IRANIAN SOCIETY of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Vol. 12, No. 1, 1383/2004 Spring & Summer

IRANIAN JOURNAL of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Synthesis of spherical TS-1 materials using an anion exchange resin as a macrotemplate

H.R. Aghabozorg[1,2], F. Salehi Rad[2], R. Bonakdar Sakhi[1,3]

1- Islamic AZAD University North Tehran Branch
2- Research Institute of Petroleum Industry, Catalysis Research Centre,
P. O. Box NO: 18745-4163 Tehran-Iran, Email: aghabozorghr@ripi.ir
3- Ministry of Education, Email: bonakdar@schoolnet.ir

(received: 14/9/2003, received in revised form: 24/1/2004)

Abstract: for several recent years**, s**yntheses of spherical zeolitic materials, such as S-1, ZSM-5 and Beta, have been reported using an anion exchange resin as macro-templates. Conceptually, these syntheses are based on the use of a colloidal crystal templating process. The advantage of this method is preparation of pure self-bonded zeolite micro/macrostructures.

In this paper the synthesis of TS-1 is reported using the colloidal crystal templating process. The organic template was TPAOH and the resin (IRA900 Cl) was used as a macrotemplate. Techniques such as X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and optical microscope, were used to characterize synthesized samples.

Keywords: *Macrostructure, Macrotemplate, Colloidal crystal templating Process, Titanium Silicalite-1.*

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال دوازدهم، شمارهٔ ۱، بهار و تابستان ۸۳، از صفحهٔ ۱۱ تا ۲۱

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سنتز توده‌های کروی TS-1 با استفاده از رزین با قابلیت تبادل آنیون به عنوان درشت‌قالب‌گیر

حمید رضا آقابزرگ[۱و۲]، فتح الله صالحی راد[۲]، راضیه بنکدار سخی[۱و۳]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال دانشکده‌ی شیمی.

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۴۱۶۳- ۱۸۷۴۵ .

۳- وزارت آموزش و پرورش، آموزش و پرورش منطقه‌ی قرچک.

پست الکترونیکی: *aghabozorghr@ripi.ir*

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۶/۲۳ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۲/۱۱/۴)

چکیده: در سال‌های اخیر سنتز توده‌های کروی زئولیتی، مانند S-1، ZSM-5 و بتا، با استفاده از رزین‌های با قابلیت تبادل آنیونی، گزارش شده است. این روش بر پایهٔ خود پیوندی بین محلول سنتز زئولیت و رزین‌های با قابلیت تبادل آنیونی، به عنوان درشت قالب‌گیر است. برتری این روش، سنتز توده‌های زئولیتی خالص است. در این مقاله روش سنتز توده‌های کروی TS-1 با استفاده از روش قالب‌گیری کلوییدی و رزین با قابلیت تبادل آنیونی ارائه شده است. قالب‌گیر آلی به کاربرده شده TPAOH بود و رزین IRA900 Cl به عنوان درشت قالب‌گیر مورد استفاده قرارگرفت. روشهای پراش پرتو-X (XRD)، طیف‌سنجی IR و میکروسکوپ نوری برای شناسایی نمونه‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: *درشت ساختار، غربال مولکولی، درشت قالب‌گیر، قالب‌گیری بلوری کلوییدی، تیتانیم سیلیکالات- ۱.*

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

مقدمه

زئولیت‌های سنتزی معمولاً به صورت بلورهای پودری با خلوص بالا، به عنوان جاذب و کاتالیست استفاده می‌شوند. به منظور افزایش مقاومت فیزیکی در برابر سایش، آنها را به صورت توده‌های متراکم شکل می‌دهند.

تبدیل بلورهای پودری زئولیت‌ها به شکل توده‌ای به کمک چسباننده‌های نازئولیتی، که معمولاً از انواع گوناگون خاک‌های رس هستند، صورت می‌گیرد [۱]. افزودن این چسباننده‌ها بر کیفیت عمل‌کرد زئولیت‌ها اثر می‌گذارد، مثلاً موجب کاهش خواص جذب سطحی توده‌های زئولیت می‌شوند، زیرا در طول آماده‌سازی، ممکن است که این چسباننده‌ها، روزنه‌های زئولیتی را مسدود کنند که موجب کاهش سرعت انتقال ماده به داخل و خارج از روزنه‌های زئولیت شوند.

در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای تهیهٔ زئولیت‌ها به شکل تودهٔ بدون استفاده از چسباننده‌ها، براساس روش خود- پیوندی ابداع شده‌اند. برای مثال سنتز زئولیت‌های ZSM-5 و موردنیت [۲] به شکل قرص با استفاده از ژلهای بسیار غلیظ گزارش شده است. با استفاده از روش لایه به لایه[1] [۳] کره‌های توخالی از زئولیت‌های دستهٔ MFI [۴]، LTA، FAU [۵] و LTL [۶] تهیه شده‌اند. در این روش کره‌های پلی‌استایرن که با یک پلیمر خطی باردار شده‌اند مورد استفاده قرار می‌گیرند. در پایان سنتز برای به دست آمدن کره‌های توخالی زئولیتی نمونه‌ها را کلسینه می‌کنند. از روش‌های دیگر تهیهٔ درشت روزن‌دارها و درشت ساختارها، استفاده از فیبرهای کربنی باردار شده است که زئولیت‌ها جذب این سطحهای فعال شده و با کلسینه کردن کربن، نانو لوله‌هایی از زئولیت تهیه می‌شوند از این روش برای تهیهٔ زئولیت‌های ZSM-5 و S-1 استفاده شده است[۷ و ۸].

برای تهیهٔ منولیت‌های TS-1 با استفاده از کفهای پلی‌اورتان[2] به عنوان درشت قالب‌گیر گزارش شده است[۹]. ساختار لانه زنبوری از زئولیت ZSM-5 با استفاده از کائولن نیز تهیه شده است[۱۰]. به تازگی درشت ساختارهایی از زئولیت‌های ZSM-5، S-1 و بتا با استفاده از رزین‌های با قابلیت تبادل آنیونی سنتز شده‌اند[۱۱ تا ۱۵]. در روش اخیر رزین‌های با قابلیت تبادل آنیونی از نوع درشت روزن را در محلول سنتز زئولیت قرار می‌دهند و این رزین‌ها با جذب گونه‌های سیلیکاتی موجود در محلول و در حضور قالب‌گیر آلی در حمام روغن ۱۰۰°C

1- Layer by Layer
2- Poly Urethane Foams

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

پس نشین[1] می‌شود. سپس برای تکمیل بلوری‌شدن مخلوط را به اتوکلاو فولادی با جدار تفلونی منتقل و در دمای مناسب سنتز در کوره قرار داده می‌شود.

در این مقاله با استفاده از این روش سعی شده است تا سنتز درشت ساختار تیتانیم سیلیکالات-۱ (TS-1) انجام شود.

روش کار

دراین کار تحقیقاتی از رزین با قابلیت تبادل آنیونی درشت روزن نوع (I) IRA900 Cl (Amberlite) استفاده شد. قطر رزین در گستره‌ای با ابعاد ۰٫۳ تا ۱٫۱۸میلی‌متر است. و حداکثر ظرفیت تبادل یونی آن ۱ اکی‌والان در لیتر است. تترا پروپیل آمونیم هیدروکسید (TPAOH) ۲۰٪ (Merck) به‌عنوان قالب‌گیر آلی، تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) ۹۸٪ (Merck)، تترااتیل ارتو تیتانات (TEOT)۹۵٪ (Merck)، و محلول آمونیاک ۲۵٪ (Merck) مواد مورد مصرف برای سنتز این درشت ساختار بوده‌اند.

پس از بررسیهای انجام شده نسبت مولی بهینه از مواد سازندهٔ زئولیت برای تهیهٔ محلول همگن شفاف به صورت زیر مورد استفاده قرار گرفت:

$$۹\ TPAOH : ۲۵\ TEOS : ۱٫۴\ TEOT : ۱۰۰\ EtOH : ۴۰۶\ H_۲O$$

1- Reflux

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت روی لرزانندهٔ چرخان[۲] قرارداده شد. پس از یک فرآیند پس‌نشینی به مدت ۲۴ ساعت در حمام روغن ۱۰۰°C، به این محلول سنتز به نسبت یک به پانزده وزنی آن، رزین با قابلیت تبادل یونی افزوده شد. سپس با قرار دادن مخلوط در اتوکلاو فولادی با جدار داخلی تفلون و انتقال آن به کوره، به مخلوط در دماها و زمانهای متفاوت گرما داده شد. آنگاه کره‌های رزین- زئولیت به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فرا صوتی، با محلول ۰/۱ مولار آمونیاک، شستشو داده شد، و پس از آن دانه‌های رزین- زئولیت سه بار با آب مقطر شسته شدند. نمونه‌های سنتز شده را در کوره ۶۰°C خشک و برای حذف مواد آلی در کورهٔ الکتریکی قابل برنامه‌ریزی قرار داده شدند. دمای کوره با سرعت .۱°C/min تا ۶۰۰°C افزایش می‌یافت. نمونه‌ها در این دما پس از ۵ ساعت کلسینه شدند، و به وسیلهٔ دستگاه طیف سنجی IR (Bomam)، دستگاه XRD مدل PW1730 (Philips) با لامپ مس و بینوکولر[۳] یا حلقه[۴] (Nikon) مورد شناسایی قرار گرفتند.

به این ترتیب، نمونه‌ها در دو مرحله گرمادهی شدند. مرحله اول در هنگام فرآیند پس‌نشینی که در دما و زمان ثابت همهٔ نمونه‌ها انجام شد. برای تشکیل هسته‌های اولیه لازم بودند، و مرحلهٔ دوم به منظور رشد بلور در کوره انجام شد که در آن اثر زمان و دمای مرحلهٔ دوم سنتز مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی اثر زمان

اثر زمان مرحلهٔ دوم سنتز در دماهای ۱۵۰°C و ۱۷۰°C مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ زمان سنتز دردماهای ۱۵۰ ± ۵ °C و ۱۷۰ ± ۵ °C را نشان می‌دهد.

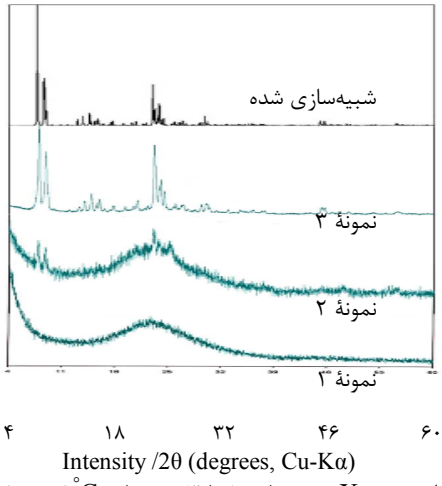
جدول ۱ زمان مرحلهٔ دوم سنتز در دماهای ۱۵۰ ± ۵ °C و ۱۷۰ ± ۵ °C.

شمارهٔ نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
زمان مرحلهٔ دوم سنتز (ساعت)	۲۴	۳۶	۴۸	۱۲	۲۴	۴۸	۶۶
دمای مرحلهٔ دوم سنتز (°C)	۱۵۰ ± ۵			۱۷۰ ± ۵			

2- Gyrotary Shaker
3- Binocular
4- Loop

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده دردمای $^{\circ}C$ ۵ ± ۱۵۰ را نشان می‌دهد. چنانکه در این شکل دیده می‌شود، الگوی نمونهٔ ۱ پس از گذشت ۲۴ ساعت به صورت یک تپه ظاهر شده است. این نشان می‌دهد که نمونه به صورت آمورف است. درحالی که در نمونهٔ ۲ در گسترهٔ ۸٫۱ > ۲θ > ۷٫۸۸ و در ۲۳ ≅ ۲θ درجه قله‌هایی ظاهر شدند که رشد بلور را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو X نمونهٔ ۳ قله‌های شاخص به خوبی نمایان است. این نشان می‌دهد که نمونه پس ازگذشت ۴۸ ساعت به طور کامل بلوری شده است که با مقایسه الگوی نمونهٔ ۳ و الگوی شبیه‌سازی شده [۱۶] تأیید می‌شود.



شکل ۱ مقایسهٔ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های ۱ تا ۳ در دمای $^{\circ}C$ ۵ ± ۱۵۰ با الگوی شبیه‌سازی شده.

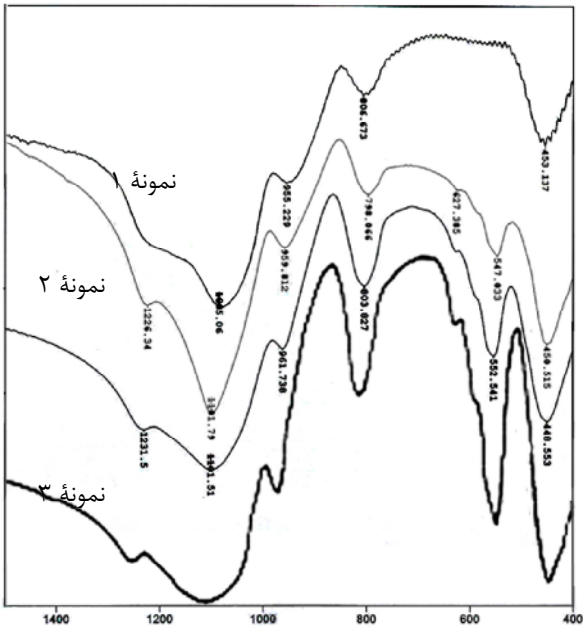
شکل ۲ طیف‌های IR نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در ناحیهٔ cm^{-1} ۵۵۰ در طیف نمونهٔ ۱ جذبی مشاهده نمی‌شود در حالی‌که در ناحیهٔ cm^{-1}۵۵۰، قلهٔ مربوط به دو حلقه‌ای‌های پنج عضوی در ساختار MFI در نمونهٔ ۲ ظاهر شده است. قلهٔ ناحیهٔ cm^{-1}۹۶۰، مربوط به ارتعاشهای کششی پیوندهای چهاروجهی‌ها با اتم تیتانیم است [۱۷ و ۱۸].

در شکل ۲ اثر افزایش زمان سنتز مرحلهٔ دوم بر شدت قلهٔ ناحیهٔ cm^{-1} ۵۵۰ و cm^{-1}۹۶۰ مشاهده می‌شود که دلیلی بر افزایش رشد بلور و افزایش سهم اتم تیتانیم در شبکهٔ زئولیت است.

در شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های۴ تا ۷ و مقایسهٔ آن‌ها با الگوی شبیه‌سازی شده نشان داده شده‌اند. در این الگوها شدت قله‌های شاخص با افزایش زمان سنتز، بیشتر شده است که نشان دهندهٔ افزایش بلوری‌شدن است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

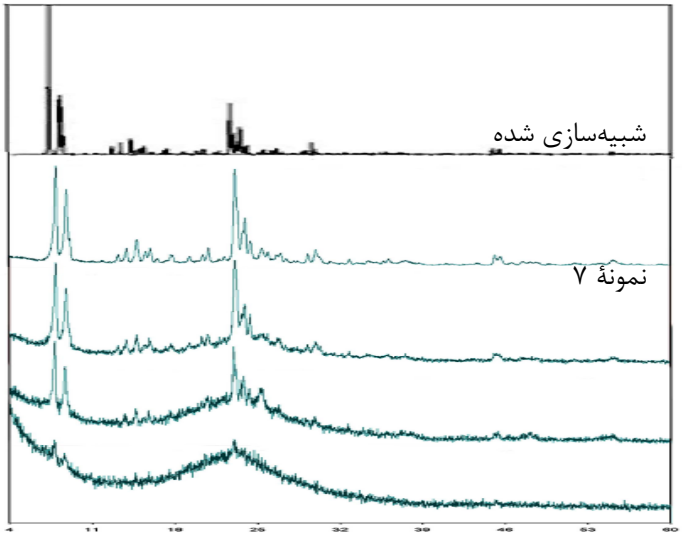
در شکل ۴ طیف IR نمونه‌ها نشان داده شده است که شدت قله‌های ناحیهٔ $۵۵۰cm^{-1}$ و ناحیهٔ $۹۶۰cm^{-1}$ با افزایش زمان سنتز مرحلهٔ دوم افزایش یافته است. همچنین طیف مرجع [۱۹] برای مقایسه داده شده است.



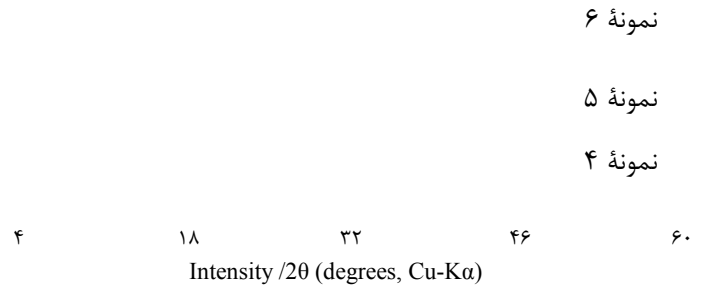
مرجع

Transmittance /Wavenumber (cm^{-1})

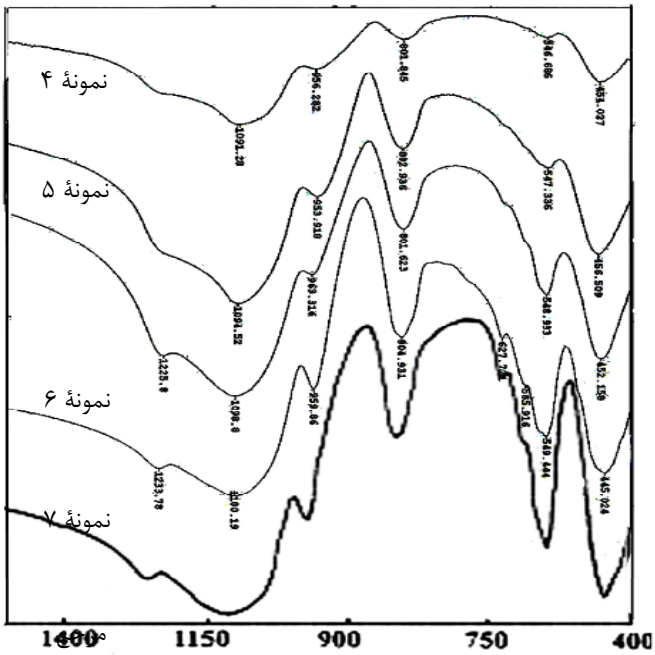
شکل ۲ مقایسهٔ طیف IR نمونه‌های درشت روزن TS-1 ۱ تا ۳ در دمای $۱۵۰ \pm ۵^{\circ}C$.



[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]



شکل ۳ مقایسهٔ الگوی پراش پرتو X نمونه های درشت روزن TS-1 ۴ تا ۷ در دمای $^{\circ}C$ ۵ ± ۱۷۰ با الگوی شبیه سازی شده.



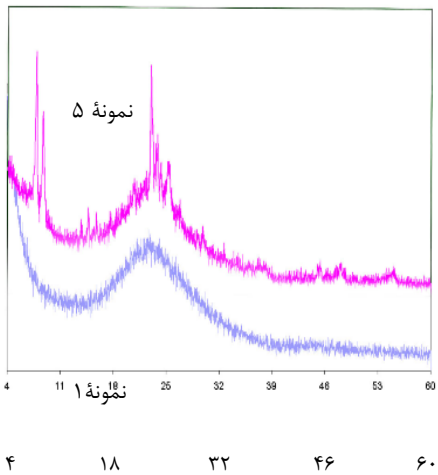
شکل ۴ مقایسهٔ طیف‌هایIR درشت روزن TS-1 سنتزی (نمونه‌های۴ تا ۷) دردمای$^{\circ}C$ ۵ ± ۱۷۰ با طیف IR مرجع.

بررسی اثر دمای مرحلهٔ دوم سنتز

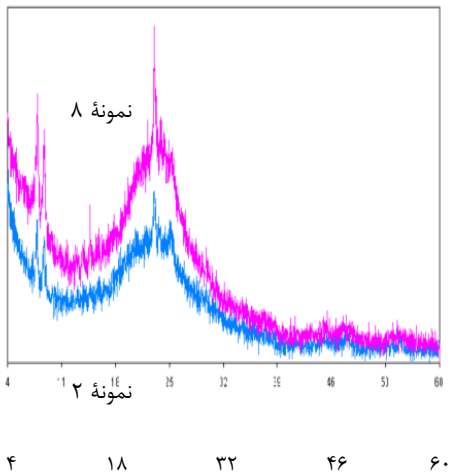
مقایسهٔ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ۱ و ۵ در شکل ۵ و نمونه‌های ۲ و ۸ در شکل ۶ نشان می‌دهد که افزایش دمای °C ۲۰، رشد بلور را افزایش می‌دهد در حالی‌که پس ازگذشت

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

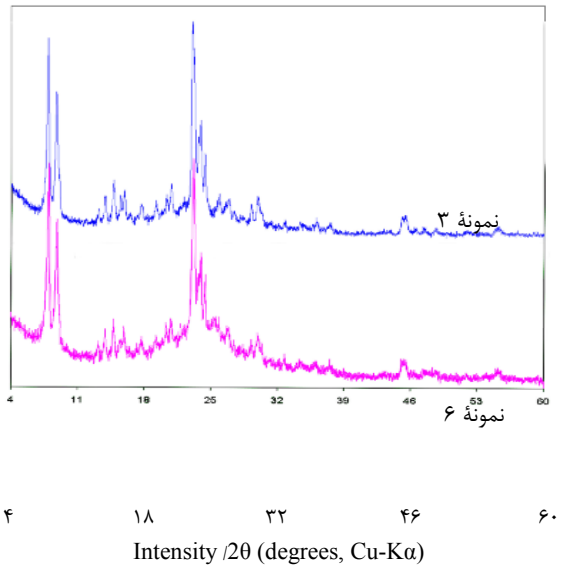
۴۸ ساعت بلوری شدن در دمای ۱۷۰ °C کمتر از بلوری شدن در دمای ۱۵۰ °C است (شکل۷). این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که برای دستیابی به درجهٔ بلوری‌شدن بالا در سنتز درشت روزن TS-1 در شرایط یاد شده، دمای ۱۵۰ °C مناسب‌تر از دمای ۱۷۰ °C است.



شکل ۵ مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ۱ و ۵.



شکل ۶ مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ۲ و ۸.

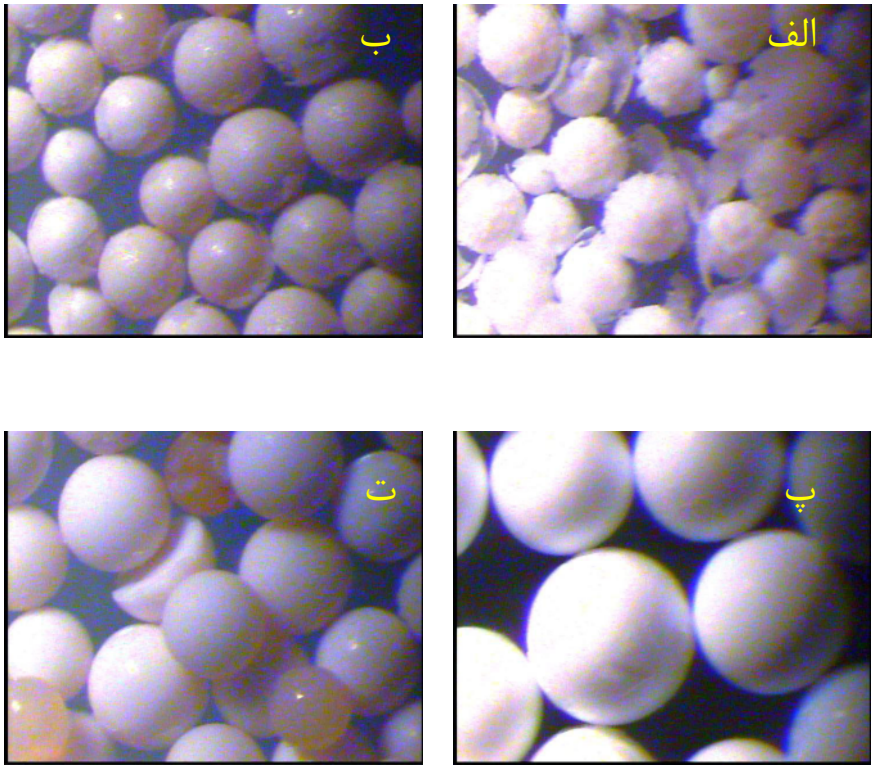


شکل ۷ مقایسهٔ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ۳ و ۶.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده

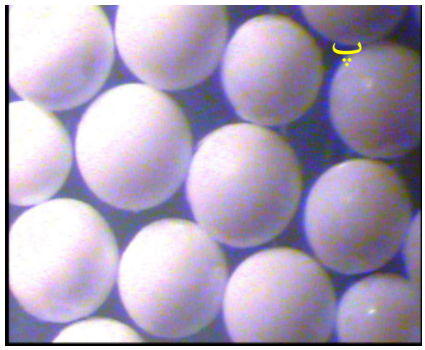
برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از حلقه استفاده شد که تصویرهای نمونه‌های ۲ و ۳ در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. چنانکه در شکل دیده می‌شود، در نمونهٔ ۳ که بلوری شدن کامل‌تر است، شکستگی در کره‌های تشکیل شده مشاهده نمی‌شود، در حالی‌که در نمونه‌ی ۲ بسیاری از کره‌ها شکسته شده‌اند. به بیان دیگر ضخامت کره‌های تشکیل شدهٔ نمونهٔ ۳ در مقایسه با نمونهٔ ۲ بیشتر است. همچنین این مقایسه را در نمونه‌های ۵، ۶ و ۷ در شکل ۹ می‌توان دید. چنانکه مشاهده می‌شود کره‌های نمونهٔ ۵ که دارای درجهٔ بلوری‌شدن کمتری نسبت به نمونه‌های ۶ و ۷ است، و دارای شکستگی بیشتری است. به بیان دیگر با افزایش بلوری‌شدن ضخامت لایه‌های بلور بیشتر می‌شود.

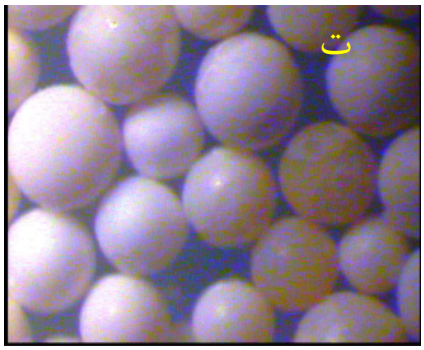


[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

شکل ۸ تصویرهای میکروسکوب نوری نمونه‌های۲ و ۳. الف) نمونهٔ ۲ کلسینه شده. ب) نمونهٔ ۲ کلسینه نشده. پ) نمونهٔ ۳ کلسینه شده. ت) نمونهٔ ۳ کلسینه نشده.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]





[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

شکل ۹ تصویرهای میکروسکوب نوری نمونه‌های۵، ۶ و۷. الف) نمونهٔ ۵ کلسینه شده. ب) نمونهٔ ۵ کلسینه نشده. پ) نمونهٔ ۶ کلسینه شده. ت) نمونهٔ ۶ کلسینه نشده. ث) نمونهٔ ۷ کلسینه شده. ج) نمونهٔ ۷ کلسینه نشده.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

مراجع :

[1] Breck D.W., *Zeolite Molecuar Sieve*, John-Wiley, New York (1974) p. 742.
[2] Colella F., Aiello R., Nastro A., Nagy J.B., Zeolites, **11** (1991) 521.
[3] Svetl V.V., Mintova A., Microporous and Msoporous Materials, **43** (2001) 4.
[4] Prsson A.E., Schoeman B.J., Stere J., Otterstedt J.E., Zeolites, **14** (1994) 557.
[5] Schoeman B.J., Stere J., Otterstedt J.E., Zeolites, **14** (1994) 110.
[6] Patsis M.T., Lovallo M., Okubo T., Davis M.E., Sadakata M., Chem. Mater., **7** (1995) 341.
[7] García-Martines L., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Lin Y.S., Microporous and Msoporous Materials, **42** (2001) 255.
[8] Tosheva L., Licentiate Thesis, Luleå University Of Technology, Luleå, Sweden (1999).
[9] Lee Yan-Jo, Lee J.S., Sooprk Y., Yoon K.B., Adv. Mater., **13** (2001) 1259.
[10] Komarneni S., Katsuki H., Furuta S., J. Mater. Chem., 8 (11) (1998) 2327.
[11] Tosheva L., Doctoral Thesis, Luleå University Of Technology, Luleå, Sweden (2001).
[12] Tosheva L., Valtchev V., Stere J., Microporous and Msoporous Materials, **35-36** (2000) 2327.
[13] Tosheva L., Mihailova B., Valtchev V., Stere J., Microporous and Msoporous Materials, **39** (2000) 91.
[14] Tosheva L., Stere J., altchev V., Stere J., J. Mater. Chem., **10** (2000) 330.
[15] Tosheva L., Stere J., 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, July 8-13 (2000).
[16] Treacy M.M.J., Higgins J.B., Ballmoos R. Von, *"Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites"*, Third revised edition, Elsevier (1996).
[17] Sabde Dhananjay P., Hegde S.G., Dongar M.N., J. Mater.Chem.,10 (2000) 1365.
[18] Serrano D.P., et al., Microporous Materrials 309 (2000).
[19] Li G., et al, Materials Chemistry and Physics, **71** (2001) pp. 195–201.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]