

بررسی روش‌های فعال‌سازی کائولن در تهیه زئولیت A به روش آب‌گرمایی با امواج فراصوت

محبوبه اجتماعی^۱، سپهر صدیقی^{۲*}، علیقلی نیائی^{۳*}، مهدی رشیدزاده^۴ و داریوش سالاری^۵

۱. دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. دانشیار شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۵. استاد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: اسفند ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.689135

20.1001.1.17359937.1401.16.1.8.0

چکیده

زئولیت LTA به‌عنوان یکی از پرکاربردترین زئولیت‌های صنعتی است که در فرایندهای متفاوت به‌عنوان جاذب، تبادل‌گر یونی و کاتالیست به‌کار گرفته می‌شود. در این پژوهش، زئولیت A با روش آب‌گرمایی از کائولن به‌عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم تهیه شد. روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن مانند کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج مورد ارزیابی قرار گرفتند. ویژگی نمونه‌های تهیه‌شده با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و جذب و اجذب نیتروژن بررسی و ظرفیت جذب آب ایستایی نمونه‌ها ارزیابی شدند. نتیجه‌ها نشان دادند، زمان تهیه در روش کلسینه‌شدن کمتر بود درحالی‌که ذوب قلیایی منجر به تهیه زئولیت با خلوص بالاتری شد. دمای 700°C به‌عنوان دمای بهینه کلسینه‌شدن کائولن نتیجه‌گیری شد. افزون‌برآن، ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده در شکل‌های پتاسیم و سدیم در روش ذوب قلیایی به ترتیب برابر با $14/35$ و $24/36$ درصد وزنی و در روش ذوب قلیایی-استخراج به ترتیب برابر با $14/70$ و $25/06$ درصد وزنی به‌دست آمد که این مقادیر، بیشتر از ظرفیت جذب آب برای نمونه تهیه‌شده در روش کلسینه‌شدن (به ترتیب برابر با $12/24$ و $18/27$ درصد وزنی) بود.

واژه‌های کلیدی: زئولیت LTA، روش سنتز آب‌گرمایی، امواج فراصوت، کائولن، کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی

مقدمه

که غربال‌های مولکولی نیز نامیده می‌شوند، آلومینا سیلیکات‌های آبدار شامل فلزهای گروه ۱A و ۲A جدول تناوبی در حالت بلوری هستند و از واحدهای ساختاری اولیه چهاروجهی‌های

زئولیت‌های سنتزی گروهی از مواد متخلخل با ساختاری شامل حفره‌ها و کانال‌های بسیار ریز هستند [۱ و ۲]. این مواد

[۱۰ تا ۱۶]. انواع متفاوت خاک رس به‌عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و یا آلومینیم به‌طور گسترده برای تهیه زئولیت‌ها به‌کار گرفته شده است. با توجه به اینکه، نسبت سیلیکون بر آلومینیم خاک رس کائولن نزدیک ۱ است، گزینه ایده‌آل برای تهیه زئولیت A به حساب می‌رود [۱۰ و ۱۷]. کائولن دارای ساختار ۱:۱ و با ترکیب شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ است که ساختار آن برای نخستین بار توسط پائولینگ پیشنهاد شد [۱۸]. کائولن ساختاری دو بعدی دارد و ساختار آن شامل یک لایه چهاروجهی سیلیکا و یک لایه هشت‌وجهی آلومینا است. به دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین این لایه‌ها، کائولن به‌طور ذاتی ترکیبی غیرفعال برای تبدیل شدن به زئولیت است. روش‌های فعال‌سازی متفاوتی بدین منظور به‌کار گرفته شده است که از بین آن‌ها می‌توان به کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی اشاره کرد [۱۳ و ۱۷]. طی کلسینه‌شدن کائولن در دماهای بالا عدد کئوردیناسیون آلومینیم تغییر می‌یابد. ترکیب به‌دست آمده، متاکائولن، ماده‌ای واکنش‌پذیر است که در تهیه زئولیت A به‌طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. تهیه زئولیت از ماده اولیه کائولن با این روش شامل دو مرحله کلی عملیات گرمایی کائولن و تبدیل به ماده فعال متاکائولن و واکنش متاکائولن با محلول سدیم هیدروکسید است [۱۹]. در روش فعال‌سازی با روش ذوب‌قلیایی، مخلوط سدیم هیدروکسید و کائولن تحت کلسینه‌شدن در دماهای بالا قرار داده می‌شود که طی ذوب سدیم هیدروکسید، ساختار کائولن نیز از هم پاشیده می‌شود [۱۷]. در کار پژوهشی حاضر زئولیت A از خاک رس کائولن به‌عنوان منبع سیلیکون و آلومینیم به روش آب‌گرمایی تهیه شد و کارایی روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن از جمله کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی و ذوب قلیایی - استخراج بررسی - شد. ظرفیت جذب آب ایستایی زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل‌های سدیمی و پتاسیمی نیز ارزیابی شد.

SiO_4 و AlO_4 در یک شبکه سه‌بعدی تشکیل می‌شوند [۳] و [۴]. زئولیت (A) LTA^1 ساختاری سه‌بعدی با کانال‌های مستقیم و عمود برهم در راستای محورهای x، y و z دارد. فرمول شیمیایی هسته واحد این زئولیت در حالت آب‌بوشی کامل به صورت $[Na_{12}(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ است. ساختار این نوع زئولیت، با پیوند قفسه‌های سودالیت، به‌وسیله چهارضلعی‌ها دو تایی ($D4R^2$)، به هم شکل می‌گیرد و طی این پیوند حفره‌های α تشکیل می‌شوند. این زئولیت با نسبت Si/Al برابر با ۱ تهیه می‌شود [۵]. اندازه حفره ورودی این زئولیت به نوع کاتیون‌های موجود در ساختار آن بستگی دارد و از ۳ تا ۵ انگسترم می‌تواند تغییر کند. با جانشینی برخی کاتیون‌های تک‌ظرفیتی Na^+ با کاتیون‌های دو ظرفیتی Ca^{2+} و کاهش تعداد کاتیون‌ها قطر حفره‌های ورودی از ۴ تا ۵ انگسترم افزایش می‌یابد. از طرفی با تبادل کاتیون‌های Na^+ با کاتیون‌های تک‌ظرفیتی بزرگتر K^+ ، اندازه حفره‌ها از ۴ به ۳ انگسترم کاهش می‌یابد. از این‌رو، زئولیت‌های با ساختار LTA و کاتیون‌هایی از نوع کلسیم و پتاسیم به ترتیب تحت عنوان زئولیت‌های ۵A و ۳A شناخته شده‌اند [۵ تا ۷]. این نوع زئولیت همواره به‌عنوان یکی از پرکاربردترین زئولیت‌های صنعتی مطرح بوده و در فرایندهای متفاوت به‌عنوان جاذب، تبادل‌گر یونی، کاتالیست به‌کار گرفته می‌شود. زئولیت‌های با نسبت Si/Al پایین، به دلیل اثر متقابل قوی مولکول قطبی آب با میدان‌های الکترواستاتیک شبکه زئولیت و کاتیون‌های بیرون شبکه، بسیار آب‌دوست هستند [۸]. از بین زئولیت‌های متفاوت با نسبت Si/Al پایین، زئولیت‌های خانواده LTA کمترین نسبت Si/Al و یا به عبارت دیگر، بیشترین اتم‌های آلومینیم را در ساختار خود دارند. از این‌رو، این نوع زئولیت‌ها بالاترین ویژگی آب‌دوستی را از خود نشان می‌دهند [۹]. زئولیت LTA یکی از مهم‌ترین زئولیت‌ها است که گزارش‌های زیادی از چگونگی تهیه آن ارائه شده است

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

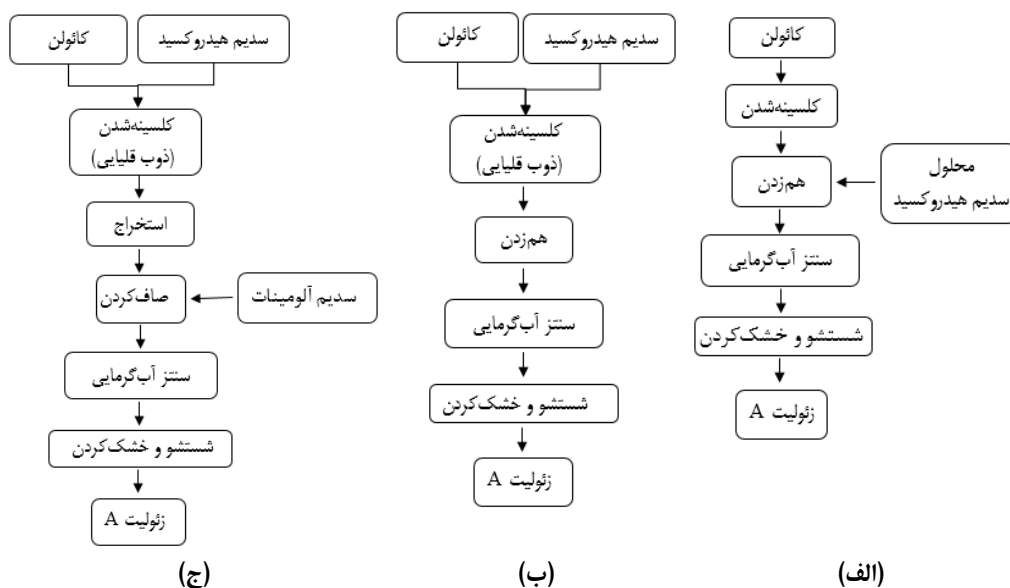
تهیه ژل اولیه سنتز با روش‌های متفاوت فعال سازی کاتولن
روندنمایی از روش‌های به کار گرفته شده برای تهیه
زئولیت A در این پژوهش، در شکل ۱ آمده است.

ویژگی‌های مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱

ارائه شده است.

جدول ۱ مواد مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها

ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	عملکرد	شرکت سازنده
کاتولن	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ماده اولیه تهیه زئولیت	Samchun
سدیم هیدروکسید	NaOH	ماده اولیه سدیم	Merck
سدیم آلومینات	NaAlO ₂	عامل هسته‌زایی	Merck
کلسیم کلرید	CaCl ₂	ماده اولیه کلسیم	Merck
کاتولن	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ماده اولیه تهیه زئولیت	معدن نوز، مرنه، آذربایجان شرقی
آب مقطر	H ₂ O	حلال	دانشگاه تبریز
آب دیون زدوده	H ₂ O	حلال	دانشگاه تبریز



شکل ۱ روندنمای تهیه زئولیت A با روش‌های متفاوت فعال سازی کاتولن شامل کلسینه شدن (الف)، ذوب قلیایی (ب) و ذوب قلیایی-استخراج (ج)

طی این روش (شکل ۱-الف)، ابتدا کاتولن مورد استفاده،
طی کلسینه شدن در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ °C به مدت ۲

الف- تهیه ژل اولیه سنتز با کاتولن کلسینه شده (متاکاتولن)

ساعت به متاکائولن تبدیل شد. متاکائولن به دست آمده به محلول سدیم هیدروکسید ۵ مولار افزوده شد (به مقدار ۸٪ وزنی بر مبنای حجم محلول استفاده شده) و با همزن مغناطیسی با دور متوسط یا تحت امواج فراصوت (دستگاه فراصوت مدل UP400S) همزده شد. به دنبال آن، مخلوط به دست آمده برای تهیه ژئولیت با روش آب گرمایی، به دم فشار انتقال داده شد (شکل ۱-الف). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۲ تهیه شدند.

جدول ۲ شرایط تهیه ژئولیت A با کائولن کلسینه شده

کد نمونه	دمای کلسینه شدن کائولن (°C)	زمان اختلاط محلول اولیه	زمان تهیه آب گرمایی (h)
ZC1	۸۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC2	۷۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC3	۶۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC4	۷۰۰	۲ ساعت	۲
ZC5	۷۰۰	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵
ZCS	۷۰۰	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵

جدول ۳ شرایط تهیه ژئولیت A با کائولن کلسینه شده

در روش ذوب قلیایی

کد نمونه	مدت اختلاط محلول اولیه	مدت سنتز آب گرمایی (h)
ZF1	۲ ساعت	۱٫۵
ZF2	۲ ساعت	۳
ZF3	۲ ساعت	۴٫۵
ZF4	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵
ZF5	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۳
ZF6	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۴٫۵
ZFS	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۳

ب- تهیه ژل اولیه سنتز با کائولن کلسینه شده با روش ذوب قلیایی

بدین منظور ابتدا کائولن و سدیم هیدروکسید، با نسبت وزنی ۱ به ۱٫۲ به صورت دستی به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد تا مخلوط همگنی به دست آمد. مخلوط فیزیکی به دست آمده در دمای °C ۶۰۰ به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. جامد به دست آمده در یک هاون سرامیکی به طور کامل خرد شد و سپس پودر به دست آمده به مقدار معینی آب یون زوده افزوده شد (به مقدار ۸٪ وزنی بر مبنای آب مورد استفاده) و با همزن مغناطیسی با دور متوسط یا تحت امواج فراصوت همزده شد. به دنبال آن ژل به دست آمده برای تهیه ژئولیت با روش آب گرمایی به دم فشار انتقال داده شد (شکل ۱-ب). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۳ تهیه شدند.

ج- تهیه ژل با محلول استخراج شده از کائولن کلسینه شده با روش ذوب قلیایی-استخراج

در این حالت پودر به دست آمده از مرحله کلسینه شدن

مخلوط کائولن-سدیم هیدروکسید در دمای °C ۶۰۰ با مقدار

۱۰ ساعت در دمای °C ۱۱۰ خشک شد. لازم به ذکر است فرم پتاسیم و کلسیم زئولیت‌ها با محلول‌های پتاسیم و کلسیم کلرید تهیه شدند.

روش‌های شناسایی زئولیت‌های تهیه‌شده

برای شناسایی فازهای تشکیل شده، از روش متداول پراش پرتو ایکس استفاده شد. پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش سنج زیمنس مدل D500، با 2θ در گستره ۴ تا ۵۰° و به کارگیری پرتو Cu-K α با طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت. ریخت و توزیع اندازه ذره‌ها، عناصر موجود در نمونه و پراکندگی آن‌ها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan مدل MIRA3 FEG-SEM و طیف‌سنجی تفکیک انرژی بررسی شد. با توجه به اینکه نمونه‌های تهیه‌شده نیم‌رسانا بودند، برای ایجاد رسانایی الکتریکی، پوشش‌دهی طلا بر نمونه‌ها انجام گرفت و سپس تصویرهای موردنظر تهیه شدند. از جذب فیزیکی نیتروژن برای تعیین مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه و حجم حفره‌های نمونه‌ها استفاده شد. بدین منظور دستگاه Micrometrics مدل 3-Flex به کار گرفته شد. پیش از انجام آزمون برای دفع گازهای جذب‌شده بر نمونه، گاز زدایی نمونه‌ها در دمای °C ۳۰۰ به مدت ۴ ساعت انجام شد. برای بررسی ظرفیت جذب ایستایی آب، ابتدا نمونه‌ها را در دمای °C ۲۵۰ به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی و سپس در خشکانه سرد شدند. پس از اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها (وزن خشک)، نمونه‌ها به خشکانه دیگری که با محلول سیرشده کلسیم کلرید در رطوبت نسبی ۲۹٪ نگهداری می‌شد، منتقل شدند. پس از سیرشدن، نمونه دوباره وزن شد. ظرفیت جذب ایستایی آب با به کارگیری معادله ۱ اندازه‌گیری شد.

$$WA\% = 100 * (W_2 - W_1) / W_1 \quad (1)$$

که در آن W_1 و W_2 به ترتیب وزن نمونه پس از گرمادهی تا °C ۲۵۰ و پس از جذب آب هستند.

معینی آب مخلوط و برای استخراج اتم‌های آلومینیم و سیلیکون ۲/۵ ساعت هم‌زده شد. سپس، برای جداسازی فاز جامد و مایع به دست آمده، از دستگاه گریزانه استفاده شد. در ادامه محلول ۱٪ وزنی سدیم آلومینات به فاز مایع به دست آمده از مرحله پیشین، با نسبت حجمی ۲ به ۳، افزوده شد. محلول پایانی به دست آمده یک ساعت روی هم‌زن مغناطیسی با دور متوسط قرار داده شد. به دنبال آن برای تهیه زئولیت با روش آب‌گرمایی، ژل به دست آمده به دم‌فشار منتقل شد (شکل ۱-ج). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۴ تهیه شدند.

جدول ۴ شرایط تهیه نمونه‌ها در روش ذوب قلیایی-استخراج

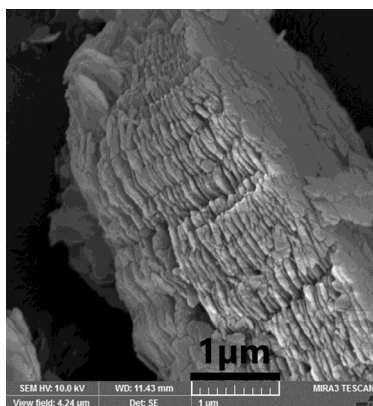
کد نمونه	مدت تهیه محلول اولیه	مدت تهیه آب گرمایی (h)
ZE1	۲ ساعت	۴٫۵
ZE2	۲ ساعت	۴

تهیه زئولیت با روش آب‌گرمایی (بلورش)

ژل تهیه‌شده با روش‌های فعال‌سازی متفاوت، به درون محفظه تلفونی دم‌فشار انتقال داده شد. سپس دم‌فشار به مدت مشخصی درون کوره در دمای °C ۱۰۰ قرار داده شد و پس از تکمیل عملیات گرمایی، دم‌فشار با آب سرد شد و فراورده‌ها از آن خارج شد. فراورده صاف و چند بار با آب مقطر شسته شد و در پایان فراورده نهایی حدود ۱۰ ساعت در دمای °C ۱۰۰ خشک شد.

تبادل یونی زئولیت A تهیه‌شده

بدین منظور محلولی از منبع کاتیون مد نظر تهیه و پودر زئولیت تهیه‌شده (به مقدار ۲٪ وزنی بر مبنای محلول مورد استفاده) به آن افزوده شد. محلول در دمای °C ۸۰ و به مدت ۸ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی با دور متوسط قرار داده شد. در پایان فاز جامد صاف و برای حذف یون‌های اضافی با آب مقطر شسته شد. در ادامه نمونه در مدت حدود



شکل ۳ تصویر FESEM کاتولن به کار گرفته شده برای تهیه ژئولیت

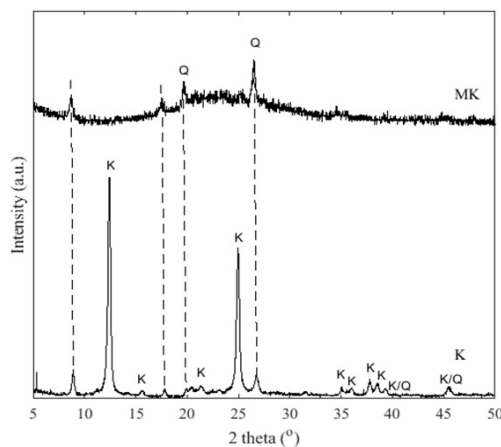
شناسایی ژئولیت‌های تهیه شده روش کلسینه شدن

طی کلسینه شدن کاتولن در دماهای بالا، ساختار بلوری آن از بین می‌رود، پیوند هیدروژنی بین لایه‌ها شکسته می‌شود و عدد کتوردیناسیون اتم‌های آلومینیم تغییر می‌یابد. در یک دما بیشترین چهاروجهی‌ها به دست می‌آیند که در این دما، بازده تشکیل فاز ژئولیت A در روش تهیه آب‌گرمایی، بیشترین مقدار است [۱۱]. از این رو، یافتن دمای بهینه کلسینه شدن برای افزایش بازده تشکیل ژئولیت A ضروری است. بر این پایه، ابتدا کاتولن در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C کلسینه و نمونه‌هایی با شرایط گزارش شده در جدول ۲، تهیه شد. الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ آورده شده است. پیک‌های مشخصه ژئولیت A قابل مشاهده هستند [۲۲]. با بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده، نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C (ZC2) بلورینگی بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر (ZC1 و ZC3) به دست آمده از کلسینه شدن کاتولن در دماهای ۶۰۰ °C و ۸۰۰ از خود نشان می‌دهد. همچنین، افزون بر فاز ژئولیت A تهیه شده، پیک به دست آمده در 2θ برابر 13.96° مربوط به فاز سودالیت (S) است که به عنوان فاز ناخالص تشکیل شده است [۱۳]. سودالیت به لحاظ ساختاری مشابه ژئولیت A، است با

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های کاتولن مورد استفاده برای تهیه ژئولیت

الگوهای XRD کاتولن مورد استفاده به عنوان منبع سیلیکون و آلومینیم و کاتولن کلسینه شده (متاکاتولن) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. بر پایه الگوی پراش پرتو ایکس، کاتولینیت فاز اصلی کاتولن مورد استفاده است (2θ برابر 12.3° و 24.6°) [۲۰]. همچنین، الگوی مشاهده شده در 2θ برابر 20.8° و 26.6° مربوط به فاز بلوری کوآرتز و پیک پدیدار شده 2θ برابر 9° و 17.5° مربوط به فاز بلوری ایلیت است [۲۱]. چنانچه مشاهده می‌شود طی کلسینه شدن کاتولن، ساختار بلوری آن از بین رفته و ترکیب به دست آمده، متاکاتولن با ساختاری بی‌ریخت^۱ است. پیک‌های مشاهده شده در طیف مربوط به متاکاتولن مربوط به ناخالصی‌های کاتولن است که به دلیل پایداری گرمایی بالا، ساختار آن‌ها حفظ شده است. کاتولن که فاز اصلی آن کاتولینیت است جز مواد معدنی فیلوسیلیکات‌ها یا موادی با ساختار لایه‌ای است. شکل صفحه‌ای کاتولن به روشی در تصویر FESEM (شکل ۳) مشاهده می‌شود.



شکل ۲ الگوهای XRD کاتولن (K) و متاکاتولن (MK) به کار گرفته شده برای تهیه ژئولیت

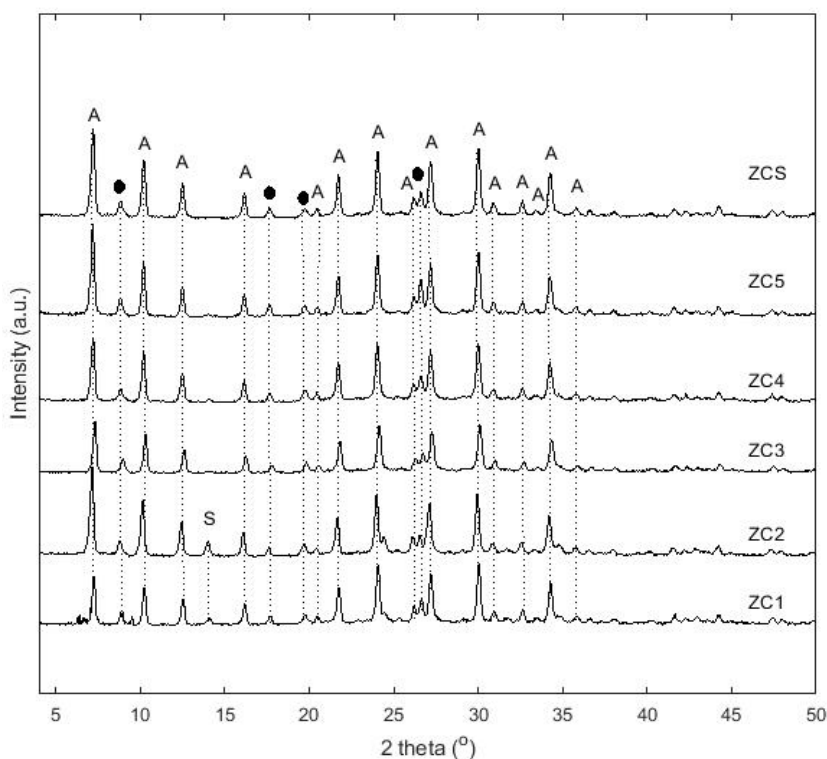
1. Amorphous

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

تهیه، پیک مربوط به سودالیت از بین می‌رود و پیک‌های مربوط به زئولیت A به‌عنوان تنها فاز زئولیت تهیه‌شده، مشاهده می‌شوند (ZC4). لازم به ذکر است افزون بر پیک‌های مشخصه زئولیت A، سایر پیک‌های مشاهده‌شده مربوط به ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن مانند کوارتز و ایلیت هستند.

این تفاوت که ساختار آن با پیوند قفسه‌های سودالیت از راه حلقه‌های چهارضلعی شکل می‌گیرد. از دیدگاه ترمودینامیکی زئولیت A ناپایدار است و در دماهای بالا یا زمان‌های تهیه طولانی به سودالیت تبدیل می‌شود. از این رو، برای تهیه زئولیت A، با خلوص بالا مدت تهیه نمونه‌ها کاهش داده شد. نتیجه‌های XRD این نمونه، نشان می‌دهد با کاهش زمان



شکل ۴ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه‌شده از کاتولن فعال شده با روش کلسینه شدن (A: زئولیت A; S: سودالیت; ●: ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن)

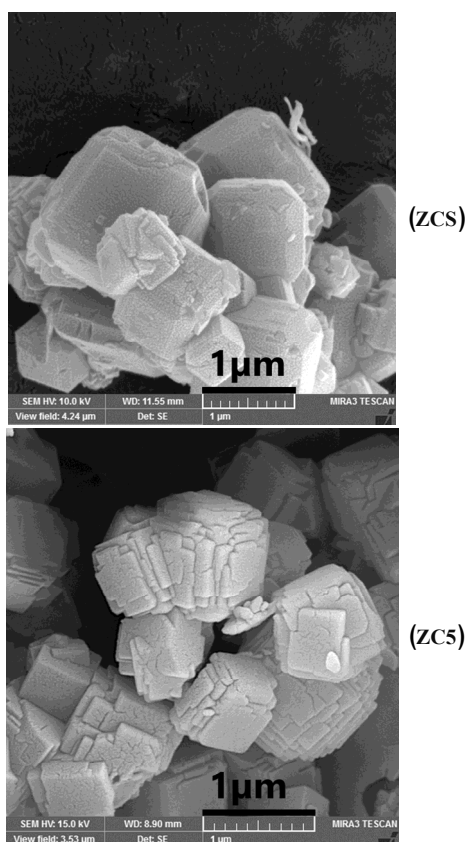
این نتیجه‌ها تاییدی بر تسریع انتقال جرم، تشکیل هسته‌های اولیه زئولیت و کاهش زمان تهیه با اعمال امواج فراصوت است. برای بررسی اثر ریزدانه، با افزودن ۰/۵ درصد وزنی پودر زئولیت A به محلول اولیه سنتز، نمونه‌ای تهیه شد. نتیجه‌های بررسی الگوی XRD نمونه نشان می‌دهد افزودن ریزدانه تأثیر

برای بررسی اثر امواج فراصوت، نمونه‌ای تحت شرایط مشابه نمونه ZC4، تهیه شد که در آن محلول اولیه تحت امواج فراصوت قرار داده شد (ZC5). در ادامه در مدت ۱/۵ ساعت با روش آب‌گرمایی زئولیت تهیه شد. الگوی XRD این نمونه نشان می‌دهد تنها فاز زئولیت تهیه‌شده، زئولیت A است.

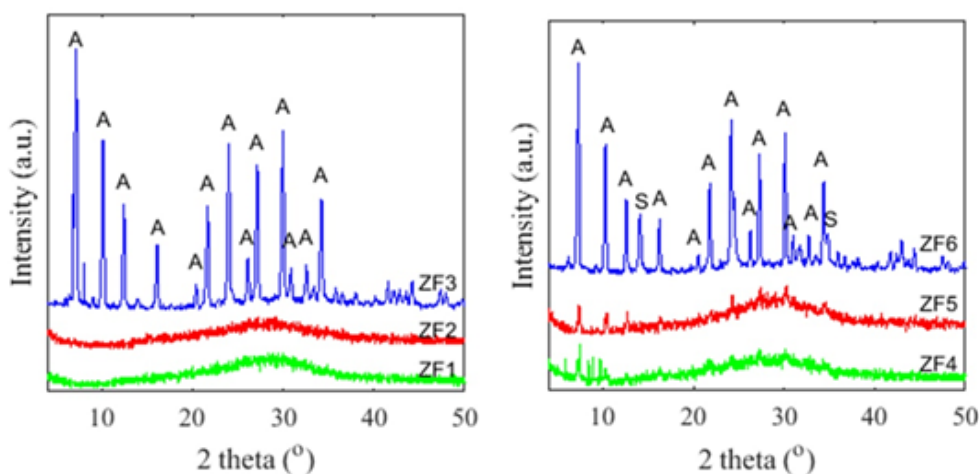
روش ذوب قلیایی

شرایط تهیه نمونه‌ها با این روش در جدول ۳ آورده شده است. در ابتدا برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بخش پیشین، محلول اولیه تهیه‌شده با این روش به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن با دور متوسط و سپس، ۱/۵ ساعت گرمادهی شد تا نمونه زئولیت (ZF1) به‌دست آمد. بررسی الگوی XRD این نمونه نشان داد پودر به‌دست آمده بی‌ریخت بود و هیچ فاز بلوری تشکیل نشده بود (شکل ۶). در ادامه نمونه‌های دیگری در زمان‌های تهیه ۳ و ۴/۵ ساعت تهیه شدند (ZF2 و ZF3). الگوهای XRD این نمونه‌ها نشان داد، همچنان نمونه به‌دست‌آمده در مدت ۳ ساعت نیز بی‌ریخت است. در زمان تهیه ۴/۵ ساعت، نمونه به‌دست‌آمده به‌طور کامل بلوری و در کنار فاز غالب زئولیت A، ساختار سودالیت نیز تشکیل شده است. مشابه بخش پیشین برای بررسی اثر امواج فراصوت، محلول اولیه تهیه به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه محلول در زمان‌های ۱/۵، ۳ و ۴/۵۰ ساعت گرمادهی شد تا نمونه‌های زئولیت (ZF4، ZF5 و ZF6) تهیه شد. مقایسه الگوهای XRD این نمونه‌ها با نمونه‌ها پیشین، نشان می‌دهد با به‌کارگیری امواج فراصوت، سرعت تشکیل بلورهای نمونه‌ها بیشتر می‌شود به طوری که برای نمونه تهیه‌شده در مدت ۳ ساعت بلورهایی از زئولیت A تشکیل شده‌اند، ولی فاز بیشتر نمونه بی‌ریخت است. در مورد نمونه تهیه‌شده در مدت ۴/۵ ساعت نیز در کنار بلورهای زئولیت A، فاز سودالیت نیز به مقدار قابل توجهی تشکیل شده است. این نتیجه‌ها نیز مشابه نتیجه‌های بخش پیشین، اثرات امواج فراصوت در تسریع بلوری شدن و کاهش زمان تهیه را نشان می‌دهد.

قابل توجهی بر بلورینگی فرآورده پایانی نداشته است. برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها از FESEM استفاده شد. شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه بهینه تهیه‌شده (ZC5) و نمونه تهیه‌شده در حضور ریزدانه (ZCS) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذره‌های نمونه‌ها مکعبی شکل هستند که تاییدی بر تشکیل زئولیت A است. در کنار ذره‌های مکعبی زئولیت تهیه‌شده، شکل‌های لایه‌ای هم مشاهده می‌شود که مربوط به ناخالصی‌های کائولن مورد استفاده مانند، کوارتز و اپلیت است.



شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه بهینه تهیه‌شده (ZC5) و نمونه تهیه‌شده در حضور ریزدانه (ZCS)



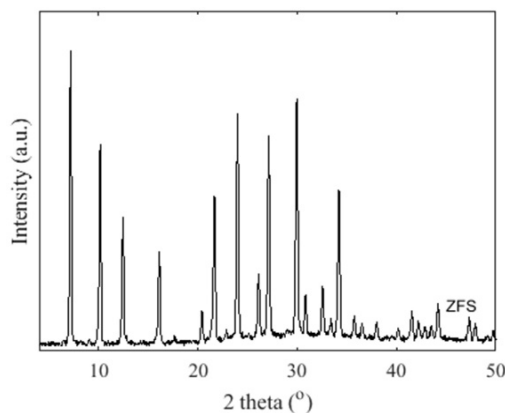
شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه‌شده از کاتولن فعال شده با روش ذوب قلیایی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذره‌های نمونه مکعبی هستند که ریخت شناخته‌شده زئولیت A است و تاییدی بر نتیجه به‌دست‌آمده از بررسی الگوی XRD نمونه مبنی بر تشکیل زئولیت A است.

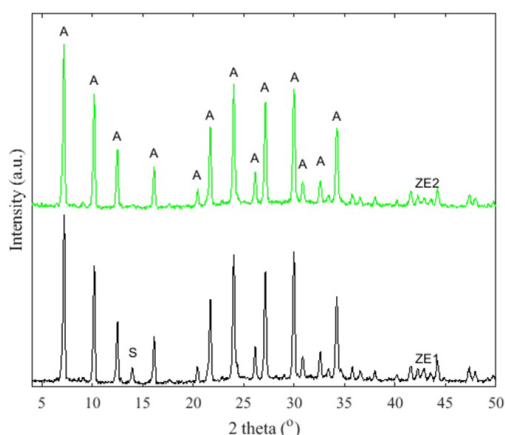
روش ذوب قلیایی-استخراج

با این روش، فاز مایع استخراج‌شده از انحلال جامد به‌دست آمده از کلسینه‌شدن کاتولن و سدیم هیدروکسید در آب یون‌زدوده به عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم به‌کارگرفته شد. نمونه‌هایی تحت شرایط ذکرشده در جدول ۴ طی این روش تهیه شدند. برپایه نتیجه‌های بخش پیشین، نمونه‌ای در مدت ۴/۵ ساعت با روش آب‌گرمایی تهیه شد (ZE1). چنانچه الگوهای XRD نشان می‌دهند شکل ۹) فاز ناخالصی زئولیت سودالیت نیز تهیه شده است. از این‌رو، برای به‌دست‌آوردن زئولیت A با خلوص بالا، نمونه دیگری در مدت ۴ ساعت تهیه شد (ZE2). شکل ۱۰ تصویر FESEM نمونه به‌دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه ریختی مکعبی دارد که تاییدی بر الگوی XRD مبنی بر تشکیل زئولیت A است.

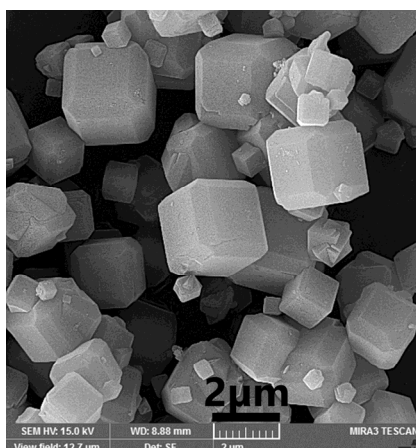
برای بررسی اثر ریزدانه، نمونه ZFS با افزودن ۰/۵٪ وزنی پودر زئولیت A، به محلول اولیه سنتز، تهیه شد. نتیجه بررسی الگوی XRD این نمونه نشان می‌دهد افزودن ریزدانه موجب افزایش سرعت هسته‌زایی و بلورش می‌شود و فرآورده پایانی شامل فاز خالص زئولیت A است. شکل ۷ و ۸ الگوی XRD و تصویر FESEM نمونه به‌دست‌آمده را نشان می‌دهند.



شکل ۷ الگوی XRD نمونه ZFS



شکل ۹ الگوهای XRD نمونه‌های ZE1 و ZE2

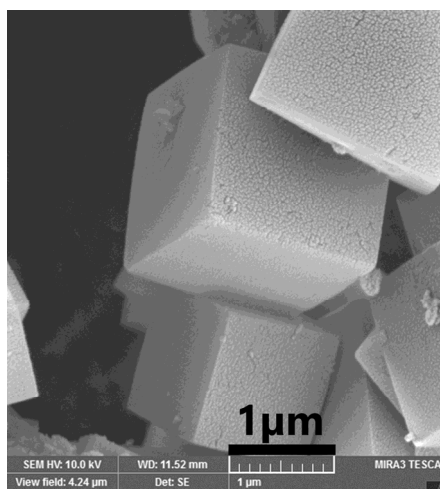


شکل ۱۰ تصویر FESEM نمونه ZE2

هم‌دماهای جذب/وا جذب نیتروژن

هم‌دماهای جذب/وا جذب نیتروژن زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل سدیم و کلسیم در شکل ۱۱ نشان داده شده است. لازم به ذکر است مولکول نیتروژن با قطر سینتیکی ۳٫۶ انگسترم به دلیل محدودیت فضای، نمی‌تواند وارد حفره‌های ذاتی بلورهای زئولیت A در شکل سدیم و پتاسیم، شود [۲۳ تا ۲۵]. از این‌رو، برای بررسی ویژگی‌های حفره‌های ساختاری زئولیت‌های تهیه‌شده، شکل کلسیم‌دار زئولیت A (Ca/Z) نیز طی تبادل یونی تهیه شد. چنانچه انتظار می‌رفت به دلیل عدم دسترسی مولکول

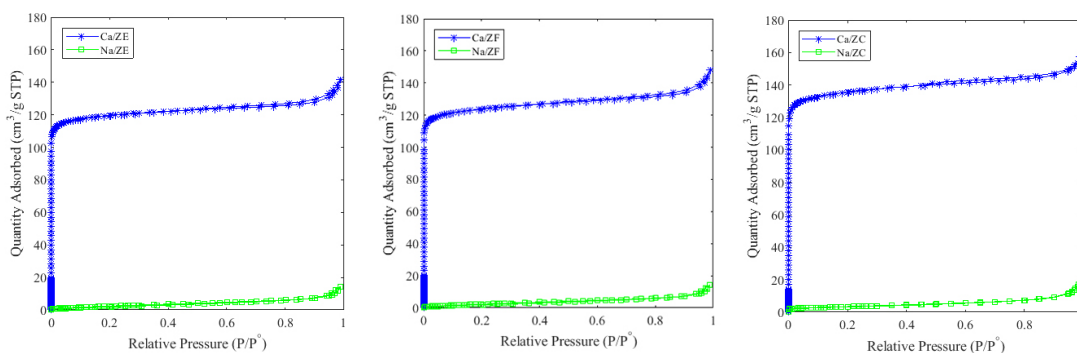
دو نکته از مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از این دو روش فعال‌سازی کاتولن، کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی، مشهود است: (۱) زمان بلورش، در روش کلسینه‌شدن کمتر از حالت ذوب قلیایی است و (۲) زئولیت تهیه‌شده با ذوب قلیایی، ناخالصی‌های مربوط به ماده اولیه کاتولن را ندارد. این نتیجه برآمده از تغییر ساختار کاتولن در این روش‌های فعال‌سازی است. چنانچه اشاره شد، ساختار متاکاتولن از کلسینه‌شدن کاتولن به‌دست آمد، درحالی‌که در روش ذوب قلیایی، ساختار بلوری کاتولن به‌طور کامل متلاشی می‌شود. از این‌رو، زمان بلورش و تشکیل ساختار زئولیت، در روش استفاده از ماده اولیه متاکاتولن، کمتر است. همچنین، نمونه‌های تهیه‌شده با روش کلسینه‌شدن حاوی ناخالصی‌های کاتولن هستند. این در حالی است که نمونه تهیه‌شده با روش ذوب قلیایی خلوص بالاتری دارد و بدون ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن هستند. لازم به ذکر است در ادامه نمونه‌های بهینه تهیه‌شده با هر روش (ZE2 و ZFS، ZCS)، به‌صورت Na/ZC، Na/ZF و Na/ZE معرفی می‌شوند.



شکل ۸ تصویر FESEM نمونه ZFS

BET (S_{BET})، مساحت سطح میکروخف‌ها (S_{mic})، مساحت سطح خارجی (S_{Ext}) و همچنین، حجم کل (V_{tot})، حجم میکروخف‌ها (V_{mic}) و حجم مزوخف‌های (V_{meso}) نمونه‌های مذکور در جدول ۵ گزارش شده است. برپایه مقادیر گزارش شده می‌توان گفت زئولیت‌های تهیه‌شده مساحت سطح و حجم خف‌های بالایی دارند.

نیترژن به میکروخف‌های زئولیت تهیه‌شده سدیمی، جذب پایینی برای این نمونه‌ها مشاهده شد. هم‌دماهای جذب/اجذب نیترژن برای نمونه Ca/Z دارای حلقه پسماند نوع H4 است. جذب بالا در فشارهای نسبی پایین، ویژه موادی با ساختار میکروخف‌ها است [۲۶]. حلقه پسماند مشاهده‌شده نیز اشاره بر چگالش موینگی در خف‌های باریک بین بلوری صفحه مانند دارد که در طی تشکیل و تجمع بلورهای زئولیت ایجاد شده‌اند [۲۶ و ۲۷]. مساحت سطح



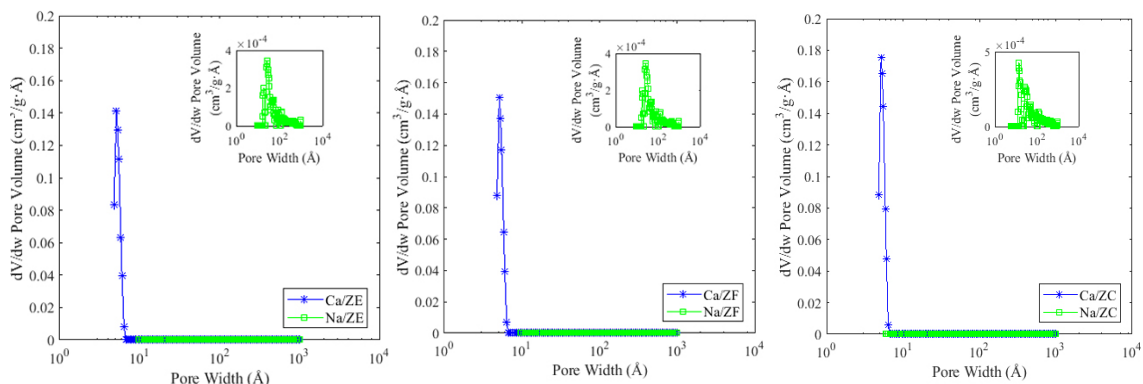
شکل ۱۱ هم‌دماهای جذب/اجذب نیترژن برای زئولیت‌های تهیه‌شده

جدول ۵ سطح و حجم ویژه نمونه‌های Na/Z و Ca/Z

نمونه	حجم ویژه (cm^3/g)	سطح ویژه (m^2/g)
Na/ZC	۰٫۰۳ (V_{tot})	۱۲ (S_{BET})
Ca/ZC	۰٫۱۹۲ (V_{mic})	۵۰۳ (S_{mic})
	۰٫۰۵۲ (V_{meso})	۴۱ (S_{Ext})
Na/ZF	۰٫۰۱۸	۹
Ca/ZF	۰٫۱۷۶ (V_{mic})	۴۶۲ (S_{mic})
	۰٫۰۵۳ (V_{meso})	۳۶ (S_{Ext})
Na/ZE	۰٫۰۱۲	۱۰
Ca/ZE	۰٫۱۷۱ (V_{mic})	۴۵۱ (S_{mic})
	۰٫۰۴۷ (V_{meso})	۳۱ (S_{Ext})

توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های ذکر شده با روش NLDFT ارزیابی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل کلسیم زئولیت‌های تهیه‌شده (Ca/ZC, Ca/ZF, Ca/ZE)، یک پیک در ۵/۱ انگسترم دارد. در مورد نمونه‌های Na/ZC

توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های ذکر شده با روش NLDFT ارزیابی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل کلسیم زئولیت‌های تهیه‌شده (Ca/ZC, Ca/ZF, Ca/ZE)، یک پیک در ۵/۱ انگسترم دارد. در مورد نمونه‌های Na/ZC



شکل ۱۲ توزیع اندازه حفره‌های زئولیت‌های تهیه‌شده به روش NLDFT

جدول ۶ ظرفیت جذب آب زئولیت‌های تهیه‌شده

ظرفیت جذب آب (wt.%)	نمونه
۱۲٫۲	K/ZC
۱۸٫۳	Na/ZC
۱۴٫۴	K/ZF
۲۴٫۴	Na/ZF
۱۴٫۷	K/ZE
۲۵٫۱	Na/ZE

بررسی جذب آب نمونه‌ها

شکل پتاسیم نمونه‌های تهیه‌شده با تبادل یونی با محلول پتاسیم کلرید تهیه شد و ظرفیت جذب آب نمونه‌ها در فرم پتاسیم و سدیم ارزیابی شد. ظرفیت جذب آب نمونه‌ها به صورت ایستایی در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش فعال‌سازی ذوب قلیایی و ذوب قلیایی/استخراج بیشتر از نمونه تهیه‌شده به روش کلسینه‌شدن است که می‌تواند برآورده از خلوص بالای زئولیت تهیه‌شده باشد. همچنین، شکل پتاسیم زئولیت‌های تهیه‌شده ظرفیت جذب کمتری نسبت به نمونه سدیمی دارند. با توجه به اینکه شعاع یونی پتاسیم بزرگتر از شعاع یونی سدیم است، حجم میکرو حفره‌های موجود و در دسترس برای مولکول‌های آب در نمونه K/Z کمتر است و در نتیجه این نمونه‌ها ظرفیت جذب آب کمتری دارند.

نتیجه‌گیری

در این کار به تهیه زئولیت A از کائولن به‌عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم پرداخته شد و روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن مانند کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی به‌کارگرفته‌شد. همچنین، ظرفیت جذب آب نمونه‌های پتاسیمی و سدیمی بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد دمای بهینه کلسینه‌شدن کائولن به‌کاررفته برای افزایش بازده تشکیل زئولیت A، ۷۰۰ °C

طولانی‌تر، اعمال امواج فراصوت موجب تشکیل فاز ناخالص سودالیت نیز می‌شود. ظرفیت جذب آب زئولیت‌های تهیه‌شده سدیمی بیشتر از پتاسیمی است. ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش کلسینه‌شدن کمتر از ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج است.

است. زمان بلورش در روش کلسینه‌شدن کمتر از روش ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج است. در روش ذوب قلیایی، ناخالصی‌های موجود در کائولن نیز قابلیت تبدیل به فاز بلوری زئولیت را دارند و در نتیجه زئولیت A با خلوص بالاتری تهیه می‌شود. به‌کارگیری امواج فراصوت تأثیری در اندازه ذره‌های زئولیت تهیه‌شده ندارد ولی زمان بلورش و تهیه را کاهش می‌دهد. در زمان‌های تهیه

مراجع

- [1] Maesen, T.; Marcus, B.; "The zeolite scene—An overview" in: van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C.; "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [2] Hadi, N.; Farzi, A.; Alizadeh, R.; Niaei, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 306, 110406-110422, 2020.
- [3] Shams, K.; Mirmohammadi, S.J.; *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (1), 268-277, 2007.
- [4] Kalantari, N.; Farzi, A.; Çaylak Delibaş, N.; Niaei, A.; Salari, D.; *Res. Chem. Intermed.* 47 (12), 4957-4984, 2021.
- [5] Loiola, A.R.; Andrade, J.C.R.A.; Sasaki, J.M.; da Silva, L.R.D.; *J. Colloid Interface Sci.* 367 (1), 34-39, 2012.
- [6] Jaramillo, E.; Chandross, M.; *J. Phys. Chem. B.* 108 (52), 20155-20159, 2004.
- [7] Kulprathipanja, S., "Zeolites in Industrial Separation and Catalysis". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [8] Henao-Sierra, W.; Romero-Sáez, M.; Gracia, F.; Cacia, K.; Buitrago-Sierra, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* 265, 250-257, 2018.
- [9] Castillo, J.M.; Silvestre-Albero, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Vlugt, T.J.H.; Calero, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (40), 17374-17382, 2013.
- [10] Alkan, M.; Hopa, Ç.; Yilmaz, Z.; Güler, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (1), 176-184, 2005.
- [11] Maia, A.Á.B.; Angélica, R.S.; de Freitas Neves, R.; Pöllmann, H.; Straub, C.; Saalwächter, K.; *Appl. Clay Sci.* 87, 189-196, 2014.
- [12] Maia, A.Á.B.; Neves, R.F.; Angélica, R.S.; Pöllmann, H.; *Appl. Clay Sci.* 108, 55-6, 2015.
- [13] Ayele, L.; Pérez-Pariente, J.; Chebude, Y.; Díaz, I.; *Appl. Clay Sci.* 132-133, 485-490, 2016.
- [14] Bukhari, S.S.; Rohani, S.; Kazemian, H.; *Ultrason. Sonochemistry* 28, 47-53, 2016.
- [15] Andaç, Ö.; Tatlıer, M.; Sirkecioğlu, A.; Ece, I.; Erdem-Şenatalar, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 79 (1), 225-233, 2005.
- [16] Ojumu, T.V.; Du Plessis, P.W.; Petrik, L.F.; *Ultrason. Sonochemistry* 31, 342-349, 2016.
- [17] Otieno, S.O.; Kengara, F.O.; Kemmegne-Mbougou, J.C.; Langmi, H.W.; Kowenje, C.B.O.; Mokaya, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* 290, 109668-109675, 2019.
- [18] Bhattacharyya, K.G.; Gupta, S.S.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2), 114-131, 2008.
- [19] Abdullahi, T.; Harun, Z.; Othman, M.H.D.; *Adv Powder Technol.* 28 (8), 1827-1840, 2017.
- [20] Ayele, L.; Pérez-Pariente, J.; Chebude, Y.; Díaz, I.; *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 29-36, 2015.

- [21] Melo, C.R.; Riella, H.G.; Kuhnen, N.C.; Angioletto, E.; Melo, A.R.; Bernardin, A.M.; da Rocha, M.R.; da Silva, L.; Mater. Sci. Eng. B. 177 (4), 345-349, 2012.
- [22] Zhang, X.; Tang, D.; Jiang, G.; Adv Powder Technol. 24 (3), 689-696, 2013.
- [23] Cheung, O.; Hedin, N.; RSC Adv. 4 (28), 14480-14494, 2014.
- [24] Valiullin, R.; Kärger, J.; Cho, K.; Choi, M.; Ryoo, R.; Microporous Mesoporous Mater. 142 (1), 236-244, 2011.
- [25] Prokofev, V.Y.; Gordina, N.E.; Borisova, T.N.; Shamanaeva, N.V.; Microporous Mesoporous Mater. 280, 116-123, 2019.
- [26] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S.W.; Pure Appl. Chem. 87 (9-10), 1051-1069, 2015.
- [27] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; Catal Today. 41 (1), 207-219, 1998.

Investigation of the kaolin activation methods in ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of zeolite A

Mahboobeh Ejtemaei¹, Sepehr Sadighi^{2,*}, Aligholi Niaei^{3,*}, Mehdi Rashidzadeh⁴, Dariush Salari⁵

1. Ph.D Student of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Industry Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
3. Professor of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. Associate Prof. of Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
5. Professor of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: Zeolites LTA is widely used as an adsorbent, ion exchanger, and catalyst in the chemical and petrochemical industries. In the present study, first, the Na form of zeolite A was synthesized by hydrothermal method from kaolin, using calcination and alkali fused activation methods. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), FESEM, and N₂ physisorption techniques. The obtained results showed that crystallization time was lower via the kaolin calcination route in comparison to the alkaline fusion. Moreover, the alkali activation method is more suitable compared to the calcination one and leads to the synthesis of zeolite with high purity. Sonochemical treatment reduced the crystallization and synthesis time. In addition, the water sorption capacity of the K and Na forms of zeolites prepared via the kaolin fusion were 14.35 and 24.36 wt. %, and for the samples prepared via fusion-extraction were 14.7 and 25.06 wt. %, respectively. These water sorption capacities are higher than the values reported for the samples prepared using metakaolin (12.24 and 18.27 wt %).

Keywords: Zeolite LTA, Hydrothermal, Ultrasound, Kaolin, Calcination, Alkaline