارهای جذبی مشخصه HZSM-5 در محدوده ی اعداد موجبی ۰،۵۰۰ cm^{-۱} و ۱۲۲۵،۱۰۳۰ و ٤٥٠ cm^{-۱} دارند. نوار جذبی نزدیک۲-۰ E۵۰ cm نشان دهنده ارتعاش T-O واحدهای چهاروجهــى SiO₄ و AlO اسـت. همچنيــن نــوار جذبــى نزدیک ^۱-۰۵۰ تأییدکننده تشکیل ساختار بلوری HZSM-5 با حلقه های پنج عضوی است. نوارهای جذبی نزدیک اعداد موجی ۸۰۰ ۱۱۰۰ و cm⁻¹۱۲۲o مشخصه واحدهای چهاروجهی SiO₄ هستند. نوار جذبی قوی در ^۱-۱۲۰۰ cm مربوط به ارتعاش داخلی واحدهای چهاروجهی سازنده HZSM-5 یعنی SiO₄ و AlO₄ است. نوار جذبی نزدیک^{۱-} ۱۲۲۰ که مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن خارجی است، نشان دهنده تشكيل ساختارهاي بلوري HZSM-5 شامل چهار حلقه پنج عضوی هستند که اطراف محور پیچشی دو بعدی آرایـش منظمـی پیـدا کـرده اسـت [۳۹،٤٠]. همانطـور کـه در شکل ۱۰ قابل مشاهده است، تغییر قابل توجهی بین پیوندهای FT-IR برای هر دو کاتالیزور مرجع و نانوكاتاليزور بهينهى HZSM-5 وجود ندارد. اين نتيجه، تأييـد مي كنـد كـه سـنتز بـر پايـهي فراصـوت بـراي كاتاليزور HZSM-5 تأثيري بر گروههاي سطحي كاتاليزور ندارد.

میزان مساحت سطح برای هر دو کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور HZSM-5 به وسیله ی آزمایش جذب و واجذب نیتروژن اندازه گیری شد که مشخصات خواص سطحی این دو کاتالیزور در جدول ۵ فهرست شده است.



شکل ۹ تصاویر FE-SEM مربوط به کاتالیزورهای HZSM-5 تهیه شده الف) به روش هیدروترمال با ٤٨ ساعت ب) ٤ ساعت بلورینگی در اتوکلاو ج) نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینه در بزرگنمایی ۱۰، د) ۲



شکل ۱۰ آزمون FT-IR کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور FT-IR مینه در محدوده ۴۰۰۰ دست

همان⁻طوری که قبلاً اشاره شد، نانو کاتالیزور بهینه در مقایسه با کاتالیزور مرجع، افزایش در بلورینگی و کاهش در اندازه بلور در زمان بلورینگی کمتر را نشان می دهد. نانو کاتالیزور بهینه دارای ذرات کروی با کلوخه شدن کمتر است که دارای مساحت سطح BET بالاتر و مساحت سطح بیرونی بیشتر است. با کاهش کلوخه در نانو کاتالیزور 5-HZSH بهینه در مقایسه با کاتالیزور اصلی، سلول های بلوری بیشتری تولید می شود که منجر به افزایش مساحت سطح بیرونی می شوند. این نتایج تأیید می کنند که با استفاده از فراصوت به جای پیرسازی در سنتز کاتالیزور 5-HZSH می توان به کاتالیزوری با اندازه سنتز کاتالیزور 5-HZSH می توان به کاتالیزوری با اندازه بلور کوچک تر، مساحت سطح بیرونی بیشتر، بلورینگی بالاتر در زمان بلورینگی کمتر دست پیدا کرد.

sample	S_{BET} $(m^{r}.g^{-})^{a}$	S_{Micro} $(m^{\gamma}.g^{-\gamma})^{b}$	S_{Meso} $(m^{\gamma}.g^{-\gamma})^{c}$	V _{Total} (cm ^r .g ⁻¹) ^d	V_{Micro} $(\text{cm}^r.g^{-1})^e$	V _{Meso} (cm ^r .g ⁻¹) ^f
كاتاليزور مرجع	۳۵۸	۲٩.	۶٨	•/١٩٩٧	•/•۵۳۶	•/1481
نانوكاتاليزور بهينه HZSM-5	۳۹۴	1.4	۲٩.	•/7777	•/•٣۴	•/1987

جدول ۵ مشخصات فیزیکی سطح برای کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه فراصوت دهی شده

¹ Total surface areas were obtained by the BET method using adsorption data in P/P \cdot ranging from $\cdot/\cdot \Delta$ to $\cdot/\tau \Delta$.

^b Measured by t-plot method

^c Measured by t-plot method

^d Total pore volumes were estimated from the adsorbed amount at P/P $\cdot = \cdot/99$.

^e Measured by t-plot method

^f V_{meso}=V_{Total}-V_{Micro}

بلورینگے نسبی و انہدازہ ی بلور آن بے ترتیب ٥٥/٥١ درصد nm ۲۲/۳۷ است. از سوی دیگر، هیچ گونه فاز HZSM-5 در روش هیدروترمال با ۱۲۰ دقیقه پیرسازی و ٤ ساعت بلوريزاسيون در اتوكلاو تشكيل نشد. أزمايش تأییدی انجام شده در شرایط بهینه نشان داد که مقادیر حاصل از آزمایش برای بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانوكاتاليزور HZSM-5 با مقادير پيش بيني شده تطابق بسیار خوبی دارد. نتایج تأیید کردند که با افزایش توان فراصوت، زمان تابش دهی و دمای صوت دهمی، میرزان بلورینگی نسبی بالا و اندازه بلور کو چک تر به دست می آیاد، اما محدوده ی بهینه برای این متغیر ها وجود دارد. به طوری که با افزایش دمای صوتدهمی، اندازه ی بلور کاهش و بلورینگی نسبی به دلیل کاهش در حد آستانه ی حفره سازی افزایش می یابد. زمان تابش دهمی فراصوت یکی از مهم ترین متغیر ها برای رسيدن به بلورينگي بالا و اندازه ي متوسط بلور كوچكتر نسبت به دمای صوت دهمی و توان فراصوت است. این تحقيق نشان داد كه با استفاده از فراصوت به جاى مرحك ييرسازي در سنتز كاتاليزور HZSM-5 ، كاتاليزوري با اندازه ی متوسط کوچک، مساحت سطح بالا، بلورینگی بالا و کلوخگی کم ذرات در زمان بلوریزاسیون کم تر به دست می آید. همچنین انتظار می رود با استفاده

ایسن تحقیق نشسان داد که بسا بهینه سسازی متغیر هسای فراصوت، خواص فيزيكي شيميايي نانوكاتاليزور-HZSM-5 مانند میےزان بلورینگے نسبی، اندازہ ی بلور و ریزساختار می تواند مدل شود. بهینه سازی آماری متغير هاى مهم فراصوت براي سنتز سونوشيميايي نانوكاتاليزور HZSM-5 بـه صورت موفقيت آميزي بـا استفاده از روش سطح پاسخ بر اساس روش مرکب مركزى انجام شد. متغير هاى موثر فراصوت مانند توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای صوت دهمی به منظور به دست آوردن بیشترین مقدار بلورینگی نسبی و كمترين اندازه ي متوسط بلور نانوكاتاليزور HZSM-5 مررد بررسی قرار گرفت. نتایج ANOVA تأیید کرد ک توافق خوبی بین مدل های درجه دوم کاهش یافته و داده های آزمایشگاهی وجود دارد. شرایط بهینه برای توان فراصوت، زمان تابش دهمی و دمای صوت دهمی به ترتیب برابر با ۲۱/۱۸ min ،۲۳۱ W و ۲۲/۶۸ است. نتایے نشان داد کے بلورینگے نسبی و اندازہ ی بلور کاتالیـزور مرجـع بـه ترتیـب ۱۰۰% و ۸۹۳ nm اسـت؛ درحالی کے نانوکاتالیزور صوت دھے شدہ ی HZSM-5 با ۲۱ دقیقه صوت دهی و ۲ ساعت بلوریز اسیون، میزان

از روش فراصوت به جای روش پیرسازی مرسوم، به جای ۲۸ ساعت اقامت در اتوکلاو در روش هیدروترمال مرسوم، به مقدار خیلی زیادی کاهش پیدا کند که این کاهش زمان و مصرف کمتر انرژی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است.

علـت تشـكيل سـاختار بلـوري اوليـه ناشـي از تابشدهـي فراصوت و تولید نانوکریستال در مدت بسیار کوتاه، زمان اقامت در اتـوكلاو تـا رسـيدن بـه بلورينگـي كامـل بـه

فهرست علائم و نشانهها:

علائم	توضيحات
x _i	مقدار کد شدهی متغیر
X 0	مقدار واقعی xi در نقطهی مرکزی
Δx	تغيير كامل متغير
Y	پاسخ پیشبینی شدہ
k	تعداد متغيرها
eta_0	ثابت مدل
$oldsymbol{eta}_i$	ضریب خطی
$eta_{_{ii}}$	ضریب درجه دوم $eta_{_{ii}}$
X_i	متغير كد نشده
$eta_{_{ij}}$	ضريب تعامل
ε	باقيمانده مربوط به آزمايشها
\mathbb{R}^2	ضریب همبستگی
А	توان فراصوت (W)
В	زمان تابشدهی فراصوت (min)
С	دمای فراصوتدهی (C°)

مراجع

1- S.M. Alipour, R. Halladj, S. Askari, Effects of the Different Synthetic Parameters on the Crystallinity and Crystal Size of Nanosized ZSM-5 Zeolite, Rev. Chem. Eng., 30 (2014) 289-322.

2- Q. Zhang, S. Hu, L. Zhang, Z. Wu, Y. Gong, T. Dou, Facile Fabrication of Mesopore-Containing ZSM-5 Zeolite from Spent Zeolite Catalyst for Methanol to Propylene Reaction, Green Chem., 16 (2014) 77-81.

3- F. Yaripour, Z. Shariatinia, S. Sahebdelfar, A. Irandoukht, Conventional Hydrothermal Synthesis of Nanostructured H-ZSM-5 Catalysts Using Various Templates for Light Olefins Production from Methanol, J. Nat. Gas Sci. Eng., 22 (2015) 260-269.

4- J. Ahmadpour, M. Taghizadeh, Selective Production of Propylene from Methanol over High-Silica Mesoporous ZSM-5 Zeolites Treated with Naoh and Naoh/ Tetrapropylammonium Hydroxide, C.R. Chim., 18 (2015) 834-847.

5- S. Abelló, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication with Organic Hydroxides and Comparison with Naoh Leaching, Appl. Catal., A., 364 (2009) 191-198.

6- Q. Yu, X. Meng, J. Liu, C. Li, Q. Cui, a Fast Organic Template-Free, ZSM-11 Seed-Assisted Synthesis of ZSM-5 with Good Performance in Methanol-to-Olefin, Microporous Mesoporous Mater., 181 (2013) 192-200.
7- Z. Hu, H. Zhang, L. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, H. Xu, W. Shen, Y. Tang, Highly Stable Boron-Modified Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite for the Methanol to Propylene Reaction, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 2891-2895.

8- R.M. Mohamed, H.M. Aly, M.F. El-Shahat, I.A. Ibrahim, Effect of the Silica Sources on the Crystallinity of Nanosized ZSM-5 Zeolite, Microporous Mesoporous Mater., 79 (2005) 7-12.

9- R.M. Mohamed, O.A. Fouad, A.A. Ismail, I.A. Ibrahim, Influence of Crystallization Times on the Synthesis of Nanosized ZSM-5, Mater. Lett., 59 (2005) 3441-3444. 10- M. Abrishamkar, S.N. Azizi, H. Kazemian, Ultrasonic-Assistance and Aging Time Effects on the Zeolitation Process of BZSM-5 Zeolite, Z. Anorg. Allg. Chem, 636 (2010) 2686–2690.

11- S. Askari, S. Miar Alipour, R. Halladj, M. Davood

Abadi Farahani, Effects of Ultrasound on the Synthesis of Zeolites: a Review, J. Porous Mater., 20 (2013) 285-302.

12- S. Kirboga, M. Öner, Investigating the Effect of Ultrasonic Irradiation on Synthesis of Calcium Carbonate Using Box-Behnken Experimental Design, Powder Technol., 308 (2017) 442-450.

13- C. Karunakaran, S. SakthiRaadha, P. Gomathisankar, P. Vinayagamoorthy, Fe_3O_4/SnO_2 Nanocomposite: Hydrothermal and Sonochemical Synthesis, Characterization, and Visible-Light Photocatalytic and Bactericidal Activities, Powder Technol., 246 (2013) 635-642.

14- S. Askari, R. Halladj, Ultrasonic Pretreatment for Hydrothermal Synthesis of SAPO-34 Nanocrystals, Ultrason. Sonochem., 19 (2012) 554–559.

15- S. Askari, R. Halladj, Effects of Ultrasound-Related Variables on Sonochemically Synthesized SAPO-34 Nanoparticles, J. Solid State Chem., 201 (2013) 85-92. 16- Y. Liu, W. Huang, Y. Zhao, T. Dou, Ultrasound Promoted Direct Synthesis of Nano Cu-Zn-Al-ZSM-5 in Acid Medium, React. Kinet. Catal. Lett., 96 (2009) 157-163.

17- Y. Vafaeian, M. Haghighi, S. Aghamohammadi, Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over ZSM-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production via CO2 Reforming of Methane, Energy Convers. Manage., 76 (2013) 1093-1103.

18- N. Kumar, O. Masloboischikova, L. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D.Y. Murzin, Synthesis of Pt Modified ZSM-5 and Beta Zeolite Catalysts: Influence of Ultrasonic Irradiation and Preparation Methods on Physico-Chemical and Catalytic Properties in Pentane Isomerization, Ultrason. Sonochem., 14 (2007) 122-130.

19- S. Abbasian, M. Taghizadeh, Effects of Microwave and Ultrasonic-Assisted Aging on the Synthesis of H-ZSM-5 Nanozeolite and Its Catalytic Performance in Methanol Dehydration, J. Chem. Reactor Eng., 12 (2014) 355-362.

20- M. Charghand, M. Haghighi, S. Saedy, S. Aghamohammadi, Efficient Hydrothermal Synthesis of Nanostructured SAPO-34 Using Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance Toward Methanol Conversion to Light Olefins, Adv. Powder Technol, 25 (2014) 1728-1736.

21- W. Jianmei, W. Baoyu, L. Niu, S. XIANG, Effect of Aging with Ultrasound on the Synthesis Of MCM-49 Zeolite, Chin. J. Catal., 27 (2006) 375-377.

22- Ö. Andaç, M. Tatlıer, A. Sirkecioğlu, I. Ece, A. Erdem-Şenatalar, Effects of Ultrasound on Zeolite A Synthesis, Microporous Mesoporous Mater., 79 (2005) 225-233.

23- E. Hums, N.M. Musyoka, H. Baser, A. Inayat, W. Schwieger, In-situ Ultrasound Study of the Kinetics of Formation of Zeolites Na–A and Na–X from Coal Fly Ash, Res. Chem. Intermed., 41 (2015) 4311-4326.

24- K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 20673-20675. 25- S. Allahyari, M. Haghighi, A. Ebadi, S. Hosseinzadeh, Effect of Irradiation Power and Time on Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured Cuo–Zno– Al₂O₃ over HZSM-5 Used For Direct Conversion Of Syngas To DME As A Green Fuel, Energy Convers. Manage., 83 (2014) 212-222.

26- B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, N. Tajima, Y. Maeda, Effect of Reaction Vessel Diameter on Sonochemical Efficiency and Cavitation Dynamics, Ultrason. Sonochem.,16 (2009) 163–168.

27- Y. Kojima, T. Fujita, E.P. Ona, H. Matsuda, S. Koda, N. Tanahashi, Y. Asakura, Effects of Dissolved Gas Species on Ultrasonic Degradation of (4-Chloro-2-Methylphenoxy) Acetic Acid (MCPA) in Aqueous Solution, Ultrason. Sonochem., 12 (2005) 359–365.

28- S.K. Y. Kojima, H. Nomura, Effects of Sample Volume and Frequency on Ultrasonic Power in Solutions on Sonication, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 2992-2995.

29- Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of Ultrasonic Frequency and Liquid Height on Sonochemical Efficiency of Large-Scale Sonochemical Reactors, Ultrason. Sonochem., 15 (2008) 244–250.

30- P.N. Panahi, D. Salari, A. Niaei, S. Mousavi, NO Reduction over Nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co And Fe) Bimetallic Catalysts and Optimization of Catalyst Preparation by RSM, J. Ind. Eng. Chem., 19 (2013) 1793-1799.

31- P. Hayati, A.R. Rezvani, A. Morsali, P. Retailleau, S. García-Granda, Influences of Temperature, Power Ultrasound and Reaction Time on the Morphological Properties of Two New Mercury (II) Coordination Supramolecular Compounds, Ultrason. Sonochem., 34 (2017) 968-977.

32- Z. Zhang, D.W. Sun, Z. Zhu, L. Cheng, Enhancement of Crystallization Processes by Power Ultrasound: Current State of the Art and Research Advances, C Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., 14 (2015) 303-316.

33- S. Rastegar, S. Mousavi, S. Shojaosadati, S. Sheibani, Optimization of Petroleum Refinery Effluent Treatment in a UASB Reactor Using Response Surface Methodology, J. Hazard. Mater., 197 (2011) 26-32.

34- M.M. Treacy, J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition, Elsevier2007.

35- ASTM International. ASTM D5758 - 01:Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction., West Conshohocken, PA, United States, 2011, pp. 1-4.

36- S.R. Iyer, P.R. Gogate, Ultrasound Assisted Crystallization of Mefenamic Acid: Effect of Operating Parameters and Comparison with Conventional Approach, Ultrason. Sonochem., 34 (2017) 896-903.

37- J.P.L. T.J. Mason, Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH, 2002.

38- M. Rostamizadeh, A. Taeb, Highly Selective Me-ZSM-5 Catalyst for Methanol to Propylene (MTP), J. Ind. Eng. Chem., 27 (2015) 297-306.

39- S. Fathi, M. Sohrabi, C. Falamaki, Improvement of HZSM-5 Performance by Alkaline Treatments: Comparative Catalytic Study in The MTG Reactions, Fuel, 116 (2014) 529-537.

40- A.J. Koekkoek, H. Xin, Q. Yang, C. Li, E.J. Hensen, Hierarchically Structured Fe/ZSM-5 as Catalysts for the Oxidation of Benzene to Phenol, Microporous Mesoporous Mater., 145 (2011) 172-181.