

## Aktivləşdirilmiş karbonun iştirakı ilə SAPO-34 katalizatorunun sintezi və metanolun olefinlərə çevrilməsi prosesində tədqiqi

H.C. İbrahimov, t.e.d.,  
R.H. Əhmədova, k.ü.f.d.  
Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** aktivləşdirilmiş karbon, SAPO-34, sonokimyəvi sintez üsulu, kiçik molekullu olefinlər, metanol.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-10-43-48

e-mail: rena\_ax@rambler.ru

**Синтез катализатора SAPO-34 с участием активированного углерода и исследование процесса превращения метанола в олефины**

Х.Дж. Ибрагимов, д.т.н., Р.Г. Ахмедова, д.ф.х.н.  
Институт нефтехимических процессов

**Ключевые слова:** активированный углерод, SAPO-34, сонохимический метод синтеза, низкомолекулярные олефины, метанол.

Показаны результаты процесса превращения метанола в низкомолекулярные олефины в присутствии силикоалюмофосфатного (SAPO-34) катализатора, синтезированного сонохимическим методом с добавлением активированного углерода, а также отражены исследования физико-химических свойств синтезированного катализатора современными методами анализа. Выявлено, что без добавления воды на сырье выход  $C_2-C_4$  олефинов в первом часу процесса составляет 66–69 % масс., но с применением смеси сырье-вода этот показатель увеличивается до 80–82 % масс. Это объясняется тем, что вода повышает эффективный срок службы катализатора за счет частичного предотвращения образования кокса.

**The synthesis of SAPO-34 catalyst in the presence of activated carbon and the study of methanole transformation process into the olephines**

H.J. Ibrahimov, Dr. in Tech. Sc., R.H. Ahmadova, PhD in Ch.Sc.  
Institute for Petrochemical Processes

**Keywords:** activated carbon, SAPO-34, sonochemical method of synthesis, low-molecular olephines, methanole.

The paper deals with the results of transformation process of methanol into the low molecule in the presence of silicoalumophosphate (SAPO-34) catalyst synthesized via sonochemical method with adding activated carbon. The studies on physico-chemical properties of synthesized catalyst with up-to-date analysis methods are presented as well. It was revealed that without adding the water into the raw, the  $C_2-C_4$  olephine yield in the first hour of process comprises 66–69 % mass, while applying raw-water mixture, the parameter increases up to 80–82 % mass. It is explained with the fact that the water increases the efficient service life of the catalyst due to the partial prevention of coke formation.

Silikoalümfosfat (SAPO) molekulyar ələkləri turşu katalizatorları olaraq sorbsiya proseslərində membran və ya adsorbent kimi, həmçinin neft-kimyə proseslərində, xüsusilə metanolun olefinlərə çevrilməsi reaksiyasında katalizator kimi istifadə üçün mühüm potensiala malikdir. Bu katalizatorlar içərisində 0.43–0.50 nm ölçülü və 8 üzlü halqalı, məsaməyə malik SAPO-34 aşığı/zəif turşuluğa və yaxşı termik/hidrotermik stabilliyə malik olduğundan, metanolun kiçik

molekullu olefinlərə çevrilməsi reaksiyasında yüksək seçicilik göstərir. SAPO-34-ün hazırlanması və onun iştirakı ilə aparılan işlər sahəsində əldə edilən mühüm inkişafa baxmayaraq, koksun əmələ gəlməsi ilə turşu mərkəzlərinin örtülməsi və məsamələrin bloklanması hesabına katalizatorun sürətli dezaktivləşməsi problem olaraq qalmaqdadır. Ona görə koks əmələgəlməyə davamlı və bununla belə metanolun konversiyasının və kiçik molekullu olefinlərin seçiciliyinin artmasına

səbəb olan SAPO-34 katalizatorunun sintezi vacib məsələlərdəndir.

İdeal fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malik, aktiv və stabil katalizatorun sintezi üçün düzgün sintez üsulunun seçilməsi, istifadə olunan komponentlərin, o cümlədən strukturun əmələ gəlməsində vasitəçi olan strukturlaşdırıcı agentlərin çeşidi və mənbəyi, kristallaşma temperaturunun müəyyənəndirilməsi vacib şərtlərdir [1–7]. Strukturlaşdırıcı agentin seçimi seolitinin sintezinə mühüm təsir göstərdiyindən, bir çox tədqiqatçılar tərəfindən qarışıq agentlərin istifadəsinə üstünlük verilmişdir [8–12].

Seolitın dar məsələlərlə xarakterizə edilməsi onun yüksək seçiciliyə malik olmasını təmin edir, bununla yanaşı bu faktor diffuziya limiti yaradır ki, sonda katalizatorla kütlə daşınmasını azaltmaqla onun daha sürətli dezaktivləşməsinə səbəb olur. Bu effektin baş verməsinin qarşısını almaq üçün istifadə olunan istiqamətlərdən biri mikroməməli seolit karkasına mezo və makroməmələrin yeridilməsidir. Bunun üçün karbon nanohissəciklərindən və karbon nanoborularından (KNB) istifadə daha perspektivli sayılır, KNB real daşınma məsələləri yaratmaq üçün tətbiqi olunur, eyni zamanda bərk agent kimi strukturlaşmada da iştirak edir [13–16].

SAPO katalizatorlarının sintez üsulları içərişində son zamanlar qeyri-ənənəvi metodların tətbiqində sürətli artım müşahidə olunur. Ultrasəs kavitasiyasından (20 kHZ-10 MHz) istifadə ilə sonokimyəvi sintez metodu nanokatalizatorların, o cümlədən SAPO-34 molekulyar ələklərinin sintezi üçün yeni metodlardandır. Digər metodlarla müqayisədə bu, çox sadə və sürətli üsuldur. Bu üsulda ultrasəs dalğalarının tezliyini dəyişməklə hissəciklərin ölçüsünü asanlıqla nəzarətdə saxlamaq mümkündür. Gelin formalaşmasından sonra onun ultrasəs dalğalarının tezliyinə məruz edilməsi homogen fazanın və yüksək səth sahəsinin yaranmasına səbəb olur. Bundan əlavə, gelin ultrasəsə işlənməsi SAPO-34 kristallarının formalaşma müddətini azaldır və alınan məhsul yüksək kristallığa malik olur [17–20].

Təqdim edilmiş məqalədə aktivləşdirilmiş karbonun əlavəsi və sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş SAPO-34 katalizatorunun fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri tədqiq edilmiş, bu katalizatorun iştirakı ilə aparılmış tədqiqatların nəticələri əks olunmuşdur.

#### Təcrübi hissə

CVD prosesi. Bərk agent kimi istifadə olu-

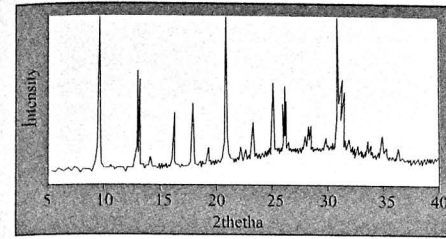
nan aktivləşdirilmiş karbon ağır piroliz qatranının (APQ) pirolizindən qaz fazadan kimyəvi çökdürmə (CVD) cihazında alınmışdır. Bu məqsədlə qurğuda yerləşdirilmiş qaba 1:1 nisbətində APQ və NaOH qarışığı tökülərək 800 °C temperaturda 3 saat müddətində qızdırılmışdır. Soyududan sonra 0.1 M HCl məhlulu ilə yuyularaq neytrallaşdırılmış və daha sonra bir neçə dəfə su ilə yuyulduqdan sonra istifadə edilmişdir. Alınmış karbon 110 °C-də 4 saat müddətində qurudulmuşdur [21].

**Sonokimyəvi üsulla sintez.** Katalizatorun sonokimyəvi üsulla sintezi zamanı komponentlərin növbə ilə əlavə edilməsi və qarışdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Beləliklə, 250 ml-lik kolbada qarışan distillə suyunun üzərinə alüminium mənbəyi kimi istifadə edilən bömit tədricən əlavə olunur və bu zaman qarışan komponentlərdə düyünlərin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün qarışdırıcının gücü artırılır. Bundan sonra fosfor mənbəyi kimi istifadə edilən fosfat turşusu əlavə edilərək məhlul 2 saat ərzində qarışdırılır. Sonra silisium mənbəyi olaraq götürülmüş SiO<sub>2</sub> və strukturlaşdırıcı agentlər kimi istifadə edilən tetraetilammoniumhidroksid (TEAOH) və morfolindən ibarət qarışıq məhlulun üzərinə əlavə olunur və komponentlər daha 24 saat qarışdırılır. Bundan sonra müvafiq miqdarda hesablanmış karbon materialı tədricən qarışan məhlula əlavə edilir və 1 saat da qarışdırılır [17, 18]. Sintez zamanı gəlin hidrogen göstəricisi yoxlanılmış və pH = 7 olduğu təyin edilmişdir. Sonokimyəvi üsulla sintez zamanı alınan gel, 20 kHZ tezlikli SONOPLUS HD 2070 (Bandelin) cihazının istifadəsi ilə arqon mühitində 15 dəq. müddətində sonolaşdırılmaya məruz edilir.

Prosesdən alınan son gel 50 ml-lik paslanmayan polad avtoklavlara köçürülür və avtoklavlar qızdırıcı bloka yerləşdirilir. Kristallaşma temperaturu avtoklavlarından birinə yerləşdirilmiş temperatur yoxlayıcısı ilə nəzarətdə saxlanılır. Gel 61 saat ərzində 180 °C temperaturda kristallaşmaya məruz edilir.

Kristallaşmadan sonra nümunələr sentrifüqləşdirilir və bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulur. Hər yuyulmadan sonra nümunələr yenidən sentrifüqləşdirilməyə məruz qalır. Ardınca sintez olunmuş nümunələr mufel qızdırıcısında 12 saat ərzində 110 °C temperaturda qurudulur və tərkibindəki üzvi agentlərin molekullarını kənarlaşdırmaq üçün 5 saat ərzində hava mühitində 550 °C-də közərdilir. Sonra alınmış katalizatorlar preslənilir, tablet formaya salınır və molekulyar ələklərdə 250–600 µm fraksiyalara ayrılır.

**Fiziki-kimyəvi göstəricilər.** Sonokimyəvi üsul vasitəsilə aktivləşdirilmiş karbonun istifadə ilə sintez olunmuş SAPO-34 seolitinin difraktoqramı şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Sonokimyəvi üsul vasitəsilə aktivləşdirilmiş karbonun istifadə etməklə sintez edilmiş SAPO-34 seolitinin rentgen-faza spektri

SAPO-34 fazasının məxsus intensiv piklər ( $2\theta = 9.58, 12.9, 16.25, 20.87, 23.3, 25.1, 26.2$  və  $31^\circ$ ) nümunənin difraktoqramında müşahidə edilir və nümunənin qarışıqsız, kubik SAPO-34 fazasına malik olduğu təsdiq olunur.

Rentgen-faza analizinə əsasən Şerer düsturundan istifadə etməklə sintez olunmuş nümunədə kristallitin orta ölçüsü təyin edilərək 57.3 nm olduğu müəyyən edilmişdir. Kristallitin ölçüsünün kiçik və monodispers olması SAPO-34 katalizatorunun effektivliyini artırır, çünki bu zaman katalizator metanolun yan məhsullara çevrilmə imkanlarını bloklayır, məhsuldarlıq yüksəlir.

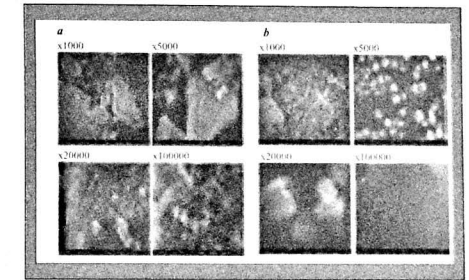
Aktivləşdirilmiş karbonun istifadə ilə alınan SAPO-34 katalizatorunda elementlərin miqdarı Al – 16.2, P – 15.8, Si – 2.34 və C – 0.2 %-dir. Sintez zamanı gələ ikinci agent kimi karbonun əlavə olunması alınan məhsulda Si-un miqdarını azaldır və bu da yalnız SAPO-34 fazasının əmələ gəlməsinə səbəb olur.

**SEM görüntülər.** Aktivləşdirilmiş karbonun istifadə etməklə sonokimyəvi üsulun tətbiqi ilə sintez edilmiş nümunənin SEM görüntülərinə əsasən o, şabazit seolitinə məxsus kubik kristallara malikdir ki, bu da nümunənin RFA analizi ilə birgə SAPO-34 fazasına və kristallik struktura sahib olduğunu təsdiqləyir (şəkil 2, b).  $\times 1000$  böyüdülmüş şəkildə əsasən hissəciklər katalizatorla bərabər paylanmışdır. Sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş digər nümunələrlə müqayisədə (kristalların orta ölçüsü  $< 100$  nm) karbonun tətbiqi ilə sintez edilmiş katalizatorunda kristalların ölçüləri nisbətən yüksəlsə də ( $> 1 \mu\text{m}$ ), həcmdə bircins paylanması ilə xarakterizə olunur (şəkil 2, a).

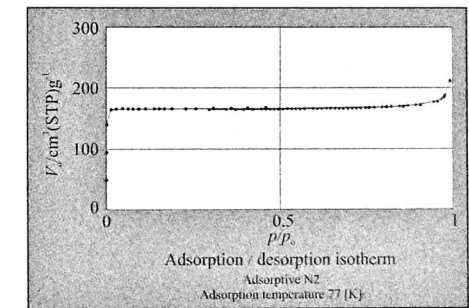
**BET.** Aktivləşdirilmiş karbonun əlavəsi ilə

sintez edilmiş SAPO nümunəsinin morfoloji xüsusiyyətlərinin analizi zamanı onun səth sahəsi  $432 \text{ m}^2 \text{ q}^{-1}$ , məsələlərinin orta diametri  $1.8 \text{ nm}$ , cəmi məsələlərinin həcmi isə  $0.30 \text{ sm}^3 \text{ q}^{-1}$  olduğu hesablanmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, sintez edilmiş nümunəyə məxsus izoterm əyrisi bir qayda olaraq nisbətən kiçik səth sahəyə malik (məsələn, aktivləşdirilmiş karbon, molekulyar ələkli seolitlər və müəyyən məməli oksidlər) mikroməməli bərk maddələrdə qeydə alınır (şəkil 3).

Göründüyü kimi, aktivləşdirilmiş karbonun tətbiqi kristalların böyüməsinə səbəb olduğu halda, məməliyə, praktiki olaraq təsir göstərmir: alınmış nümunə mikroməməlidir və bu, o deməkdir ki, sintez zamanı əlavə edilən karbon strukturlaşmada birbaşa iştirak edir (bax: şəkil 2 və 3).



Şəkil 2. Sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş SAPO-34 katalizatorlarının SEM görüntüləri: a – SAPO-34, b – SAPO-34-aktivləşdirilmiş karbon

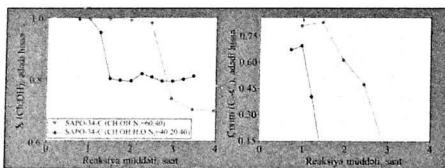


Şəkil 3. SAPO-34-aktivləşdirilmiş karbon nümunəsinin fiziosorbsiya izotermi

**Katalitik testlər.** Sintez olunan nümunənin iştirakı ilə 450 °C temperaturda, 0.125 MPa təzyiqdə, metanola görə  $2.05 \text{ q}_{\text{kat}} \cdot \text{dəq} \cdot \text{ml}^{-1}$  kontakt müddətində,  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2 = 60:40$  və  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 40:20:40$  nisbətə xammallar-

dan istifadə edilməklə 3 saat müddətində MTO prosesi aparılmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, istifadə olunan katalizatorun üzərində karbon hissəciklərinin yığılması ilə onun təcridən dezaktivləşməsi baş verir və nəticədə katalizator yarasız hala düşür. Reaksiya sisteminə xammal-su qarışığının verilməsi kiçik molekullu olefinlər üzrə seçiciliyi artırmaqla yanaşı, eyni zamanda koks əmələ gəlməsinin qarşısını da alır: xammalda suyun iştirakı koksun əmələ gəlməsini ləngidir. Su molekulları koks əmələgətiriciləri sistemdən çıxarmaqla aktiv mərkəzlərin bloklanmasının qarşısını alır. Bundan əlavə, metanol-su qarışığının istifadəsi reaksiya məhsullarının paylanmasına nəzarət etməyə də imkan verir.



Şəkil 4. Metanolun konversiyasının və kiçik molekullu olefinlərin reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri

Şəkil 4-ə əsasən xammala suyun əlavə edilməsilə metanolun konversiyasında və olefinlərin çıxımında dəyişiklik müşahidə edilir.

Dəyişiklik ondan ibarətdir ki, suyun iştirakı ilə konversiya 2.4 saat 98 % saxlanılır, xammal kimi yalnız metanoldan istifadə etdikdə isə konversiya 1.2 saat yüksək olur, reaksiyanın müddəti uzandıqca hər iki halda konversiya azalır.  $C_2-C_4$  olefinlərinin çıxımında da bu cür qanunauyğunluq müşahidə edilir. Belə ki, xammala suyun əlavə olunmadığı halda reaksiyanın əvvəlində olefinlə-

rin çıxımı 66–69 % təşkil etdiyi halda, 1.2 saatda artıq 40 %, 1.4 saatda isə kəskin azalaraq 5 %-ə enir. Suyun əlavə edilməsi ilə çıxımda artım müşahidə olunur. Bu halda reaksiyanın əvvəlində  $C_2-C_4$  olefinlərinin çıxımı 80–82 % miqdarında olur, 1.9-cu saatda çıxım 61 %, 2.4 saatda isə bu göstərici 47 % təşkil edir.

Göründüyü kimi, suyun əlavəsi kiçik molekullu kütllü olefinlərin çıxımını artırır. SAPO-34 katalizatoru üzərində bu fakt, olefinlərlə suyun güclü turşu mərkəzləri üzərinə adsorbsiyası uğrunda rəqabətin nəticəsi kimi izah edilir [19].

Sonokimyəvi üsulla ikinci agent kimi nanokarbon istifadə etməklə sintez olunmuş katalizator üzərində suyun iştirakı ilə (I) və iştirakı olmadan (II) 450 °C aparılan prosedən sonra katalizator üzərində yığılan karbon hissəciklərinin miqdarı termoproqramlaşdırıcı oksidləşmə (TPO) üsulu ilə təyin edilmiş və I halda bu göstərici 0.22, II halda isə 0.26 təşkil etmişdir. Bu onu göstərir ki, suyun istifadəsi koks əmələgəlmənin qarşısını qismən almaqla katalizatorun işləmə müddətini artırırmışdır.

#### Nəticə

Beləliklə, ağır piroliz qatranının pirolizində alınmış aktivləşdirilmiş karbonun əlavəsi və sonokimyəvi üsuldən istifadə etməklə SAPO-34 katalizatoru sintez edilmiş, bu katalizatorun iştirakı ilə metanolun kiçik molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesinin qanunauyğunluqları tədqiq olunmuşdur. Müəyyənəndirilmişdir ki, xammala su əlavə edilmədiyi halda prosesin ilk saatında  $C_2-C_4$  olefinlərinin çıxımı 66–69 % kütllə, xammal-su qarışığının tətbiqi ilə isə bu göstərici 80–82 % kütllə təşkil edir. Göstərilmişdir ki, suyun istifadəsi koks əmələgəlmənin qarşısını qismən almaqla katalizatorun erkən dezaktivləşməsinə ləngidir.

#### Ədəbiyyat siyahısı

1. Ahmadova R.H., İbragimov H.J., Rustamov M.I., Kondratenko E.V. Characteristic properties of synthesis process of olefins from methanol over microporous silicoaluminophosphate catalysts // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, 2016, № 1, s. 40-43.
2. Luckner J. Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts / A thesis for the degree of master of sciences, Alabama, 2005, p. 116.
3. Razavian M., Halladj R., Askari S. Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effects on particle size distribution // Rev. Adv. Mater. Sci., 2011, v. 29, pp. 83-99.
4. Hajjashrafi T., Kharat A.N. Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction // React. Kinet. Mech. Cat., 2013, v. 108, pp. 417-432.
5. Campelo J.M., Lagout F., Marinas J.M., Ojeda M. Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates // Applied Catalysis A: General, 2000, v. 192, № 1, pp. 85-96.
6. Jean L. Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts / A thesis for the degree of master of sciences, Alabama, 2005, 116 p.
7. Lefevre J., Mullens S., Meynen V., Jasper V.N. Structured catalysts for methanol-to-olefins conversion: a review // Chemical Papers, 2014, v. 68, № 9, pp. 1143-1153.
8. Salmasi M., Fatemi S., Hashemi S.J. MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEOAH and morpholine templates and different silica sources // Scientia Iranica C, 2012, v. 19, pp. 1632-1637.
9. Wang P., Lv A., Hu J. et al. The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction // Microporous and mesoporous materials, 2012, v. 152, pp. 178-184.
10. Ye L., Cao F., Ying W. Effect of TEOAH/DEA combination on SAPO-34's synthesis and catalytic performance // J. Porous Materials, 2011, v. 18, pp. 225-232.
11. Liu G., Tian P., Li J. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template // Microporous and mesoporous materials, 2008, v. 111, pp. 143-149.
12. Lee Y-J., Baek S-C., Jun K-W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method // Applied Catalysis A: General, 2007, v. 329, pp. 130-136.
13. Schmidt F., Paasch S., Brunner E., Kaskel S. Carbon template SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO reaction // Microporous and mesoporous materials, 2012, v. 164, pp. 214-221.
14. Schmidt I., Boisen A., Gustavsson E. et al. Carbon nanotube template growth of mesoporous zeolite single crystals // Chem. Mater., 2001, v. 13, pp. 4416-4418.
15. Soltanali S., Darian J.T. Synthesis of mesoporous SAPO-34 catalysts in the presence of MWCNT, CNF and GO as hard templates in MTO process // Powder Technology, 2019, v. 355, pp. 127-134.
16. Rimaz S., Halladj R., Askari S. Synthesis of hierarchal SAPO-34 nano catalyst with dry gel conversion method in the presence of carbon nanotubes as a hard template // Journal of colloid and interface science, 2016, v. 464, pp. 137-146.
17. Chorghand M., Haghghi M., Saedy S., Aghamohammadi S. Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: Physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins // Advanced powder technology, 2014, v. 25, pp. 1728-1736.
18. Ahmadova R., İbragimov H., Kondratenko E., Rodemerc U. Synthesis of SAPO-34 catalysts via sonochemically prepared method and its catalytic performance in methanol conversion to light olefins // Applied petrochemical research, 2018, v. 8, № 1, pp. 13-20.
19. Ahmadova R.H., İbrahimov H.J., Babayeva F.A. et al. The perspective of methanol to olefins process over nanostructured zeolite catalysts, mechanism and synthesized methods: a review // Processes of petrochemistry and oil refining, 2017, v. 18, № 2, pp. 171-187.
20. Askari S., Halladj R., Sohrabi M. Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst // Microporous and mesoporous materials, 2012, v. 163, pp. 334-342.
21. İbrahimov H.J., Akhundova K.M., Guliyev N.G., İbrahimova Z.M., Huseynov H.J. Investigation of the absorption of sunflower oil as adsorbent obtained by thermochemical activation of heavy pyrolysis resin // PPOR, 2019, v. 2, No.2, pp. 130-137.

## References

1. *Ahmadova R.H., Ibragimov H.J., Rustamov M.I., Kondratenko E.V.* Characteristic properties of synthesis process of olefins from methanol over microporous silicoaluminophosphate catalysts // *Azerbaijan Milli Elmlier Akademiyasinin Meruzeleri*, 2016, No 1, s. 40-43.
2. *Luckner J.* Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts / A thesis for the degree of master of sciences, Alabama, 2005. p. 116.
3. *Razavian M., Halladj R., Askari S.* Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effects on particle size distribution // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 29, pp. 83-99.
4. *Hajjashrafi T., Kharat A.N.* Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction // *Reac. Kinet Mech Cat*, 2013, vol. 108, pp. 417-432.
5. *Campelo J.M., Lagout F., Marinas J.M., Ojeda M.* Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates // *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol. 192, No 1, pp. 85-96.
6. *Jean L.* Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts / A thesis for the degree of master of sciences, Alabama, 2005, 116 p.
7. *Lefevere J., Mullens S., Meynen V., Jasper V.N.* Structured catalysts for methanol-to-olefins conversion: a review // *Chemical Papers*, 2014, vol. 68, No 9, pp. 1143-1153.
8. *Salmasi M., Fatemi S., Hashemi S.J.* MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEAOH and morpholine templates and different silica sources // *Scientia Iranica C*, 2012, vol. 19, pp. 1632-1637.
9. *Wang P., Lv A., Hu J. et al.* The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction // *Microporous and mesoporous materials*, 2012, vol. 152, pp. 178-184.
10. *Ye L., Cao F., Ying W.* Effect of TEAOH/DEA combination on SAPO-34's synthesis and catalytic performance // *J. Porous Materials*, 2011, vol. 18, pp. 225-232.
11. *Liu G., Tian P., Li J. et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template // *Microporous and mesoporous materials*, 2008, vol. 111, pp. 143-149.
12. *Lee Y-J., Baek S-C., Jun K-W.* Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method // *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 329, pp. 130-136.
13. *Schmidt F., Paasch S., Brunner E., Kaskel S.* Carbon template SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO reaction // *Microporous and mesoporous materials*, 2012, vol. 164, pp. 214-221.
14. *Schmidt I., Boisen A., Gustavsson E. et al.* Carbon nanotube template growth of mesoporous zeolite single crystals // *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, pp. 4416-4418.
15. *Soltanali S., Darian J.T.* Synthesis of mesoporous SAPO-34 catalysts in the presence of MWCNT, CNF and GO as hard templates in MTO process // *Powder Technology*, 2019, vol. 355, pp. 127-134.
16. *Rimaz S., Halladj R., Askari S.* Synthesis of hierarchal SAPO-34 nanocatalyst with dry gel conversion method in the presence of carbon nanotubes as a hard template // *Journal of colloid and interface science*, 2016, vol. 464, pp. 137-146.
17. *Charghand M., Haghhighi M., Saedy S., Aghamohammadi S.* Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: Physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins // *Advanced powder technology*, 2014, vol. 25, pp. 1728-1736.
18. *Ahmadova R., Ibragimov H., Kondratenko E., Rodemere U.* Synthesis of SAPO-34 catalysts via sonochemically prepared method and its catalytic performance in methanol conversion to light olefins // *Applied petrochemical research*, 2018, vol. 8, No 1, pp. 13-20.
19. *Ahmadova R.H., Ibragimov H.J., Babayeva F.A. et al.* The perspective of methanol to olefins process over nanostructured zeolite catalysts, mechanism and synthesized methods: a review // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2017, vol. 18, No 2, pp. 171-187.
20. *Askari S., Halladj R., Sohrabi M.* Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst // *Microporous and mesoporous materials*, 2012, vol. 163, pp. 334-342.
21. *Ibrahimov H.J., Akhundova K.M., Guliyev N.G., Ibrahimova Z.M., Huseynov H.J.* Investigation of the absorption of sunflower oil as adsorbent obtained by thermochemical activation of heavy pyrolysis resin // *PPOR*, 2019, vol. 2, No 2, pp. 130-137.