

## Investigation of parameters affecting zeolite NaA crystal size and morphology

### I - The influence of reactants composition ratios on zeolite A synthesis

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

*Catalyst Department, Research Institute of Petroleum Industry*

**Keywords :** *Zeolite A, Synthesis, Crystal size, Morphology, Alkalinity,  
Aging*

**Abstract :** Crystal size and morphology of zeolite NaA have an important role in its specific use in the industries. Thus, investigation of parameters which influence crystal size and morphology of this compound during the synthesis is very important. Parameters such as intensity of mixing, temperature and aging time of the gel preparation, crystallization temperature and composition ratios are important in this case. In this study, the influences of  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratios and impurity in the gel composition on zeolite NaA crystal size and morphology are investigated. Characterization techniques such as X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) have been used for phase identification, particle size and morphology of crystals throughout this work.

پژوهشی

## بررسی اندازه و ریخت شناسی بلورهای زئولیت NaA

### بخش I - اثر تغییر نسبت واکنشگرها در سنتز

حمیدرضا آقابزرگ، محمدرضا قاسمی، فتح‌الله صالحی راد

محمدعلی عطارنژاد

پژوهش کاتالیست، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده: اندازه و ریخت شناسی دانه‌های بلوری زئولیت NaA نقشی تعیین کننده در کاربردهای ویژه آن دارد. لذا بررسی عاملهای موثر در اندازه و ریخت شناسی دانه‌های بلوری در حین سنتز این ترکیب از اهمیت زیادی برخوردار است. عاملهای بسیاری از قبیل همزدن، دمای تهیه ژل و بلوری شدن، زمان ماندژل، و نسبت واکنشگرها در این امر می‌توانند شرکت داشته باشند. در این کار تحقیقاتی نسبتهای  $\frac{H_2O}{Al_2O_3}$ ،  $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$  و  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان داد که این عاملها در اندازه و ریخت شناسی دانه‌های بلوری زئولیت NaA مؤثرند. برای شناسایی فاز زئولیت NaA از پراش پرتو ایکس (XRD) و بررسی اندازه و ریخت شناسی بلورها از SEM استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: زئولیت A؛ سنتز؛ اندازه بلور؛ مورفولوژی؛ قلیایی بودن

## مقدمه

زئولیت A یکی از زئولیت‌های سنتزی است که دارای کاربردهای متنوعی است. ریخت شناسی این نوع زئولیت نقش تعیین کننده‌ای در کاربردهای مورد نظر آن دارد [۱]. برای مثال از این ترکیب به عنوان گیرنده سختی آب در شوینده‌ها استفاده می‌شود. اما شکل مکعبی کامل دانه های بلوری این نوع زئولیت به سختی از الیاف پارچه جدا می‌شود و در نتیجه به آن آسیب می‌رساند. لذا شکلی مناسب خواهد بود که از حالت مکعبی کامل خارج و به شبه کروی تبدیل شود. بررسی و مطالعه دقیق عامل‌های موثر در تغییر شکل دانه های بلوری زئولیت NaA می‌تواند منجر به دستیابی به روش‌های مناسب برای تهیه آن با شکلهای متفاوت شود که در جهت استفاده بهینه از این ترکیب ضروری است.

علاوه بر عواملی از قبیل دما و سرعت همزدن در هنگام تهیه ژل و دمای بلوری شدن که در سنتز زئولیتها مؤثرند، نسبت واکنشگرها، اثر ناخالصی و میزان قلیائیت نیز در سنتز آنها تأثیر دارند. در این کار تحقیقاتی نسبتهای  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ ،  $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$  و  $\frac{H_2O}{Al_2O_3}$  مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند.

## روش کار

در این کار تحقیقاتی برای سنتز زئولیت NaA 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) تجزیه شدند. از مواد خالص آزمایشگاهی، یعنی آلومینیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید (هر دو از BDH) نیز برای سنتز برخی از نمونه‌ها استفاده شد.

برای ساخت زئولیت NaA ابتدا سدیم آلومینات به روش توصیف شده در مرجع [۳] تهیه شد. برای تهیه ژل محلولهای سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات با توجه به نسبتهای  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  و  $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$  مورد نظر در گستره  $90^{\circ}C-23^{\circ}C$  در درون راکتور به کمک همزن مکانیکی (۵۰۰-۱۰۰۰ دور در دقیقه) مخلوط شدند. ژل تهیه شده به مدت ۶۰-۱۰ دقیقه همزده شد. سپس دمای آن طی مرحله سنتز به دمای  $97^{\circ}C-85^{\circ}C$  افزایش یافت. محصول نهایی با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده شد، به طوری که pH محلول زیر

جدول ۱ گسترهٔ عنصرسنجی واکنشگرها در برخی از آزمایشهای انجام شده

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (درصد مولی نسبت به کل واکنشگرها)
۱/۰-۱/۳	۱/۶-۱/۹	(۲/۷-۴/۱)*	۹۴-۹۵
۱/۰-۱/۳	۱/۶-۱/۸	۱/۹-۲/۲	۹۴-۹۵
۱/۰-۱/۳	۱/۸-۲/۰	۲/۰-۲/۴	۹۴-۹۵

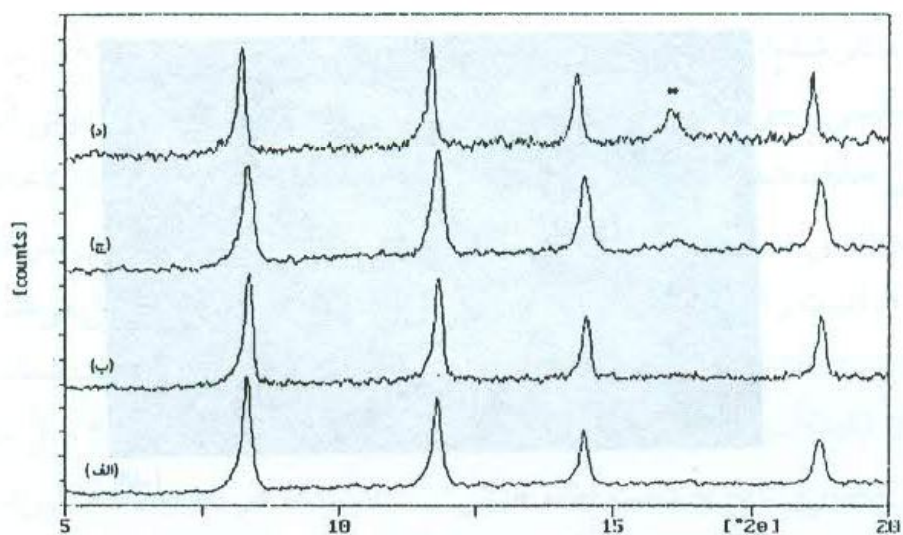
\* (۲/۷, ۳, ۳/۷, ۴/۱)

صافی به حدود ۱۰ تقلیل یافت.

برای بررسی عاملهای مؤثر در ریخت شناسی و اندازه ذرات زئولیت NaA، آزمایشهای متعددی انجام گرفت. نسبتهای مولی واکنشگرها در جدول ۱ آورده شده‌اند. شناسایی فاز زئولیت با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه X-ray Diffractometre PW 1840 Philips مجهز به نرم افزار PC-APC و بانک اطلاعاتی JCPDF انجام شد. بررسی اندازه و ریخت شناسی بلورها با میکروسکوپ الکترونی (SEM S-360/Stereo scan 360 Cambridge Instruments) انجام شد.

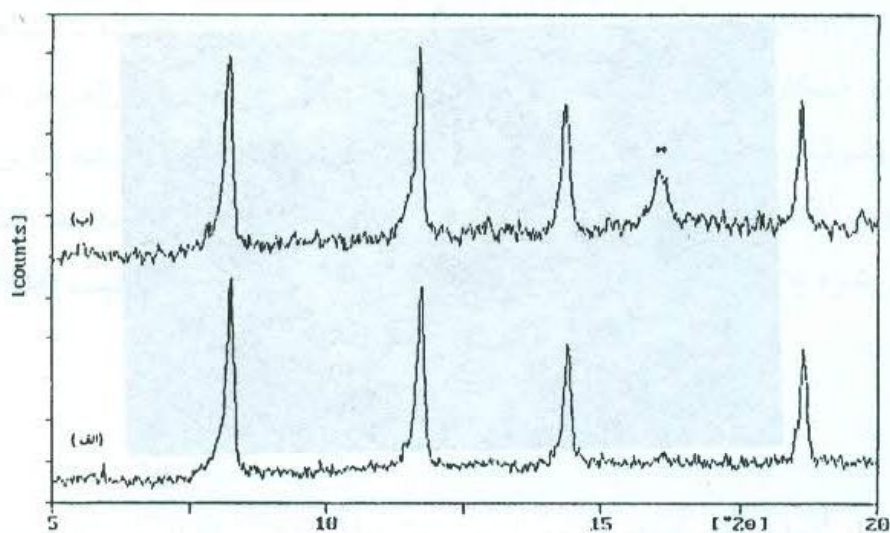
### بحث و بررسی

یکی از عاملهایی که مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت تاثیر میزان قلیائیت بر ریخت شناسی و اندازه بلور زئولیت NaA بود. برای انجام این کار غلظتهای متفاوتی از هیدروکسید سدیم در محدوده‌ای وسیع بررسی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که میزان قلیائیت زیاد سبب به وجود آمدن فازهای دیگر زئولیتی همراه با فاز زئولیت NaA می‌شود. الگوهای XRD چند نمونه که با شرایط یکسان ولی میزان سود متفاوت سنتز شده‌اند در شکل ۱ مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. چنانکه ملاحظه می‌شود برای مقادیر زیاد سود، قله ای در ناحیه ۱۷-۱۶ ظاهر شده است که مربوط به ناخالصی سودالیت است. برای مقادیر کمتر سود، این ناخالصی ملاحظه نمی‌شود. این پدیده با نتایج حاصل از کار دانوسکا و همکارانش همخوانی دارد. تجربیات انجام شده توسط آنان وجود ناخالصی سودالیت و زئولیت P را به همراه زئولیت A نشان می‌دهد [۲]. میزان فاز

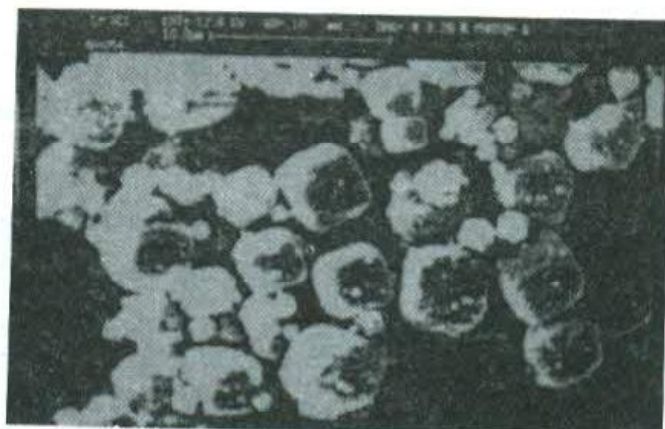


شکل ۱ مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس زئولیت‌های A در شرایط یکسان (با مقادیرهای متفاوت  $\text{Na}_2\text{O}$ )، الف - نمونه حاوی ۲/۷ مول  $\text{Na}_2\text{O}$ ، ب - نمونه حاوی ۳ مول  $\text{Na}_2\text{O}$ ، ج - نمونه حاوی ۳/۸ مول  $\text{Na}_2\text{O}$ ، د - نمونه حاوی ۴/۱ مول  $\text{Na}_2\text{O}$ .

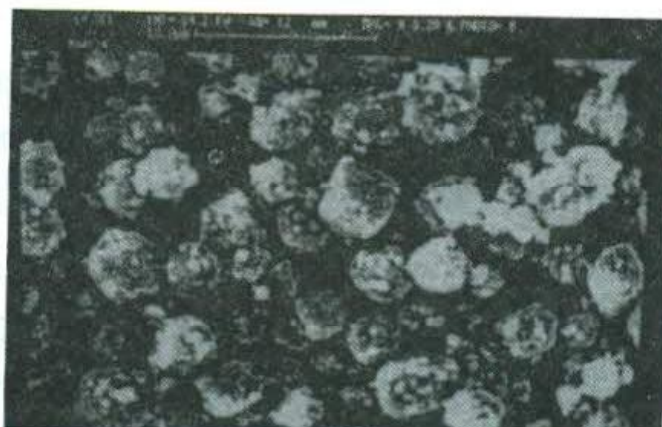
ناخالصی در سیستم را با تغییر در مقدار آب می توان تغییر داد. بدیهی است که با تغییر میزان آب زمان بلوری شدن تغییر خواهد کرد [۳]. تاثیر مقدار آب را می توان در شکل ۲ مشاهده کرد. این شکل الگوهای XRD دو نمونه که در شرایط یکسان ولی با مقدار آب



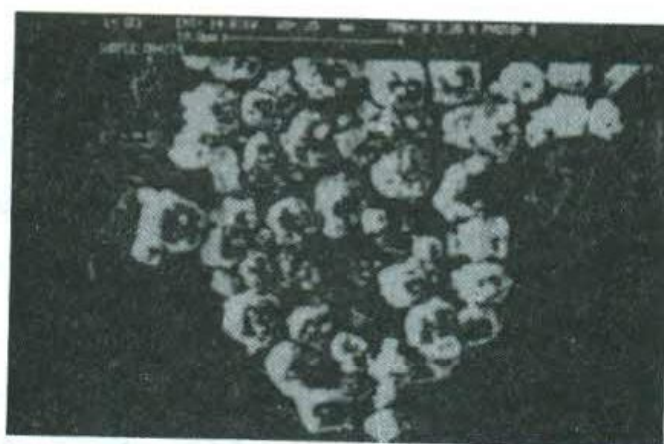
شکل ۲ مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس زئولیت‌های A سنتزی با درصد مولی آب متفاوت در ترکیب ژل، الف - ۹۵ درصد مولی آب نسبت به کل واکنشگرها، ب - ۹۴/۵ درصد مولی آب نسبت به کل واکنشگرها.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ عکسهایی از دانه‌های بلوری زئولیت A سنتز شده، با میکروسکوپ الکترونی  
 الف - نمونه سنتز شده با  $2/7$  مول  $Na_2O$ ، ب - نمونه سنتز شده با  $3$  مول  $Na_2O$ ، ج - نمونه  
 سنتز شده با  $4/1$  مول  $Na_2O$ .

متفاوت سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. در نمونه حاصل از ژل حاوی ۹۴/۵ درصد مولی آب، ناخالصی وجود دارد ولی در نمونه حاصل از ژل حاوی ۹۵ درصد مولی آب، این ناخالصی حذف شده است. بررسی الگوهای پراش پرتو-X نشان داد فاز ناخالصی از نوع هیدروکسی سودالیت (HS) است. با توجه به اینکه فاز یاد شده فازی متراکم تر از زئولیت A است و این نوع فازها اغلب در سیستم های با آب کمتر تشکیل می‌شود [۴]، نتیجه به دست آمده قابل توجیه است. تغییر اندازه دانه‌های بلوری و ریخت شناسی آنها را با میزان  $\text{Na}_2\text{O}$  برای تعدادی از نمونه‌های سنتز شده در شکل‌های ۳ و ۴ قابل مشاهده است. در مجموع نتایج به دست آمده حاکی از آن است که هر چه محیط قلیایی تر شود، اندازه ذرات بلوری کوچکتر و ریخت شناسی آنها تغییر می‌کند. این پدیده را تعدادی از محققین در مورد MFI [۵-۷] و زئولیت X [۸] تجربه کرده‌اند. آنها ادعا کردند که با قلیایی شدن بیشتر محیط، ذرات بلوری کوچکتر می‌شوند. کوچکتر شدن بلورها می‌تواند بیانگر این نکته باشد که با افزایش میزان قلیائیت سرعت تشکیل هسته زیاد می‌شود. آنتونیک و همکارانش [۹] نشان دادند که تاثیر قلیائیت در یک مجموعه ناپیوسته سنتزی بر سرعت بلوری شدن به غلظت  $\text{OH}^-$  در "ژل" بستگی دارد.

تاثیر میزان آلومینیم در مخلوط واکنش بر اندازه دانه‌های بلوری محصول نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلومینیم در ژل، دانه‌های بلور در محصول بزرگتر می‌شود. پدیده یاد شده با مشاهدات رومانیکف و همکارانش در ارتباط با سنتز MFI [۱۰] و کمبلور و همکارانش در ارتباط با سنتز زئولیت بتا [۱۱] قابل مقایسه است. تصویرهای گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی از دو نمونه سنتزی در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. چنانکه ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت آلومینیم، یالهای بلورهای مکعبی زئولیت NaA پهن می‌شوند.

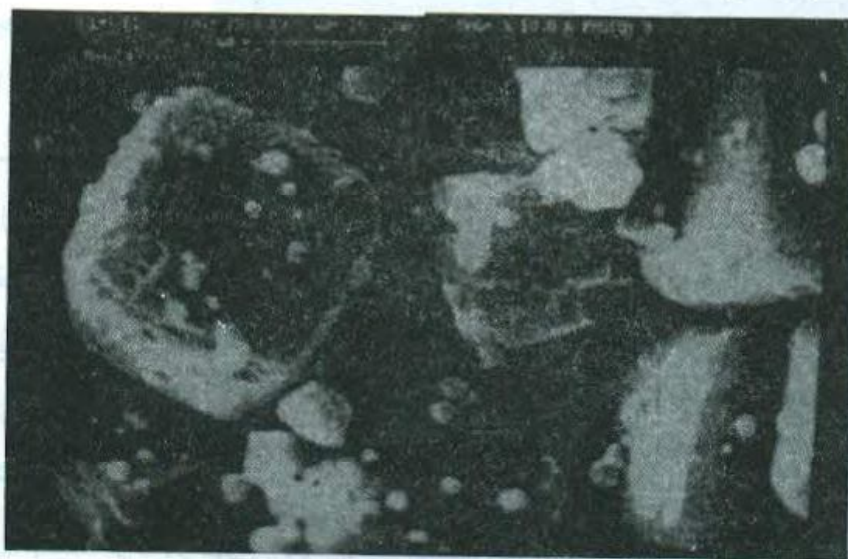
### برداشت

نتایج حاصل از آزمایشهای انجام شده و بررسی عاملهای مؤثر بر اندازه و ریخت شناسی دانه‌های بلوری زئولیت NaA را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- افزایش میزان سود در محیط واکنش باعث کوچکتر شدن و تغییر شکل دانه‌های

بلوری از حالت مکعبی کامل به سمت کروی می شود. همچنین افزایش بیش از حد سود به محیط واکنش ناخالصی را بالا می برد.

۲- افزایش میزان آلومینیم در واکنشگرهای لازم برای تشکیل ژل موجب بزرگ شدن اندازه دانه های بلور زئولیت NaA و تغییر شکل بلورها از حالت مکعبی کامل به سوی مکعبهای با یالهای پهن می شود.



(الف)



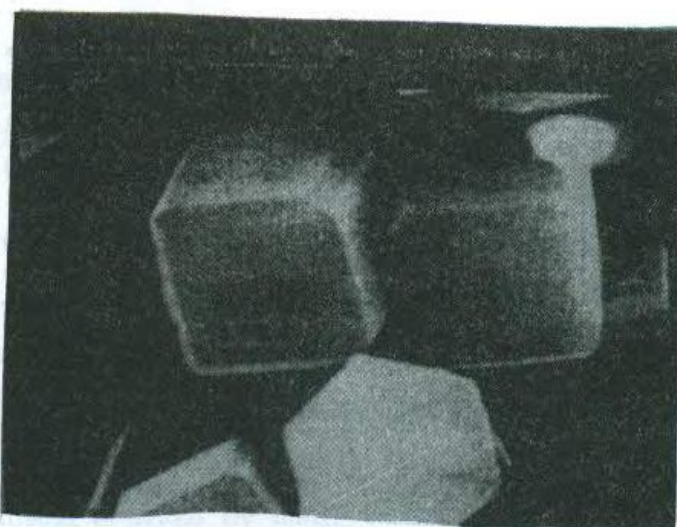
(ب)

شکل ۴ عکسهایی از دانه های بلوری زئولیت NaA با میکروسکوپ الکترونی الف - نمونه سنتز شده با  $\frac{2}{7}$  مول  $\text{Na}_2\text{O}$ ، ب - نمونه سنتز شده با ۳ مول  $\text{Na}_2\text{O}$ .





(الف)



(ب)

شکل ۵ عکسهایی، از دانه‌های بلوری زئولیت NaA، با میکروسکوپ الکترونی الف - ۱/۳ مول  $Al_2O_3$ ، ب - ۱ مول  $Al_2O_3$

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از کلیه دوستان در واحدهای کاتالیست و تجزیه دستگاهی پژوهشگاه صنعت نفت به ویژه آقایان علی عباسی و رحمت ا... رضایی که در انجام این کار تحقیقاتی ما را یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

## مراجع

1. Dyer, A. (1990) *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons.
2. Donevska, S., Tanevski, J. and Daskalova, N. in : B. Drzaj, S. Hocevar and Pejovnik, S. (Editors), (1985) *Zeolites*, Elsevir Science Publishers B.V. Amsterdam - Printed in Yugoslavia, 585.
۳. قاسمی، م.ر.، عطارنژاد، م.ع.، مسعودیان، س.ک. و آقابزرگ، ح.ر. (۱۳۷۷) مجموعه مقالات نهمین همایش نفت و گاز و پتروشیمی، تهران.
4. Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons.
5. Mostowicz, R., Berak, J.M. (1995) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 24, 65 in : Renzo, F.D. (1998) *Catalysis Today* 41, 37-40.
6. Fegan, S.G., Lowe, B.M. (1986) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 82, 785 in : Renzo, F.D. (1998) *Catalysis Today* 41, 37-40.
7. Haghurst, D.T., Nastro, A., Aiello, A., Crea, F. and Giordano, G. (1998) *Zeolites* 8, 416.
8. Lechert, H., Kacirek, H. (1993) *Zeolite* 13, 192 in: Renzo, F.D. (1998) *Catalysis Today* 41, 37-40.
9. Antonic, T., Subotic, B. and Stubicar, N. (1997) *Zeolite* 18, 291.
10. Romannikov, V.N., Mastikhin, V.M., Hocevar, S. and Drzaj, B. (1983) *Zeolites* 3, 311.
11. Camblor, M.A., Mifsud, A. and Perez - Pariente, J. (1991) *Zeolites* 11,792.