

**Investigation of parameters affecting
zeolite Na-A crystal size and morphology**

**II - The effects of mixing rates, time, and temperature
on synthesis of zeolite A**

Aghabozorg, H.R., Ghassemi, M.R., Salehirad, F., and Attarnejad, M.A.

Catalyst Department, Research Institute of Petroleum Industry

Key Words : *Zeolite A, Synthesis, Gel and crystallization temperature and time, Morphology, Crystal size*

Abstract : Morphology and crystal size of zeolites have an important role for their specific use in industries. Many parameters are found to be highly important in the physical appearance of the final zeolite products. In this work, some of the most effective parameters influencing the crystal size and morphology of zeolite A such as temperature and aging time of the gel preparation, crystallization temperature and rate of mixing during the synthesis were studied. Phase identification, morphology and the particle size of final products were studied using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques.

پژوهشی

بررسی اندازه و ریخت بلورهای زئولیت Na-A بخش II - اثر همزدن، دما و زمان بر سنتز زئولیت

حمیدرضا آقابزرگ، محمدرضا قاسمی،
فتح‌ا.. صالحی راد و محمدعلی عطارنژاد

پژوهش کاتالیست، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت

(دریافت مقاله: ۱۳۷۹/۰۸/۱۷ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۰/۰۴/۰۲)

چکیده ریخت و اندازه دانه‌های بلوری زئولیت Na-A به دلیل نقش مهمی که در کاربردهای ویژه این ترکیب دارند، بسیار حائز اهمیت است. در این راستا عملهای موثر در اندازه و ریخت دانه‌های بلوری زئولیت Na-A در حین سنتز باید در نظر گرفته شوند. نسبت واکنشگرها، سرعت همزدن، دما و مدت ماندژل، دما و زمان بلوری شدن از جمله عاملهایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرند. در این کار تحقیقاتی اثر دمای تهیه ژل و بلوری شدن، زمان ماندژل و همزدن در حین سنتز مورد بررسی قرار گرفته اند. از پراش پرتو - X (XRD) برای شناسایی فاز زئولیت Na-A و از SEM برای بررسی اندازه و ریخت بلورها استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: زئولیت A، سنتز، دما، زمان ژل سازی، بلوری شدن، ریخت و اندازه بلور

مقدمه

از کاربردهای ویژه زئولیت Na-A، جایگزین کردن آن به جای سدیم تری پلی فسفات (STPP) در پودرهای شوینده است. این جایگزینی با توجه به آثار نامطلوب زیست محیطی سدیم تری پلی فسفات، صورت گرفته است [۱ و ۲]. این نوع زئولیت سنتزی به عنوان گیرنده سختی آب در شوینده‌ها به کار می‌رود. تغییر شکل دانه‌های بلوری این ترکیب از مکعبی به شبه کروی و توزیع یکنواخت اندازه بلورها، این ترکیب را برای استفاده در پودرهای شوینده مناسب می‌سازد. عاملهای زیادی در تغییر شکل دانه‌های بلوری زئولیت Na-A مؤثر هستند که مطالعه و بررسی دقیق آنها می‌تواند منجر به دستیابی به روشهای مناسب برای تهیه این ترکیب با شکلهای متفاوت شود [۳ تا ۹]. علاوه بر عاملهایی از قبیل نسبت واکنشگرها، میزان قلیایی بودن و اثر ناخالصی [۳]، و عاملهایی مانند اثر سرعت همزدن، دمای تهیه ژل و بلوری شدن، زمان ماندژل و بلوری شدن نیز در سنتز این ترکیب و چگونگی ریخت دانه‌های محصول به دست آمده، موثرند که در این کار تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش کار

برای سنتز زئولیت Na-A از آلومینیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید و سدیم سیلیکات (آب شیشه) تجاری داخلی استفاده شد. تمام واکنشگرهای تهیه شده با استفاده از روشهای UOP (۸۲-۶۳۳ و ۸۵-۶۲۷) مورد بررسی قرار گرفتند. محلول سدیم آلومینات و مخلوط ژل مورد نظر برای انجام واکنش مانند روشهای به کار رفته در مقاله‌های قبلی [۳ و ۴] تهیه شدند. مخلوط ژل در دمای معینی تهیه و در همان دما با یک همزن مکانیکی (۱۰۰۰-۵۰۰ دور در دقیقه) همزده و سپس به دمای موردنظر برای بلوری شدن، رسانده شد. پس از کامل شدن عمل بلوری شدن محصول نهایی با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده شد، به طوری که pH محلول زیر صافی به حدود ۱۰ رسید.

برای بررسی عاملهای موثر در ریخت و اندازه ذرات زئولیت Na-A، آزمایشهای

متعددی را انجام دادیم. گستره نسبت‌های مولی واکنشگرها در محدوده

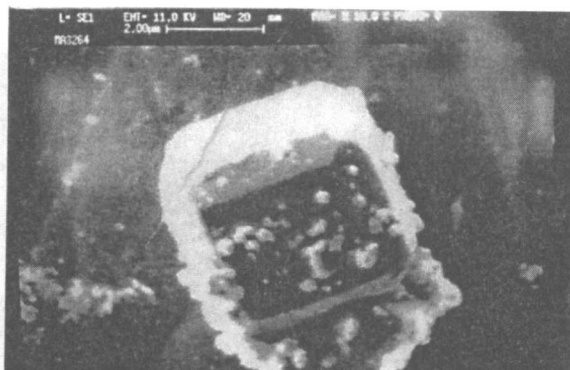
$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = ۲/۱ - ۴/۱ \text{ و } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = ۱/۷ - ۲/۳, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = ۳۱ - ۳۳$$

و گستره دمای ژل سازی، $23-90^{\circ}\text{C}$ و دمای بلوری شدن $85-97^{\circ}\text{C}$ منظور شد. شناسایی فاز ژئولیت با استفاده از پراش پرتو X(XRD)، با یک دستگاه X-ray Diffractometre PW 1840 Philips مجهز به نرم افزار PC-APC و بانک اطلاعاتی JCPDF انجام گرفت. اندازه و ریخت بلورها به وسیله میکروسکوپ الکترونی با مشخصات SEM S-360/Stereo scan 360 Cambridge Instruments بررسی شدند.

بحث و برداشت

برای بررسی تاثیر دمای ژل سازی، بر ریخت و اندازه بلورها، آزمایشهای متعددی در این کار انجام گرفت. مشاهدات نشان داد که با تغییر دمای ژل سازی، شکل ظاهری دانه های بلوری تغییر می کند. در شکل ۱ سه نمونه ژئولیت سنتز شده در دمای ژل سازی متفاوت مورد مقایسه قرار گرفته اند. چنانکه مشاهده می شود، ریخت نمونه ای که ژل مربوط به آن در دمای 90°C ساخته شد (شکل ۱ - ج) مکعبی کامل با لبه های تیز است. اما اگر دمای ژل سازی 50°C انتخاب شود، بلورهای نمونه به دست آمده از حالت مکعبی کامل خارج و به صورت شبه کروی در می آید. به بیان دیگر صفحه هایی که در روی یا لها قرار دارند دارای نمود بیشتری هستند. این پدیده با توجه به اینکه رشد صفحه ها در شبکه بلور یکسان نیست [۵]، و افزایش دما باعث رشد صفحه های بلوری می شود [۶]، قابل توجیه است.

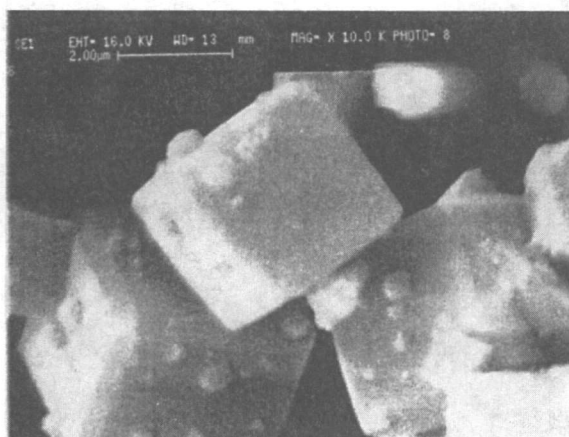
اثر زمان ماند ژل عامل دیگری بود که مورد بررسی قرار گرفت. افزایش زمان ماند ژل موجب تماس بیشتر ذرات جامد با محلول اشباع خود می شود که در نتیجه تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی فاز جامد به وجود خواهد آمد. برای مثال، ماند ژل در دمای اتاق سبب افزایش تشکیل هسته و کاهش رشد بلورها می شود [۶]، ۹ و [۱۰]. نتایج به دست آمده نشان می دهد که افزایش زمان ماند ژل سبب ریزتر شدن دانه های بلوری ژئولیت Na-A خواهد شد. این نتیجه با نتایج به دست آمده از بررسی های گورا و تامسون همخوانی دارد [۷]. تصویرهای میکروسکوپی بلورهای دو نمونه که با استوکیومتری و شرایط یکسان ولی زمان ماند متفاوت سنتز شده اند، در شکل ۲ مقایسه شده اند.



(الف)

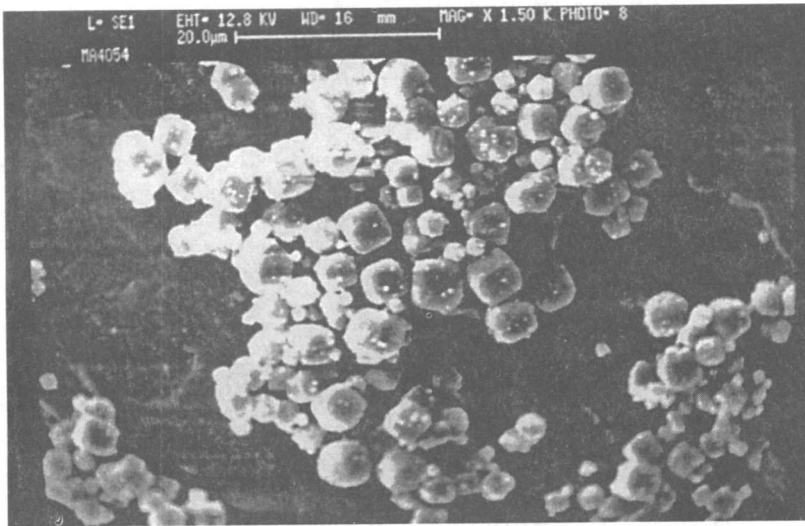


(ب)

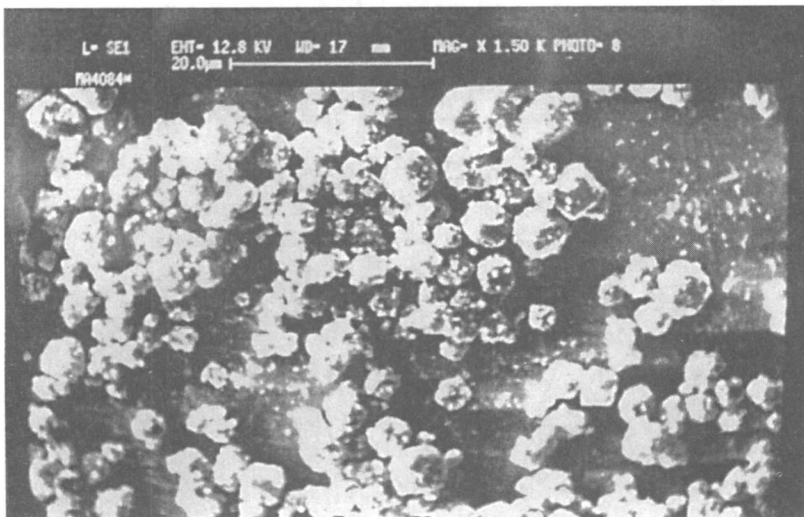


(ج)

شکل ۱ تصویر گرفته شده از دانه‌های بلوری زئولیت A سنتز شده، بایک میکروسکوپ الکترونی الف - نمونه سنتز شده از ژل ساخته شده در دمای 50°C ، ب - نمونه سنتز شده از ژل ساخته شده در دمای 70°C ، ج - نمونه سنتز شده از ژل ساخته شده در دمای 90°C

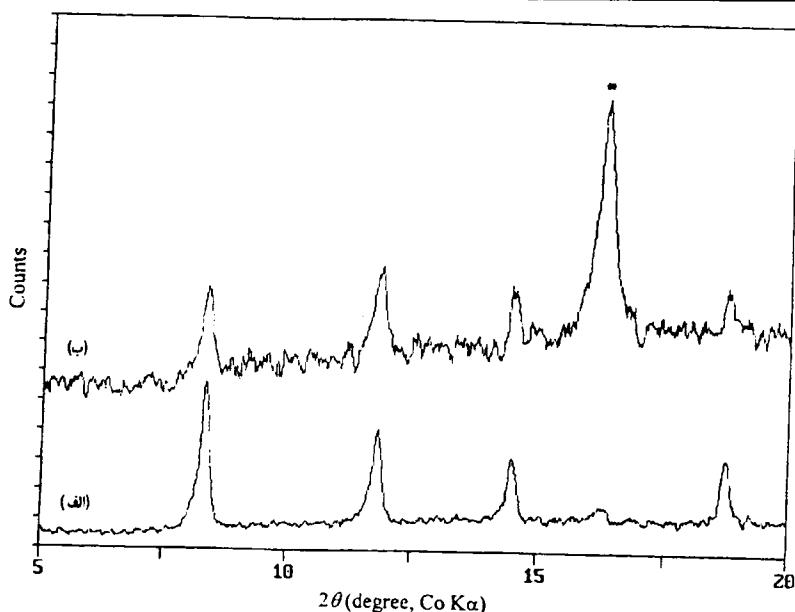


(الف)



(ب)

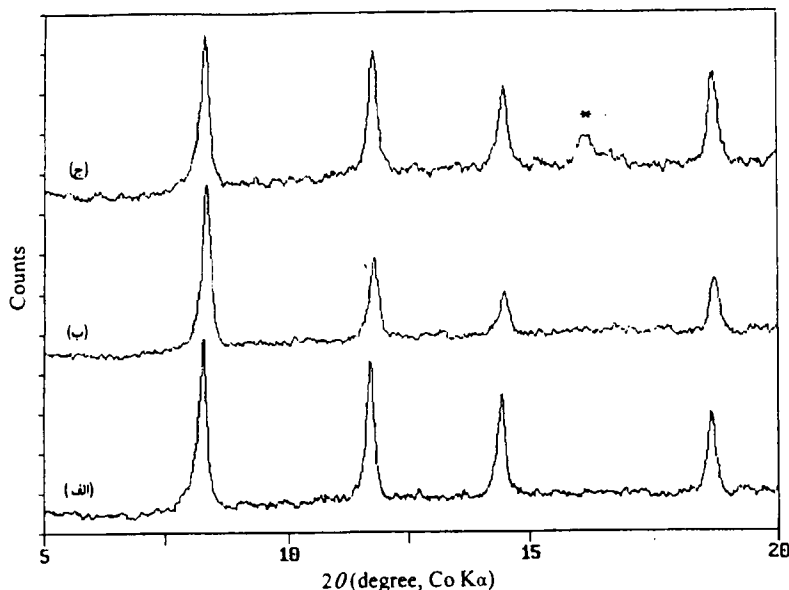
شکل ۲ تصویر گرفته شده، از دانه‌های بلوری ژئولیت A ی سنتز شده، با یک میکروسکوپ الکترونی الف - زمان ماند ژل ۱۰ دقیقه، ب - زمان ماند ژل ۱۲۰ دقیقه.



شکل ۳ مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس زئولیت A ی سنتز شده در شرایط یکسان (با سرعت همزن متفاوت در حین واکنش)، الف - سرعت همزن ۴۰۰ ~ دور در دقیقه، ب - سرعت همزن ۸۰۰ ~ دور در دقیقه. علامت * یکی از پیکهای مربوط به فاز سودالیت است.

یکی دیگر از عاملهای مورد بررسی میزان سرعت همزن در حین واکنش بود. نتایج حاصل در این کار تحقیقاتی نشان می دهد که با افزایش سرعت همزن، فاز دیگری با محصول نهایی حاصل می شود. با بررسیهای به عمل آمده مشخص شد که این فاز مربوط به سودالیت است. الگوهای پراش پرتو - X دو نمونه سنتزی در شکل ۳ مقایسه شده اند. غیر از دور همزن سایر شرایط سنتز این دو نمونه با یکدیگر مساوی بودند. سرعت همزن برای سنتز این نمونه دو برابر حالتی است که نمونه خالص به دست آمده است (شکل ۳ - الف). رنزو و همکارانش نیز نقش همزدن را بر محصول نهایی گزارش کرده اند [۸]. آنها ادعا کردند که همزدن اغلب موجب تغییر محصول در حین بلوری شدن زئولیتها می شود.

عامل دیگری که مورد بررسی قرار گرفت دمای بلوری شدن بود. نتایج نشان داد که افزایش این دما در پاره ای از شرایط می تواند منجر به پدیدار شدن فاز ناخالصی همراه با زئولیت A شود. برای مثال، با افزایش دمای بلوری شدن از 90°C به 97°C و در حالی



شکل ۴ مقایسه الگوهای پراش ایکس زئولیت‌های A در شرایط یکسان (با دمای تبلور متفاوت)، الف - نمونه سنتزی در دمای 90°C ، ب - نمونه سنتزی در دمای 97°C ، پس از دو ساعت از شروع واکنش ج - نمونه سنتزی در دمای 97°C ، پس از سه ساعت از شروع واکنش. علامت * یکی از پیکهای مربوط به فاز سودالیت را نشان می‌دهد.

که سایر شرایط سنتز یکسان نگه داشته شده بودند، فاز سودالیت به وجود آمد. نکته جالب توجه در این تجربه ظاهر شدن فاز ناخالصی به مرور زمان است. به بیان دیگر پس از اینکه زئولیت A با شرایط اعمال شده تشکیل شد (پس از حدود ۲ ساعت)، با گذشت زمان (پس از ۳ ساعت از شروع واکنش) فاز سودالیت ظاهر گشت. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای بلوری شدن امکان تبدیل زئولیت A به مرور زمان به سودالیت^۱ در مجاورت فاز مایع به وجود می‌آید. شکل ۴ الگوهای XRD دو نمونه سنتزی را که در شرایط یکسان به دست آمده‌اند نشان می‌دهد. الگوی الف مربوط به نمونه‌ای است که در دمای 90°C تشکیل شده است و الگوهای XRD ب و ج مربوط به نمونه‌هایی است که در همان شرایط ولی در دمای 97°C به دست آمده‌اند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از کلیه دوستان در واحدهای کاتالیست و تجزیه دستگاهی پژوهشگاه صنعت نفت به ویژه آقای رحمت ا... رضایی که در انجام این کار تحقیقاتی ما رایاری کردند، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Karge, H.G. and Weitkamp, J. (editors) (1989) "Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders ", Elsevier. Oxford.
2. Drzaj, B., Hocevar, S. and Pejovink, S. (Editors),(1985) "Zeolites" , Elsevier Publishers, Amesterdam
۳. حمیدرضا آقابزرگ، محمدرضا قاسمی، فتح ا... صالحی راد و محمدعلی عطارنژاد، در حال انتشار (۱۳۷۹).
۴. محمدرضا قاسمی، محمدعلی عطارنژاد، سیدکمال مسعودیان و حمیدرضا آقابزرگ، نهمین همایش نفت، گاز و پتروشیمی، تهران، ۱۸۱ تا ۱۸۶، شهریور ماه ۱۳۷۷.
5. Barrer R.M. (1982) " Hydrothema Chemistry of Zeolotes", Academic Press, London.
6. Renzo F.D. (1998) Catalysis Today 41, 37 .
7. Gora, L. and Thompson, R.W. (1997) Zeolite 18, 132.
8. Renzo F.D., Remoue F., Massiani P., Fajula F., Figueras F. Des Courieres T. (1991) Zeolites 11, 539 , in : Renzo F.D. (1998) Catalysis Today 41, 37.
9. Zhdanov S.P. Samulevich N.N. (1980) Proceedings of Fifth International Conference on Zeolites, L.V.C. Rees (Ed.), Heyden, London, p.75 .
10. Cook J.D., Thompson R.W. (1988) Zeolite 8, 322 .