

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

۴- گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق، به منظور تهیه‌ی نانو کاتالیزور HZSM-5 از روش سنتر سونوشیمیایی استفاده شده است. بدین منظور مهم‌ترین متغیرهای موثر در فرایند فراصوت شامل توان فراصوت، زمان تابش دهی و دمای محلول بررسی شد. آزمون‌های XRD و FE-SEM به ترتیب برای اندازه‌گیری میزان بلورینگی و اندازه‌ی بلور بر روی نانوکاتالیزورهای سنتز شده انجام شد. همچنین برای 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 دهی، میزان بلورینگی نسبی، افزایش و اندازه بلور، کاهش پیدا می‌کند. حداکثر بلورینگی نسبی و حداقل اندازه متوسط بلورها به ترتیب برابر با ۵۵/۵۱ درصد و ۶۲/۳۷ nm تحت شرایط بهینه با توان فراصوت W ۲۳۱، زمان تابش دهی ۲۱/۱۸ min و دمای محلول ۴۲/۶۸ C° به دست آمد. همچنین نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که روش سونوشیمیایی به شکل قابل توجهی بلورینگی نسبی را افزایش و اندازه‌ی بلورهای کاتالیزور HZSM-5 را در زمان‌های 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 ۴۸ h بلورینگی در اتوکلاو تولید می‌کند، در حالی که کاتالیزور HZSM-5 سنتز شده به روش فراصوت، با فراصوت دهی در حدود ۲۱ min و حدود ۴ h بلوریزاسیون دارای ۵۵/۵۱ درصد بلورینگی و اندازه متوسط بلوری ۶۲/۳۷ nm است. از سوی دیگر، هیچگونه فاز HZSM-5 در روش هیدروترمال با زمان پیرسازی ۱۲۰ دقیقه و ۴ h بلوریزاسیون در اتوکلاو تشکیل نمی‌شود. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که با استفاده از روش فراصوت به جای استفاده از مرحله پیرسازی در سنتز HZSM-5 می‌توان نانوکاتالیزور با بلور کوچک‌تر، بلورینگی و سطح BET بالاتر در مدت زمان بلوریزاسیون کمتر به دست آورد.

واژه‌های کلیدی

نانوکاتالیزور
روش سونوشیمیایی
توان فراصوت
زمان تابش فراصوت
دمای فراصوت دهی

*مسئول مکاتبات:

towfighi@modares.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه اتیلن و پروپیلن به عنوان محصول اصلی واحد شکست حرارتی با بخار آب هستند اما به علت انجام عملیات شکست در دمای بالا، مصرف انرژی زیاد، تولید گازهای گلخانه‌ای، افزایش چشمگیر تقاضا برای پروپیلن، تبدیل کم آن و همچنین مشکل بودن کنترل بازده الفین از طریق این فرایند، شکست حرارتی با بخار نمی‌تواند جوابگوی تقاضای جهانی باشد. فرایند شکست کاتالیزوری سیال نیز متکی به تحولات کاتالیزوری نفت خام است. از این رو با توجه به کاهش سریع منابع نفتی و افزایش تقاضا برای پروپیلن، تلاش‌های بسیاری برای پیدا کردن روش‌های جایگزین برای تولید الفین‌های سبک از منابع دیگر از قبیل زغال سنگ و گاز طبیعی صورت گرفته است. فرایند های تبدیل متانول به الفین‌ها (MTO) و تبدیل متانول به پروپیلن (MTP) به عنوان روش‌های امیدوارکننده و جالب برای تولید پروپیلن به جای روش نفتی محسوب می‌شوند. مزیت اصلی MTO یا MTP در مقایسه با شکست کاتالیزوری نفتا، مستقل بودن این فرایند ها از منابع نفتی است. آن‌ها وابسته به زغال سنگ، گاز و منابع زیست توده بوده، تحت تأثیر نوسانات قیمت نفت نیستند [۱، ۲]. زئولیت HZSM-5 با ساختار توپولوژی MFI، عملکرد خوبی را به عنوان کاتالیزور گزینش پذیر شکلی برای فرایندهای کاتالیزوری مختلف همچون ایزومریزاسیون، شکست حرارتی کاتالیزوری، آلکیلاسیون و تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها دارد. به دلیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت بالا در مقابل غیرفعال شدن، فعالیت اسیدی بالا، قابلیت تبادل یون عالی و گزینش پذیری شکلی بسیار خوب، کاتالیزور HZSM-5 انتخاب پذیری بالایی را نسبت به پروپیلن و زمان عمر طولانی در تبدیل متانول به اولفین از خود نشان می‌دهد [۳، ۴]. علی‌رغم خواص مطلوب کاتالیزور HZSM-5، فعالیت کاتالیزوری آن تحت تأثیر محدودیت‌های انتقال جرم ناشی از میکروحفره‌های کوچکش است [۴، ۵]. بنابراین، سنتز HZSM-5 با کارایی کاتالیزوری خوب، چالش مهمی در علم کاتالیزور و مواد

به حساب می‌آید [۶]. کاهش اندازه بلور به حدود نانو می‌تواند روشی مناسب برای غلبه بر این مشکلات باشد که منجر به کاهش مسیرهای نفوذ داخلی، افزایش ناحیه‌ی سطحی خارجی کاتالیزور و بهبود انتقال جرم می‌شود [۷، ۱]. علاوه بر این، استفاده از کاتالیزور HZSM-5 با اندازه‌ی بلوری کوچک، دسترسی واکنش‌دهنده به مکان‌های فعال کاتالیزور را بهبود بخشیده و سبب عملکرد کاتالیزوری بهتر آن می‌شود.

روش‌های مختلف برای سنتز کاتالیزورهای HZSM-5 با اندازه‌ی نانو در سال‌های اخیر توسعه داده شده است. یاری پورو همکاران [۳] کاتالیزورهای نانو ساختار HZSM-5 را به وسیله‌ی روش مرسوم هیدروترمال با استفاده از تراپروپیل آمونیوم هیدروکساید، تراپروپیل آمونیوم بروماید، نرمال بوتیل آمین و مورفولین به عنوان عامل‌های هدایت‌کننده حفره سنتز کردند. محمد و همکاران [۸] اثر منابع مختلف سیلیس را بر روی بلورینگی HZSM-5 با اندازه‌ی نانو با استفاده از تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، سیلیس کلئیدی، سدیم متاسیلیکات و فیومد سیلیکا مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که استفاده از فیومد سیلیکا به عنوان منبع سیلیس، منجر به بلورینگی بالاتر و اندازه‌ی بلور کوچکتر می‌شود. محمد و همکاران [۹] اثر زمان بلوریزاسیون را بر سنتز کاتالیزور HZSM-5 با اندازه‌ی نانو تحقیق نمودند. آن‌ها کاتالیزورهایی با بلورهای با اندازه ۸۰-۵۵ nm سنتز کردند. نتایج نشان داد که اندازه‌ی بلور در زمان‌های سنتز طولانی‌تر با کاهش همراه می‌شود، در حالی که بلورینگی بلور در همین شرایط افزایش می‌یابد.

در روش مرسوم هیدروترمال، افزایش دما، نسبتاً کم و غیریکنواخت‌تر است که این به دلیل وجود گرادیان دما است. یکی از مراحل آماده‌سازی سل اولیه در روش سونوشیمیایی، اعمال امواج فراصوت بر ذرات تشکیل‌دهنده زئولیت (چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4) است که تحت این عملیات واحد، اندازه هسته‌های اولیه تشکیل شده در سل اولیه تقریباً یکنواخت و مشابه

آن‌ها نشان دادند که استفاده از عملیات فراصوت در مقایسه با نمونه‌ی سنتزی با روش سنتی، ذرات بلوری کوچک‌تر و یکنواخت‌تری را تولید می‌کند که در فرایند آزمون راکتوری ریفرمینگ متان، عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. کومار و همکاران [۱۸] HZSM-5 اصلاح شده با Pt را با و بدون استفاده از تابش دهی فراصوت سنتز کردند. آن‌ها نشان دادند که استفاده از امواج فراصوت منجر به بلورهای کوچک‌تر در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده بدون فراصوت می‌شود. عباسیان و تقی‌زاده [۱۹] اثر مایکروویو و فراصوت را بر روی سنتز نانو زئولیت HZSM-5 مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که سنتز به روش فراصوت زمان بلوریزاسون را کوتاه کرده، اندازه‌ی بلور محصولات به دست آمده را کاهش می‌دهد. در سال‌های اخیر، فراصوت در سنتز سایر زئولیت‌ها مانند SAPO-34 [۲۰]، MCM-49 [۲۱]، زئولیت A [۲۲]، Na-A و Na-X [۲۳] به کار برده شده است.

باتوجه به بررسی‌های به عمل آمده در منابع و ادبیات علمی، مولفه‌های مختلفی در روش سنتز سونوشیمیایی موثر است. از میان آن‌ها می‌توان به فرکانس فراصوت [۲۴]، توان و زمان تابش [۲۵]، قطر ظرف واکنش [۲۶]، گاز حل شده [۲۷]، حجم نمونه [۲۸]، دمای محلول [۱۵]، سطح مایع [۲۹] و اندازه قطر سونوتروود (Sonotrode) [۱۵] اشاره کرد که مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین به منظور بررسی اثرات متقابل و برهم کنش این مولفه‌ها از روش‌های مختلف طراحی آزمایش ازجمله روش سطح پاسخ (Response Surface Method (RSM)) استفاده می‌شود. این روش، شامل تکنیک‌های ریاضی و آماری مناسب برای طراحی آزمایش‌ها، تولید مدل‌ها، ارزیابی اهمیت نسبی متغیرهای مستقل مختلف و برهم کنش بین آن‌ها و همچنین تخمین شرایط بهینه برای پاسخ‌های 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 مولفه‌های معرفی شده، توان و زمان فراصوت تأثیر بسیار مهمی بر اندازه‌ی بلور

هستند. این درحالی است که در روش هیدروترمال مرسوم، برای آماده‌سازی سل اولیه، عملیات پیرسازی در دمای محیط برای حدود ۱۰ ساعت انجام می‌پذیرد که همین فرایند می‌تواند باعث ایجاد هسته‌های اولیه با اندازه‌های متفاوت بشود که به تبع وجود داشتن هسته‌های اولیه با ابعاد و اندازه مختلف، انتقال حرارت به صورت یکنواخت انجام نشده و با گرادیان دما مواجه هستیم. در این روش، هسته‌زایی غیر قابل کنترل و سرعت کم اختلاط می‌تواند سبب افزایش در اندازه‌ی بلور و بلوریزاسیون غیرهمگن و زمان بلوریزاسیون طولانی شود. [۱۰، ۱۱].

در میان روش‌های مختلف، روش تابشی فراصوت یکی از قوی‌ترین ابزارها در سنتز کاتالیزورهای نانوساختار به حساب می‌آید. روش فراصوت به امکانات زیادی احتیاج نداشته و می‌تواند منجر به هسته‌زایی همگن شده، هسته‌زایی را بهبود بخشد، فرایندهای انحلال را اصلاح نموده، توزیع اندازه‌ی ذره را بهبود داده و زمان بلوریزاسیون را نسبت به روش مرسوم هیدروترمال کاهش دهد [۱۲]. در این روش، اندازه‌ی بلورها می‌تواند با تغییر متغیرهای وابسته به فراصوت به سادگی کنترل شود. اثرات شیمیایی موج‌های فراصوت به دلیل پدیده‌ی حفره‌سازی در محلول است. دمای بین ۵۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ K و فشار ۱۸۱/۸ MPa به دلیل ترکیدن حباب‌ها تولید می‌شود. چنین دمای بالایی پیوندهای شیمیایی را شکسته و سبب پیشرفت واکنش می‌شود. همچنین، آشفته‌گی ایجاد شده به وسیله‌ی 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 می‌یابد [۱۴، ۱۵]. لیو و همکاران [۱۶] اثر فراصوت بر سنتز نانوکاتالیزور Cu-Zn-Al-ZSM-5 مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که با نیم ساعت تابش فراصوت، نانوکاتالیزور ZSM-5 با اندازه ذره در حدود ۵۰ تا ۶۰ nm به دست می‌آید. وفائیان و همکاران [۱۷] نانوکاتالیزور Ni/ZSM-5 را از طریق روش سنتی تلقیح با استفاده از تابش فراصوت تهیه کردند.

شد. سپس، قالب به صورت قطره‌ای در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه شد. برای تهیه‌ی محلول B، اسید سیلسیلیک به آرامی به محلول آبی سدیم هیدروکسید اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد، محلول A به صورت قطره‌ای به محلول B اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت همزدن شدید قرار گرفت. سپس به منظور تنظیم pH، اسید سولفوریک غلیظ به مخلوط اضافه شد. سل حاصل به اتوکلاو از جنس تفلون و پوشش فولاد ضد زنگ در دمای 180°C به مدت ۴۸ ساعت برای انجام عملیات بلوریزاسیون، انتقال داده شد. پس از سپری شدن این مدت، اتوکلاو از گرمخانه خارج و تا دمای محیط 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 105°C برای یک شبانه روز خشک شد. در نهایت، به منظور دفع قالب آلی، نمونه در دمای 530°C با شیب حرارتی $3^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ برای مدت ۱۲ ساعت تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت. با انجام کلیه عملیات ذکر شده، گونه سدیمی ژئولیت ZSM-5 یعنی Na-ZSM-5 سنتز می‌شود. به منظور تبادل یونی Na-ZSM-5 و تبدیل آن به شکل هیدروژنی یعنی HZSM-5، نمونه Na-ZSM-5 در دمای 90°C به مدت ۱۰ ساعت تحت رفلاکس در تماس با محلول ۱ مولار نیتрат آمونیوم قرار گرفت. مخلوط ذکر شده صاف و برای سه مرتبه دیگر با محلول تازه نیترات آمونیوم تحت عملیات قرار داده شد. به منظور حذف باقیمانده نیترات آمونیوم، کیک تبادل یونی شده چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد، سپس در دمای 105°C برای یک شبانه روز خشک شد. در پایان، کیک خشک سفید رنگ، در دمای 530°C با شیب حرارتی $3^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ برای مدت ۱۲ کلسینه گردید. این نمونه با عنوان کاتالیزور مرجع نام‌گذاری شد.

۲-۳ سنتز سونوشیمیایی مطابق طراحی آزمایش

در سنتز نانوکاتالیزور HZSM-5 با استفاده از روش سونوشیمیایی، تهیه‌ی ماده‌ی شیمیایی جدید مشابه روش

و میزان بلورینگی نسبی مواد دارند. همچنین، دما می‌تواند بر آستانه‌ی حفره‌سازی تأثیرگذار باشد. بنابراین، هدف از این کار، تحقیق در رابطه با تأثیر توان فراصوت، زمان تابش دهی فراصوت و دمای فراصوت دهی بر بلورینگی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 است. از این رو، به دلیل هزینه بالای مورد نیاز برای تهیه‌ی قالب، به منظور بررسی تعامل بین متغیرها و کاهش تعداد آزمون‌های آزمایشگاهی، طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Method (CCD)) با سه متغیر در پنج سطح برای بهینه‌سازی مولفه‌ها، مورد استفاده قرار گرفت. به منظور به دست آوردن نقطه بهینه این متغیرها، میزان بلورینگی نسبی و اندازه‌ی بلور کاتالیزورهای تهیه شده به ترتیب با استفاده از XRD و FE-SEM اندازه‌گیری شده و به عنوان پاسخ، مورد تجزیه و تحلیل قرار داده شد.

۲ مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق، تماماً از نوع آزمایشگاهی بوده و بدون خالص‌سازی دیگری مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد شامل اسیدسیلسیلیک ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \leq 99 \text{ wt.}\%$)، نیترات آمونیوم ($99 \text{ wt.}\%$)، اسیدسولفوریک ($98 \text{ wt.}\%$)، هیدروکسید سدیم ($99/6 \text{ wt.}\%$) و تتراپروپیلن آمونیوم هیدروکسید ($40 \text{ wt.}\%$ aqueous solution) که از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند؛ در حالی که آلومینات سدیم ($55 \text{ wt.}\%$ NaAlO₂)، از شرکت رایدلدرینج (Riedel de H en) آلمان تهیه شد. برای تمام واکنش‌ها از آب دوبار تقطیر شده، استفاده شد.

۲-۲ سنتز هیدروترمال

ترکیب ژل $20\text{SiO}_2:0.05\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{TPAOH}:1.5\text{Na}_2\text{O}:200\text{H}_2\text{O}$ برای سنتز HZSM-5 در هر دو روش هیدروترمال و سونوشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه‌ی محلول A، ابتدا آلومینات سدیم به محلول آبی هیدروکسید سدیم افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط

محدوده ی ۲۰ تا ۴۰ °C بود. برای این منظور، محدوده ی دمای بین ۱۰ تا ۵۰ °C انتخاب شد تا تأثیر دمای محلول بر تشکیل نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد بررسی قرار گیرد.

۴-۲ تعیین مشخصات نانوکاتالیزورها

در این تحقیق از دستگاه پراش سنخ اشعه ایکس مدل advance Bruker d8 که مجهز به پرتو تک فام CuKα با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ kv و شدت جریان ۳۰ mA است، برای انجام آزمون XRD استفاده شد. اندازه ی بلور و ریزساختار نانوکاتالیزورهای HZSM-5 با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی FE-SEM توسط دستگاه TESCAN 3MIRA در شرایط عملیاتی ۱۵ kV ارزیابی شد. نرم افزار ImageJ نسخه ی ۱/۴۱ نیز به منظور تحلیل اندازه ی متوسط بلوری نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی های بافتی کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه HZSM-5 شامل مساحت سطح ویژه و اندازه ی حفره با استفاده از هم دمای جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ 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 $p/p_0 = 0.05 - 0.25$ محاسبه شد. حجم حفره های میکرو و توزیع اندازه حفره ی کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه ی HZSM-5 به ترتیب با استفاده از روش های نمودار t و BJH تعیین شد. حجم حفره های مزو با استفاده از اختلاف بین حجم کل حفره ها ($p/p_0 = 0.99$) و حجم حفره های میکرو محاسبه شد.

طیف فروسرخ انتقال فوریه (FT-IR) مربوط به کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه HZSM-5 در بسامد بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با استفاده از طیف سنج ۸۰ Bruker Vertex با میزان شفافیت cm^{-1} ۴ جمع آوری شد.

۵-۲ طراحی آزمایش و تحلیل آماری

در این تحقیق، روش سطح پاسخ بر اساس طراحی مرکب مرکزی با سه فاکتور، پنج سطح و چهار نقطه ی مرکزی

هیدروترمال بوده اما مرحله ی پیرسازی (۱۲۰ min) با مرحله ی فراصوت جایگزین و زمان بلوریزاسیون در اتوکلاو از ۴۸ ساعت به ۴ ساعت کاهش داده شد. در ۴۸ ساعت بلوریزاسیون با روش هیدروترمال، بلورینگی 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 ۴ ساعت برای بلوریزاسیون انتخاب شد. بنابراین، نانوکاتالیزورهای مختلف HZSM-5 با شرایط عملیاتی مختلف با استفاده از روش طراحی آزمایش سنتز شدند. با در نظر گرفتن افزایش دمای ناشی از دستگاه فراصوت، محفظه ی شیشه ای با دیوار دو جداره به صورت عمودی برای ظرف واکنش در نظر گرفته شد که درون جداره های محفظه، لوله ی مارپیچ حاوی خنک کننده مورد استفاده قرار گرفت. این کار باعث خنک شدن ژل در هنگام فراصوت دهی شده و دمای پایدار را برای انجام سنتز فراهم می آورد. مبرد حاوی اتیلن گلیکول و آب درون لوله ی مارپیچ و بین دو جداره ی دیوار مورد استفاده قرار گرفت. حسگر دما از نوع Pt-100 درون محلول ژل قرار گرفت تا دمای ژل در حین عملیات فراصوت دهی با استفاده از خنک کننده گردشی ثابت شود. پروب فراصوت (UP400S, Hielscher Ultrasonics GmbH) به صورت مستقیم درون محلول غوطه ور و عملیات فراصوت دهی با سونوتروود از جنس تیتانیوم (قطر ۷ mm) و فرکانس ۲۴ 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 دهی به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. روش مرکب مرکزی به منظور طراحی 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 ۳۲۰ W بود. زمان فراصوت بر اساس منابع علمی، بین ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. دمای محلول در طول عملیات فراصوت بر اساس تحقیقات انجام گرفته بر روی کاتالیزور مشابه مانند SAPO-34 تنظیم شد که در

که Y پاسخ پیش بینی شده، k تعداد متغیرها، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه دوم، x_i متغیر کد نشده، β_{ij} ضریب تعامل و ε باقیمانده مربوط به آزمایش‌ها هستند. در این تحقیق، با استفاده از نرم‌افزار آماری (Design-Expert 7)، طراحی فاکتوریل 2^3 با چهار نقطه‌ی مرکزی و شش نقطه‌ی محوری با در نظر گرفتن توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای فراصوت‌دهی به عنوان مولفه‌های اصلی انتخاب گردید. در نتیجه، ۱۸ آزمایش با ترتیب تصادفی به منظور کاهش اثرات مولفه‌های غیر قابل کنترل انجام گرفت. هر مولفه در طراحی در ۵ سطح مختلف (۱، ۰، -۱، -۲) مورد مطالعه قرار گرفت. محدوده‌ی آزمایش و سطوح متغیرها در CCD در جدول ۱ ارائه شده است.

۳ نتایج و بحث ۳-۱ مدل‌های انطباقی

توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای فراصوت‌دهی متغیرهایی بودند که برای بهینه‌سازی بلورینگ‌نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 اندازه‌گیری 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.

به منظور بهینه‌سازی متغیرهای فراصوت برای به دست آوردن بیشینه‌ی بلورینگ‌نسبی و حداقل اندازه‌ی بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. طراحی مرکب مرکزی یکی از رایج‌ترین روش‌های سطح پاسخ در طراحی آزمایش و بهینه‌سازی است که اطلاعات قابل توجهی را برای میزان انطباق داده‌های آزمایش در اختیار محقق قرار می‌دهد. این روش نیازی به تعداد زیاد نقاط طراحی ندارد و بنابراین کاهش هزینه‌ی کلی آزمایش را به دنبال خواهد داشت [۳۰]. برای محاسبات آماری، رابطه‌ی بین مقادیر کد شده و واقعی می‌تواند به صورت زیر توصیف شود:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (1)$$

که x_i 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 پیش‌بینی بلورینگ‌نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5، مدل‌های کاهش یافته درجه دو (quadratic) مورد استفاده قرار گرفت. مدل درجه‌ی دو به صورت زیر ارائه می‌شود [۳۳]:

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

جدول ۱ محدوده‌ی آزمایش و سطوح متغیرها در CCD

مولفه‌ها	unit	Low axial (-۲)	Low factorial (-۱)	Center (۰)	High factorial (+۱)	High axial (+۲)
A: توان فراصوت	W	۸۰	۱۴۰	۲۰۰	۲۶۰	۳۲۰
B: زمان تابش دهی	min	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
C: دمای فراصوت دهی	°C	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰

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

Run order	مؤلفه‌ها			پاسخ‌ها	
	A	B	C	بلورینگی نسبی (%)	میانگین اندازه بلور (nm)
	توان فراصوت (W)	زمان تابش‌دهی (min)	دمای فراصوت‌دهی (°C)		
Actual value (Coded value)					
۱	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۵۲/۱۳	۸۰/۴
۲	۲۰۰ (۰)	۱۰ (-۲)	۳۰ (۰)	۲۱/۷۸	۳۰۰
۳	۲۶۰ (+۱)	۱۵ (-۱)	۴۰ (+۱)	۴۲/۴۳	۱۲۲/۷
۴	۳۲۰ (+۲)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۵۲/۸۹	۱۰۳/۳۵
۵	۲۶۰ (+۱)	۲۵ (+۱)	۴۰ (+۱)	۴۹/۱۴	۹۲
۶	۲۶۰ (+۱)	۲۵ (+۱)	۲۰ (-۱)	۴۸/۷۳	۸۸/۳۳
۷	۱۴۰ (-۱)	۲۵ (+۱)	۴۰ (+۱)	۵۰/۷۴	۷۸/۳۸
۸	۲۰۰ (۰)	۳۰ (+۲)	۳۰ (۰)	۵۱/۵۸	۷۸/۵۲
۹	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۵۱/۳۴	۷۸/۸۱
۱۰	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۵۰ (+۲)	۵۰/۶۲	۸۸/۷۷
۱۱	۱۴۰ (-۱)	۲۵ (+۱)	۲۰ (-۱)	۴۰/۲	۱۳۹/۷۳
۱۲	۱۴۰ (-۱)	۱۵ (-۱)	۲۰ (-۱)	۳۴/۳	۲۰۸/۸۲
۱۳	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۱۰ (-۲)	۳۱/۲۳	۲۴۳/۸۹
۱۴	۱۴۰ (-۱)	۱۵ (-۱)	۴۰ (+۱)	۳۶/۲۵	۱۴۴/۷۸
۱۵	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۵۲/۷۸	۸۱/۴
۱۶	۲۰۰ (۰)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۵۱/۸۲	۷۹/۲
۱۷	۲۶۰ (+۱)	۱۵ (-۱)	۲۰ (-۱)	۳۶/۴	۱۸۰/۱۹
۱۸	۸۰ (-۲)	۲۰ (۰)	۳۰ (۰)	۲۴/۵۵	۳۱۰/۵۶

(۴)

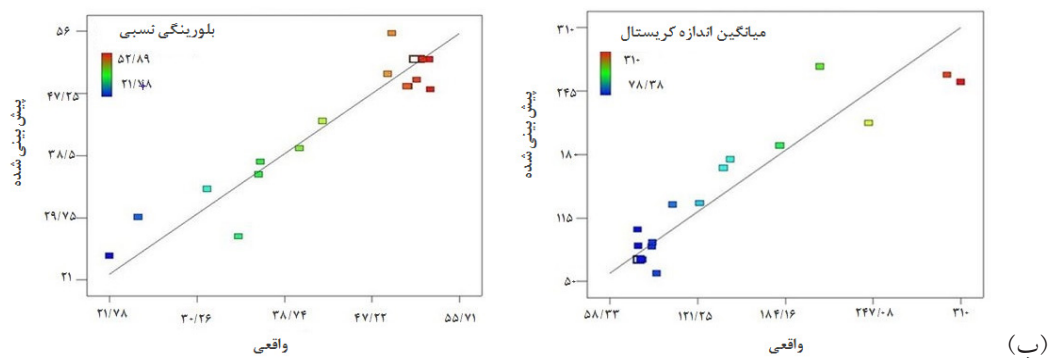
$$\text{mean crystallite size (nm)} = +72.54 - 31.36A - 43.81B - 30.59C \\ + 8.95AC + 7.98BC + 29.70A^2 + 25.35B^2 + 19.62C^2$$

در معادلات (۳) و (۴)، اعداد ۵۲/۰۷ و ۷۲/۵۴ ثابت‌های معادله هستند. همچنین A، B و C به ترتیب نشان‌دهنده توان فراصوت (W)، زمان تابش‌دهی فراصوت (min)

مدل‌های اصلاح‌شده‌ی درجه‌ی دوم برای پیش‌بینی بلورینگی نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. مدل‌های پیش‌بینی شده با فاکتورهای کد شده به صورت معادلات زیر است:

(۳)

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



شکل ۱ داده‌های پیش‌بینی 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 نمونه‌های کلسینه شده به روش هیدروترمال مرسوم به مدت ۴۸ ساعت و ۴ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو به ترتیب در شکل ۲(الف) و ۲(ب) نشان داده شده است.

قله‌های اصلی در الگوی XRD برای کاتالیزور مرجع در شکل ۲(الف) ($2\theta = 7/9, 8/9, 23/1, 23/9^\circ$) تأییدکننده تشکیل ساختار چارچوب HZSM-5 معمول است که با موارد مندرج در منابع تطابق دارد [۳۴]. در هر حال در شکل ۲(ب) مقداری فاز آمورف ژئولیت HZSM-5 دارای بلورینگی ضعیف در الگوی XRD (پس زمینه بالا آمده) ظاهر می‌شود و شدتش کاهش می‌یابد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ۴ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو در روش هیدروترمال برای تشکیل HZSM-5 کافی نیست. به منظور تعیین اثر متغیرهای مرتبط با فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5، محاسبات بر اساس روش A توصیف شده در استاندارد ASTM D5758-01 انجام گرفت [۳۵]. این محاسبات شامل مقایسه نواحی قله یکپارچه در محدوده 2θ بین ۲۲/۵ تا ۲۵ درجه‌ی کاتالیزور HZSM-5 سنتز شده به همین مولفه در نمونه‌ی با بلورینگی بالا می‌باشد. در این تحقیق، کاتالیزور مرجع بالاترین شدت‌های پراش را بین همه‌ی کاتالیزورهای سنتز شده نشان می‌دهد؛ بنابراین این کاتالیزور مرجع به عنوان ۱۰۰ درصد بلورینگی در نظر

و دمای فراصوت دهی ($^\circ\text{C}$) است. هر دو معادله نشان می‌دهند که زمان تابش فراصوت (B) مهم‌ترین مولفه تأثیرگذار در افزایش بلورینگی نسبی و کاهش میانگین اندازه بلور است. شکل‌های ۱(الف) و ۱(ب) به ترتیب داده‌های پیش‌بینی شده بر حسب داده‌های آزمایشگاهی را برای بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور نشان می‌دهند. همچنین بررسی تطبیق‌پذیری معادلات نشان داد که مقادیر ضریب همبستگی R^2 برای دو پاسخ بلورینگی نسبی و میانگین اندازه بلور به ترتیب برابر با ۰/۸۹۶ و ۰/۸۶۶ است. نتایج ANOVA مربوط به مدل درجه‌ی دوم برای بلورینگی نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور در جدول ۳ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که دو مدل با اطمینان بیشتر از ۹۵ درصد با داده‌ی آزمایشگاهی تطابق دارند ($p\text{-value} < 0/05$).

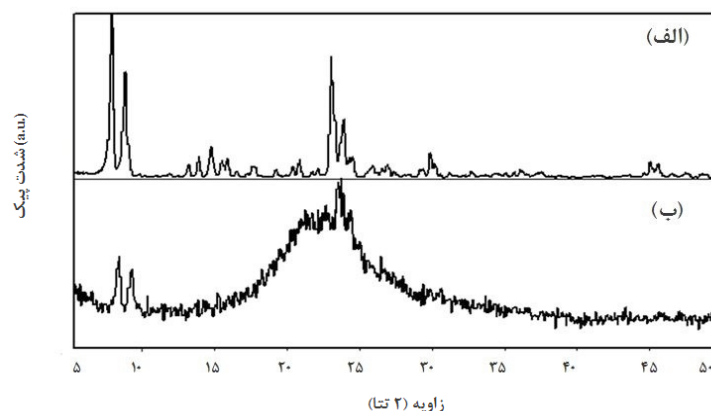
۳-۲ نمودارهای کانتور (Contour Plots)

۳-۲-۱ بلورینگی نسبی

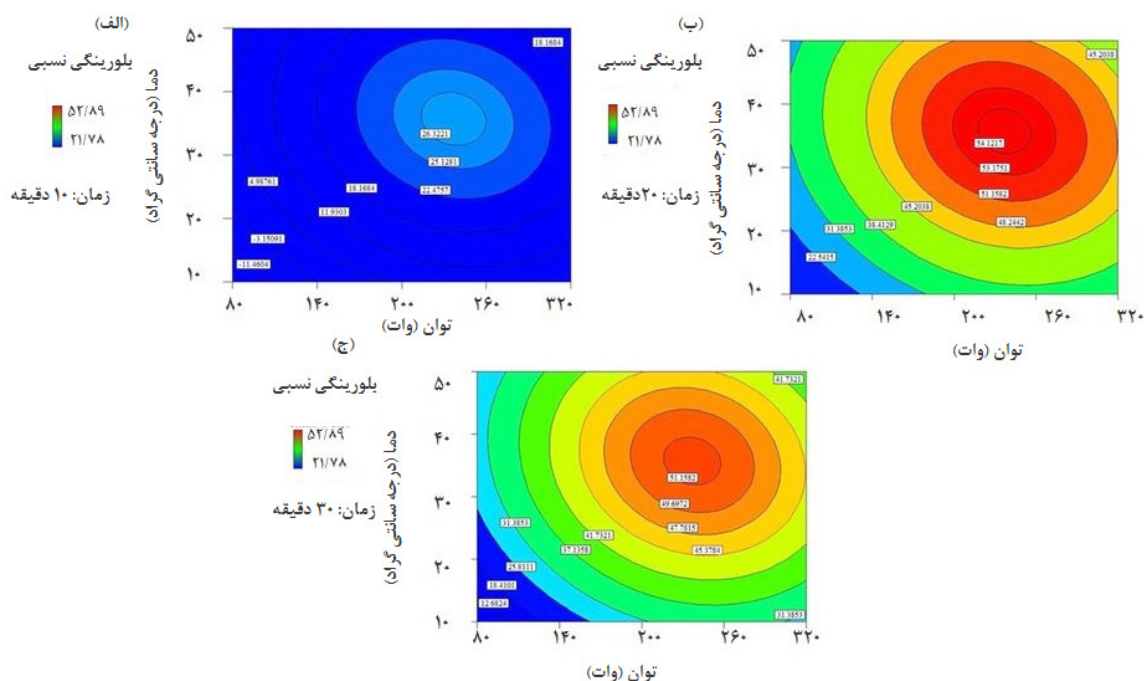
همان‌طوری که قبلاً اشاره شد، برای کاتالیزور مرجع، بلوریزاسیون به مدت ۴۸ ساعت در اتوکلاو برای رسیدن به بلورینگی کامل انجام گرفت. از آنجایی که یکی از اهداف اصلی این تحقیق، مطالعه‌ی اثر متغیرهای مرتبط به عملیات فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 است، یک نمونه بدون انجام عملیات فراصوت به وسیله ۴ ساعت بلوریزاسیون در

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

Response	Model	ANOVA for mean crystal size					
		Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p-value
Relative crystallinity (%)	Reduced quadratic model	Model	۱۶۰۱/۸۰	۷	۲۲۸/۸۳	۱۲/۳۵	۰/۰۰۰۳
		A: Power	۳۲۳/۰۱	۱	۳۲۳/۰۱	۱۷/۴۳	۰/۰۰۱۹
		B: Time	۶۱۲/۹۳	۱	۶۱۲/۹۳	۳۳/۰۷	۰/۰۰۰۲
		C: Temperature	۲۰۸/۱۵	۱	۲۰۸/۱۵	۱۱/۲۳	۰/۰۰۷۴
		AC	۴/۵۸	۱	۴/۵۸	۰/۲۵	۰/۶۳
		A ^۲	۲۳۹/۳۱	۱	۲۳۹/۳۱	۱۲/۹۱	۰/۰۰۴۹
		B ^۲	۳۱۸/۶۹	۱	۳۱۸/۶۹	۱۷/۱۹	۰/۰۰۲۰
		C ^۲	۱۶۶/۲۷	۱	۱۶۶/۲۷	۸/۹۷	۰/۰۱۳۵
		Residual	۱۸۵/۳۵	۱۰	۱۸/۵۴		
		Pure error	۱/۰۹	۳	۰/۳۶		
		$R^2 = ۰/۸۹۶۳$, $R^2_{adjusted} = ۰/۸۲۳۷$					
Mean crystal size (nm)	Reduced quadratic model	Model	۸۸۹۸۸/۶۰	۸	۱۱۱۲۳/۵۸	۷/۲۶	۰/۰۰۳۷
		A: Power	۱۵۷۳۷/۴۸	۱	۱۵۷۳۷/۴۸	۱۰/۲۷	۰/۰۱۰۷
		B: Time	۳۰۷۱۳/۴۱	۱	۳۰۷۱۳/۴۱	۲۰/۰۵	۰/۰۰۱۵
		C: Temperature	۱۴۹۷۳/۰۳	۱	۱۴۹۷۳/۰۳	۹/۷۸	۰/۰۱۲۲
		AC	۶۴۰/۲۳	۱	۶۴۰/۲۳	۰/۴۲	۰/۵۳۴۱
		BC	۵۰۹/۵۷	۱	۵۰۹/۵۷	۰/۳۳	۰/۵۷۸۲
		A ^۲	۱۹۲۴۷/۲۷	۱	۱۹۲۴۷/۲۷	۱۲/۵۷	۰/۰۰۶۳
		B ^۲	۱۴۰۱۸/۶۷	۱	۱۴۰۱۸/۶۷	۹/۱۵	۰/۰۱۴۴
		C ^۲	۸۳۹۵/۲۸	۱	۸۳۹۵/۲۸	۵/۴۸	۰/۰۴۳۹
		Residual	۱۳۷۸۴/۹۴	۹	۱۵۳۱/۶۶		
		Pure error	۴/۱۷	۳			
		$R^2 = ۰/۸۶۵۹$, $R^2_{adjusted} = ۰/۷۴۶۶$					



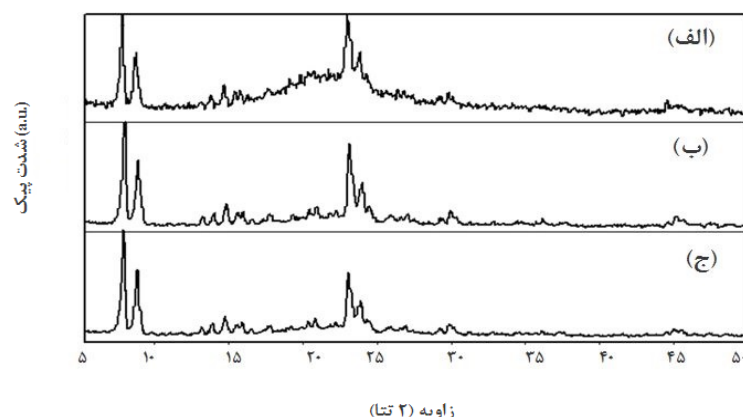
شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ی ایکس XRD مربوط به نمونه های کلسینه شده به روش هیدروترمال مرسوم (الف) به مدت ۴۸ ساعت و (ب) به مدت ۴ ساعت بلورینگی در اتوکلاو



شکل ۳ نمودارهای کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای فراصوت دهی برای بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 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 نمونه‌ی سنتز شده با توان فراصوت مختلف (۴، ۹ و ۱۸ Run) در زمان تابش دهی و دمای صوت دهی ثابت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طوری که می‌توان مشاهده کرد، با افزایش توان فراصوت، شدت قله‌های بیشتر و میزان بلورینگی بیشتر به دست می‌آید. شکل ۴ (الف) نشان می‌دهد که فاز آمورف بیشتری به جای بلور HZSM-5 تشکیل شده است و قله‌های HZSM-5 در توان ۸۰ W ظاهر نشده است. توان فراصوت بیشتر سبب تأمین انرژی بیشتر برای ژل می‌شود که این منجر به ایجاد حباب‌های حفره‌ساز بیشتری می‌شود. بنابراین، هسته‌زایی و رشد بلور می‌تواند ارتقاء یافته و سبب شتاب بخشیدن به انتقال جرم در مخلوط شود. در هر حال، با مقایسه‌ی بین شکل‌های ۴ (ب) و ۴ (ج)، می‌توان مشاهده کرد که وقتی توان فراصوت بیشتر افزایش یابد، تنها افزایش

گرفته می‌شود. نمودارهای کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای فراصوت دهی در زمان‌های مختلف برای بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 در زمان تابش‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در بخش قبل نشان داده شد، زمان تابش فراصوت یکی از موثرترین مولفه‌ها است، از این رو برای تأیید نقش زمان بر میزان بلورینگی نسبی از این مولفه در کمترین مقدار (۱۰ min)، نقطه‌ی مرکزی (۲۰ min) و بالاترین مقدار (۳۰ min) بررسی به عمل آمد. بر اساس معادله‌ی ۳، توان فراصوت نسبت به دمای صوت دهی تأثیر بیشتری بر بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورها دارد. سپس در زمان ثابت، وقتی که توان فراصوت کمتر از ۱۸۰ W و بیشتر از ۲۹۰ W است، حتی در دمای صوت دهی بالا، بلورینگی نسبی پایین به دست می‌آید. بنابراین، محدوده‌ی بهینه‌ای برای توان فراصوت به منظور رسیدن به حداکثر بلورینگی وجود



شکل ۴ الگوی XRD مربوط به سه نمونه‌ی سنتز شده با توان فراصوت مختلف (الف) ۸۰ W (Run ۱۸) (ب) ۲۰۰ W (Run ۹) (ج) W ۳۲۰ (Run ۴) در زمان تابش دهی (۲۰ min) و دمای صوت دهی ثابت (۳۰ °C)

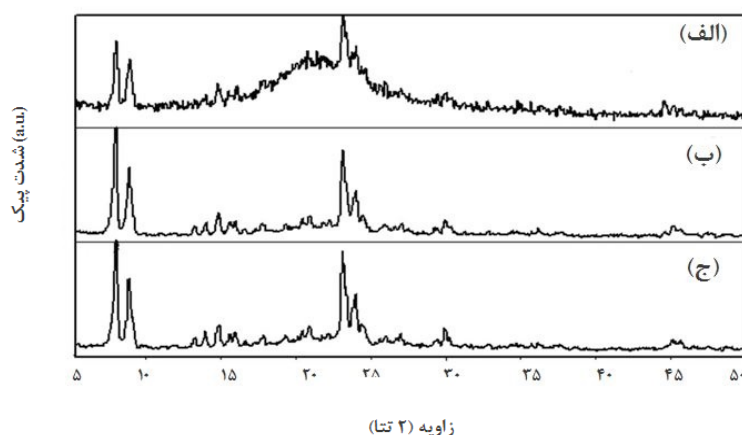
نمونه‌ها با زمان تابش مختلف ((۲، ۸ و ۹ Run)) در توان فراصوت ثابت و دمای صوت دهی در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌طوری که در شکل ۵ (الف) قابل مشاهده است، در زمان ده دقیقه (Run ۲)، قله‌های خیلی ضعیفی در XRD مشاهده می‌شود که بیانگر درجه‌ی پایینی از بلورینگی است. با افزایش در زمان تابش فراصوت، شدت قله‌ها و بلورینگی نسبی HZSM-5 افزایش می‌یابد. با مقایسه‌ی شکل‌های ۵ (ب) و ۵ (ج) می‌توان مشاهده کرد که برای زمان‌های تابش فراصوت طولانی‌تر، تنها تغییر اندکی در بلورینگی نسبی مشاهده می‌شود.

۲-۲-۳ اندازه‌ی متوسط بلور

شکل ۶ نمودارهای کانتور مربوط به اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 را به عنوان تابعی از توان فراصوت و دمای صوت دهی نشان می‌دهد، این در حالی است که متغیر سوم در سه سطح صفر (شکل ۶ (الف))، سطح حداقل (شکل ۶ (ب)) و سطح حداکثر (شکل ۶ (ج)) ثابت نگه داشته شده است. بر اساس این شکل، اندازه‌ی متوسط بلور با افزایش توان فراصوت از ۸۰ W تا ۲۷۰ W در دمای صوت دهی ثابت یا با افزایش دمای

اندکی در شدت قله‌ها به دست می‌آید. در این توان فراصوت بالا، تعداد زیادی از حباب‌های حفره‌ساز در نزدیکی منبع صوتی تولید می‌شوند که نقش مانع را بازی می‌کنند و سبب کاهش انتقال انرژی به مخلوط ژل می‌شوند. به عبارت دیگر، توان بهینه وجود دارد که در توان‌های بالاتر از این مقدار بهینه، اثر ممانعتی حباب‌ها سبب فعالیت حفره‌سازی کمتر می‌شود. از این رو، بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 دچار کاهش می‌شود [۱۵، ۳۶]. شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش دمای صوت دهی، میزان بلورینگی نسبی نانوکاتالیزورهای HZSM-5 افزایش می‌یابد، بنابراین دما می‌تواند بر آستانه‌ی حفره‌سازی تأثیرگذار باشد. عموماً، با افزایش دما، محدوده‌ی آستانه‌ی افزایش می‌یابد. این نتایج می‌تواند از افزایش در کشش سطحی یا گرانشی مایع با کاهش دما نشئت گرفته باشد. حفره‌سازی در توان‌های صوتی کمتر، کمتر می‌تواند به افزایش دمای واکنش به دلیل افزایش فشار بخار با گرم شدن مخلوط ارتباط داشته باشد [۳۷]. به منظور مطالعه‌ی اثر زمان تابش دهی فراصوت بر میزان بلورینگی نسبی، مقایسه‌ای بین سه کانتور در زمان‌های مختلف نشان داده شده در شکل ۳ انجام گرفت. الگوهای XRD مربوط به

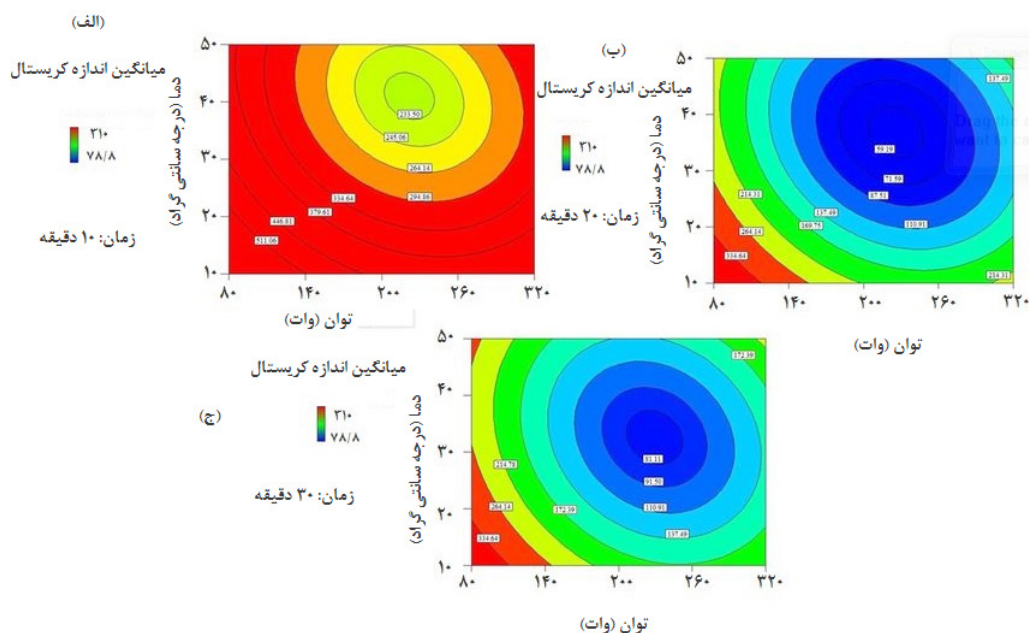


شکل ۵ الگوی XRD مربوط به سه نمونه‌ی سنتز شده با زمان تابش دهی فراصوت مختلف (الف) ۱۰ min (Run ۲) (ب) ۲۰ min (ج) ۳۰ min (Run ۸) در توان فراصوت (۲۰۰ W) و دمای صوت دهی ثابت (۳۰ °C)

دمای صوت دهی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ (الف) قابل مشاهده است، کاتالیزور مرجع با اندازه‌ی بلور متوسط $893/3 \text{ nm}$ دارای اندازه‌ی میکرو است. اندازه متوسط بلور مربوط به Run ۱۸ (شکل ۷ (ب)) و Run ۹ (شکل ۷ (ج)) به ترتیب برابر با nm

صوت دهی از ۱۰ تا ۵۰ °C در توان فراصوت ثابت دچار کاهش می‌شود.

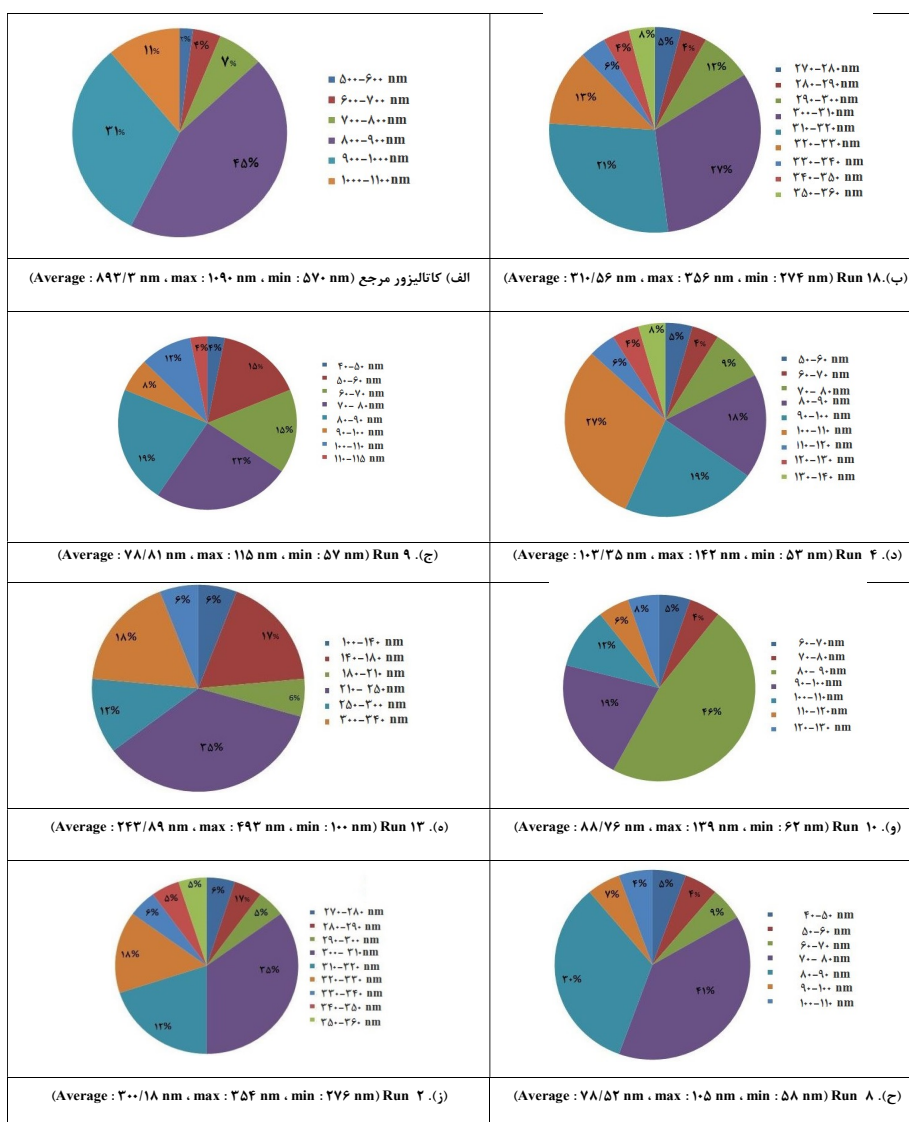
شکل ۷ توزیع اندازه‌ی بلور مربوط به کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور سنتز شده HZSM-5 با روش سونوشیمیایی را برای توان فراصوت، زمان تابش دهی و



شکل ۶ نمودارهای کانتور برای اثر تعامل توان فراصوت و دمای صوت دهی برای میانگین اندازه بلور نانوکاتالیزورهای HZSM-5 در زمان تابش‌های مختلف (الف) ۱۰ دقیقه (ب) ۲۰ دقیقه (ج) ۳۰ دقیقه

کوچکتر و یکنواخت تر می شود. توان فراصوت برابر با ۸۰ 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 W (Run ۹) به

۷۸/۸۱ nm و ۳۱۰/۵۶ 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 بلورهای



شکل ۷ توزیع اندازه ی بلور مربوط به کاتالیزور سنتز شده HZSM-5 با روش سونوشیمیایی برای توان فراصوت، زمان تابش و دمای صوت دهی مختلف (الف) کاتالیزور مرجع ب) (Run ۱۸)، ج) (Run ۹)، د) (Run ۴)، ه) (Run ۱۳)، و) (Run ۱۰)، ز) (Run ۲)، ح) (Run ۸)

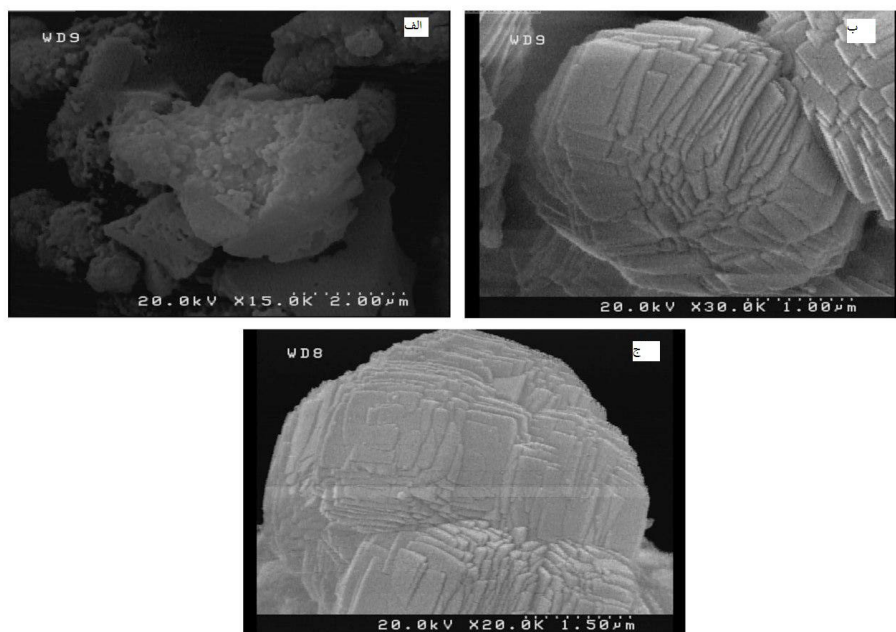
قابل قبولی از HZSM-5 می شود که نشان دهنده ی این است که طولانی بودن زمان تابش برای شکل گیری هسته های کوچکتر و بیشتر کافی است. هنگامی که زمان از ۲۰ min (Run ۹) به ۳۰ min (Run ۸) افزایش می یابد، هیچگونه تغییر قابل توجهی در اندازه و شکل بلورهای تشکیل شده ی HZSM-5 به وجود نمی آید.

۳-۲-۳ تعیین شرایط بهینه

هدف اصلی از این تحقیق، تعیین مولفه های مهم و شرایط بهینه برای حداکثر 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 ۲۳۱ W، زمان تابش دهی برابر با ۲۱/۱۸ min و دمای صوت دهی برابر با ۴۲/۶۸ °C به دست آمد. آزمایشی به منظور اعتبارسنجی شرایط بهینه پیشنهاد

اندازه ی کافی برای شکل گیری تعداد زیاد تر و کوچکتر هسته زیاد می باشد. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، این توان در محدوده 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 Run ۲ 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 ۲۰ min منجر به تولید ذرات بسیار کوچک با ریزساختار خوب و



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) ۳۰ دقیقه (Run ۸)

جدول ۴ آزمایش اعتبارسنجی برای بلورینگی نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5

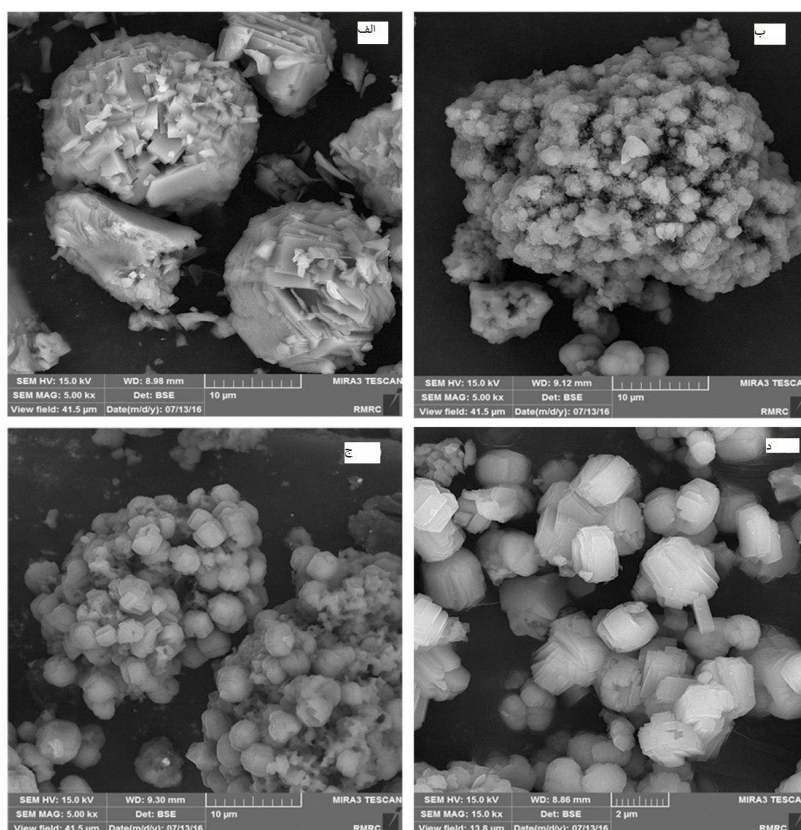
Response	Target	Prediction	Confirmation experiment	۹۵% C.I. low	۹۵% C.I. high
Relative crystallinity(%)	Maximize	۵۴/۳۹	۵۵/۵۱	۴۹/۲۴	۵۹/۵۵
Mean crystal size(nm)	Minimize	۵۶/۲۸	۶۲/۳۷	۷/۸۳	۱۰۴/۷۲

بهینه در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ انجام شد. شکل ۱۰ ارتعاشات شبکه زئولیت این دو کاتالیزور را در محدوده $1400-400\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. هر دو کاتالیزور نوارهای جذبی مشخصه HZSM-5 در محدوده‌ی اعداد موجی $1225, 1060, 800, 550\text{ cm}^{-1}$ و 450 cm^{-1} را دارند. نوار جذبی نزدیک 450 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش T-O واحدهای چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 است. همچنین نوار جذبی نزدیک 550 cm^{-1} تأییدکننده تشکیل ساختار بلوری HZSM-5 با حلقه‌های پنج عضوی است. نوارهای جذبی نزدیک اعداد موجی $1100, 800$ و 1225 cm^{-1} مشخصه واحدهای چهاروجهی SiO_4 هستند. نوار جذبی قوی در $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش داخلی واحدهای چهاروجهی سازنده HZSM-5 یعنی SiO_4 و AlO_4 است. نوار جذبی نزدیک 1225 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن خارجی است، نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای بلوری HZSM-5 شامل چهار حلقه پنج عضوی هستند که اطراف محور پیچشی دو بعدی آرایش منظمی پیدا کرده است [۳۹، ۴۰]. همان‌طور که در شکل ۱۰ قابل مشاهده است، تغییر قابل توجهی بین پیوندهای FT-IR برای هر دو کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور بهینه‌ی HZSM-5 وجود ندارد. این نتیجه، تأیید می‌کند که سنتز بر پایه‌ی فراصوت برای کاتالیزور HZSM-5 تأثیری بر گروه‌های سطحی کاتالیزور ندارد. میزان مساحت سطح برای هر دو کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور HZSM-5 به وسیله‌ی آزمایش جذب و واجذب نیتروژن اندازه‌گیری شد که مشخصات خواص سطحی این دو کاتالیزور در جدول ۵ فهرست شده است.

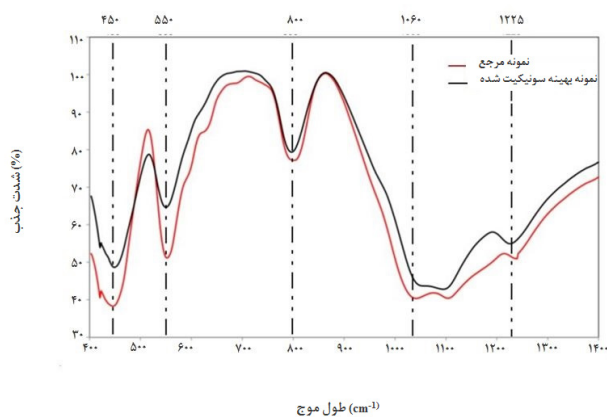
شده به وسیله‌ی مدل انجام شد. جدول ۴ نشان می‌دهد که نتیجه‌ی آزمایش اعتبارسنجی برای بلورینگی نسبی و اندازه‌ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 دارای توافق مطلوبی با مقادیر پیش‌بینی شده از مدل انطباق داده شده در ۹۵ درصد سطح اطمینان می‌باشد و بنابراین، مدل‌ها در پیش‌بینی پاسخ‌ها موفق هستند.

۳-۳ تعیین مشخصات نانوکاتالیزور بهینه‌ی HZSM-5 و کاتالیزور مرجع

تصاویر FE-SEM مربوط به کاتالیزورهای HZSM-5 تهیه شده به روش هیدروترمال با ۴۸ ساعت و ۴ ساعت بلورینگی در اتوکلاو به ترتیب در شکل‌های ۹ (الف) و ۹ (ب) نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل ۹ (الف) قابل مشاهده است، بلورها در کاتالیزور 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 به HZSM-5 سنتز شده به روش هیدروترمال با ۴ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو (شکل ۹ (ب)) وجود فاز آمورف بدون هیچ ساختار مشخصی را نشان می‌دهد. در شکل ۹ (الف) می‌توان مشاهده کرد که ریزساختار متراکم و فشرده بدون دانه‌های آشکار برای کاتالیزور مرجع وجود دارد؛ درحالی که مطابق شکل ۹ (ج) و شکل ۹ (د) در دو بزرگ‌نمایی برای نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینه، دانه‌های کروی شکل خیلی کوچک با سطح صافی دارند و کلوخه‌شدن ذرات در آن کاهش یافته است. آزمون FT-IR کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور HZSM-5



شکل ۹ تصاویر FE-SEM مربوط به کاتالیزورهای HZSM-5 تهیه شده (الف) به روش هیدروترمال با ۴۸ ساعت (ب) ۴ ساعت بلورینگی در اتوکلاو (ج) نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینه در بزرگنمایی ۱۰، ۲ (د)



شکل ۱۰ آزمون FT-IR کاتالیزور مرجع و نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینه در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$

همان‌طوری که قبلاً اشاره شد، نانوکاتالیزور بهینه در مقایسه با کاتالیزور مرجع، افزایش در بلورینگی و کاهش در اندازه بلور در زمان بلورینگی کمتر را نشان می‌دهد. نانوکاتالیزور 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 نانوکاتالیزور HZSM-5 بهینه در مقایسه با کاتالیزور اصلی، سلول‌های بلوری بیشتری تولید می‌شود که منجر به افزایش مساحت سطح بیرونی می‌شوند. این نتایج تأیید می‌کنند که با استفاده از فراصوت به جای پیرسازی در سنتز کاتالیزور HZSM-5 می‌توان به کاتالیزوری با اندازه بلور کوچک‌تر، مساحت سطح بیرونی بیشتر، بلورینگی بالاتر در زمان بلورینگی کمتر دست پیدا کرد.

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

sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	S_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	S_{Meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^d	V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^e	V_{Meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^f
کاتالیزور مرجع	۳۵۸	۲۹۰	۶۸	۰/۱۹۹۷	۰/۰۵۳۶	۰/۱۴۶۱
نانوکاتالیزور بهینه HZSM-5	۳۹۴	۱۰۴	۲۹۰	۰/۲۲۷۲	۰/۰۳۴	۰/۱۹۳۲

^a Total surface areas were obtained by the BET method using adsorption data in P/P₀ ranging from ۰/۰۵ to ۰/۲۵.

^b Measured by t-plot method

^c Measured by t-plot method

^d Total pore volumes were estimated from the adsorbed amount at P/P₀ = ۰/۹۹.

^e Measured by t-plot method

^f $V_{\text{meso}} = V_{\text{Total}} - V_{\text{Micro}}$

۴ نتیجه گیری

این تحقیق نشان داد که با بهینه سازی متغیرهای فراصوت، خواص فیزیکی شیمیایی نانوکاتالیزور- HZSM-5 مانند میزان بلورینگی نسبی، اندازه ی بلور و ریزساختار می تواند مدل شود. بهینه سازی آماری متغیرهای مهم فراصوت برای سنتز سونوشیمیایی نانوکاتالیزور HZSM-5 به صورت موفقیت آمیزی با استفاده از روش سطح پاسخ بر اساس روش مرکب مرکزی انجام شد. متغیرهای موثر فراصوت مانند توان فراصوت، زمان تابش فراصوت و دمای صوت دهی به منظور به دست آوردن بیشترین مقدار بلورینگی نسبی و کمترین اندازه ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ANOVA تأیید کرد که توافق خوبی بین مدل های درجه دوم کاهش یافته و داده های آزمایشگاهی وجود دارد. شرایط بهینه برای توان فراصوت، زمان تابش دهی و دمای صوت دهی به ترتیب برابر با ۲۳۱ W، ۲۱/۱۸ min و ۴۲/۶۸ °C است. نتایج نشان داد که بلورینگی نسبی و اندازه ی بلور کاتالیزور مرجع به ترتیب ۱۰۰٪ و ۸۹۳ nm است؛ درحالی که نانوکاتالیزور صوت دهی شده ی HZSM-5 با ۲۱ دقیقه صوت دهی و ۴ ساعت بلوریزاسیون، میزان

بلورینگی نسبی و اندازه ی بلور آن به ترتیب ۵۵/۵۱ درصد ۶۲/۳۷ nm است. از سوی دیگر، هیچ گونه فاز HZSM-5 در روش هیدروترمال با ۱۲۰ دقیقه پیرسازی و ۴ ساعت بلوریزاسیون در اتوکلاو تشکیل نشد. آزمایش تأییدی انجام شده در شرایط بهینه نشان داد که مقادیر حاصل از آزمایش برای بلورینگی نسبی و اندازه ی متوسط بلور نانوکاتالیزور HZSM-5 با مقادیر پیش بینی شده تطابق بسیار خوبی دارد. نتایج تأیید کردند که با افزایش توان فراصوت، زمان تابش دهی و دمای صوت دهی، میزان بلورینگی نسبی بالا و اندازه بلور کوچک تر به دست می آید، اما محدوده ی بهینه برای این متغیرها وجود دارد. به طوری که با افزایش دمای صوت دهی، اندازه ی بلور کاهش و بلورینگی نسبی به دلیل کاهش در حد آستانه ی حفره سازی افزایش می یابد. زمان تابش دهی فراصوت یکی از مهم ترین متغیرها برای رسیدن به بلورینگی بالا و اندازه ی متوسط بلور کوچکتر نسبت به دمای صوت دهی و توان فراصوت است. این تحقیق نشان داد که با استفاده از فراصوت به جای مرحله پیرسازی در سنتز کاتالیزور HZSM-5، کاتالیزوری 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

از روش فراصوت به جای روش پیرسازی مرسوم، به علت تشکیل ساختار بلوری اولیه ناشی از تابش دهی فراصوت و تولید نانوکریستال در مدت بسیار کوتاه، زمان اقامت در اتوکلاو تا رسیدن به بلورینگی کامل به جای ۴۸ 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.

فهرست علائم و نشانه‌ها:

علائم	توضیحات
x_i	مقدار کد شده‌ی متغیر
x_0	مقدار واقعی x_i در نقطه‌ی مرکزی
Δx	تغییر کامل متغیر
Y	پاسخ پیش‌بینی شده
k	تعداد متغیرها
β_0	ثابت مدل
β_i	ضریب خطی
β_{ii}	β_{ii} ضریب درجه دوم
x_i	متغیر کد نشده
β_{ij}	ضریب تعامل
ε	باقیمانده مربوط به آزمایش‌ها
R^2	ضریب همبستگی
A	توان فراصوت (W)
B	زمان تابش‌دهی فراصوت (min)
C	دمای فراصوت‌دهی ($^{\circ}\text{C}$)

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. Shariatnia, S. Sahebdehfar, A. Iran-doukht, Conventional Hydrothermal Synthesis of Nano-structured 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 Zeolitization 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, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 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 CO_2 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. Tatlier, 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 Cu-Zn-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. Raftegar, 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, Elsevier 2007.

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. Roostamizadeh, 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.