

بررسی مطالعاتی مکانیسم و متغیرهای موثر بر سنتز زئولیت

رعنا سلیمانی، شهریار آذرفر، سپهر صدیقی

شرکت نیتل پارس (گروه فاتح)، بخش تحقیق و توسعه، تهران - میدان ونک

R&D.01@Nitelpars.com

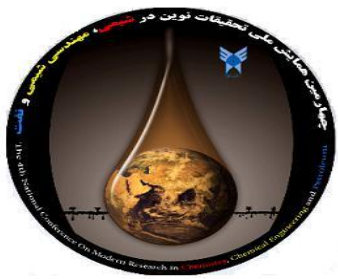
چکیده

زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های کریستالی هستند که از شبکه ۴ وجهی تتراهدرال تشکیل شده‌اند. امروزه غربال-گره‌های مولکولی با پایه زئولیتی در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی به عنوان جاذب برای حذف H_2O ، CO_2 و H_2S و همچنین به عنوان تبادل‌گره‌های یونی استفاده می‌شوند و در نتیجه از اهمیت بسیار بالایی برخوردارند. در زئولیت‌ها می‌توان با تغییر نسبت استوکیومتری Si به Al انواع مختلفی از زئولیت‌ها را سنتز نمود. این نوع جاذبها معمولاً در دمای $200^\circ C$ به صورت هیدروترمال سنتز می‌شوند. متغیرهایی از جمله غلظت واکنش‌دهنده‌ها، دما، زمان، سرعت اختلاط، خلوص فازها، سرعت کریستالیزاسیون و pH، از متغیرهای اصلی هستند که بر سنتز تاثیر بسزایی دارند. در هنگام فرآیند سنتز، ابتدا یک ژل غیر بلوری آمورف تشکیل شده و سپس طی فرآیند هسته زایی فاز کریستالی زئولیت تشکیل می‌شود. پس از تشکیل کریستالها با استفاده از عامل‌های ساختار دهنده و مواد معدنی کننده ساختار و مقاومت مکانیکی آن شکل می‌گیرد. در نهایت با بهینه سازی و تغییر هر یک از پارامترهای فوق، امکان دستیابی به ساختارهای متفاوتی از غربال مولکولی با کاربردهایی متفاوت وجود دارد. در این مقاله تلاش شده است تا ضمن مطالعه مروری تاثیر شرایط عملیاتی و سنتزی متفاوت بر عملکرد و کارایی زئولیت بدست آمده، اهمیت این ماده مهم و کارایی آن در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی مشخص گردد.

واژه‌های کلیدی: غربال مولکولی، زئولیت، سنتز، فرآیند هیدروترمال

۱ - مقدمه

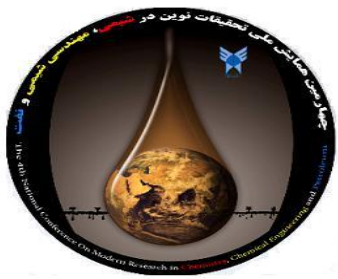
زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستالی متشکل از عناصر اصلی گروه اول و دوم (IA, IIA) مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم بوده و از لحاظ ساختاری، همانند پلیمرهای غیر آلی، کریستالی و بسیار پیچیده هستند. این مواد از شبکه‌ی سه بعدی تتراهدرال تشکیل شده‌اند، که این شبکه‌ها با اشتراک گذاشتن یون اکسیژن به یکدیگر متصل گشته‌اند [۱]. هر تتراهدرال در شبکه دارای بار منفی است که این بار بوسیله‌ی دیگر کاتیون‌ها، خنثی می‌شوند. این ساختار دارای کانال‌ها یا تخلخل‌های متصل به هم است که



بوسیله‌ی مولکول‌های آب و کاتیون‌ها اشغال می‌شود. کاتیون‌ها متحرک بوده و معمولاً قابلیت تبادل یونی نیز دارند [۱و۲]. آب موجود نیز می‌تواند به صورت خود به خود (معمولاً بوسیله‌ی استفاده از حرارت) تبخیر و زدوده شود که باعث تخلخل و ایجاد کانال‌هایی در ساختار زئولیت‌ها می‌شود. کانال‌های موجود در ساختار کریستالی می‌توانند بصورت یک، دو یا سه بعدی باشند [۱-۳]. معمولاً نوع دو یا سه بعدی به عنوان جاذب و کاتالیزور استفاده می‌شود. در اکثر ساختارهای زئولیتی، واحدهای سازنده‌ی اولیه به صورت واحدهای ساختاری ثانویه در کنار هم قرار می‌گیرند. این واحدهای ساختاری ثانویه می‌توانند ساختارهای مکعبی، هگزاگونال و یا مکعبی - هشت وجهی داشته باشند. در نهایت ساختار شبکه‌ای، از تجمع واحدهای ساختاری ثانویه بدست می‌آید [۲].

در سال ۱۷۵۶ کرومنسته که یک معدن شناس سوئدی بود، برای اولین بار مینرال زئولیت استیلبیت (Stilbite) را کشف کرد [۱]. از سال ۱۷۷۷ نویسندگان زیادی به توصیف ویژگی زئولیت‌ها مانند ویژگی‌های جذبی، تبادل کاتیونی برگشت‌پذیر و نم زدایی آن پرداختند [۱]. در سال ۱۹۲۵ ویگل و استینهف، اولین اثر غربال‌کنندگی مولکولی از زئولیت‌ها را گزارش نمودند. تیلور و پائولینگ نیز اولین ساختار تک کریستال از مینرال زئولیت را در سال ۱۹۳۰ توصیف نمودند [۲]. در سال ۱۹۵۵ تی بی رید و دی دلبیورک ساختار زئولیت مصنوعی A را گزارش نموده و در سال ۱۹۵۹ کاتالیزوری ایزومریک بر پایه‌ی زئولیت Y توسط یونیون سنتز شد [۱]. در سال ۱۹۶۲ موبیل - اوایل زئولیت‌های X را به عنوان کاتالیزور کراکینگ هیدروکربن‌ها معرفی کرد [۱]. چند سال بعد (۱۹۶۷ - ۱۹۶۹) موبیل - اوایل از سنتز زئولیت‌های با سیلیس بالا (β و ZSM-۵) خبر دادند. در سال ۱۹۷۴ هنکل از زئولیت A به عنوان جایگزینی برای فسفات‌ها در صنعت پاک‌کننده استفاده نمود و در سال ۱۹۷۷ یونیون از قابلیت زئولیت‌ها بعنوان تبادلگر یونی استفاده کرد [۱]. در سال ۱۹۸۲، غربال‌های مولکولی کریستالی با تخلخل‌های میکرونی از جنس آلومینوفسفات‌ها بوسیله‌ی ویلسون و همکارانش توصیف شد. پس از آن و در سال ۱۹۸۶ اعضای دیگری از خانواده‌ی غربال‌های مولکولی بر پایه‌ی آلومینوفسفات‌ها مانند SAP, MEAPO, MeAQSO, ELAPO, EIAPSO تولید و ارائه شدند [۱].

دهه‌ی ۱۹۸۰ به عنوان دهه‌ی توسعه در زمینه‌ی سنتز ثانویه و اصلاح شیمیایی زئولیت‌ها معروف است. شبکه‌های غنی‌شده از سیلیسیم در بیش از دوازده نوع زئولیت با استفاده از روش‌های ۱- اصلاح ترموشیمیایی بوسیله استخراج اسیدی ثانویه و یا بدون آن، ۲- شیمی محلول آبی رقیق آمونیوم فلئوروسیلیکات، ۳- عملیات فراوری در دمای بالا بوسیله‌ی سیلیسیم تتراکلراید، ۴- عملیات فراوری در دمای پایین بوسیله‌ی گازهای فلئورین، تعریف شدند [۲-۶].



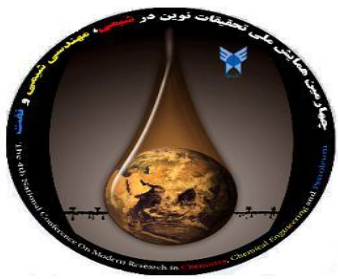
۲- دسته‌بندی ساختاری

بر اساس یک دسته‌بندی ابتدایی، زئولیت‌ها به چهار گروه زئولیت‌ها با سیلیس کم، متوسط، بالا و غربال‌های مولکولی سیلیسی تقسیم می‌شوند. با افزایش نسبت Si به Al در شبکه زئولیت، خواص آن‌ها نیز تغییر نموده و پایداری گرمایی با افزایش درصد سیلیس افزایش می‌یابد [۷و۸]. در واقع پایداری گرمایی زئولیت‌های با سیلیس کم 700°C و برای غربال‌های مولکولی سیلیسی این عدد 1300°C است. گزینش پذیری سطحی در زئولیت‌های با سیلیس کم، بسیار مناسب است. این ویژگی در زئولیت‌های با سیلیس بالا و غربال‌های مولکولی سیلیسی برعکس است. در واقع این زئولیت‌ها آب گریزند [۸]. خاصیت اسیدی این مواد با افزایش نسبت Si به Al در شبکه تقویت می‌گردد. با افزایش نسبت Si به Al، غلظت کاتیون و ظرفیت تبادل یونی (براساس نسبت آلومینیوم) کاهش می‌یابد [۷و۸]. ساختار زئولیت‌های با سیلیس کم در اکثر موارد از حلقه‌های تتراهدرال چهار، شش و هشت تایی تشکیل شده است. زئولیت‌های با سیلیس کم که با نام‌های X و A نمایش داده می‌شوند، دارای آلومینیوم اشباع شده بوده و دارای بالاترین میزان غلظت کاتیون هستند و از خود خواص جذبی بهینه نشان می‌دهند. این جاذبها دارای سیستم کانال سه بعدی بوده و از تخلخل مناسبی برخوردارند. این نوع از زئولیت‌ها دارای سطحی بسیار ناهمگن بوده و سطح آن‌ها آب دوست است [۷-۱۰].

۳- مکانیسم سنتز رشد کریستال و هسته زایی

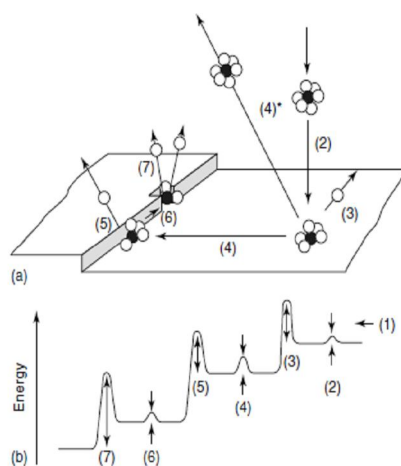
زئولیت‌های غربال مولکولی معمولاً در دمای کمتر از 200°C به صورت هیدروترمال سنتز می‌شوند [۱]. در فرایند سنتز ابتدا هسته زایی فاز کریستالی رخ داده و بعد از آن کریستال‌ها رشد می‌کنند. در این فرایند متغیرهایی مانند اجزای واکنش‌دهنده، مواد شروع‌کننده، میزان آب، سرعت هم زدن و دما تاثیر گذار بوده و می‌توانند روی فاز کریستالی تشکیل شده، خلوص فازها، توزیع اندازه محصول و زمان سنتز اثر بگذارند [۳]. در ابتدا یک ژل غیر بلوری (آمورف) شکل می‌گیرد. سپس محلول واسط به سطح کریستال در حال رشد نفوذ می‌نماید. در حالت عادی امکان انتقال جامد به جامد امکان پذیر نمی‌باشد. در زمان‌های اولیه، حوزه‌های کوچک کریستال (در حد میکرو) وجود دارد که در فاز ژل بصورت آمورف ظاهر می‌شود. فرض می‌شود که این هسته‌های همراه با کاتالیست در سراسر ژل به طور یکنواخت توزیع شده‌اند. در ابتدا در فاز ژل به صورت غیرفعال قرار دارند و بعد از حل شدن ژل در اثر جدا شدن (رشد کردن) فعال می‌شوند [۱۱-۱۳].

تشکیل کریستال‌ها از یک محلول طی فرایند هسته زایی رخ می‌دهد. هسته زایی به صورت مجموعه‌ای از فرایندهای اتمی و مولکولی تعریف می‌شود که در آن اتم‌ها و مولکول‌های فاز واکنش‌دهنده به خوشه‌ای از فاز محصول تغییر حالت می‌دهد. هسته‌زایی در غیاب ذرات خارجی یا کریستال‌هایی در محلول است که همگن می‌باشد و در حضور ذرات خارجی در محلول به صورت ناهمگن رخ می‌دهد. مجموعه‌ی هر دو نوع هسته زایی را هسته زایی اولیه می‌گویند. هسته زایی ثانویه زمانی رخ می‌دهد که هسته در حضور کریستال‌هایی از جنس مشابه تحریک شود [۳و۴].



۱-۳ رشد کریستال‌ها

رشد کریستال‌ها مجموعه‌ای از فرایندهاست که در آن یک اتم یا مولکول به سطح یک کریستال متصل شده و باعث افزایش اندازه آن می‌شود. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، این فرایندهای مختلف در چهار مرحله انتقال اتم‌ها به محلول، اتصال اتم‌ها به سطح، حرکت اتم‌ها در سطح، اتصال اتم‌ها به لبه و اتصال آن‌ها به یکدیگر صورت می‌گیرند. فرایند اول، فرایند انتقال نامیده می‌شود. درحالی‌که به فرایندهای بعدی، فرایندهای سطحی گفته می‌شود. به دلیل اینکه این مراحل مختلف در یک مجموعه رخ می‌دهد کندترین مرحله، سرعت رشد کریستال را کنترل می‌کند [۳و۴و۱۴].

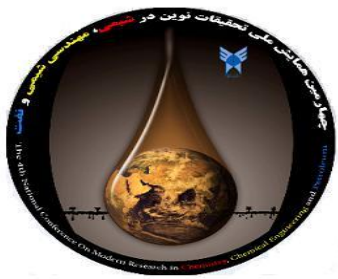


شکل ۱- شمایی از فرایند رشد کریستال‌ها [۵]

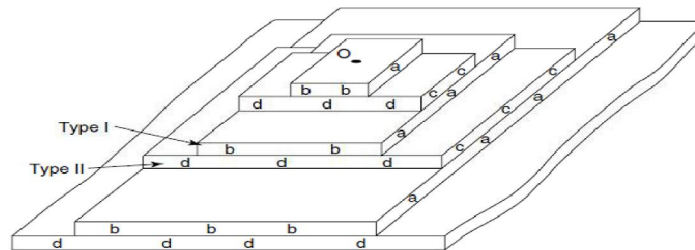
۲-۳ ساختار سطح کریستال

تئوری‌های رشد کریستال بر مبنای بررسی ساختار سطح کریستال صورت می‌گیرد. یکی از مدل‌های پرکاربرد توسط کاسل مطرح شد [۱]. این مدل سطح کریستال را ساخته شده از واحدهای مکعبی فرض می‌کند (شکل (۲)) که لایه‌هایی در ارتفاع یک اتم دارند. این لایه‌ها در سطح خود گیره‌هایی دارند که این سطح بین لایه‌ها ممکن است شامل واحدهای درحال رشد، خوشه‌ها و فضاهای خالی باشد. براساس این مدل، واحدهای درحال رشد متصل شده در سطح، یک پیوند و در لبه‌ها و گره‌ها دو یا سه پیوند را تشکیل می‌دهند که پایدارترین گره‌های ساختار را دارند [۵].

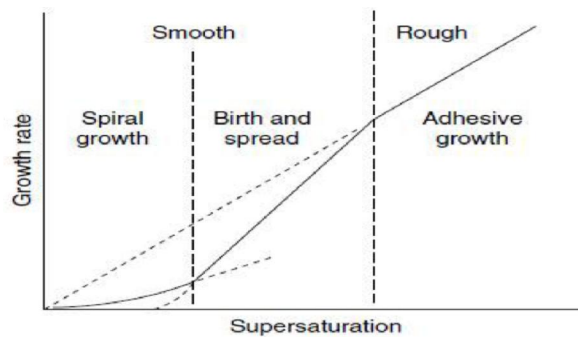
در شکل (۲) شکل‌گیری لایه‌ها با مکانیسم جانشینینی نشان داده شده است. فرایند با اتصال واحدهای در حال رشد به گره لایه‌ها ادامه می‌یابد. گره در طول لبه حرکت می‌کند تا به انتها برسد سپس مکانیسم رشد بسته به ساختار سطح به سه دسته تقسیم می‌شود. اگر سطح زبر باشد مکانیسم رشد چسبندگی است درحالی‌که اگر سطح صاف باشد رشد به صورت تولید و تکثیر رخ می‌دهد [۱۵-۱۷]. در شرایط نیروی محرکه بالا (High super saturation) سطح از حالت نرم به زبر تغییر حالت می‌دهد [۵]. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در نقاط فوق اشباع پایین، سطح صاف است و مکانیسم رشد چرخشی است. بعد از



رسیدن به نقطه فوق اشباع بحرانی، مکانیسم تولید و تکثیر حاکم می‌شود. در فوق اشباع‌های بالا سطح به حالت زبر تغییر حالت می‌دهد و رشد در رژیم چسبندگی ادامه می‌یابد.



شکل ۲- شکل‌گیری لایه‌ها با جانشینی [۵]



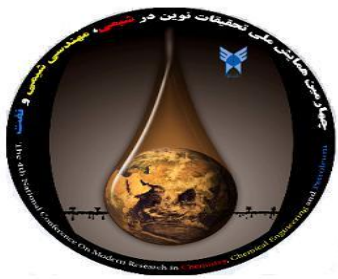
شکل ۳- منحنی رشد به صورت تابعی از فوق اشباع [۵]

۴- هسته زایی و رشد در ژئولیت‌ها

سرعت هسته زایی، نوع محصولات شکل گرفته و خواص ذره‌ای (خواص مورفولوژی و توزیع اندازه ذره) به پارامترهای زیادی بستگی دارد. این پارامترها شامل شرایط محیطی و اختلاط ژل و هم چنین پارامترهای وابسته به pH ترکیب، آب همراه و نسبت اجزای واکنش‌دهنده، قالب‌بندی، غلظت و قدرت یونی است [۱۳و۵].

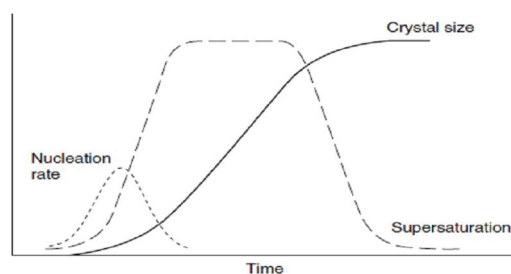
به طور کلی سنتز ژئولیت‌ها شامل مراحل زیر می‌شود [۱۳-۲۲]:

- مخلوطی از واکنش‌دهنده‌های غیر بلورین شامل یون‌های ساختاری (مثل Al, Si, P, Zn, Ga...) در یک محیط بازی (اگر چه برخی ژئولیت‌ها می‌توانند در یک محیط اسیدی نیز شکل گیرند)، این عمل منجر به تشکیل یک فاز غیر همگنی می‌شود که به طور نسبی واکنش داده و به آن فاز آمورف (غیر بلورین) اولیه گفته می‌شود. حالت این فاز آمورف بین ژل و فاز کلوئیدی متغیر است.
- حرارت دادن مخلوط واکنش (بالای ۱۰۰°C) در فشار اتوکلاو فلزی. قبل از این مخلوط واکنش در یک بازه زمانی (بین یک ساعت تا چند روز) به هم زده می‌شود.



- تشکیل فاز آمورف ثانویه در شرایط شبه تعادلی با فاز محلول. به دلیل تأثیرات ساختاری کاتیون‌ها در محلول این فاز ساختارهایی منظمی به خود می‌گیرد.
- بعد از مرحله القا، هسته‌ها شکل می‌گیرند. زمان آسایش، زمان لازم جهت انجام سه مرحله قبلی برای رسیدن به یک جامد آمورف شبه پایاست.
- رشد مواد زئولیت با مصرف جامد آمورف.

این مراحل در بیشتر زئولیت‌ها مشترک هستند ولی در هر نوع سنتز، بسته به نوع زئولیت ممکن است مراحل اضافه شده یا بعضی مراحل حذف شوند. شکل (۴) نوع خاصی از منحنی کریستالیزاسیون را نشان می‌دهد که هم سرعت هسته زایی و هم طول کریستال (کریستالینیتی) به صورت تابعی از زمان سنتز رسم شده است. این شکل تایید می‌کند که هسته زایی فقط بعد از زمان القا رخ می‌دهد. سپس سرعت هسته زایی به سرعت افزایش می‌یابد و بعد به صفر می‌رسد [۵]

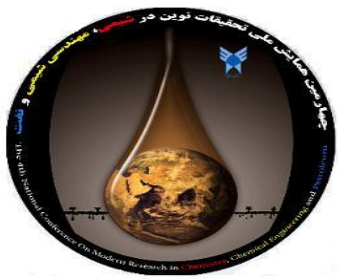


شکل ۴- سرعت هسته زایی و رشد (هم چنین فوق اشباع) را به صورت تابعی از زمان [۵]

بعد از شکل‌گیری تعدادی از هسته‌ها، رشد کریستال‌ها رخ می‌دهد. در ابتدا سرعت رشد به صورت نمایی افزایش می‌یابد و سریعاً به حالت پایا رسیده در نهایت بعد از اتمام هسته‌ها به صفر می‌رسد. افزایش فوق اشباع هسته زایی و رشد را افزایش می‌دهد بعد از رسیدن به حالت پایا فوق اشباع کاهش می‌یابد. بعد از وارد شدن تمام هسته‌ها به فاز در حال رشد فوق اشباع نیز به صفر می‌رسد [۵].

۴-۱ هسته زایی زئولیت

حین تشکیل فاز آمورف ثانویه کمی ساختار منظم‌تر می‌شود. بعد از این مرحله ممکن است بعضی از سطوح ساختار یافته به اندازه مناسب رسیده و شروع به رشد به یک اندازه ماکروسکوپی کنند. زمان دهی (Aging) محلول اولیه روی توزیع نهایی اندازه کریستال‌ها تأثیرگذار است و می‌توان اطلاعاتی در مکانیسم هسته زایی از روی آن به دست آورد [۱۶ و ۱۷]. استفاده از تکنیک دانه نشانی می‌تواند وجه تمایزی بین دانه نشانی اولیه و ثانویه باشد. در سنتز زئولیت‌ها بیشتر بحث روی مکانیسم هسته زایی بوده که می‌تواند همگن، غیرهمگن (هسته زایی اولیه) یا ثانویه (القا شده با کریستال) باشد. مطالعات نشان می‌دهد که هسته زایی



بیشتر در ژل و سطح مشترک ژل - محلول جایی که گرادیان غلظت هسته‌ها بیشتر است رخ می‌دهد. مطالعات اخیر در سنتز محلول‌های رقیق نشان داده که هسته زایی در داخل ذرات کلوئیدی ژل رخ می‌دهد [۱۲و۵].

۴-۲ رشد کریستال‌ها روی زئولیت

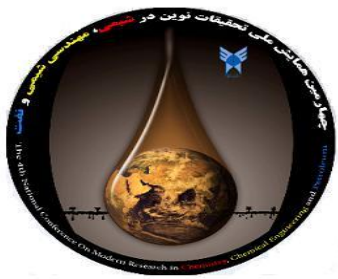
با وجود تعداد زیادی از متغیرها مثل نوع ساختار، قالب‌بندی، ترکیب اجزا و روش‌های سنتز مشاهده شده که در بیشتر فرایندهای کریستالیزاسیون (سنتز ژل یا سنتز محلول رقیق) رشد کریستال‌ها به صورت خطی افزایش می‌یابد [۱۴و۱۵]. رشد زئولیت تحت تاثیر پارامترهایی نظیر دما، ترکیب ژل، هم‌زدگی و اختلاط تغییر می‌کند. در حالت کلی سرعت رشد زئولیت از مقدار آن در فازهای چگال‌تر کمتر است. خطی بودن فرایند رشد حتی تا انتهای فرایند موجب پیدایش مکانیسم کنترل سطح می‌شود [۱۴].

۵- عامل‌های ساختار دهنده (SDA) Structure Directing Agent

دلیل استفاده از عامل‌های ساختار دهنده (SDA) در جهت ایجاد ساختارهای جدید زئولیت است. اندازه، شکل هندسه، سختی و آب‌گریزی از ویژگی‌های مهم SDA است که باعث توانایی آن‌ها در تشکیل ساختارهای زئولیت می‌شود. SDA های خیلی کوچک و کروی تمایل به تشکیل حفره‌های کوچک و مواد متخلخل دارند. با افزایش اندازه مولکول‌های آلی، آب‌گریزی آن نیز افزایش می‌یابد. که باعث محدودیت حلالیت آن در محیط‌های آبی و توانایی آن در تشکیل یون‌های حل شده می‌شود. برهم‌کنش کاتیون‌های حل شده و ذرات سیلیکای چگال در محلول کریستالی، تاثیر زیادی در محصولات کریستالی دارد [۱۱].

۵-۱ معدنی‌کننده‌ها (Mineralizers)

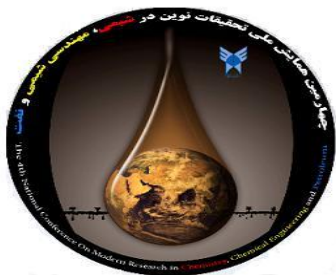
از ویژگی‌های روش‌های معمول سنتز زئولیت استفاده از غلظت بالای هیدروکسید جهت ایجاد خاصیت معدنی در ذرات سیلیکا و آلومینات در مخلوط واکنش است. انتخاب غلظت مناسب از هیدروکسید جهت ایجاد تعادل بین ذرات محلول و ذرات جامد موجود در ژل لازم است. غلظت بالای یون هیدروکسید مخلوط را از حالت تعادل خیلی دور می‌کند و مانع کریستالیزاسیون می‌شود. زیرا حلالیت آلومینیوم و سیلیسیم در غلظت‌های بالای هیدروکسید خیلی زیاد است [۲۲و۲۳]. به عبارت دیگر غلظت پایین توانایی حل کردن ذرات جهت اتصال آن‌ها به کریستال‌های در حال رشد را ندارد و منجر به تشکیل یک فاز آمورف می‌شود. غلظت هیدروکسید هم چنین در انتقال فاز شبه پایدار به فاز پایدار تاثیر می‌گذارد. در بیشتر موارد، فاز شبه پایدار فاز زئولیت است و به عنوان اولین فاز کریستال می‌شود [۲۲و۲۴]. در بیشتر موارد فاز شبه پایدار به فاز ناخواسته چگال مثل زئولیت P، سودالیت، آنالسیم و کوارتز تغییر حالت می‌دهد. بنابراین پیدا کردن غلظت مناسب از هیدروکسید جهت دست‌یابی به فاز مطلوب قبل از ایجاد ناخالصی‌های چگال، حائز اهمیت است. علاوه بر این غلظت هیدروکسید هم چنین می‌تواند روی سرعت کریستالیزاسیون، اندازه‌ی کریستال‌ها نسبت Si/Al و محصولات شکل‌گرفته تاثیرگذار باشد. به عنوان مثال نقش غلظت یون هیدروکسید با استفاده از $N\text{-methylpyrrolidinium}$ ۱.۴ به عنوان ساختار دهنده را در نظر می‌گیریم [۲۲]. در نسبت ثابت $\text{Si/Al}=30$ ، کریستال ZSM-۱۲ از ژل حامل $\text{OH/Si}=6$ شکل می‌گیرد. نسبت $\text{OH/Si}=1$ منجر به ایجاد TMU-۹ شد. در کنار هیدروکسید یون فلورید نیز می‌تواند نقش معدنی را در سنتز زئولیت و فسفات داشته باشد [۲۳]. فلانینگن (Flanigen) و



همکارانش اولین کسانی بودند که از فلوراید در سنتز ژئولیت جهت آماده کردن ژئولیت MFI با سیلیس بالا به نام سیلیکالیت استفاده کردند [۷]. استفاده از یون فلورید سایت‌های معیوب سطح ژئولیت‌های سیلیس بالا را کاهش می‌دهد و پایداری آن‌ها را افزایش می‌دهد. استفاده از فلورید هم چنین توزیع سیلیکون را در مواد سیلیکواآلومینوفسفات بهبود می‌دهد. روشی که در آن سیلیکون جانشین فسفر یا آلومینیوم فسفات (ALPO) در تعیین قدرت اسیدی محصول نهایی تاثیر زیادی می‌گذارد. در سطوح پایین سیلیکا سیلیکون‌های ایزوله (Si-Al-Si) با چهار آلومینیوم در همسایگی خود وجود دارند [۷ و ۲۳]. چون Al الکترون‌گاتیوی پایینی دارد اتم‌های ایزوله سیلیسیم سایت‌های اسیدی ضعیفی را ایجاد می‌کنند. با جانشینی بیشتر یون‌های سیلیسیم در ساختار سایت‌های سیلیکونی ایجاد می‌شوند که در آن Si می‌تواند یک سیلیکون در لبه سایت ایجاد شده و سه (Si-Al-Si) در گوشه‌های داخلی سایت داشته باشد [۲۳ و ۲۶ و ۲۷]. به خاطر الکترون‌گاتیوی بالاتر سیلیکون سایت‌های Si با سیلیسیم بیشتر قدرت اسیدی بالاتری دارند. بنابراین جهت ماکزیمم کردن قدرت اسیدی سیلیکواآلومینو فسفات باید تا حد امکان سیلیکون جهت ایجاد سایت‌های فعالی که در لبه‌ها و گوشه‌های خود سیلیسیم دارند وارد ساختار کرد [۱۰].

۶- نتیجه گیری

در مقاله حاضر به بررسی مطالعاتی پارامترهای مهم در سنتز ژئولیت‌ها پرداخته شد. به طور کلی نوع فرایند انتخابی، غلظت واکنش‌دهنده، میزان و نسبت مواد انتخابی از جمله Si و Al، مواد معدنی‌کننده و مواد ساختار دهنده، pH محلول، همگی از عوامل مهم و تاثیرگذار در سنتز هستند. همان‌طور که اشاره شد می‌توان با تغییر نسبت Si و Al خواص ژئولیت را تغییر داد زیرا افزایش Si در مخلوط واکنش باعث افزایش پایداری گرمایی و خاصیت اسیدی می‌شود و این امر می‌تواند خواص ژئولیت بدست آمده را تحت الشعاع خود قرار دهد. پرکاربردترین روش در سنتز ژئولیت‌ها استفاده از فرآیند هیدروترمال است که در دمای 200°C سنتز می‌شود. در حین فرآیند ابتدا در مرحله‌ی هسته‌زایی، کریستال‌ها تشکیل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اگر هسته‌زایی در غیاب ذرات خارجی باشد، همگن است. ولی در حضور ذرات خارجی به صورت ناهمگن می‌باشد. در مرحله هسته‌زایی پارامترهای بسیاری در سرعت و تشکیل کریستال‌ها نقش دارد. در طی مراحل سنتز ژئولیت، کندترین مرحله، رشد کریستال‌ها می‌باشد. از دیگر عوامل مهم در سنتز کنترل pH محلول است که عموماً در محدوده ۱۰-۱۱ کنترل می‌شود. نوع کاتیون به کار رفته تاثیر بسزایی در سنتز دارد. زیرا در مرحله هسته‌زایی بعد از تشکیل فاز آمورف حضور کاتیون‌ها باعث به وجود آمدن ساختارهای منظم می‌شود. در حالت کلی سرعت رشد کریستال‌های ژئولیت به صورت فرایندهای خطی می‌باشد که باعث پیدایش مکانیسم سطحی می‌شود. استفاده از عامل‌های ساختاردهنده در آبگریزی، سختی و شکل ژئولیت‌ها بسیار چشم‌گیر است. زیرا SDA جزء ترکیبات آلی هستند که باعث محدودیت در حلالیت ژئولیت‌ها در محیط آبی و توانایی آن در تشکیل یون‌های حل شده می‌شود. همان‌طور که در مقاله حاضر اشاره شد یکی دیگر از عواملی که در سنتز نقش دارد استفاده از هیدروکسیدها جهت ایجاد خاصیت معدنی‌کنندگی است. نتایج نشان داد خلالت Si و Al در غلظت‌های بالای هیدروکسید بسیار زیاد است. به همین دلیل مخلوط واکنش از حالت تعادلی دور می‌شود. در غلظت‌های پایین هیدروکسید کریستال‌ها به خوبی نمی‌توانند رشد کنند و در نتیجه فاز آمورف تشکیل می‌شود. در نتیجه انتخاب غلظت مناسب از هیدروکسید از دیگر پارامترهای مهم در سنتز است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت بهینه کردن و با استفاده از غلظت و میزان مناسب Si/Al در pH ۹-۱۰، غلظت مناسب هیدروکسید، استفاده از SDA ها می‌توان پودر ژئولیت با ساختار و خواص متفاوت را سنتز کرد و در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی از آن استفاده کرد.

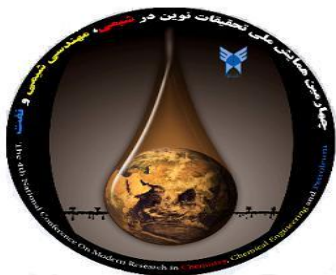


تشکر و قدردانی

بدین وسیله مراتب سپاس و تشکر خود را از جناب آقای مهندس فرشید نوربخش (مدیریت محترم عامل شرکت نیتل پارس) و همچنین جناب آقای مهندس سید محمدعلی فاطمی (مدیریت عامل گروه فاتح) اعلام داشته و از حمایت‌های مادی و معنوی و همچنین پیشنهادات سازنده و ارزشمند آنها، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

مراجع

- [۱] Georgiev, Dimitar, et al. "SYNTHETIC ZEOLITES-STRUCTURE, CLASIFICATION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS." Int. Scientific Conf., Stara Zagora. Vol. ۷. ۲۰۰۹.
- [۲] Wang, Zhuopeng, Jihong Yu, and Ruren Xu. "Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials." Chemical Society Reviews ۴۱,۵ (۲۰۱۲): ۱۷۲۹-۱۷۴۱.
- [۳] Gonthier, Sylvie, et al. "Further comments on the role of autocatalytic nucleation in hydrothermal zeolite syntheses." Zeolites ۱۳,۶ (۱۹۹۳): ۴۱۴-۴۱۸
- [۴] de Moor, Peter-Paul EA, Theo PM Beelen, and Rutger A. van Santen. "In situ observation of nucleation and crystal growth in zeolite synthesis. A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI." The Journal of Physical Chemistry B ۱۰۳,۱۰ (۱۹۹۹): ۱۶۳۹-۱۶۵۰.
- [۵] Akporiaye, D. E. "Systematic evaluation and classification of zeolite frameworks based on constituent sheets." Studies in Surface Science and Catalysis ۸۴ (۱۹۹۴): ۵۷۵-۵۸۲.
- [۶] Iton, L. E., et al. "EPR study of europium ions in type A zeolite. The general classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices@ f@ f." The Journal of chemical physics ۷۹ (۱۹۸۳): ۱۱۸۵.
- [۷] Cundy, Colin S., and Paul A. Cox. "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism." Microporous and Mesoporous Materials ۸۲,۱ (۲۰۰۵): ۱-۷۸.
- [۸] Norby, P. "Hydrothermal conversion of zeolites: an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study." Journal of the American Chemical Society ۱۱۹,۲۲ (۱۹۹۷): ۵۲۱۵-۵۲۲۱.
- [۹] Jhung, Sung Hwa, et al. "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Porous Materials: Phase-Selective and Rapid Crystallization." Chemistry-A European Journal ۱۲,۳۰ (۲۰۰۶): ۷۸۹۹-۷۹۰۵
- [۱۰] Kang, Zihua, et al. "A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer-Villiger oxidation." Chemical Engineering Journal (۲۰۱۲).
- [۱۱] Kang, Zihua, et al. "Factors affecting the formation of Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion method." Materials Chemistry and Physics (۲۰۱۳).
- [۱۲] Broach, Robert W., et al. "Tailoring zeolite morphology by Charge Density Mismatch for aromatics processing." Journal of Catalysis (۲۰۱۳).
- [۱۳] Moteki, Takahiko, and Tatsuya Okubo. "From Charge Density Mismatch to a Simplified, More Efficient Seed-Assisted Synthesis of UZM-۴." Chemistry of Materials (۲۰۱۳).
- [۱۴] Davis, Mark E. "Zeolites From a Materials Chemistry Perspective." Chemistry of Materials (۲۰۱۳).



نفث و مهندسی شیمی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد مازندران
آبان ماه - ۱۳۹۴

چهارمین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی



[۱۵] Beck, J. S., et al. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* ۱۱۴,۲۷ (۱۹۹۲): ۱۰۸۳۴-۱۰۸۴۳.

[۱۶] Kim, Dae Sung, et al. "Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation." *Microporous and mesoporous materials* ۶۸,۱ (۲۰۰۴): ۷۷-۸۲.

[۱۷] Serrano, D. P., et al. "Synthesis and crystallization mechanism of zeolite TS-۲ by microwave and conventional heating." *Microporous and mesoporous materials* ۶۹,۳ (۲۰۰۴): ۱۹۷-۲۰۸.

[۱۸] Park, Sang-Eon, et al. "Synthesis of MCM-۴۱ using microwave heating with ethylene glycol." *Catalysis Today* ۴۴,۱ (۱۹۹۸): ۳۰۱-۳۰۸.

[۱۹] Thompson, Robert W., and Alan Dyer. "Mathematical analyses of zeolite crystallization." *Zeolites* ۵,۴ (۱۹۸۵): ۲۰۲-۲۱۰.

[۲۰] Cheng, Xiao-wei, et al. "Fine structure investigations on seeded dry gel and FER zeolite in a novel VPT process." *Microporous and Mesoporous Materials* ۱۱۸,۱ (۲۰۰۹): ۱۵۲-۱۶۲.

[۲۱] Cheng, Xiaowei, et al. "High-Silica Ferrierite Zeolite Self-Transformed from Aluminosilicate Gel." *ChemPhysChem* ۷,۶ (۲۰۰۶): ۱۱۹۸-۱۲۰۲.

[۲۲] Zaidi, Ali, Syed Sameen, and Sohrab Rohani. "Progress towards a dry process for the synthesis of zeolite—a review." *Reviews in Chemical Engineering* ۲۱,۵ (۲۰۰۵): ۲۶۵-۳۰۶.

[۲۳] محمد بیات، سنتز ژئولیت‌ها و تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی آن‌ها، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۹۱

[۲۴] Matsukata, Masahiko, Norikazu Nishiyama, and Korekazu Ueyama. "Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor-phase transport method." *Microporous materials* ۷,۲ (۱۹۹۶): ۱۰۹-۱۱۷.

[۲۵] Nishiyama, Norikazu, Korekazu Ueyama, and Masahiko Matsukata. "Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by a vapor-phase transport method." *Microporous materials* ۷,۶ (۱۹۹۶): ۲۹۹-۳۰۸.

[۲۶] Kikuchi, Eiichi, et al. "Synthesis of a zeolitic thin layer by a vapor-phase transport method: appearance of a preferential orientation of MFI zeolite." *Microporous materials* ۱۱,۳ (۱۹۹۷): ۱۰۷-۱۱۶.

[۲۷] Nishiyama, Norikazu, et al. "FER membrane synthesized by a vapor-phase transport method: its structure and separation characteristics." *Microporous materials* ۱۲,۴ (۱۹۹۷): ۲۹۳-۳۰۲.