Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Vol.6, No.1, Spring 1998

Characterization of Three Iranian Kaolins for Transformation to Y Zeolite

Zanjanchi, M. A., Keshavarz, S. and Hashemi Pajand, A. A.

Department of Chemistry , Faculty of Science ,
University of Guilan , Rasht

Key words : *Kaolin, Y Zeolite, Si/Al ratio*

Abstract : The extensive use of zeolites as catalysts and catalyst supports in heteregenous catalysis in the chemical and petrochemical industries is well established. Kaolin is a suitable aluminosilicate mineral which in appropriate conditions can be transformed to a three dimensional zeolite structure with a high surface area. A vast and dispersed kaolin deposites in the country are high potential sources for studing synthesis of zeolites. The kaolins investigated in this study were from Zenooz-Azarbayjan , Rokh-Sefeed-Khorasan and Samirom-Esfahan. They were activated by calcination at 750°C to convert them to metakaolin. Synthesis gel was prepared from metakaolin, sodium hydroxide, sodium silicate and sodium chloride. Synthesis was performed by hydrothermal method at 100°C. The products were examined by XRD and EDX/SEM for structural and chemical analysis. All three types kaolins were converted to zeolite Y in specific condition. Silicon to aluminum ratio in the prepared zeolite framework was in the range of 1.7-2.15 where the highest value belongs to the zeolite prepared from Samirom kaolin.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

مجلهٔ بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال ششم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۷۷ از صفحهٔ ۱۱ تا ۲۲

پژوهشی

بررسی خصوصیات سه نوع از کائولنهای داخلی برای تبدیل به زئولیت Y

محمد علی زنجانچی، سعید کشاورز، علی اکبر هاشمی پژند

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت

چکیده: زئولیت ها کاتالیزورهای مهمی هستند که در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی کاربرد دارند. کائولن ترکیب آلومینوسیلیکاتی مناسبی است که می‌تواند در شرایط ویژه به ساختار سه بعدی زئولیتی با مساحت سطح بالا تبدیل شود. کائولنهای زنوز آذربایجان، رخ سفید خراسان و سمیرم اصفهان برای تبدیل به زئولیت Y مورد بررسی قرار گرفتند. کائولنها با گرمایش در دمای ۷۵۰°C به متاکائولن تبدیل و به مخلوط سنتز اضافه شدند. ژل سنتز از متاکائولن، سود، سدیم سلیکات و سدیم کلرید با نسبت های مولی مشخص تهیه شد. سنتز به‌روش آبی گرمایی و در دمای ۱۰۰°C انجام شدند و محصولات با XRD و EDX/SEM مورد بررسی ساختاری و شیمیایی قرار گرفتند. هر سه نوع کائولن می‌توانند در شرایط معین به‌راحتی به زئولیت Y تبدیل شوند. نسبت سیلسیم به آلومینیم در شبکهٔ زئولیت در محدودهٔ ۲٫۱۵-۱٫۷ به دست آمد که بیشترین نسبت متعلق به زئولیت حاصل از کائولن سمیرم بود.

واژه‌های کلیدی: *کائولن، زئولیت Y، نسبت سیلسیم به آلومینیم*

مقدّمه

زئولیت های طبیعی و مصنوعی از پرمصرف ترین کاتالیزورهای صنایع شیمیایی هستند، که به صورت ترکیبات آلومینوسیلیکاتی سه بعدی با خواصی از قبیل مساحت سطح زیاد،

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

ساختار منظم بلوری و پایداری ساختاری در دما و فشار بالا ارزش اقتصادی و تحقیقاتی زیادی دارند. توزیع فلزات روی پایه های زئولیتی از جمله کاربردهای این مواد در صنایع است که همواره نظر محققان را برای بهبود خواص آنها به خود معطوف داشته است [۱ و ۲]. در مورد تبدیل کائولن به ساختارهای زئولیتی فرایندهای مختلفی در مقالات اشاره شده‌اند که به علت ارزش تجاری فرایندهای یاد شده دسترسی به آنها چندان آسان نیست. گزارش های مروری منتشر شده حاکی از آن است که نوع کائولن و شرایط سنتز در نوع محصول بدست آمده از نظر ساختار بلوری، میزان سلیسیم و . در آلومینیم، توزیع آنها در شبکهٔ بلور و پایداری گرمایی مؤثر است [۳]. برخی از روشها زئولیت در کالبدکائولن متبلور می‌شود و در برخی دیگر کائولن می‌تواند به زئولیت خالص تبدیل شود. در اغلب این فرایندها نخست باید کائولن را برای واکنش فعال کرد. بنابراین در سنتز زئولیت ها معمولاً از دو نوع کائولن فعال شده استفاده می‌شود. نوع اول متاکائولن (کائولن گرما دیده در دمای ۷۵۰°C – ۵۵۰) و نوع دیگر کائولن تکلیس شده (کائولن گرما دیده در دمای . نتایج ۹۲۵°C) است. تبدیل های گرمایی کائولن در محدوده دماهای بالا با روشهای مختلف مطالعه شده است [۴-۶]. نتایج نشان می‌دهد که کائولن گرما دیده نسبت اتم های آلومینیم ۴ کوردینه نسبت به آلومینیم ۶ کوردینه تابعی از دمای گرمایش است و با افزایش دما این نسبت افزایش می‌یابد. دمای مناسب برای فعال سازی کائولن برای تبدیل به زئولیت برحسب نوع ساختار مورد نظر متفاوت است. طول زمان گرمایش نیز در خلوص ساختاری مؤثر است [۶]. برای سنتز پایه‌های زئولیتی با پایداری گرمایی بالاتر می‌بایستی نسبت سیلسیم به آلومینیم ($Si_{/Al}$) در شبکه افزایش یابد. بنابراین باید علاوه بر کائولن مقداری سیلیس اضافی به مخلوط واکنش کننده اضافه کرد و یا کائولن را با اسید شستشو داد تامقداری از آلومینیم آن در اسید حل شده و از مخلوط جدا شود. سیلیکای دودی (اروسیل) و یا محلول سدیم سیلیکات منابع خوب سیلیسی هستند که می‌توان به کائولن اضافه کرد. هنگامی که از منابع سیلیس اضافی استفاده می‌شود مخلوط واکنش پس از اختلاط باید مدتی در دمای محیط نضج یابد [۷].

کشور ما دارای کانسارهای زیاد و غنی از کائولن‌هایی است که در نوع و درصد کانیهای تشکیل دهنده و ناخالصی ها تفاوتهایی دارند . این ویژگیها می‌توانند در نهایت در نوع ساختار ، ترکیب شیمیایی ، میزان خلوص ساختاری و بهره‌دهی مؤثر باشد. در این مقاله کائولنهای زنوز آذربایجان، رخ سفید گناباد خراسان و سمیرم اصفهان با روشهای پراش پرتو

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

ایکس، ترموگرانی سنجی، و طیف سنجی تابش پرتو ایکس متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی (EDX/SEM) بررسی شدند تا آگاهیهایی از شرایط تبدیل آنها به پایهٔ زئولیتی Y که از قابلیت پایداری ساختاری مناسبی برخوردار است، به‌دست آیند. از طرف دیگر نوع و میزان سیلیس اضافی و تأثیر آن در مشخصات ساختاری زئولیت Y به‌دست آمده نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

مراحل آزمایش

کائولن زنوز آذربایجان از شرکت صنایع خاک چینی ایران، کائولن رخ سفید گناباد از شرکت تهیه و تولید مواد نسوز کشور و کائولن سمیرم از شرکت فراورده‌های نسوز آذر تهیه شدند. نخست کائولن‌ها به ترتیب با آسیاب کردن، شستشوی دوغاب حاصل با آب مقطر، خشک کردن در دمای ۱۱۰°C و بالاخره غربال کردن با الک آزمایشگاهی ۸۰ مش برای فرایندهای بعدی آماده شدند. سپس با گرمایش نمونه‌ها در بوتهٔ چینی در دمای ۷۵۰°C و بمدت ۵ ساعت کائولن به متاکائولن تبدیل شد. این سنتز به روش آبی گرمایی و در شرایط ایستایی بااستفاده از اتوکلاو فولادی ویژه با جدار داخلی تفلون و به ظرفیت ۱۰۰ml انجام شد.

ژل سنتز از متاکائولن، سود، سدیم سیلیکات و سدیم کلرید تهیه شد. مواد اولیه پس از اختلاط کامل، حصول همگنی و رسیدن به دمای محیط به درون اتوکلاو منتقل شدند و در کوره با دمای ۱۰۰°C بمدت ۲۴ ساعت گرما داده شدند. پس از بیرون آوردن اتوکلاو از کوره و رساندن دمای آن به دمای اتاق، در پایان با آب سرد، آنرا خنک کردیم. آنگاه پس از خارج کردن فراورده از اتوکلاو چندین بار آنرا با آب مقطر گرم شستشو دادیم. سپس با جداکردن جسم جامد حاصل با استفاده از یک دستگاه مرکز گریز، آنرا در دمای ۱۱۰°C خشک کردیم. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مناسبترین نسبت مولی مواد اولیهٔ لازم برای ساخت زئولیت Y از کائولن های زنوز، رخ سفید و سمیرم متفاوت است و این نسبت‌ها در مورد کائولن زنوز به شرح زیر است:

$$1\ Al_2O_3 : 6\ SiO_2 : 5.25\ Na_2O : 140\ H_2O$$

شرح کامل آماده‌سازی ژل ها در جای دیگر آمده است [۸].

برای بررسی ساختار کائولن‌ها، مراحل تبدیل آنها، شناسایی و خلوص زئولیت حاصل

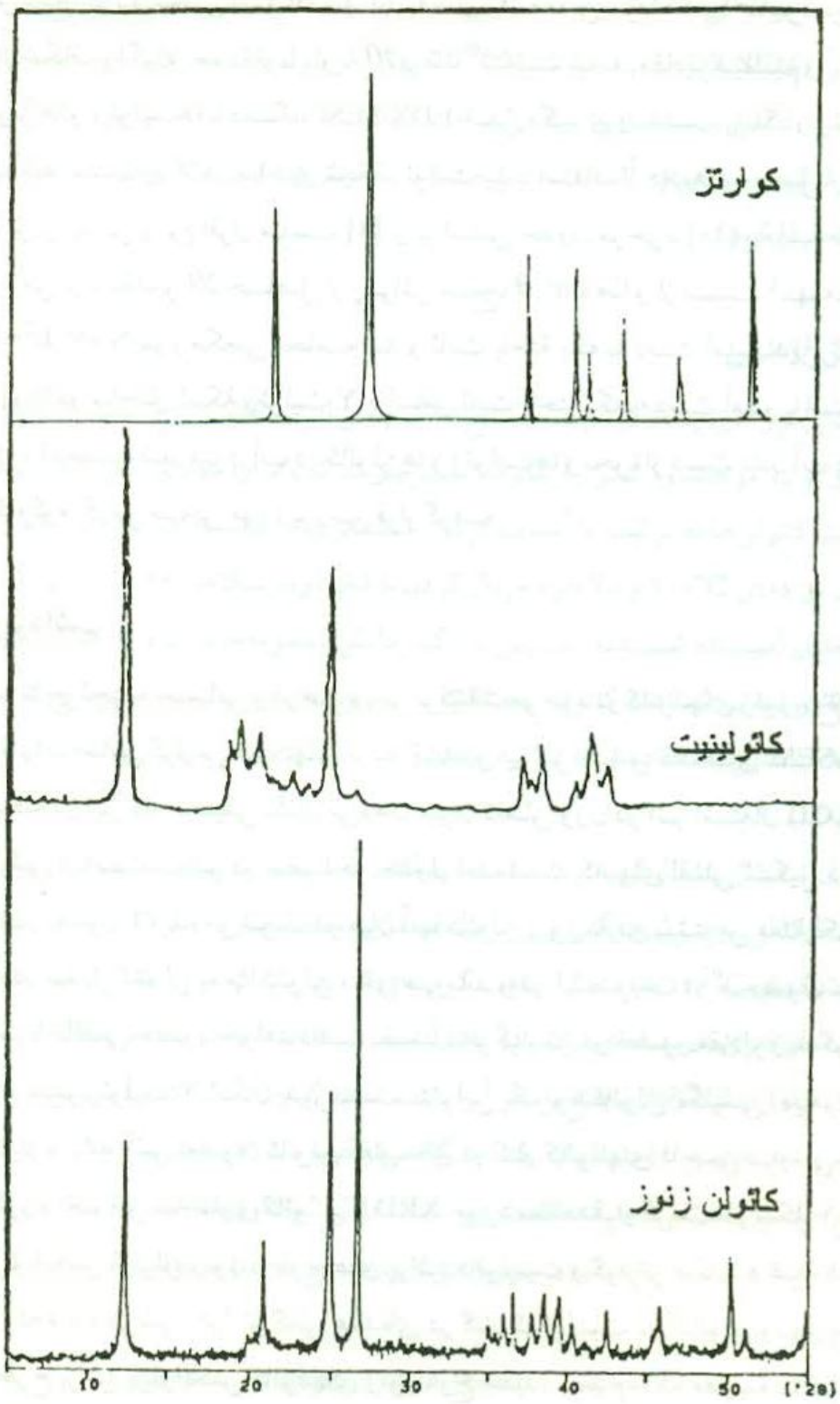
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

از پراش سنج پرتوایکس استفاده شد. آند به کار رفته مس با λ=۱٫۵۴۱۸Å بود. داده‌های پراش از شکاف واگرای خودکار با زاویهٔ 2θ از ۵ تا °۵۵ ثبت شدند. مقادیر سیلسیم و آلومینیم در کائولن‌ها و زئولیت‌ها با دستگاه EDX/SEM اندازه گیری و نسبت $Si_{/Al}$ در زئولیتها محاسبه شد. نسبت $Si_{/Al}$ در ساختار شبکهٔ زئولیت نیز با استفاده از داده‌های حاصل از پراش سنج با پرتو ایکس و نرم افزار مناسب [۹] و بر اساس جدول موجود [۱۰] محاسبه شد. در این روش از مقادیر 2θ حاصل از پراش سنج، $\sin^2\theta$ ها و از نسبت آنها مقادیر $N=\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ بلور مکعبی محاسبه شد و ثابت یاختهٔ یکه به دست آمد. بدین ترتیب نسبت $Si_{/Al}$ در ساختار شبکهٔ زئولیت Y براساس ثابت یاختهٔ یکه به دست آمد و با استفاده از مرجع [۱۰] محاسبه شد. میزان آب در کائولن‌ها و زئولیت‌ها و نحوهٔ از دست دادن آب در آنها با دستگاه گرماگرانی سنجی مورد بررسی قرار گرفت.

بحث و برداشت

جدول ۱ نتایج تجزیه شیمیایی و در صد وزنی ترکیبات موجود در کائولنهای زنوز، رخ سفید و سمیرم را بر اساس گزارش شرکتهای تولید کننده و نیز بر اساس داده‌های EDX/SEM انجام گرفته در این کار تحقیقی نشان می‌دهد. میزان کاهش وزن در اثر اشتعال (LOI) که عمدتاً ناشی از آب است نیز در سطر آخر جدول آمده است. کانیهای اصلی تشکیل دهندهٔ کائولنها در جدول ۲ دیده می‌شوند. در میان آنها کائولن زنوز دارای بیشترین مقدار کوارتز است که در تبدیل کائولن به متاکائولن باقی می‌ماند و در اینصورت در محصول نهایی به‌صورت ناخالصی حضور خواهد داشت. ضمناً بنابر گزارش در حضور مقادیر زیاد کوارتز در کائولن سنتز زئولیت Y امکان پذیر نیست. بنابراین یک نوع کائولن انگلیسی (دیاموند) با مقادیر کوارتز پایین نیز به‌عنوان کائولن مقایسه‌ای در کنار کائولنهای داخلی بررسی شد. میزان تبلور و خلوص ساختاری کائولنها با XRD مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۱ طرح پراش پرتو ایکس کائولن زنوز با طرح های پراش کائولینیت و کوارتز مقایسه شده است. همانطور که دیده می‌شود کوارتز کانی عمده‌ای در کنار کائولینیت در کائولن زنوز است. شکل ۲ طرح پراش پرتوایکس کائولنهای زنوز، رخ سفید، سمیرم را در مقایسه با کائولن دیاموند نشان می‌دهد. حروف Z، R، S و D به‌ترتیب به‌عنوان نماد برای مشخص ساختن کائولن‌های زنوز، رخ سفید، سمیرم و دیاموند به کار رفته‌اند. مقدار کوارتز نسبتاً بالای

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]



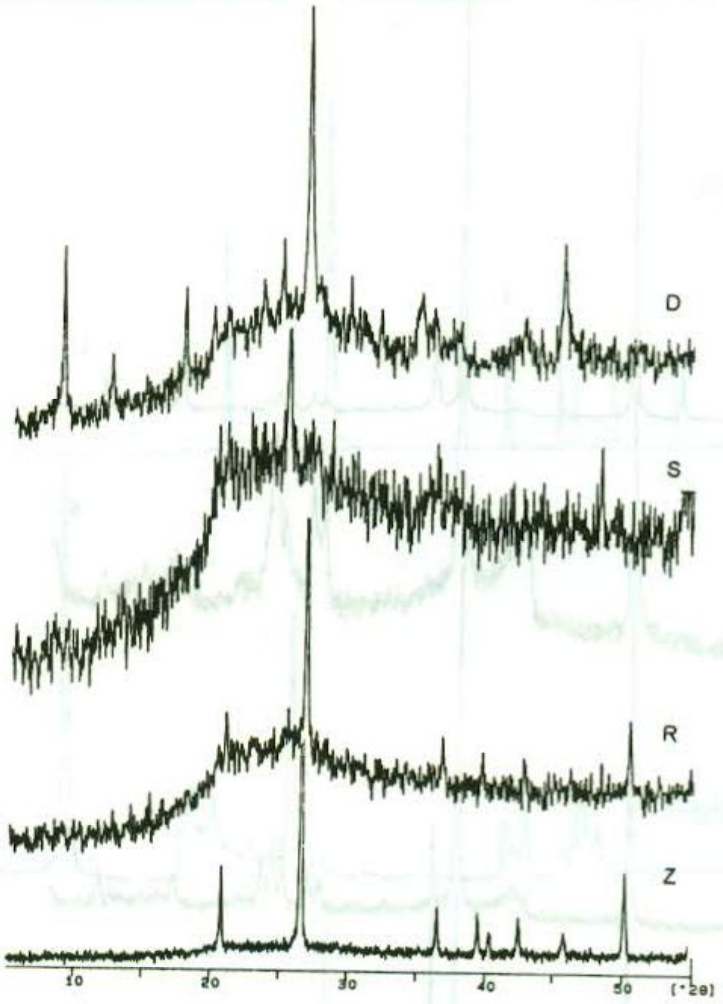
شکل ۱ مقایسه نقشهای پراش پرتوایکس کائولن زنوز با کانیهای کائولینیت و کوارتز.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

شکل ۲ نقشهای پراش پرتوایکس کائولن‌ها، زنوز =Z، رخ سفید =R، سمیرم =S، دیاموند =D.

کائولن زنوز در مقایسه با سه کائولن دیگر کاملاً مشهود است. با گرمادهی کائولن‌ها در دمای ۷۵۰°C ساختار بلوری تخریب می‌شود (شکل ۳). تخریب ناشی از واپاشی ساختار بلوری کائولینیت است. کائولینیت ترکیب آلومینوسیلیکاتی آبدار است که در دمای بالا آبهای خود را از دست می‌دهد و ازاین‌رو ساختارش واپاشی می‌کند. با آزاد شدن آبهای ساختاری است که گونه های سیلیسی و آلومینیومی قابل استفاده در سنتز زئولیت به‌عنوان منابع تأمین کنندهٔ آلومینیم و سیلسیم شبکهٔ زئولیتی به‌وجود می‌آیند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]



شکل ۳ نقشهای پراش پرتوایکس کائولن های گرمادهی شده در ۷۵۰°C، علائم اختصاری مشخصه کائولن ها همانند شکل ۲ است.

شکل ۴ نقشهای پراش پرتو ایکس زئولیت‌های به‌دست آمده از کائولنهای زنوز، رخ سفید و سمیرم را نشان می‌دهد. برای مقایسه نقش پراش پرتو ایکس نمونه‌ای از زئولیت Y تجاری شرکت یونیون کارباید آمریکا نیز در شکل نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نتیجهٔ سنتزها بسیار موفقیت آمیز است و سازگاری بسیار خوبی بین XRD زئولیت‌های سنتز شده از کائولنهای داخلی و زئولیت Y تجاری وجود دارد. تعلق این ساختار به زئولیت Y با مراجعه به کتب مرجع نیز محرز شد [۱۱]. جدول ۳ نسبتهای Si/Al زئولیت ها را بر اساس داده‌های EDX/SEM نشان می‌دهد. این نسبت حاصل مقادیر سیلسیم و آلومینیوم

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

جدول ۱ ترکیب شیمیایی کائولن‌ها*.

ترکیب	زنوز		رخ سفید		سمیرم		دیاموند	
	الف	ب	الف	ب	الف	ب	الف	ب
SiO_2	۶۳-۶۲	۵۸٫۴	۵۸٫۵	۴۸٫۱	۴۵	۴۶٫۷	۴۹-۴۸	۴۸٫۳۷
Al_2O_3	۲۵-۲۴	۲۶٫۵	۲۹	۳۴٫۳	۳۷٫۴	۳۴٫۶	۳۶-۳۵	۳۱٫۱۶
Fe_2O_3	۰٫۴ — ۰٫۲	۱	۰٫۰۵	۲٫۸	۰٫۶	۱٫۵	۰٫۸	۰٫۸۶
TiO_2	۰٫۰۵	۰٫۶	۰٫۱۵	—	۱٫۷۵	۱٫۷	۰٫۰۵	۰٫۳۸
CaO	۱٫۵ — ۱٫۲	۱	۰٫۴	—	۱٫۲۵	۰٫۴	۰٫۲	۰٫۱۵
MgO	۰٫۵ — ۰٫۳	۱٫۴	—	۱٫۳	۰٫۲۸	۱٫۶	۰٫۵ — ۰٫۴	۱٫۵۷
Na_2O	۰٫۰۵	۰٫۷	۰٫۰۳	۱٫۷	—	۰٫۷	۰٫۱	۰٫۷۲
K_2O	۰٫۳	۰٫۵	۰٫۰۳	—	—	۰٫۳	۳ — ۲٫۷	۲٫۳۳
L. O. I	۱۰	۹٫۷۳	۱۰٫۶	۱۱٫۷۴	۱۴٫۵	۱۲٫۵	۱۲-۱۱	۱۰٫۶۶

* مقادیر بر حسب در صد وزنی داده شده‌اند.

الف : نتایج اعلام شده توسط شرکت تولیدکننده.

ب : نتایج به دست آمده از تجزیه وزنی به روش EDX در کار تحقیقاتی حاضر.

جدول ۲ درصد وزنی کانیهای اصلی تشکیل دهنده کائولن‌ها.

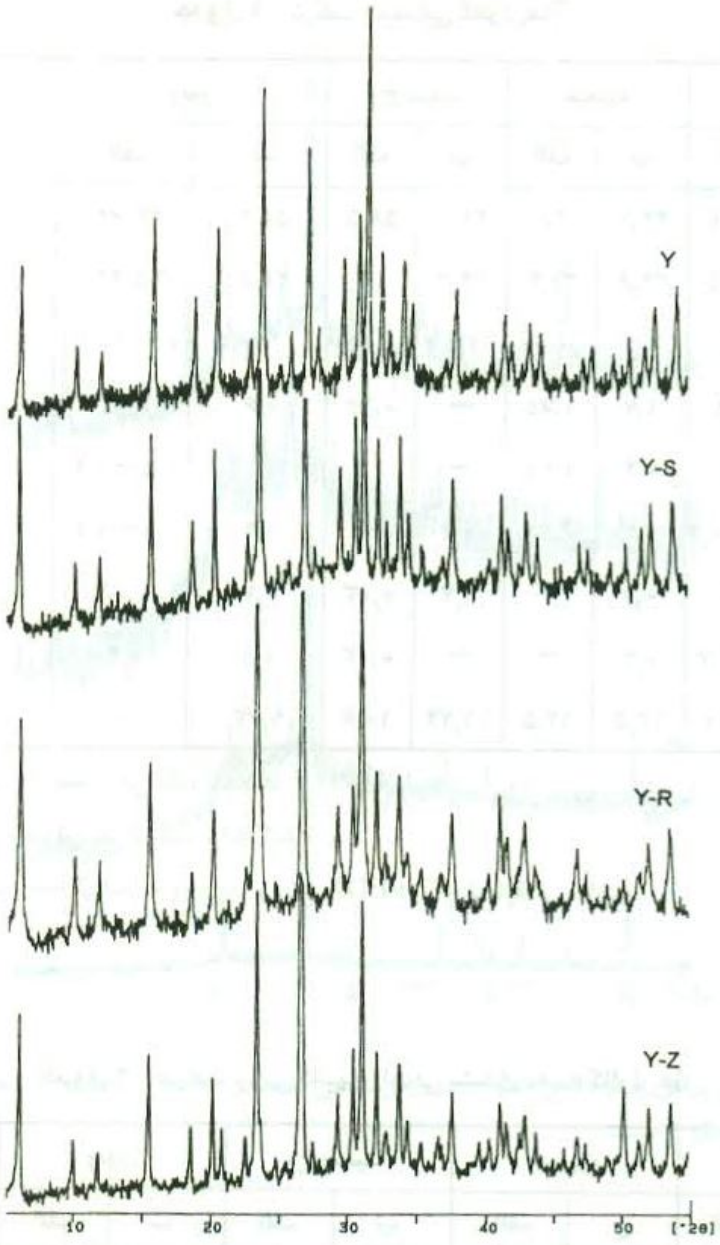
کائولن	زنوز		رخ سفید		سمیرم		دیاموند	
کانی	الف	ب	الف	ب	الف	ج	الف	ب
کائولینیت	۷۰ — ۶۶	۶۷	—	۸۶	۹۲٫۵	۸۷٫۵	۶۸	۷۸٫۸
کوارتز	۲۰ — ۱۵	۲۷	—	۸	ناچیز	۶	۵	۱۱٫۷
میکا	۴٫۸	—	—	—	—	—	۲۵	—

الف : نتایج اعلام شده توسط شرکت تولیدکننده.

ب : نتایج به دست آمده از روش EDX در این تحقیق .

ج : نتایج اعلام شده توسط سازمان زمین شناسی کشور.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]



شکل ۳ نقشهای پراش پرتوایکس زئولیت های بدست آمده از کائولنهای زنوز (Y-Z) ، رخ سفید (Y-R)، سمیرم (Y-S) و زئولیت Y تجاری (Y).

کل محصول یعنی مربوط به مقادیر موجود در شبکهٔ زئولیت و نیز شامل عناصر سیلسیم و آلومینیم خارج از شبکه و فازهای مخلوط با آنهاست. در جدول مقادیر $Si_{/Al}$ شبکه بر اساس محاسبات بلورشناختی نیز نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که تفاوت بین مقادیر بدست آمده از EDX با مقادیر محاسبه شده از داده‌های بلورشناختی در مورد کائولن زنوز

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

جدول ۳ شاخص‌های ساختاری - شیمیایی زئولیت‌ها.

نمونه	روش EDX/SEM			روش کریستالوگرافی	
	Si	Al	$Si_{/Al}$	$Si_{/Al}$	H_2O
Y-Z	۶۱٫۱	۲۵٫۶	۲٫۳۹	۲	۲۰٫۲
Y-R	۵۵٫۴	۲۹٫۲	۱٫۹۰	۱٫۷	۲۴٫۱
Y-S	۵۹٫۶	۲۶٫۸	۲٫۲۲	۲٫۱۵	۲۴٫۵

* مقادیر عناصر برحسب درصد اتمی و مقدار آب برحسب درصد وزنی داده شده‌اند.

خیلی بیشتر از بقیه است. این به‌خاطر وجود کوارتز در کائولن زنوز است که در محصول باقی مانده و مقدار سیلسیم را در زئولیت بالا برده است و در نتیجه $Si_{/Al}$ کل افزایش می‌یابد. مقادیر $Si_{/Al}$ را برای دستیابی به پایه‌ای با مقاومت ساختاری و گرمایی بالاتر می‌توان افزایش داد. افزایش این نسبت با اتخاذ شیوه "افزایش محلول هسته‌زا" به ژل سنتز امکان پذیر است [۱۲]. مطالعات هنوز ادامه دارند و انتظار داریم تا کاربرد و روش افزایش محلول هسته‌زا در مورد کائولنها به زودی انتشار یابد [۱۳].

نتیجه گیری

خلاصهٔ دستاوردهای این پژوهش به شرح زیرند:

۱. سنتز زئولیت Y از هر سه نوع کائولن ممکن است ولی با کائولن سمیرم نسبت $Si_{/Al}$ در زئولیت بالاتر و در نتیجه محصول پایدارتری به دست می‌آید.

۲. ناسازگاری داده‌های کمّی به‌دست آمده از EDX و از محاسبات بلورشناختی برای تعیین $Si_{/Al}$ ناشی از باقی ماندن کانیهای ناکائولینیتی (مانند کوارتز) در محصول است.

۳. برخلاف آنچه منتشر شده است که حضور قابل ملاحظهٔ کوارتز در کائولن موجب عدم سنتز زئولیت می‌شود، کائولنهای زنوز با بیش از ۲۰٪ کوارتز نیز به آسانی به زئولیت Y تبدیل می‌شوند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]

مراجع

1. Gates, B. C. (1995) *Chem. Rev.*, **95,** 511.
2. Sachtler, W. M. H. and Zhang, Z. (1993) *Adv. Catal.*, **39,** 129.
3. Breck, D. W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, New York, John Wiely Inter Science.
4. Watanabe, T. (1987) *Minerals,* **22,** 37.
5. Imbert, F. E. Moreno, C. Montero, A. Fontal, B. and Lujano, J. (1994) *Zeolites* , **14,** 347.
6. Bosch, P. Ortiz, L. and Schifter, I. (1988) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22* , 401.
7. Freund, E. F. (1976) *J. Crystal Growth,* **34,** 11.

۸. کشاورز، س .، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۶ ، دانشگاه گیلان

۹. هاشمی پژند، ع. ا.، نرم افزار UCCAL ، ۱۳۷۵ ، دانشگاه گیلان

10. Dempsey, E., Kuhl, G. H. and Olson, D. H. (1969) *J. Phys. Chem.* **73,** 387.
11. Ballmoos, R. V. and Higgins, J. B. (1990) "Collection of Simulated XRD Powder Paiterns for Zeolites", *Zeolites,* **10,** 396 S.

۱۲. زنجانچی، م. ع.، عمرانی‌خواه، ج. و انواری، ف.، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۴ ، ۳ ، ۴۵-۵۶

۱۳. زنجانچی، م. ع. و کشاورز، س.، ششمین سمینار بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران تهران ، آبان ۱۳۷۶ ، ۵-۶

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-16]