


بررسی ویژگی ساختاری زئولیت ZSM-5 با مقدار سیلیکای متوسط تهیه شده با اتانول

محدثه نظری^{۱*} و فریدون یاری پور^۲

۱. استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی مواد، شیمی و ایمنی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، ایران

۲. دکترای شیمی، گروه کاتالیست، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: خرداد ۱۴۰۰

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.8.7

چکیده

قالبها نقش مهمی را در تبلور زئولیتها ایفا می کنند. ترکیبهای آمونیمی رایجترین الگوهای مورد استفاده در تهیه زئولیت ZSM-5 هستند. که به دلیل قیمت، سمیت و خوردگی زیاد می توانند مشکل های فراوانی را در مقیاس بالا ایجاد کنند. در پژوهش حاضر امکان پذیری تولید ZSM-5 با سیلیکای متوسط با اتانول در دم فشار همزن دار ۵ لیتری (۴۵۰ rpm) و با منابع آلومینا و سیلیکا ارزان قیمت و در دسترس بررسی شد. به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف شناسی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف شناسی تفکیک انرژی (EDS)، فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و روش BET، اثر عامل های موثر بر ویژگی های ساختاری زئولیت بررسی شد. نتیجه ها نشان می دهد که کوچک بودن اتانول و پیوند ضعیف آن با گروه های انتهایی Si-OH در آنیون های سیلیکات، مدت بلور سازی و حساسیت ساختار به عامل های سنتزی را افزایش می دهد. با این حال، تنظیم مناسب این عامل ها، امکان تهیه ZSM-5 با سیلیکا متوسط را با خلوص، بلورینگی و سطح ویژه بالا فراهم ساخت. نسبت های بالای OH⁻/SiO₂ در سامانه، با افزایش سرعت هسته زایی و کاهش رشد بلور، منجر به کاهش نسبت ابعادی L_v/L_a در بلور شد. همچنین، افزایش میزان Si/Al رشد سینتیکی بلور را در جهت b تقویت کرد و موجب پدیدار شدن بلورهای دوقلوی شش ضلعی شد. در پایان، نسبت OH⁻/SiO₂ برابر با ۰/۱۵ و مدت تبلور ۴۰ ساعت، به عنوان مناسب ترین شرایط برای تهیه ZSM-5 خالص با SiO₂/Al₂O₃ برابر با ۵۰، بازدهی بالای ۹۰٪، بلورینگی نسبی ۱۰۰٪ و سطح ویژه ۴۴۳ m²g⁻¹ انتخاب شد.

واژه های کلیدی: زئولیت ZSM-5، الگو، اتانول، بلورینگی، سطح ویژه، افزایش مقیاس

مقدمه

الگوهای آمینی متفاوت تهیه شد. برپایه گزارش‌ها، نمونه تهیه‌شده با اتانول از کمترین سطح ویژه برخوردار و مقدار سیلیکای شرکت‌کرده در ساختار این کاتالیست در مقایسه با سایر نمونه‌ها پایین بود [۱۲]. ژانگ^۵ و همکارانش اثرهای ترکیب‌های ژل تهیه‌شده را بر مقدار بلورینگی ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول به کمک طراحی آزمایش بررسی و شرایط بهینه‌ای را پیشنهاد کردند. نتیجه‌ها بیانگر آن بود که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بیشترین تأثیر را بر مقدار بلورینگی نسبی داشته و قوی‌ترین اثرات متقابل نیز بین این نسبت با نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ مشاهده شد [۴]. در چندین پژوهش اخیر نیز، تهیه زئولیت ZSM-5 با ساختاردهی اتانول و در حضور دانه‌هایی مانند سیلیکالیت-۱ [۲]، ZSM-5 [۱۳]، مخلوطی از سیلیکا و زئولیت [۱۴] مطالعه شده است. در برخی از پژوهش‌های اخیر، نقش اتانول در کنار الگوهای آمینی در ساختار ZSM-5 بررسی شده است [۱۵-۱۷]. لیو^۶ و همکارانش اثر اتانول را بر شکل ساختاری و ویژگی‌های بافتی زئولیت در حضور الگو TPAOH بررسی کردند. نتیجه‌ها بیانگر آن بود که در نسبت‌های $\text{SiO}_2/\text{اتانول}$ بزرگتر از ۲، واکنش تراکمی گروه‌های انتهایی Si-OH موجب چسبیدن بلورها به یکدیگر می‌شود و زنجیره‌ای از بلورهای ZSM-5 را تشکیل می‌دهند که در نتیجه منجر به کاهش سطح ویژه و حجم حفره‌های کاتالیست می‌شود [۱۵].

مطالعه‌هایی که تاکنون در این زمینه صورت گرفته است، در مقیاس‌های ۵۰۰ میلی‌لیتری و یا کمتر بوده و تبلور بیشتر آن‌ها به صورت استاتیک انجام شده است. برای تهیه زئولیت در مقیاس‌های بالاتر، استفاده از همزن در طول فرایند تبلور لازم است [۱۸]. افزایش مقیاس تهیه و تغییر ساختار سامانه می‌تواند تغییرهایی را در شرایط آماده‌سازی محلول تهیه‌شده، مقدار نیروهای برشی، مقاومت‌های گرمایی

ترکیب‌های آمونیمی مانند TPA^+ و TEA^+ رایج‌ترین الگوهای مورد استفاده در تهیه زئولیت ZSM-5 هستند که قیمت، سمیت و خوردگی بالای این ترکیب‌ها در مقیاس‌های بزرگ مشکل‌های فراوانی را ایجاد می‌کند [۱] تا [۴]. از این رو، با توجه به گسترش کاربردهای ZSM-5 در زمینه‌های متفاوت صنعتی، یافتن الگویی ارزان قیمت و دوست‌دار محیط‌زیست لازم به نظر می‌رسد. تاکنون تأثیر الکل‌های متفاوت در تهیه زئولیت‌ها بررسی شده است [۵ و ۹]. اگرچه این الگوها در مقایسه با آمونیم‌ها قدرت ساختاردهی کمتری دارند، با توجه به قیمت و سمیت کمتر آن‌ها، برای کاربرد در تولیدهای صنعتی مناسب به نظر می‌رسند. همچنین، بار خنثی الکل‌ها موجب توزیع بهتر AlPO_4 ‌ها در درون کانال‌ها می‌شود و نیز نسبت اسیدهای برونستد به اسیدهای لوئیس را در ساختار بلوری افزایش می‌دهد [۱ تا ۵، ۸، ۱۰ و ۱۱]. از سویی دیگر، الکل‌ها راحت‌تر از ساختار حذف می‌شوند که موجب ساده‌شدن فرایند تبادل یونی و نیز کاهش دمای کلسینه‌شدن می‌شود [۵ و ۱۱].

استفاده از الگو اتانول در تهیه ZSM-5 برای نخستین بار در اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی مطرح شد و همچنین، به‌عنوان موضوعی جذاب و قابل بحث در جریان است. در سال ۱۹۸۷، کوستا^۳ و همکارانش اثر عوامل عملیاتی را بر سینتیک تبلور ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول بررسی کردند و مدلی ریاضی برای سینتیک رشد این زئولیت توسعه دادند [۱]. در مطالعه‌ای مشابه، اوگوینا^۴ و همکارانش اثرهای ترکیب‌های ژل تهیه‌شده و مقدار اتانول را بر تهیه ZSM-5 در مقیاس‌های کوچک بررسی کردند [۳]. در پژوهشی دیگر، ZSM-5 با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالا، به کمک اتانول و

1. Tetrapropylammonium

4. Uguina

2. Tetraethylammonium

5. Zhang

3. Costa

6. Liu

داده و تعداد هسته‌های بیشتری نسبت به حالت پیشین تشکیل می‌شود که موجب شکل‌گیری بلورهای کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر Al می‌شود [۲۲]. بنابراین، در پژوهش حاضر از آب‌شیشه و آلومینیم سولفات به‌عنوان مناسب‌ترین منابع سیلیکا و آلومینا برای تهیه صنعتی استفاده شد.

آلومینیم سولفات ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O})$) از شرکت مرک و اتانول با خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت شارلا^۲ خریداری شدند. سولفوریک اسید غلیظ (۹۸٪) با درجه صنعتی برای تنظیم pH ژل تهیه‌شده استفاده شد. سدیم سیلیکات (آب‌شیشه) با ویژگی‌های SiO_2 ۲۶/۰۵٪، Na_2O ۸/۹۵٪ و H_2O ۶۵٪ از شرکت بهداشت تهیه شد.

برای تهیه ژئولیت با نسبت‌های ذکر شده در جدول ۱، ابتدا دو محلول اسیدی (منبع آلومینیم) و بازی (منبع سیلیکا) تهیه شد. سولفوریک اسید به تدریج به محلول آلومینیم سولفات افزوده شد. سپس محلول اسیدی با پمپ با سرعت یکنواخت به تدریج به محلول آب‌شیشه افزوده شد تا ژل سفیدرنگی تشکیل شود. در همه مراحل، مخلوط با دور بالا هم‌زده شد. اتانول به آرامی به نمونه افزوده شد. ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا در دمای محیط و دور همزن ۴۵۰ rpm پیرسازی صورت گیرد. سپس، نمونه در دم‌فشار ۵ لیتری بارگذاری شده و در دمای 175°C و سرعت همزن ۴۵۰ rpm فرایند آب‌گرمایی آغاز شد. فشار ایجاد شده در سامانه تحت شرایط مذکور حدود ۱۰/۲ bar بود. شکل ۱ تصویر تجهیزات آزمایشگاهی تهیه ژئولیت ZSM-۵ را نشان می‌دهد. نمونه ۱، ZSM-۵ در نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالا و با نسبت OH^-/SiO_2 برابر با ۰/۱۸ تهیه شد. سپس، در نمونه ۲، از نسبت‌های بهینه گزارش‌شده [۱] برای تهیه ZSM-۵ با مقدار سیلیکای متوسط ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) استفاده شد و با نمونه ۱ مقایسه شد. در نمونه ۳ با تغییر نسبت OH^-

و جرمی، فشار خودزاد در سامانه، مدت زمان سردسازی و اکنشگاه پس از تبلور و غیره اعمال کند که منجر به تغییر در فرایند هسته‌زایی و رشد بلورها شود و در نهایت بر خلوص و ویژگی‌های بافتی و ساختاری کاتالیست تأثیر بگذارد [۱۹ تا ۲۱].

در این مطالعه، ژئولیت ZSM-۵ با مقدار سیلیکای متوسط برپایه بهینه‌ترین شرایط گزارش‌شده در پژوهش‌ها به کمک اتانول (بدون حضور هیچ‌گونه دانه^۱ و الگوهای آمونیمی) در مقیاس ۵ لیتری و تحت تبلور پویا (دور همزن ۴۵۰ rpm) تهیه و اثرهای عامل‌های سنتزی و عملیاتی بر ویژگی ساختاری ژئولیت بررسی و نتیجه‌های به‌دست آمده با نمونه‌ای از ژئولیت ZSM-۵ تجاری مورد استفاده در صنعت مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد و روش تهیه

با مروری که بر منابع صنعتی سیلیکا و آلومینا در پژوهش‌ها صورت گرفت، دو نوع از رایج‌ترین و ارزان‌ترین منابع Si و Al برای تهیه صنعتی ZSM-۵، ترکیب سدیم آلومینات به همراه محلول SiO_2 مانند سیلیکا سل و ترکیب آلومینیم سولفات به همراه سدیم سیلیکات (آب‌شیشه) هستند. در حالت اول منبع سیلیکا به صورت ذره‌های بسپاری است که منجر به کاهش سرعت هسته‌زایی، تشکیل بلورهای درشت‌تر و توزیع شعاعی نامتقارن Al در ساختار می‌شود [۲۲]. در حالیکه در حالت دوم آب‌شیشه در محلول به صورت تکپارهای $(\text{OH})_{4-n}\text{Si}(\text{ONa})_n$ در تعادل با ذره‌های پلی سیلیکات بوده و ذره‌های آلومینیم به‌دست آمده از آلومینیم سولفات نیز به صورت تکپار هستند [۲۳ و ۲۴]. از آنجایی که در این حالت تأمین آنیون‌های سیلیکات در محلول به فرایند وابستار منبع Si محدود نمی‌شود، هسته‌زایی سریع‌تر رخ

1. Seed

2. Scharlau

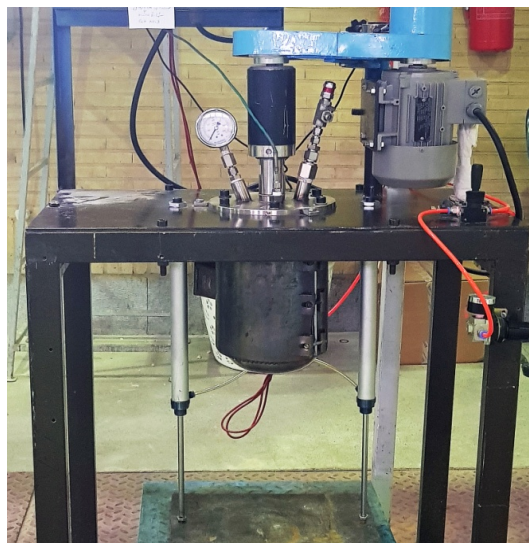
SiO_2 / اثر قلیایی بودن محلول بر بازده تولید و بلورینگی بررسی شد.

جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های ژل و شرایط تهیه ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول

نسبت مولی اجزا سازنده و شرایط تبلور	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	۹۴	۵۰	۵۰	۵۰
OH^-/SiO_2	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۱۵	۰/۱۲
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۴۱/۱۷	۴۰	۴۰	۴۰
EtOH/SiO_2	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	۰/۰۹۱	۰/۰۶	۰/۰۷۵	۰/۰۶
دما ($^\circ\text{C}$)	۱۷۵	۱۷۵	۱۷۵	۱۷۵
فشار خودزاد سامانه (bar)	۱۰/۱	۱۰/۲	۱۰/۲	۱۰/۲
دور همزن (rpm)	۴۵۰	۴۵۰	۴۵۰	۴۵۰
مدت زمان (h)	۴۰	۴۰	۴۰	۲۴

آزمون‌های مشخصه‌یابی

برای تحلیل ساختاری و تعیین نوع فازهای تشکیل‌دهنده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker d8 Advance که مجهز به پرتو تک‌فام $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA ، آنگستروم و ولتاژ 40 kV و شدت جریان 30 mA است، استفاده شد. دستگاه Bruker Vertex 80 برای طیف‌شناسی FTIR و برودتی جیوه MCT-NB بود برای طیف‌شناسی FTIR و شناسایی ارتعاش‌های ساختاری به کار رفت. همچنین، ریخت‌شناسی و بررسی ریزساختار بلورها تحت شرایط خلأ و با ولتاژ 10 kV به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) مدل MIRA TESCAN3 انجام شد. به همراه این آزمون، تجزیه عنصری با روش EDS نیز برای تخمین تقریبی ترکیب عنصری نمونه‌ها به کار گرفته شد و نتیجه‌های آن با مقادیر کمی اکسیدهای سازنده کاتالیست‌ها به‌ویژه اکسیدهای شامل SiO_2 ، Al_2O_3 و Na_2O و غیره به‌دست‌آمده از دستگاه XRF مقایسه شد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی (مساحت سطح و حجم/قطر حفره) کاتالیست‌های ZSM-5، هم‌دماهای جذب و واجذب گاز N_2 (در نقطه جوش نیتروژن مایع) با دستگاه 2000 NOVA ساخت شرکت QuantaChrome به‌دست آمد. پیش از



شکل ۱ تجهیزات آزمایشگاهی تهیه زئولیت ZSM-5 در مقیاس ۵ لیتر

همچنین، برای بررسی زمان تبلور، نمونه ۴ در مدت آب‌گرمایی کمتر تهیه شد. پس از تبلور، نمونه‌ها تا زمانی که pH محلول به کمتر از ۹ و رسانایی به کمتر از $15 \mu\text{S}/\text{cm}$ برسد، با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس کیک نهایی به‌دست آمده در دمای $105 \text{ }^\circ\text{C}$ در مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد. کلسینه‌شدن نمونه‌ها در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا دمای کوره با سرعت $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ به $350 \text{ }^\circ\text{C}$ رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداشته شد و سپس با همین سرعت تا دمای $530 \text{ }^\circ\text{C}$ افزایش یافت و ۶ ساعت در این دما باقی‌ماند. جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های ژل و شرایط تهیه نمونه‌ها را ارائه می‌دهد.

اندازه‌گیری، کلیه نمونه‌ها در دمای 300°C برای مدت ۱۶h تحت اتمسفر گاز نیتروژن آماده‌سازی شدند. دستگاه TG/DTG ساخت شرکت PerkinElmer نیز برای تجزیه وزن‌سنجی TGA به‌کار رفت. برای انجام آزمایش ابتدا وزن مشخصی از نمونه تهیه‌شده را بر قاب آلومینیمی دستگاه قرار داده و سپس با برقراری جریان گاز هوا (۷۵ ml/min)، با شیب دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دمای محفظه نمونه از دمای ۲۵ تا دمای 900°C گرمادهی شد.

بازی‌بودن محلول اثر گذاشته و موجب حل‌شدن دوباره ذره‌های آلومینوسیلیکات‌ها در فاز مایع و در نتیجه شرکت کمتر اتم‌های سیلیکون و آلومینیم در ساختار می‌شود. با توجه به نقش الگوی کمتر اتانول در مقایسه با ترکیب‌های آمونیمی، اثر pH بر بازده تولید می‌تواند محسوس‌تر باشد. همچنین، الکل‌ها به‌خوبی ترکیب‌های آمونیمی، نمی‌توانند با گروه‌های انتهایی Si-OH در سیلیکات‌های آنیونی پیوند برقرار کنند. بنابراین، میزان Al در محلول تهیه‌شده می‌تواند نقش موثری بر میزان شرکت سیلیکای در ساختار و در نتیجه بازده تولید و بلورینگی زئولیت داشته باشد، به‌گونه‌ای که در نسبت‌های بالای $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، تهیه ZSM-۵ با اتانول دشوار است [۱ و ۱۰]. از سویی دیگر مقایسه نمونه‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهد که کاهش زمان تبلور از ۴۰ ساعت به ۲۴ ساعت می‌تواند منجر به کاهش ۴ درصدی بازده تولید شود. نکته حائز اهمیت از داده‌های جدول ۲، اثرهای قوی‌تر ترکیب ژل تهیه‌شده بر مقدار بازده تولیدی زئولیت در مقایسه با مدت زمان تبلور است.

نتیجه‌ها و بحث

بازده تولید زئولیت

نسبت وزن نمونه خشک کلسینه‌شده به وزن اکسیدهای آلومینیم و سیلیکون موجود در مخلوط تهیه‌شده برای هر یک از نمونه‌ها محاسبه و به‌عنوان بازده تولید در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که از نتیجه‌ها مشخص است نمونه ۱ و ۲ به‌ترتیب با بیشینه و کمینه مقدار نسبت‌های OH^-/SiO_2 و $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، کمینه و بیشینه بازده را نشان می‌دهند. نسبت OH^-/SiO_2 بر میزان

جدول ۲ بازده تولید نمونه‌های ZSM-۵ تهیه‌شده به کمک اتانول

نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ در ترکیب اولیه (g)	۱۶۷٫۴	۱۷۳٫۳	۱۷۳٫۶	۱۷۳٫۳
وزن نهایی پس از کلسینه‌شدن (g)	۱۴۶٫۳	۱۶۹٫۶	۱۶۱٫۷	۱۶۱٫۷
بازده تولید زئولیت (%)	۸۷٫۴	۹۷٫۹	۹۳٫۲	۹۳٫۳

طیف‌های فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

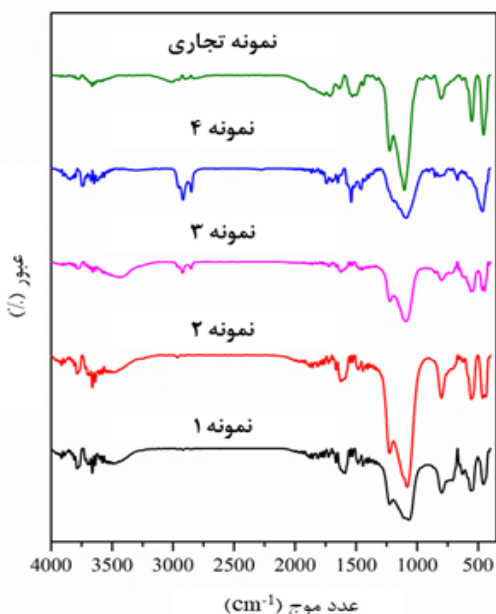
ارتعاش‌های ساختاری در نزدیکی اعداد موجی ۴۵۰، ۵۴۰، ۸۰۰، ۱۱۲۰ و 1225 cm^{-1} که مشخصه زئولیت ZSM-۵ است، برای همه نمونه‌های تهیه‌شده و تجاری در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پیک‌های جذب‌شده در ۴۵۰، ۸۰۰ و 1100 cm^{-1} از ویژگی‌های همه ساختارهای شامل سیلیکا امانند سیلیکا، کوارتز و انواع زئولیت‌هاست که به ترتیب

مربوط به ارتعاش‌های خمشی، ارتعاش‌های کششی متقارن و ارتعاش‌های کششی نامتقارن واحدهای چهاروجهی T-O ($\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$) در ساختار است [۲۵]. پیک‌های ظاهرشده در 550 cm^{-1} و 1223 cm^{-1} به نوع ساختار حساس هستند و به‌طور تقریبی بیانگر ساختارهای زئولیتی با حلقه‌های پنج‌عضوی^۱ مانند ZSM-۵ است. پیک 1223 cm^{-1} مربوط به

۱. Five membered-rings

سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های ZSM-5 تجاری و تهیه شده با کمک اتانول

مقدار بلورینگی نسبی به دست آمده برای نمونه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب برابر ۱۴۸، ۱۲۸، ۱۲۷ و ۲۹٪ بود. همه نمونه‌ها به جز نمونه ۴ از بلورینگی بیشتری در مقایسه با نمونه تجاری (۹۵٪) برخوردار بودند. نمونه ۴ اگرچه بازده بیشتری در مقایسه با نمونه ۱ داشت ولی کاهش شدید پیک‌های ۵۵۰ و 1223 cm^{-1} نشان می‌دهد که بخش بیشتر آن را مواد آمورف تشکیل می‌دهند. از این رو، بر خلاف الگو آمونیمی TPA^+ ، الگو اتانول قدرت ساختاردهی کامل ZSM-5 را در مدت ۲۴ ساعت در دمای 175°C ندارد. به منظور بررسی این نکته، شکل هندسی و موقعیت قرارگیری در ساختار را برای هر دو مولکول اتانول و TPA^+ بررسی کردیم. زئولیت ZSM-5 از کانال‌های مستقیم ($5.4 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$) و سینوسی ($5.1 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$) تشکیل شده است که تقاطع این کانال‌ها با یکدیگر حفره‌های 7 \AA را ایجاد می‌کند (شکل ۳). TPA^+ به دلیل ابعاد مولکولی بزرگ می‌تواند تنها درون این حفره‌ها قرار گیرد و قابلیت نفوذ درون کانال‌ها را ندارد.

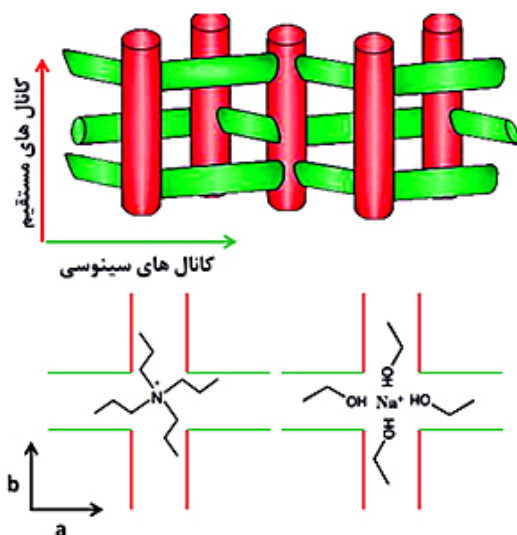
ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوندهای خارجی است که به صورت زنجیره‌ای از حلقه‌های دوتایی پنج عضوی در ساختار ZSM-5 وجود دارند. جابه‌جایی در این فرکانس می‌تواند نمایانگر افزایش نسبت Si/Al در ساختار باشد. افزون‌براین، نوارهای ناحیه نزدیک 1450 و 2800 تا cm^{-1} در ارتعاش‌های FTIR، مربوط به ناخالصی‌ها در سطح زئولیت است که برای نمونه ۴ قابل توجه است. با توجه به مدت زمان کوتاه تبلور، نمونه ۴ متشکل از مواد آریخت است که ذره‌های کلوخه‌ای شکلی را تشکیل می‌دهند که موجب افزایش مقاومت‌های نفوذی و خروج سخت‌تر ترکیب‌های آلی از ساختار در طول کلسینه‌شدن می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در حدود 3610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی اسیدهای قوی ناشی از گروه OH واقع شده در Si(OH)Al است [۲۵]، و پیک‌های موجود در گستره cm^{-1} 3740 به گروه‌های OH پایانی در سطح بلورهای زئولیت مرتبط است که می‌تواند در ژل و یا ناخالصی‌هایی که به بلور تبدیل نشده است نیز نمایان شود. این پیک در نمونه ۴ با شدت بیشتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها وجود دارد. همچنین، برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پیک‌های پهنی نیز در گستره cm^{-1} 3500 ظاهر می‌شود که مرتبط با پیوندهای هیدروژنی مجاور گروه‌های هیدروکسیلی است [۲۶].

مقدار بلورینگی نسبی نمونه‌ها از طریق نسبت شدت جذب^۱ در 540 cm^{-1} به شدت جذب در 450 cm^{-1} بر پایه معادله ۱ محاسبه شد. این نسبت برای ZSM-5 با ۱۰۰ درصد بلورینگی برابر ۰/۸ است [۲۲].

$$\text{درصد بلورینگی نسبی (FTIR)} = \left(\frac{540}{450} \right) \times 100 \quad (1)$$

1. Optical density

معناداری وجود دارد. در ابتدا ژل به کمک آنیون‌های OH^- در محلول حل می‌شود. با مصرف OH^- غلظت آنیون‌های سیلیکات حل‌شده رفته‌رفته افزایش می‌یابد. هنگامی که بین ژل و آنیون‌های سیلیکات تعادل برقرار شد pH ثابت باقی می‌ماند. این دوره مرحله القای زئولیت است که موجب تشکیل هسته می‌شود. به محض تشکیل هسته، آنیون‌های سیلیکات در ساختار شرکت می‌کنند و با واکنش‌های تراکمی موجب رشد بلورها می‌شوند. این واکنش موجب آزاد شدن OH^- و در نتیجه افزایش محسوس pH در محلول می‌شود. افزایش قلیایی شدن محیط خود موجب حل شدن بیشتر ژل در محلول و رشد بیشتر بلورها خواهد شد. از این رو، می‌توان این‌گونه استنباط کرد که برای یک محلول تهیه‌شده یکسان، نمونه‌هایی که pH بیشتری پس از تبلور دارند به‌طور کلی بلورینگی بیشتری نیز خواهند داشت که می‌تواند روش ارزیابی مناسبی در مقیاس‌های صنعتی باشد.



شکل ۲ طرحواره‌ای از چگونگی قرارگیری الگوهای TPA^+ و اتانول در شبکه بلوری زئولیت ZSM-۵

بزرگ بودن اندازه TPA^+ در مقایسه با قطر کانال‌ها، آزادی حرکت و پویایی این مولکول را کاهش می‌دهد که این امر می‌تواند تأثیر مثبتی در سرعت هسته‌زایی و تبلور داشته باشد. با این وجود، بزرگی این ترکیب آمونیمی به حدی نیست که موجب نامساعد شدن انرژی تعاملی با ساختار زئولیت شود. در زئولیت‌های تهیه‌شده با الکل، یون Na^+ در مرکز تقاطع کانال‌ها قرار گرفته و با چهار مولکول الکل که زنجیره آن‌ها به درون کانال‌ها بسط یافته، احاطه می‌شود و ترکیب چهاروجهی مثبتی را مشابه با TPA^+ ایجاد می‌کند. با این حال، اتانول با قطر سینتیکی 4.5 \AA به‌آسانی قادر است افزون بر تقاطع‌ها، در درون کانال‌ها نیز جای بگیرد. این موضوع اگرچه می‌تواند موجب توزیع بهتر Al در درون کانال‌ها شود، مدت زمان القا در تبلور را افزایش خواهد داد [۲۷]. افزون بر اندازه مولکول، چیدمان و تقارن ساختاری نیز در عملکرد مولکول مؤثر است. نزدیکی نیتروژن به ساختار زئولیت، انرژی تعاملی با ساختار را نامساعد می‌کند. اگرچه بسیاری از الکل‌ها و آمین‌ها ویژگی الکترونی مناسب را برای عملکرد الگوی دارند، با این حال تقارن چهاروجهی TPA^+ موجب می‌شود نیتروژن در مرکز حفره قرار گرفته و شاخه‌های آلکیلی در راستای کانال‌ها جای بگیرند که این امر پایداری و انرژی تعاملی بسیار مساعدی را برای TPA^+ فراهم می‌سازد که در ساختار الکل‌ها مشاهده نمی‌شود. بنابراین، می‌توان گفت TPA^+ خاصیت پرکنندگی^۱ و ساختاردهی مناسب‌تری در مقایسه با اتانول دارد.

همچنین، مقادیر pH محلول پس از فرایند تبلور برای دو نمونه ۲ و ۴ مقایسه شد. این دو نمونه با وجود داشتن ترکیب‌های یکسان در ژل تهیه‌شده ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.12$) پس از تبلور pH‌های متفاوتی داشتند که برای نمونه ۲ و ۴ به ترتیب برابر ۱۱/۳۵ و ۱۱/۰۴ بود. از این رو، می‌توان گفت که بین pH محلول تهیه‌شده و مقدار بلورینگی زئولیت ارتباط

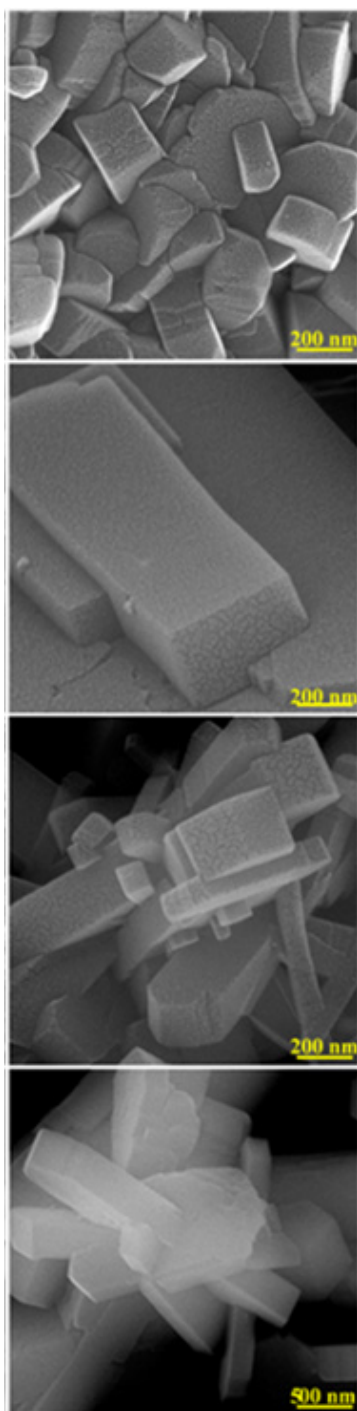
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

شش ضلعی هستند (مانند نمونه‌های تهیه شده بدون الگو و یا الگوهای الکلی)، طی فرایند آماده‌سازی برای XRD، نسبت به چگونگی قرارگیری در ظرف نمونه و فشاری که به آن اعمال می‌شود حساس هستند و این عوامل می‌تواند بر شدت برخی از پیک‌ها مانند پیک‌های گستره 2θ برابر با 7° تا 10° اثرگذار باشد در حالی که این نتیجه برای ZSM-5 که به صورت ذره‌های کروی بودند، صادق نبود.

شدت بالای همه پیک‌ها نشان می‌دهد که تهیه ZSM-5 با سیلیکای متوسط در مقیاس بزرگ با بلورینگی و خلوص بالا با اتانول امکان‌پذیر است. افزایش مقیاس تهیه و شدت هم‌زدن بالا موجب اعمال نیروهای برشی می‌شود که با تأثیر مستقیم بر فرایند هسته‌زایی و رشد بلور، می‌تواند فاز MFI^۶ را به فازهای پایدارتری از جمله MOR^۷ تبدیل کند [۲۱]. با این حال این تغییر نامطلوب در مطالعه حاضر مشاهده نشد. مقدار بلورینگی نسبی این زئولیت‌ها برپایه استاندارد ۰۱-۵۷۵۸-ASTMD از مجموع سطح زیر پیک‌ها در گستره زوایای گستره 2θ برابر با $22/5^\circ$ تا 25° نسبت به نمونه مرجع (زئولیت تجاری) با معادله ۲ محاسبه و برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۲/۵ و ۱۱۰/۰٪ به‌دست آمد که بیانگر این است که همه نمونه‌های تهیه شده در مدت ۴۰ ساعت، بلورینگی برابر و حتی بیشتر از نمونه تجاری را نشان می‌دهند. افزایش ویژگی بازی ژل تهیه شده $(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ در نمونه ۳، موجب افزایش بلورینگی می‌شود. این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش نسبی حلالیت ذره‌ها در محلول باشد که منجر به کاهش دوره القا و افزایش سرعت رشد بلورها و در نتیجه بهبود بلورینگی زئولیت می‌شود [۳].

الگوی XRD مربوط به زئولیت صنعتی و نمونه‌های ۱ تا ۳ در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست خطوط پراش مشاهده شده در گستره زوایای 2θ برابر با 7° تا 10° و 23° تا 25° بیانگر فاز خالص زئولیت ZSM-5 در سامانه بلوری چهارگوشه‌ای^۱ است (JCPDS: ۴۴-۰۰۰۲). برپایه گزارش‌های انجام‌شده ساختار بلوری ZSM-5 به‌طور معمول به‌صورت راست‌گوشه‌ای^۲ است که در اثر حضور الگو، جذب مواد آلی در ساختار، افزایش دما، تبادل یونی و یا تشکیل کک می‌تواند به حالت‌های تک‌شیبی^۳ و یا چهارگوشه‌ای تبدیل شود که یک فرایند برگشت‌پذیر است. عناصر خارج ساختاری و موقعیت آن‌ها، نسبت Si/Al و اندازه ذره‌ها می‌تواند در تقارن ساختار بلوری و صحت تشخیص آن نقش داشته باشد [۲۸ تا ۳۲]. همچنین، به دلیل طبیعت شبه‌چهارگوشه‌ای^۴ بودن ZSM-5، موقعیت تعدادی از انعکاس‌های ضعیف نوع $hk0$ ($h=2n$) در تعیین ساختار بلور بسیار اثرگذار است. این انعکاس‌ها ممکن است به‌آسانی با پراش‌سنج‌های آزمایشگاهی در زمینه طیف محو شده و یا به‌صورت پیک شانه آشکار شود که منجر می‌شود مقادیر a و b به خوبی تعیین نشود [۳۳]. الگوی XRD به‌دست‌آمده از نمونه‌ها همخوانی خوبی با زئولیت صنعتی که به‌عنوان نمونه مرجع استفاده شده است، دارد. با این حال شدت دو پیک تیز آشکار شده در گستره 2θ برابر با 7° تا 10° برای نمونه‌های تهیه شده نسبت به نمونه صنعتی کمتر است. این نتیجه می‌تواند به دو علت باشد. ۱) حضور آب، الگو و هرگونه مواد آلی در حفره‌های درون بلوری می‌تواند شدت این دو پیک را کاهش دهد [۳۴]. ۲) برپایه یافته‌های دای^۵ و همکارانش [۳۱]، ZSM-5 تهیه شده که به‌صورت ذره‌های صفحه‌ای

1. Tetragonal	2. Orthorhombic	3. Monoclinic
4. Pseudo-tetragonal	5. Dai	6. Mobile five
7. Mordenite		



شکل ۴ تصویرهای FE-SEM زئولیت ZSM-5 تجاری و نمونه‌های تهیه‌شده با اتانول

نمونه
تجاری

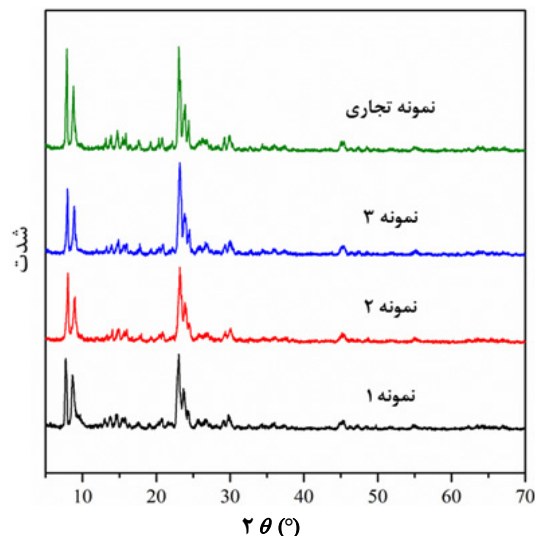
نمونه ۱

نمونه ۲

نمونه ۳

$$\text{درصد بلورینگی} = \frac{\sum_{\theta=20}^{25} I_{\theta}}{\sum_{\theta=20}^{25} I_{\theta}} \times 100 \quad (2)$$

نسبی XRD = $\frac{\text{سطح زیر پیک ها در نمونه}}{\text{سطح زیر پیک ها در نمونه مرجع}}$



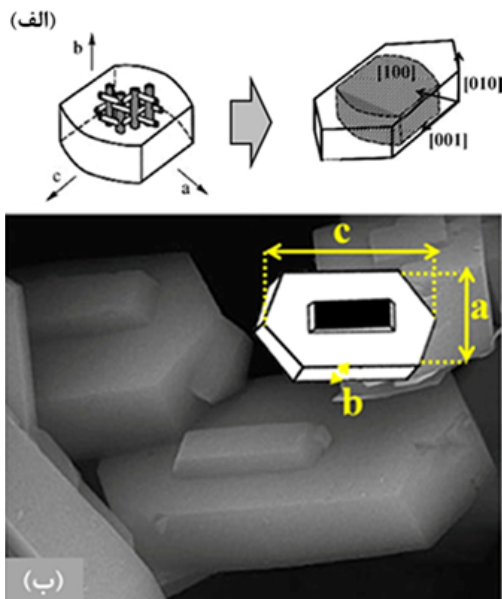
شکل ۳ الگوهای XRD زئولیت تجاری و ZSM-5 کلسینه‌شده به‌دست آمده با اتانول

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی میدانی

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی زئولیت‌های تجاری و تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. ذره‌های بلوری زئولیت تجاری به صورت کلوخه‌ای از صفحه‌های مستطیلی شکل هستند. تصاویر نمونه‌های تهیه‌شده با اتانول، بلورهای شش ضلعی کشیده (تابوتی شکل) با بلورینگی بالا و سطح صاف را نمایش می‌دهند. در این نمونه‌ها، رشد بلورها در جهت c نسبت به سایر جهتها بیشتر است که از مشخصه‌های ذاتی ساختار ZSM-5 است. برپایه قانون براوه-فریدل-دونای-هارکر^۱ سرعت رشد در یک جهت بلوری رابطه معکوس با فاصله d_{hkl} دارد. با این حال نوع و مقدار مواد شرکت‌کننده در واکنش می‌تواند بر سرعت رشد در جهت‌های متفاوت بلور و در نتیجه بر شکل ساختار و نسبت ابعاد اثرگذار باشد [۳۵ و ۳۶].

1. Bravais-Friedel-Donnay-Harker

حل شدن بهتر و سریع‌تر ذره‌های ژل درون فاز مایع می‌شود. حضور بیشتر ذره‌های سیلیکات و آلومینوسیلیکات در محلول، سرعت تشکیل هسته را افزایش می‌دهد. افزایش تعداد هسته در سامانه، سطح در دسترس را برای مواد سازنده افزایش و منجر به رشد بلور در همه جهتها خواهد شد. از سویی دیگر افزایش pH در محلول می‌تواند، موجب حل شدن خود بلور، البته با سرعتی کمتر از ژل شود و بنابراین، مانع رشد سریع بلور به‌ویژه در جهت c خواهد شد. افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ نیز می‌تواند دو اثر متقابل را بر سامانه اعمال کند.



شکل ۵ طرحواره‌ای از تغییر شکل بلورهای سنتز شده با الگوی TPA^+ از حالت قایقی به تابوتی با کاهش رشد تبلور (الف) و تصویر بلورهای تابوتی جفت‌شده در نمونه ۱ (ب)

همان‌طور که می‌دانیم، یون‌های سیلیکات می‌توانند با گروه‌های سیلیکاتی و یا آلومینات پیوند و واحدهای سازنده هسته را تشکیل دهند. درحالی‌که برپایه قانون لوئنتسین،

با توجه به بیشتر داده‌های گزارش شده در پژوهش‌ها، شکل اولیه بلورهای ZSM-5 تهیه شده با TPA^+ به صورت قایقی و با لبه‌های گرد است [۳۷ و ۳۸] که با طولانی شدن واکنش تبلور و کاهش ذره‌های سیلیکات و آلومینوسیلیکات موجود در محلول، در نهایت می‌تواند به صورت تابوتی نمایان شود (شکل ۶-الف). برپایه قانون هارتمن-پردوک^۱، شکل لایه‌های جدید تشکیل شده بر سطح زئولیت به سرعت رشد بلورها بستگی دارد. در یک سامانه با سرعت رشد بالا، بلورها بدون لبه هستند که با کاهش سرعت رشد، لبه‌ها در بلورها آشکار می‌شوند [۳۹]. از این رو، برپایه شکل ۵، حضور لبه‌های مشخص در بلورهای تهیه شده با اتانول می‌تواند بیانگر سرعت کمتر این الگو، در مقایسه با TPA^+ ، در ساختاردهی شبکه‌های بلوری باشد. میانگین اندازه ذره‌های محاسبه شده با نرم‌افزار Image J برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ بر حسب $a \times b \times c$ به ترتیب $4.5 \times 0.8 \times 1.8 \mu\text{m}$ ، $3.8 \times 0.3 \times 0.9 \mu\text{m}$ و $1.9 \times 0.1 \times 0.3 \mu\text{m}$ همان‌طور که از نتیجه‌ها پیداست با افزایش نسبت OH^-/SiO_2 از نمونه ۲ (۰/۱۲) به نمونه ۳ (۰/۱۵) اندازه بلورها افزایش و نسبت ابعادی L_c/L_a از ۶/۳ به ۴/۲ کاهش می‌یابد. با این حال هنوز بلورها به صورت شش‌ضلعی‌های باریک و بسیار کشیده هستند. با افزایش بیشتر نسبت OH^-/SiO_2 و افزایش هم‌زمان $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نمونه ۱، اندازه بلورها در جهت c اندکی زیاد می‌شود ولی با توجه به رشد بلور در سایر جهتها، نسبت L_c/L_a به ۲/۵ کاهش می‌یابد. همچنین، جالب توجه است که با این تغییر، رشد بین بلوری ذره‌ها بر صفحه [۱۰۰] آغاز شده و بلورهای جفت‌شده شش‌ضلعی پدیدار می‌شود (شکل ۶-ب).

برای تحلیل این رفتار بایستی نقش OH^-/SiO_2 و $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بر سازوکار تبلور مشخص شود. افزایش OH^-/SiO_2 در ترکیب ژل موجب افزایش pH محلول و در نتیجه

1. Hartman-Perdok

تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش‌های EDS و XRF طیف‌های تفکیک انرژی نمونه‌های تهیه‌شده برای بررسی شبه‌کمی اجزای ساختاری نمونه‌ها ارزیابی شد. درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در جدول ۳ ذکر شده است. در میان نمونه‌های تهیه‌شده، تنها نمونه ۳ پس از تهیه در سه مرحله با آمونیم نترات تبادل یونی شده و سپس دوباره کلسینه شده است. برپایه نتیجه‌های EDS، اجزای اصلی ساختار همه زئولیت‌ها را عناصر سیلیکون، آلومینیم و مقدار بسیار کمی Na تشکیل می‌دهد. نمونه ۳ که حالت هیدروژنی زئولیت است مقدار ناچیزی Na در ساختار دارد که نشان‌دهنده تبادل یونی مناسب در زئولیت‌های تهیه‌شده با اتانول است. برپایه داده‌های جدول، درصد اتمی عنصر Al برای نمونه‌های ۲ و ۳ از نمونه ۱ بیشتر است که با توجه به ترکیب اجزای اولیه ژل تهیه‌شده، این نتیجه قابل انتظار است.

یون‌های Al فقط می‌توانند با گروه‌های سیلیکاتی پیوند برقرار کرده و در ساختار شرکت کنند [۴۰]. بنابراین، انتظار می‌رود افزایش Si/Al در ساختار موجب افزایش هسته‌زایی و کاهش زمان القا شود. با این حال، نقش Al در سامانه‌هایی با الگو الکی می‌تواند کمی متفاوت‌تر از هنگامی باشد که از یون‌های آمونیمی استفاده می‌شود. بارخشی الکل‌ها، شرکت آنیون‌های سیلیکاتی را در ساختار دشوارتر می‌سازد. بنابراین، حضور بیشتر یون‌های آلومینیم می‌تواند شرکت ذره‌های سیلیکاتی در بلور را آسان کند و موجب افزایش سرعت رشد بلورها شود. بر این پایه، با توجه به اثرهای نسبت‌های OH⁻ /SiO₂ و SiO₂/Al₂O₃ در تبلور، می‌توان اینگونه نتیجه‌گیری کرد که افزایش سرعت هسته‌زایی و کاهش سرعت رشد بلور، موجب کاهش نسبت ابعادی L_c/L_a می‌شود و با توجه به رشد سینتیکی بلور در جهت b، تشکیل لایه جدید بر صفحه [۱۰۰] و شکل‌گیری بلورهای تابوتی جفت‌شده قابل انتظار است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه عنصری با روش EDS برای نمونه‌های تهیه‌شده ZSM-۵

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol.%)	درصد اتمی (A%)				درصد وزنی (wt%)				نمونه
	Na	Si	Al	O	Na	Si	Al	O	
۴۷٫۱۷	۰٫۷۹	۲۶٫۹۸	۱٫۱۵	۷۱٫۰۸	۰٫۹۳	۳۸٫۹۸	۱٫۵۹	۵۸٫۴۹	نمونه ۱
۴۶٫۸۲	۱٫۳۱	۲۶٫۱۵	۱٫۷۰	۷۰٫۸۴	۱٫۵۵	۳۷٫۷۹	۱٫۵۵	۵۸٫۳۰	نمونه ۲
۲۹٫۸۷	۰٫۱۷	۲۷٫۸۶	۱٫۸۷	۶۹٫۷۳	۰٫۱۹	۳۹٫۸۳	۲٫۵۶	۵۶٫۸	نمونه ۳

بیشتر برای مقایسه کیفی نمونه‌ها و درصد تقریبی عناصر در ساختار استفاده می‌شود. از این‌رو، برای اطمینان و مقایسه این نتیجه‌ها روش XRF به‌کار گرفته شد. نتیجه‌های تجزیه عنصری نمونه‌های سنتزی کلسینه‌شده با روش XRF در جدول ۴ بیان شده است. نسبت‌های مولی SiO₂/Al₂O₃ در ساختار زئولیت ۱ و ۲ کمتر از مقدار آن در ژل اولیه است. این نتیجه بیانگر آن است که بیشتر ذره‌های Al موجود در ژل در ساخت شبکه

در نتیجه‌های کمی به‌دست آمده از تجزیه عنصری EDS، بر خلاف ترکیب مولی در ژل تهیه‌شده، تفاوت چندانی بین نسبت‌های مولی SiO₂/Al₂O₃ در نمونه ۱ و ۲ مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به دلیل خطای روش EDS باشد. در صورت توزیع نامتقارن اجزا در ساختار، این مقدار نمی‌تواند بیانگر درصد اجزا در کل نمونه باشد. این خطا برای ذره‌های متخلخلی مانند زئولیت‌ها بسیار قابل‌توجه‌تر است. بنابراین، از این روش

از سویی دیگر مقایسه نتیجه‌های روش‌های XRF و EDS می‌تواند نسبت به چگونگی توزیع Al در ساختار به ما اطلاعاتی نسبی دهد. همان‌گونه که از نتیجه‌ها پیداست مقادیر XRF و EDS برای نمونه ۲ نزدیک به هم است که می‌تواند بیانگر توضیح یکنواخت Al در ساختار این زئولیت باشد. درحالی‌که برای نمونه ۱ و ۳ تفاوت زیادی وجود دارد. علت این امر را می‌توان در چگونگی رشد بلورها و چگونگی آماده‌سازی ژل تهیه‌شده دانست. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که در مرحله هسته‌زایی، یون‌های Al با سیلیکات‌های آریخت تشکیل پیوند داده و ذره‌هایی آریخت با حاشیه‌هایی غنی از Al شکل می‌گیرند. سپس تبلور از سمت بیرون به داخل ذره پیشروی کرده تا در نهایت بلور کامل تشکیل شود [۴۱]. از این رو، حضور بیشتر Al در سطح بلورهای زئولیت ZSM-5 پدیده‌ای محتمل است. با این حال، هم‌زدن و چگونگی آماده‌سازی محلول تهیه‌شده نیز می‌تواند در توزیع ذره‌ها در ساختار مؤثر باشد. افزودن محلول آلومینیم سولفات به محلول آب‌شیشه منجر به تشکیل ژل گران‌رو سفید رنگ می‌شود که با گذشت زمان روان‌تر می‌شود. افزودن آرام محلول آلومینیم به منبع سیلیکا و هم‌زدن یکنواخت ژل می‌تواند نقش موثری را در تهیه زئولیتی با ساختار یکنواخت‌تر و تکرارپذیری بالاتر ایفا کند. عدم یکنواختی مناسب ژل موجب می‌شود که ذره‌های درشت‌تری از سیلیکات‌های آریخت با Al پیوند برقرار کرده و احتمال تشکیل مناطق غنی از سیلیکا افزایش یابد. از سویی، افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در ترکیب ژل شرایط را برای تشکیل مکان‌های غنی از سیلیکا افزایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه ۱ با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۴، مقدار این نسبت در روش EDS بسیار کمتر از مقدار آن در XRF است.

نتیجه‌های جذب و واجذب نیتروژن

هم‌دماهای جذب و واجذب و توزیع اندازه حفره‌های به‌دست‌آمده از BJH برای زئولیت‌های کلسینه‌شده در شکل‌های ۷ و ۸ نمایش داده شده است و ویژگی‌های

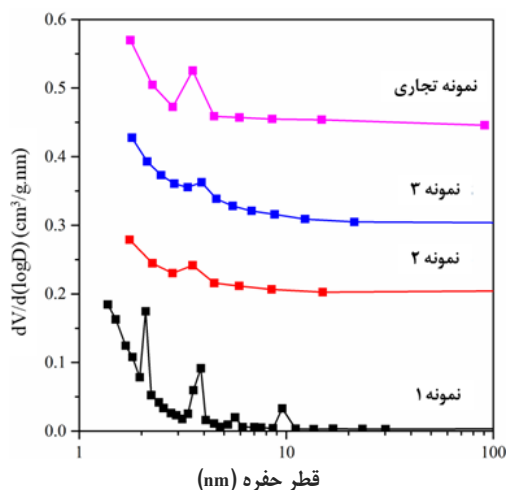
بلوری زئولیت شرکت کرده‌اند. با افزایش میزان سیلیکا در محلول تهیه‌شده، تفاوت بین نسبت مولی اکسیدهای ژل تهیه‌شده و فراورده نهایی نیز بیشتر خواهد شد. بر این پایه علت ناموفق بودن تهیه ZSM-5 در نسبت‌های سیلیکای بالا با الگو اتانول بدین خاطر است که پس از شرکت کامل Al در ساختار، تبلور ZSM-5 متوقف می‌شود و بخش زیادی از سیلیکات‌ها در ساختار وارد نخواهند شد. درحالی‌که الگوهای آمونیمی به‌خوبی با آنیون‌های سیلیکات پیوند برقرار می‌سازند و بنابراین، ویژگی ساختاری زئولیت وابستگی شدیدی به مقدار حضور Al در ژل ندارد. برخلاف دو نمونه دیگر، نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نمونه تهیه‌شده ۳ بیشتر از این مقدار در ژل اولیه است. با توجه به انجام تبادل یونی بر این زئولیت، این نتیجه می‌تواند به دلیل آلومینیم‌زدایی جزئی در اثر تبادل یونی با محلول نیترات آمونیم باشد. مقادیر به‌دست آمده برای Na در ساختار نمونه‌ها نشان می‌دهد که تبادل یونی می‌تواند مقدار این عنصر را در نمونه‌ها به خوبی از حدود ۲/۵ به زیر ۰/۰۵٪ تقلیل دهد. همچنین، مقدار L.O.I^۱ (کاهش وزن ناشی از احتراق تا دمای °C ۹۵۰) برای همه نمونه‌ها بسیار کمتر از ۴٪ (مقدار بیشینه مجاز) است.

جدول ۴ اجزا سازنده ساختار زئولیت‌های سنتزی تعیین شده با

روش XRF

نام نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
SiO ₂ (wt%)	۹۵٫۸۳	۹۲٫۸۴	۹۴٫۶۰
Al ₂ O ₃ (wt%)	۲٫۳۲	۳٫۴۳	۲٫۹۸
Na ₂ O (wt%)	۱٫۶۲	۲٫۲۸	۰٫۰۴
Fe ₂ O ₃ (wt%)	۰٫۰۰	۰٫۰۰	۰٫۰۲
K ₂ O (wt%)	۰٫۱۵	۰٫۱۶	۰٫۰۰
(wt%) CaO	۰٫۰۸	۰٫۱۰	۰٫۰۳
(wt%) L.O.I	۰٫۰۰	۱٫۱۹	۲٫۳۳
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (نسبت مولی)	۷۰٫۱۰	۴۵٫۹۳	۵۳٫۸۷

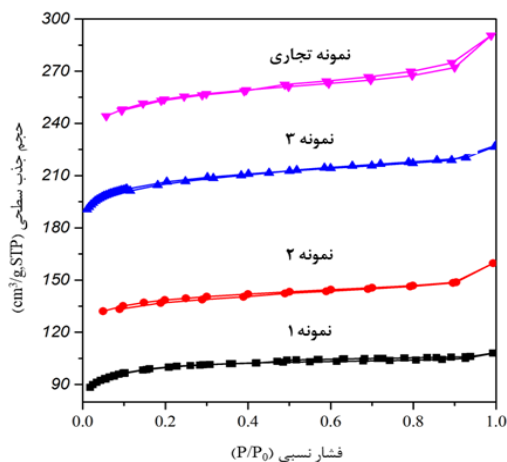
1. Loss on ignition



شکل ۷ توزیع اندازه حفره‌های (منحنی BJH-بخش واجذب) نمونه کاتالیست‌های ZSM-5 تهیه‌شده و صنعتی (فاصله بین هر نمودار در محور عمودی ۱۰٪ است).

در نمودارهای توزیع اندازه حفره‌ها، اصلی‌ترین پیک در کمتر از ۴ نانومتر پدیدار می‌شود که بیانگر چیره‌بودن ساختار میکروحفره در شبکه بلوری است. در فشارهای نسبی حدود ۰/۴ دفع ناگهانی و یکباره نیتروژن رخ می‌دهد که همان مکان بسته‌شدن حلقه‌ها در هم‌دماها است. روش BJH این دفع را به حفره‌هایی با قطر حدود ۳ تا ۳/۵ نانومتر نسبت می‌دهد درحالی‌که هم‌زمان واجذب نیتروژن از حفره‌هایی با دهانه کوچک‌تر از ۳ نانومتر نیز در همین فشار نسبی اتفاق می‌افتد. بنابراین، پیک‌های آشکارشده در این گستره بیانگر فقط قطر ذکر شده نیست و مربوط به حجم همه حفره‌هایی با قطر کمتر از ۳/۵ نانومتر است. نمودار توزیع اندازه حفره‌های همه نمونه‌ها مشابه هم بوده و مؤید ساختار بلوری میکروحفره است. با این تفاوت که در نمونه ۱ پیکی در حدود ۱۰ نانومتر آشکار شده است که به‌صورت افزایش در اندازه قطر متوسط محاسبه‌شده از روش DH نیز دیده می‌شود (جدول ۵).

ساختاری استخراج‌شده از این نمودارها در جدول ۵ خلاصه شده است. هم‌دماهای نمونه‌های تهیه‌شده روندی مشابه داشته و همه آن‌ها از نوع I هستند که مشخصه ذاتی مواد میکروحفره با سطح خارجی کوچک است [۴۲]. شیب در گستره فشارهای نسبی کمتر از ۰/۴ ($P/P_0 < 0.4$) به شکل و ابعاد میکروحفره‌ها، اندازه مولکول جذب‌شده و برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده بستگی دارد. ملایم بودن شیب هم‌دما در این گستره نشان‌دهنده گستره باریک‌تر میکروحفره‌هاست (در اصطلاح فرامیکروحفره^۱ نامیده می‌شوند). همه نمونه‌ها حلقه پسماند نوع H4 را نشان می‌دهند که بیانگر حضور مزوحفره‌های شکافی در ساختار است و افزایش ملایم شیب هم‌دماها در فشارهای نسبی بزرگ‌تر از ۰/۹ می‌تواند بر حضور حفره‌های مزو و ماکرو در ساختار دلالت داشته باشد که بیشتر آن‌ها بین‌بلوری هستند و از فاصله بین ذره‌های بلوری چسبیده به هم ایجاد شده‌اند.



شکل ۶ هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن نمونه کاتالیست‌های ۵- ZSM-5 تهیه‌شده و صنعتی (فاصله بین نمودارها در محور عمودی ۱- cm^3/g است).

جدول ۵ ویژگی‌های نمونه کاتالیست‌های ZSM-5 تهیه شده و صنعتی

نام نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه تجاری
$(m^3 g^{-1}) S_{BET}^a$	۴۱۸	۳۴۰	۴۴۳	۳۴۱
$(m^3 g^{-1}) S_{Micro}^b$	۳۶۸	۲۸۹	۳۶۸	۲۸۰
$(m^3 g^{-1}) S_{Meso}^b$	۵۰	۵۱	۷۵	۶۱
$(cm^3 g^{-1}) V_{Total}^c$	۰٫۱۷	۰٫۱۷	۰٫۲۰	۰٫۲۲
$(cm^3 g^{-1}) V_{Micro}^b$	۰٫۱۳	۰٫۱۱	۰٫۱۳	۰٫۱۳
$(cm^3 g^{-1}) V_{Meso}^d$	۰٫۰۴	۰٫۰۶	۰٫۰۷	۰٫۰۹
HF ^e	۰٫۰۹	۰٫۱۰	۰٫۱۱	۰٫۱۱
$S_{Meso}/S_{BET} (%)$	۱۲	۱۵	۱۷	۱۸
$V_{Micro}/V_{Total} (%)$	۷۹	۶۷	۶۵	۵۹٫۱
قطر حفره (Å) ^f	۲۹٫۴	۱۷٫۵	۱۸٫۰	۱۷٫۷

a سطح ویژه کل محاسبه شده با روش BET با استفاده از داده‌های جذب سطحی اندازه‌گیری شده با روش t-plot با استفاده از داده‌های جذب سطحی در گستره ضخامت ۳٫۵ تا ۵٫۵ آنگستروم

c حجم کل حفره‌های به دست آمده از مقادیر جذب در $P/P_0 = 0.99$

d $V_{meso} = V_{ads, p/p_0=0.99} - V_{micro}$

e $(V_{mic}/V_{total}) \times (S_{Ext}/S_{BET})$

f محاسبه شده با روش DH با استفاده از داده‌های جذب

نتیجه‌گیری

در کار حاضر امکان‌پذیری تولید ZSM-5 با سیلیکای متوسط با اتانول در مقیاس ۵ لیتر و با منابع Al و Si ارزان قیمت و در دسترس بررسی شد و اثرهای عامل‌های سنتزی و عملیاتی موثر بر ویژگی ساختاری زئولیت مطالعه شد. ابعاد مولکولی کوچک و بار خنثی اتانول، حساسیت زئولیت ZSM-5 را به شرایط تهیه افزایش داد. همچنین، موجب کاهش سرعت تبلور در مقایسه با TPA^+ شد. با این حال نتیجه‌ها حاکی از آن است که با تنظیم مناسب این عامل‌ها امکان تهیه صنعتی ZSM-5 با سیلیکای متوسط با بازده تولید، بلورینگی و سطح ویژه بالا وجود دارد. اثر ترتیب آماده‌سازی ژل و هم‌زدن مناسب محلول در مقیاس‌های بزرگ حائز اهمیت بود. همچنین، ارتباط معناداری بین مقدار بلورینگی و pH محلول نهایی مشاهده شد که می‌تواند به‌عنوان یک معیار برای بهینه‌سازی مدت زمان تبلور صنعتی، موردتوجه قرار گیرد. نتیجه‌های به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی نشان داد که افزایش سرعت هسته‌زایی و

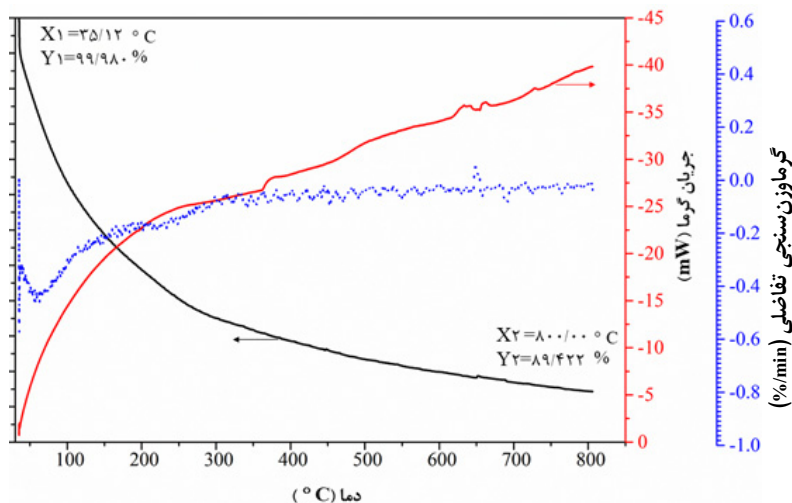
همان‌طور که می‌دانیم نمونه ۲ نسبت Si/Al بیشتری نسبت به نمونه‌های تهیه شده دیگر دارد. برپایه یافته‌های ما و همکارانش [۲] بالا بودن مقدار سیلیکا در ساختار و کم بودن اثر الگویی اتانول در مقایسه با ترکیب‌های آمونیمی، موجب سیلیکازدایی در محیط قلیایی ژل تهیه شده و ساییدگی بلور و در نتیجه ایجاد مزوحفره‌هایی در سطح بلور را منجر می‌شود. نتیجه‌های جدول نشان می‌دهد که نمونه ۳ با SiO_2/Al_2O_3 برابر با ۵۰ و OH^-/SiO_2 برابر با ۰٫۱۵ بیشترین حجم حفره، سطح ویژه و HF را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

نتیجه‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرماوزن‌سنجی تفاضلی (DTG)

شکل ۹ نمودار وزن‌سنجی گرمایی را به همراه نمودارهای DTG-DTA برای نمونه ۲ نشان می‌دهد. کاهش وزن نمونه با گرما به‌صورت پیوسته است که در بازه دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ °C حدود ۱۰٫۵٪ کاهش وزن اتفاق می‌افتد که بیشینه مقدار آن

کاهش سرعت رشد بلور منجر به کاهش L_c/L_a در بلورها می‌شود. افزایش OH^-/SiO_2 در سامانه از یک سو موجب کاهش زمان القا و در نتیجه تسهیل رشد بلورها در همه ابعاد شده و از سویی دیگر با دشوار ساختن شرکت یون‌های سیلیکاتی و آلومینوسیلیکاتی در ساختار، منجر به کاهش بهره زئولیت شد. همچنین، افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، رشد سینتیکی بلور را در جهت محور b تقویت کرد و موجب پدیدار شدن بلورهای دوقلوی شش‌ضلعی شد. افزون‌براین، بالابودن این نسبت، سیلیکازدایی از ساختار را به هنگام تبادل

یونی افزایش داد و منجر به شکل‌گیری مزوحفره در بلور شد. با این حال، برپایه روش‌های XRF و TGA، حذف قالب از ساختار و تبادل یونی در زئولیت تهیه‌شده با اتانول به‌آسانی و به‌طور مناسب قابل انجام است. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نسبت OH^-/SiO_2 برابر با ۰/۱۵ و مدت تبلور ۴۰ ساعت (در حضور همزن مناسب)، ZSM-۵ با سیلیکای متوسط ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = ۵۰$) خالص با بازدهی بالای ۹۰٪، بلورینگی نسبی ۱۰۰٪ و سطح ویژه $۴۴۳ \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به‌دست می‌آید.



شکل ۹ نمودارهای TGA-DTG-DTA نمونه ۲

مرکز تهران و مجتمع آموزش عالی اسفراین به منظور حمایت در انجام این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

مراجع

- [1] Costa, E.; Uguina, M.; De Lucas, A.; Blanes, J.; J. Catal. 107, 317-324, 1987.
- [2] Ma, T.; Zhang, L.; Song, Y.; Shang, Y.; Zhai, Y.; Gong, Y.; Catalysis Science & Technology 8, 1923-1935, 2018.
- [3] Uguina, M.A.; de Lucas, A.; Ruiz, F.; Serrano, D.P.; Industrial & engineering chemistry research 34, 451-456, 1995.
- [4] Zhang, D.; Wang, R.; Yang, X.; Microporous Mesoporous Mater. 126, 8-13, 2009.

- [5] Falamaki, C.; Edrissi, M.; Sohrabi, M.; Zeolites 19, 2-5, 1997.
- [6] Feng, F.; Balkus, K.J.; J. Porous Mater. 10, 235-242, 2003.
- [7] Plank, C.J.; Rosinski, E.J.; Rubin, M.K.; US Patent, 4341748, 1982.
- [8] Van der Gaag, F.; Jansen, J.; Van Bekkum, H.; Applied catalysis 17, 261-271, 1985.
- [9] Fu, D.; Schmidt, J.E.; Pletcher, P.; Karakiliç, P.; Ye, X.; Vis, C.M.; Bruijninx, P.C.; Filez, M.; Mandemaker, L.D.; Winnubst, L.; Angew. Chem. Int. Ed. 57, 12458-12462, 2018.
- [10] Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L.; Catal. Today. 93, 729-734, 2004.
- [11] Uguina, M.; Sotelo, J.; Serrano, D.; Applied catalysis 76, 183-198, 1991.
- [12] Song, W.; Justice, R.; Jones, C.; Grassian, V.; Larsen, S.; Langmuir 20, 8301-8306, 2004.
- [13] Albiero, J.K.; Schwaab, M.; Castilhos, F.D.; Coutinho, E.B.; Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental 19, 1325-1333, 2015.
- [14] Calsavara, V.; Baesso, M.L.; Fernandes-Machado, N.R.C.; Fuel. 87, 1628-1636, 2008.
- [15] Liu, X.; Sun, Y.; Catalysts 10, 198-211, 2020.
- [16] Al-Jubouri, S.M.; Microporous Mesoporous Mater. 303, 110296-110305, 2020.
- [17] Beyraghi, S.; Rostamizadeh, M.; Alizadeh, R.; Polyolefins Journal 8, 93-103, 2021.
- [18] Sun, H.; Peng, P.; Wang, Y.; Li, C.; Subhan, F.; Bai, P.; Xing, W.; Zhang, Z.; Liu, Z.; Yan, Z.; J. Porous Mater. 24, 1513-1525, 2017.
- [19] Baerlocher, C.; Bennett, J.M.; Depmeier, W.; Fitch, A.N.; Jovic, H.; van Koningsveld, H.; Meier, W.M.; Pfenninger, A.; Terasaki, O.; "Structures and Structure Determination, Chap. 6", Springer, Switzerland, 1999.
- [20] Bebon, C.; Colson, D.; Marrot, B.t.; Klein, J.P.; Di Renzo, F.; Microporous Mesoporous Mater. 53, 13-20, 2002.
- [21] Marrot, B.; Bebon, C.; Colson, D.; Klein, J.; Crystal Research and Technology 36, 269-281, 2001.
- [22] Derouane, E.G.; Determerrie, S.; Gabelica, Z.; Blom, N.; Applied catalysis 1, 201-224, 1981.
- [23] Guth, J.; Caultlet, P.; Wey, R.; Studies in Surface Science and Catalysis 24, 183-190, 1985.
- [24] Moolenaar, R.J.; Evans, J.C.; McKeever, L.; The Journal of Physical Chemistry 74, 3629-3636, 1970.
- [25] Shukla, D.B.; Pandya, V.P.; Journal of Chemical Technology & Biotechnology 44, 147-154, 1989.
- [26] Fujita, S.; Kanai, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Studies in Surface Science and Catalysis 158, 191-198, 2005.
- [27] Chatterjee, A.; Vetrivel, R.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 4313-4319, 1995.
- [28] Hargreaves, J.; Crystallography Reviews 11, 21-34, 2005.
- [29] Alvarez, A.; Viturro, H.; Bonetto, R.; Mater. Chem. Phys. 32, 135-140, 1992.
- [30] Mentzen, B.; Lefebvre, F.; Mater. Res. Bull. 32, 813-820, 1997.
- [31] Dai, F.-Y.; Suzuki, M.; Takahashi, H.; Saito, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 3403-3407, 1988.
- [32] Schmidt, F.; Hoffmann, C.; Giordanino, F.; Bordiga, S.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Kaskel, S.; J. Catal. 307, 238-245, 2013.
- [33] Parise, J.; Hriljac, J.; Cox, D.; Corbin, D.; Ramamurthy, V.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 3, 226-228, 1993.
- [34] Wu, E.; Lawton, S.; Olson, D.; Rohrman, A.; Kokotailo, G.; J. Phys. Chem. 83, 2777-2781, 1979.
- [35] Ali, B.; Lan, X.; Arslan, M.T.; Gilani, S.Z.A.; Wang, H.; Wang, T.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 88, 127-136, 2020.
- [36] Bonilla, G.; Díaz, I.; Tsapatsis, M.; Jeong, H.-K.; Lee, Y.; Vlachos, D.G.; Chem. Mater. 16, 5697-5705, 2004.
- [37] Zhou, M.; Rownaghi, A.A.; Hedlund, J.; RSC advances. 3, 15596-15599, 2013.

- [38] Shirazi, L.; Jamshidi, E.; Ghasemi, M.; Crystal Research and Technology 43, 1300-1306, 2008.
- [39] Wang, K.; Dong, M.; Niu, X.; Li, J.; Qin, Z.; Fan, W.; Wang, J.; Crystal Growth & Design 18, 7548-7561, 2018.
- [40] Loewenstein, W.; American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials 39, 92-96, 1954.
- [41] Li, T.; Krumeich, F.; Van Bokhoven, J.A.; Crystal Growth & Design 19, 2548-2551, 2019.
- [42] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.; Pure Appl. Chem. 87, 1051-1069, 2015.
- [43] Gharamaleki, J.A.; Farzaneh, F.; Ghandi, M.; Journal of Sciences Islamic Republic of Iran. 15, 39-46, 2004.

A Study on the Structural and Textural Properties of Medium-Silica ZSM-5 prepared by Ethanol

Mohadese Nazari ^{*,1}, Fereydoon Yaripour ²

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalysis Research Group, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.
2. PhD in Chemistry, Catalysis Research Group, Petrochemical Research & Technology Company, Tehran, Iran.

Abstract: Templates play a key role in the crystallization of zeolites. Quaternary ammonium compounds, the most common templates used in the synthesis of ZSM-5 zeolite, can cause problems in large-scale production due to their high cost, toxicity, and corrosive effects. The present study aimed to synthesize the medium-silica ZSM-5 templated by ethanol in a 5-liter stirred autoclave (450 rpm) with cheap and available alumina and silica sources. The effects of synthesis and operating parameters on the structural and textural characteristics of the zeolite were investigated using XRD, FTIR, FE-SEM EDX, XRF, BET, and TGA analyses. The results showed that the small size of ethanol and its weak bonding with Si-OH terminal groups of silicate anions increased the crystallization time and the sensitivity of the structure to synthesis parameters. However, proper adjustment of these parameters allowed the synthesis of a pure ZSM-5 with high crystallinity and surface area. It was found that high OH⁻/SiO₂ ratios decreased the aspect ratio of L_c/L_a by increasing nucleation rate and decreasing crystal growth. Moreover, increasing the Si/Al value accelerated the kinetic growth of the crystal in the b axis and led to the appearance of twinned coffin-shaped crystals. Finally, a pure silica-medium ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 50) with a yield above 90 %, relative crystallinity of 100 %, and surface area of 443 m².g⁻¹ was obtained at OH⁻/SiO₂ = 0.15 within 40 h.

Keywords: ZSM-5 zeolite; Ethanol; Crystallinity; Specific surface area; Large scale