

## بررسی شکل‌گیری زئولیت ZSM-5 بدون استفاده از قالب و رابطه درجه کریستالینیتی نسبی با شرایط سنتز

غلامرضا زینلی، خیرالله جعفری‌جوزانی، عاطفه توفیق، حشمت الله ورمزیار، پرویز سلیمانی:  
پژوهشگاه صنعت نفت

### چکیده

برای بررسی شرایط بهینه سنتز و شکل‌گیری زئولیت‌های ZSM-5، تحت شرایط مختلف تعداد زیادی زئولیت ZSM-5 سنتز شد، نمونه‌ها بدون قالب‌ریزی سنتز شده و شرایط مختلف سنتز روی pH ژل اولیه، دمای واکنش، نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  و زمان واکنش در یک گستره وسیع اعمال شد. سپس این نمونه‌ها برای بررسی شکل‌گیری زئولیت ZSM-5 و تعیین درجه کریستالینیتی توسط روش دیفرانسیون پرتو ایکس (XRD) بررسی شد و نتایج برای به دست آوردن شرایط بهینه با یکدیگر مقایسه گردید. برای به دست آوردن درجه کریستالینیتی با XRD، روش‌های محاسباتی مختلفی به کار گرفته شد و نتایج به دست آمده به هر روش با دستگاه‌های دیگر مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مقایسه شد و در نهایت یک روش دقیق و نسبتاً سریع برای تعیین درجه کریستالینیتی با XRD پیشنهاد شده است.

**هدف:** ساخت کاتالیست‌های فیشر تروپش با کمک زئولیت‌ها برای فرایند کاتالیستی تبدیل گازهای طبیعی به سوخت مایع یکی از پروژه‌های مهم اقتصادی کشور است. تعیین شرایط بهینه برای سنتز زئولیت‌های ZSM-5 در رسیدن به این هدف، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است.

### مقدمه

زئولیت‌های ZSM-5 گروهی از آلومینوسلیکات‌هایی هستند که ساختاری براساس چهارچوب تتراهدرال  $\text{TO}_4$  تشکیل می‌دهند (T غالباً Si و یا Al) و پلیمرهای کریستالی معدنی به حساب می‌آیند. سنتز زئولیت‌ها در توسعه و به کارگیری کاتالیست‌های مهم در صنعت نقش بسیار مهمی ایفا کرده است [۱]. از جمله می‌توان به ساخت کاتالیست‌های فیشر تروپش در تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع اشاره کرد [۲]، [۳]. که با صرفه‌ترین روش برای به دست آوردن سوخت مایع از گاز طبیعی است [۱ و ۲]. در حقیقت شکل‌گیری کریستال‌های زئولیت و درصد این شکل‌گیری از جنبه تئوری نیز به اندازه کاربرد آن دارای اهمیت است [۴]، [۵]. کرنیر [۶] کاربردهای صنعتی زئولیت‌ها جمع‌بندی جامع کرده است. از آنجا که سنتز زئولیت‌های ZSM-5 با استفاده از

کلید واژه: زئولیت ZSM-5 – درجه کریستالینیتی – دیفرانسیون پرتو ایکس

پذیرش ۸۶/۹/۱۱

دریافت ۸۵/۰۷/۲۱

قالب دارای مشکلاتی از قبیل حذف قالب بدون صدمه زدن به ساختار کریستالی، تغییر خواص تبدیلی یونی و گران بودن مواد قالب است، در این پژوهش سعی شده است که نمونه‌ها بدون استفاده از قالب تحت شرایط مختلف تهیه شوند، سپس درجه کریستالینیتی نمونه‌ها با توجه به تغییرات pH ژل اولیه، دمای واکنش، نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  و زمان واکنش به روش XRD تعیین شده و شرایط بهینه برای سنتز پیشنهاد شده است.

برای تعیین درجه کریستالینیتی، روش‌های محاسباتی مختلفی به این شرح به کار گرفته شد و نتایج با یکدیگر مقایسه شد و صحت و دقت آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی نیز بررسی شده است:

۱. مجموع سطوح زیر تمام پیک‌های

A. مابین  $d=3.78\text{\AA}$ ،  $d=3.66\text{\AA}$  [۷] (پیک‌های بارز طیف)

B. تمام پیک‌های ظاهر شده در طیف از  $2\theta=2$  تا  $2\theta=90$

۲. روش ارتفاع تک پیک

C. که تنها ارتفاع یک پیک را در حوالی  $d=3.66\text{\AA}$  (پرشدت‌ترین پیک طیف) در نظر می‌گیرد [۷].

D. که تنها ارتفاع یک پیک را در حوالی  $d=3.83\text{\AA}$  (دومین پیک پرشدت طیف) در نظر می‌گیرد.

در بین روش‌های محاسباتی به کار گرفته شده برای تعیین درجه کریستالینیتی نمونه‌ها، نتایج روش‌های A و D بسیار نزدیک به یکدیگرند؛ اما روش D هم سرعت بیشتری نسبت به روش A دارد و هم نتایج روش D با نتایج به دست آمده از بررسی‌های SEM این نمونه‌ها انطباق بیشتری نشان می‌دهد.

مقایسه روش‌های محاسبه درجه کریستالینیتی نمونه‌های زئولیت ZSM-5، نشان می‌دهد که ارتفاع تک پیک ظاهر شده در طیف در حوالی  $d=3.83\text{\AA}$  (دومین پیک پرشدت طیف) به‌خوبی نمایان‌گر و نماینده درجه کریستالینیتی نسبی کل نمونه است.

در این پژوهش محاسبه درجه کریستالینیتی نمونه‌ها با تمام روش‌های ذکر شده انجام شده است، اما در این مقاله برای اختصار تنها به دو روش A و D برای مقایسه اشاره می‌کنیم. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، چندین سری نمونه با شرایط یکسان سنتز و آزمایش شده‌اند، که تنها به نتایج یک سری اکتفا می‌کنیم.

### آزمایش‌ها

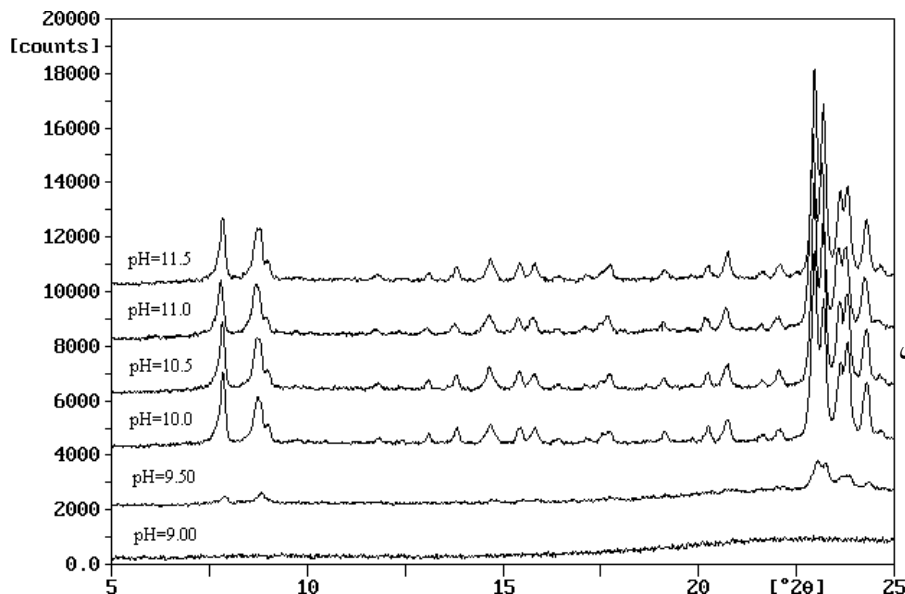
در ابتدا ژل اولیه با استفاده از سدیم سلیکات (آب شیشه مرک با نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_3 = 2.8-3$ ) و سولفات آلومینیم  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  با نسبت‌های مختلف  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  تهیه شد [۱۰]. پس از تنظیم pH ژل اولیه با سود (NaOH مرک) و اسید کلریدریک (37% HCl مرک) برای اجینگ (aging) با یک مخلوط کن مکانیکی یک‌نواخت و سپس این مخلوط به راکتور منتقل شده است. راکتور استفاده شده یک راکتور 500ml اتوکلاو مجهز به خروجی نمونه‌گیری، سیستم کنترل و مخلوط‌کننده است. سپس واکنش در دمای خاص و زمان تعیین شده

انجام شده است. بعد از فیلتر کردن، شستشو و خشک کردن نمونه‌ها، طیف دیفرانسیون پرتو ایکس آن‌ها تحت شرایط یکسان تهیه شده است. طیف‌ها با دستگاه دیفرانسیون پرتو ایکس فلپس مدل PW1840 با هدف مس و کبالت تهیه شده است و مورفولوژی آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S-360 شرکت LEO بررسی شده است.

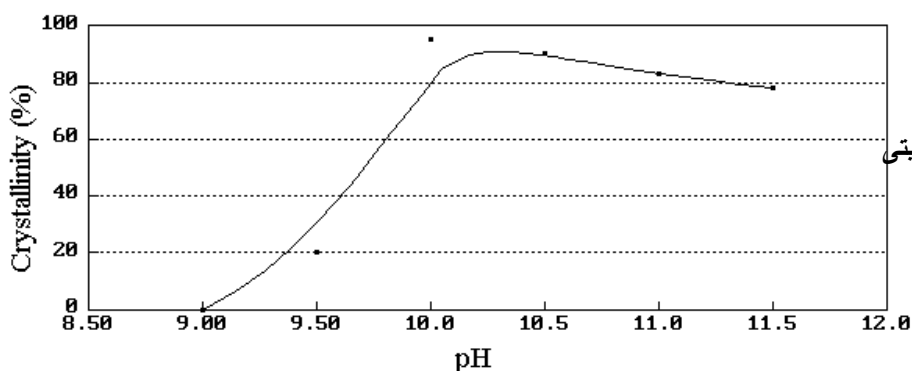
## بحث و نتیجه گیری

### اثر pH بر درجه کریستالینیتی

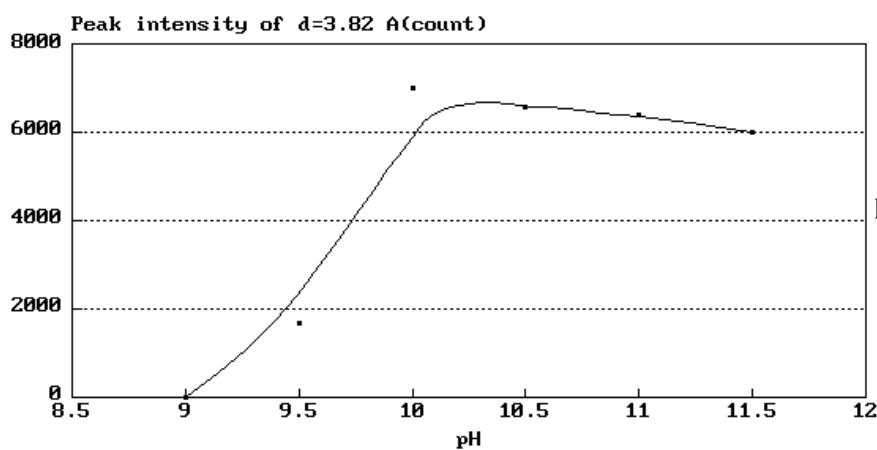
برای بررسی رابطه pH ژل اولیه با شکل‌گیری زئولیت ZSM-5 بدون استفاده از قالب، شش نمونه تهیه شد. تمام شرایط این شش نمونه به جز pH آن‌ها که مابین محدوده ۹/۵ - ۱۱/۵ با اختلاف ۰/۵ واحد در هر نمونه متغیر بوده یکسان هستند. pH گزارش شده برای سنتز زئولیت ZSM-5 در محدوده ۸ - ۱۴/۲ [۱۱] است. از این شش نمونه طیف XRD تهیه شد. طیف‌ها در محدوده  $2\theta = 20^\circ - 2\theta = 5^\circ$  نشان داده شده است (شکل ۱). درجه کریستالینیتی این نمونه‌ها با روش‌های مختلف محاسبه شد. درجه کریستالینیتی محاسبه شده طبق روش A به ازای pH در شکل ۲ و شدت پیک متعلق به  $d=3.83\text{A}$  (روش D) به ازای pH در شکل ۳ آمده است. همان‌طور که از نمودارهای ۲ و ۳ مشخص است، نمونه با  $\text{pH}=9$  فاقد ساختار کریستالی است و زئولیت ZSM-5 در آن تشکیل نشده است. تشکیل کریستال‌های ZSM-5 در  $\text{pH}=9.5$  شروع می‌شود و با یک پرش ناگهانی در  $\text{pH}=10$  به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد و همچنان که pH بالاتر از ۱۰ افزایش می‌یابد دوباره درجه کریستالینیتی کاهش می‌یابد، هر چند که شیب کاهش چندان تند نیست و نمونه‌های دیگر با pH بالاتر از ۱۰ نیز دارای درجه کریستالینیتی خوبی هستند.



شکل ۱. طیف دیفرانسیون پرتو ایکس نمونه‌های دارای pH های مختلف.



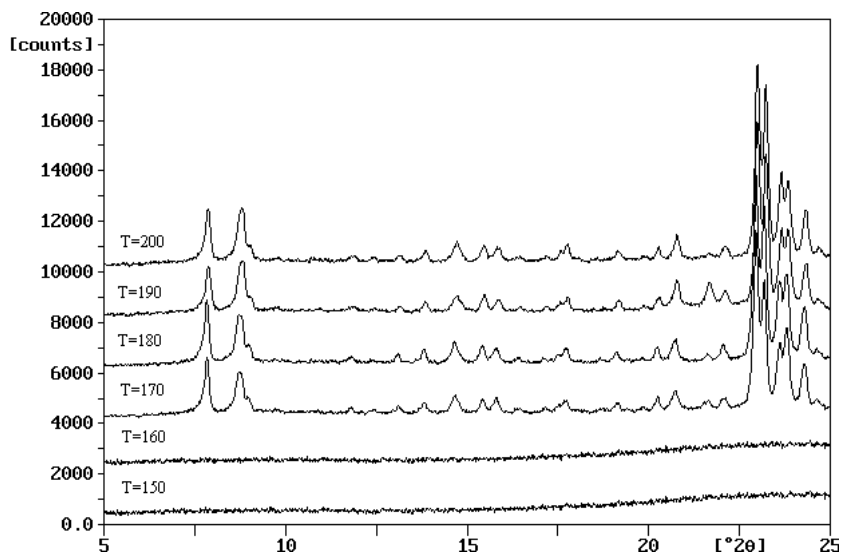
شکل ۲. درجه کریستالینیتی نسبی به ازای pH.



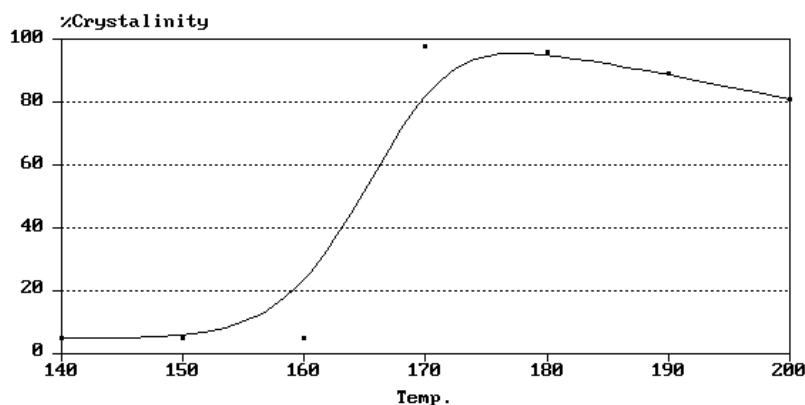
شکل ۳. شدت پیک d = 3.82 Å به ازای pH

### اثر دمای واکنش بر کریستالینیتی

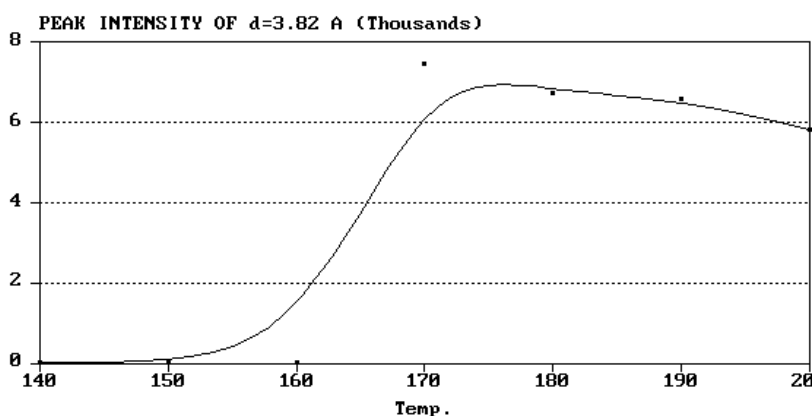
تشکیل کریستال‌های ZSM-5 در محدوده گسترده‌ای از دمای واکنش گزارش شده است. هر چه دمای واکنش بیشتر باشد، آب موجود در ساختار زئولیت کمتر است. حداکثر دمای واکنش گزارش شده  $350^{\circ}\text{C}$  است [۱۲]، [۱۳]. دمای واکنش بهینه برای تشکیل کریستال‌های ZSM-5 با استفاده از قالب در محدوده  $200^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  [۱۴] است. در این قسمت از بررسی، شش نمونه در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$  با افزایش  $10^{\circ}\text{C}$  در هر مرحله سنتز شد. تمام شرایط دیگر این شش نمونه یکسان در نظر گرفته شد. طیف XRD این شش نمونه در شکل ۴ آمده است. درجه کریستالینیتی محاسبه شده به ازای دمای واکنش در نمودار ۵ و شدت پیک  $d = 3.82$  به ازای دمای واکنش در نمودار ۶ رسم شد. همان‌طور که از نمودارها برمی‌آید، نمونه‌های سنتز شده در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و  $160^{\circ}\text{C}$  کاملاً بدون ساختار کریستالی بوده و تشکیل کریستال در آنها مشاهده نمی‌شود. اما نمونه با دمای واکنش  $170^{\circ}\text{C}$  از نظر تشکیل کریستال‌های ZSM-5 به طور کیفی و کمی نمونه کاملی است و دارای حداکثر کریستالینیتی در این گروه است. سپس با افزایش دما بالاتر از  $170^{\circ}\text{C}$ ، کریستالینیتی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد که با افزایش دمای واکنش بعضی از کریستال‌ها ساختار خود را از دست می‌دهند. این نتیجه با بررسی SEM این نمونه‌ها نیز تأیید می‌شود.



شکل ۴. طیف دیفرآکسیون پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای واکنش مختلف.



شکل ۵. درجه کریستالینیتی به ازای دمای واکنش.



شکل ۶. شدت پیک  $d = 3.82 \text{ \AA}$  به ازای دمای واکنش.

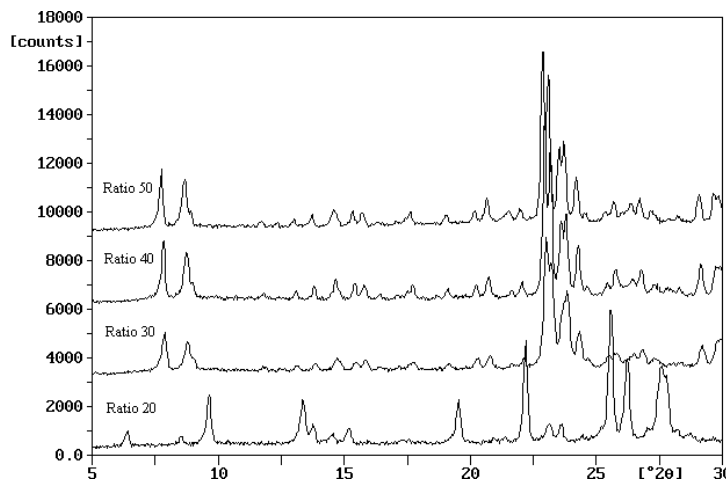
### اثر نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

در این مرحله هشت نمونه با نسبت‌های مختلف  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  از ۲۰ تا ۹۰ سنتز شد. طیف XRD این نمونه‌ها در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است. نمونه با نسبت ۲۰ کلاً مردنیت است و ZSM-5 در آن شکل نگرفته است.

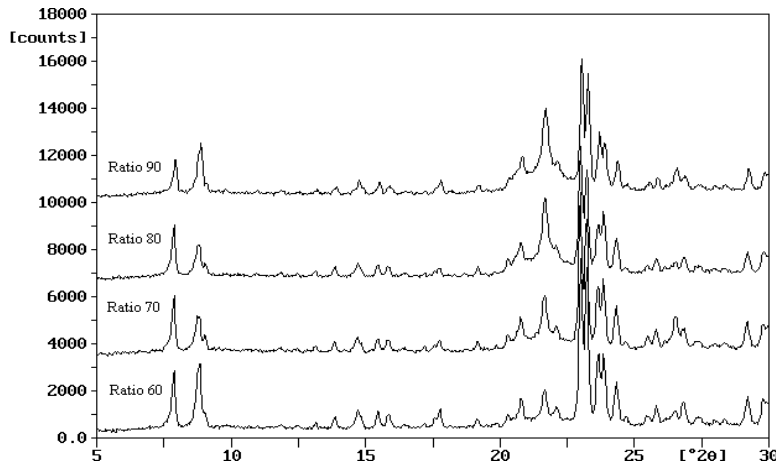
این مسئله شاید بدین سبب باشد که نسبت ۲۰ آستانه تشکیل ZSM-5 است و برای نمونه بدون قالب با نسبت آستانه مشکل است که خودش را در ساختار ZSM-5 متشکل سازد.

تشکیل کریستال‌های ZSM-5 از نسبت ۳۰ شروع می‌شود و با افزایش نسبت تا ۶۰ افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود می‌رسد، سپس با افزایش نسبت بالاتر از ۶۰ دوباره درجه کریستالینیتی با افزایش نسبت کاهش می‌یابد. درجه کریستالینیتی محاسبه شده این نمونه‌ها به ازای نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در شکل ۹ و شدت پیک متعلق به  $d=3/82 \text{ \AA}$  به ازای نسبت در شکل ۱۰ آمده است. در این قسمت باز می‌بینیم که شکل نمودارها تفاوتی با یکدیگر ندارند. در این قسمت نکته جالب دیگری راجع به پیک ظاهر شده در  $d=4/09 \text{ \AA}$  وجود دارد. شدت این پیک همواره متناسب با نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  است و به ازای افزایش نسبت شدت این پیک مستقل از درجه کریستالینیتی افزایش می‌یابد. وابستگی شدت این پیک به نسبت در شکل ۱۱ که طیف XRD زوم شده در همین ناحیه ( $2\theta=20^\circ$ ،  $2\theta=30^\circ$ ) است نشان داده شده است. نمودار شدت این پیک به ازای تغییرات نسبت در شکل ۱۲ رسم شده است. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد شدت این پیک وابسته به نسبت و مستقل از درجه کریستالینیتی نمونه‌ها است.

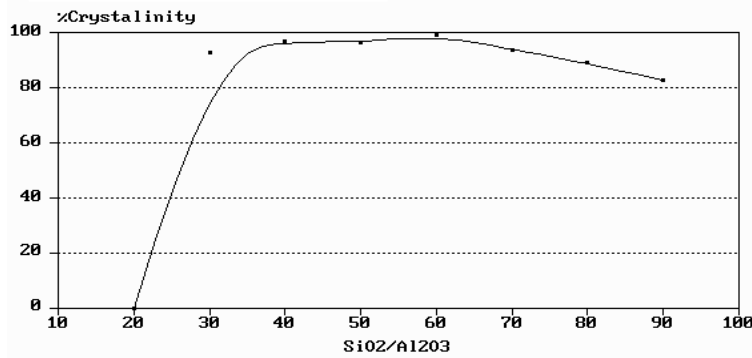
این پیک نیز همان‌طور که در برخی مقالات تحقیقی دیگر آمده است [۱۵] مطمئناً متعلق به فاز ZSM-5 است. در این صورت می‌توان از شدت این پیک برای تعیین نسبت نمونه‌های مجهول کمک گرفت. همان‌طور که در نمودار ۱۲ نشان داده شده است بین نسبت ۵۰-۹۰ نمودار کاملاً خطی است. البته این جمع‌بندی به بررسی‌های دقیق‌تری نیاز دارد. در بعضی مقالات [۱۶] خاطر نشان شده است که کریستالینیتی زئولیت‌های ZSM-5 به موازات افزایش نسبت افزایش می‌یابد. شاید این نتیجه در مورد زئولیت‌هایی که با قالب سنتز شده‌اند صادق باشد، اما در نمونه‌های بررسی شده در این پژوهش حداکثر کریستالینیتی در نسبت ۶۰ مشاهده شده است و در دو طرف این نسبت کریستالینیتی کم و بیش کاهش می‌یابد. سری‌های گوناگونی تحت شرایط مذکور سنتز شد و نتایج این نظر را تأیید کرد.



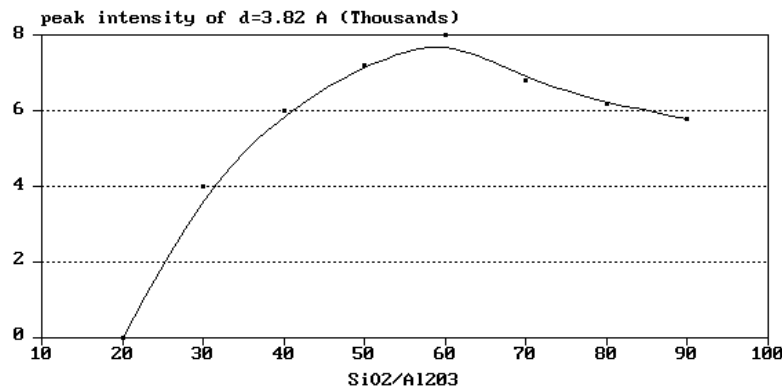
شکل ۷. طیف دیفرانسیون پرتو ایکس نمونه‌ها با نسبت ۲۰-۵۰



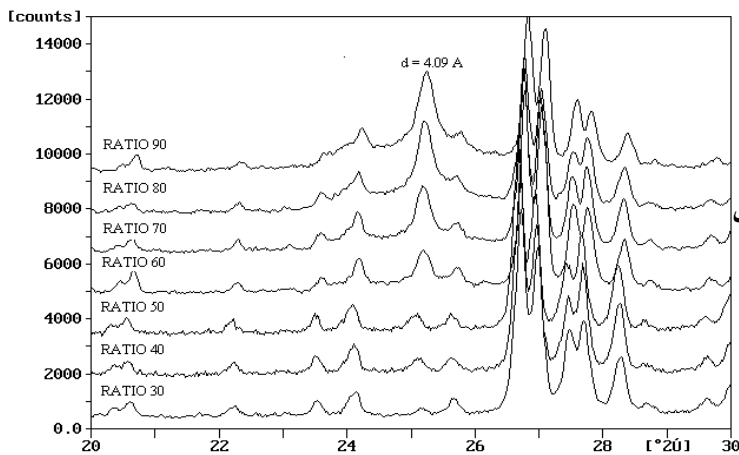
شکل ۸. طیف دیفرکسیون پرتو ایکس نمونه‌ها با نسبت ۶۰-۹۰



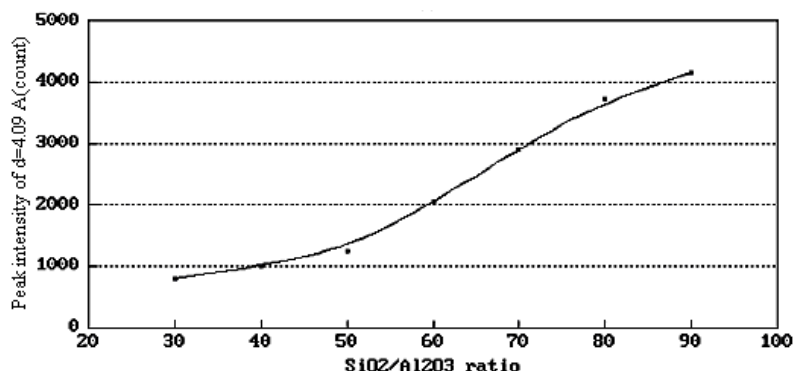
شکل ۹. کریستالینیتی نسبی به ازای نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



شکل ۱۰. شدت پیک  $d=3.82 \text{ \AA}$  به ازای نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



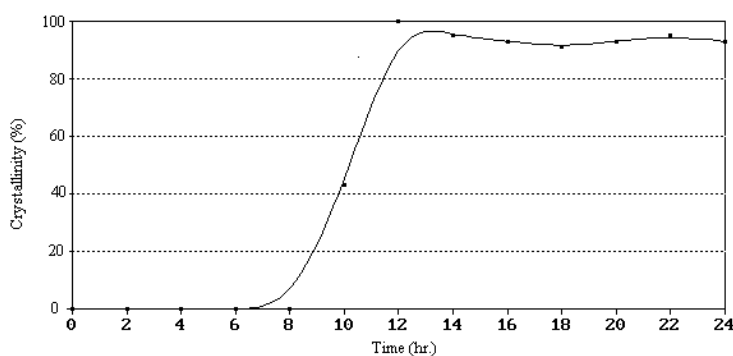
شکل ۱۱. طیف دیفرکسیون پرتو ایکس نمونه‌ها با نسبت‌های مختلف  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در محدوده  $2\theta = 20-30$



شکل ۱۲. تغییرات شدت پیک 4.09 Å به ازای نسبت SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### اثر زمان واکنش

اثر زمان واکنش روی تشکیل و کریستالینیتی نسبی زئولیت‌های ZSM-5 بدین ترتیب بررسی شد که ژلی با نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$  تهیه شد، سپس pH این ژل روی عدد ۱۰ تنظیم شد، پس از آن، نمونه ژل به راکتور اتوکلاوی که مجهز به کنترل دما و شیر نمونه‌گیری بود منتقل شد. دمای واکنش روی میزان ثابت  $T=170^\circ\text{C}$  تنظیم شد. پس از زمان شروع  $t=0$  هر ۲ ساعت نمونه‌ای از راکتور دریافت و پس از فیلتر و خشک‌کردن طیف XRD آن به دست آمد و سپس کریستالینیتی اندازه‌گیری شده این نمونه‌ها در نمودار ۱۳ رسم شد. همان‌طور که از نمودار برمی‌آید از زمان مبدأ ( $t=0$  تا  $t=8\text{hr}$ ) کریستال زئولیت ZSM-5 در نمونه‌ها تشکیل نشد و نمونه‌ها کاملاً آمورف هستند. در این ۸ ساعت، با گذشت زمان فقط شدت باند T-0 افزایش می‌یابد و این مسئله با بررسی طیف FT-IR این نمونه‌ها (در مقاله دیگری با جزئیات به این مسئله اشاره خواهد شد) که عدد موجی به سمت مقادیر بالاتر سیر می‌کند مشخص است. بعد از گذشت ۱۰ ساعت، ناگهان درجه کریستالینیتی نمونه افزایش می‌یابد و به حدود ۴۰٪ می‌رسد. بعد از گذشت ۱۲ ساعت تمام نمونه تبدیل به کریستال‌های ZSM-5 با اندازه معین می‌شود و درجه کریستالینیتی نمونه به حداکثر مقدار خود می‌رسد. درجه کریستالینیتی نمونه از  $t=14\text{hr}$  تا  $t=24\text{hr}$  تقریباً ثابت می‌ماند هرچند که اندازه کریستال‌ها تحت تاثیر زمان قرار می‌گیرد. تعدادی از عکس‌های میکروسکوپ الکترونی در این محدوده زمانی برای مقایسه اندازه و شکل ذرات در عکس‌های ۱۴ تا ۱۷ آمده است.

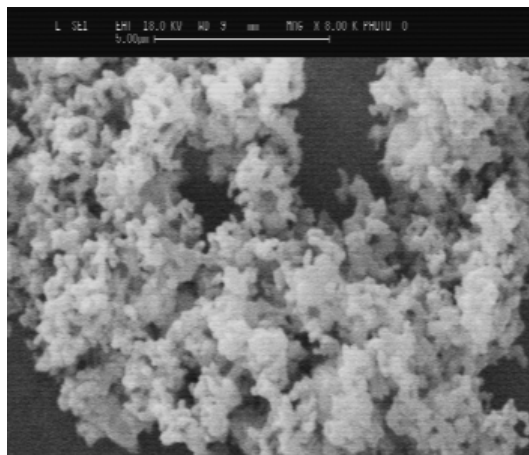


شکل ۱۳. کریستالینیتی نسبی به ازای زمان واکنش

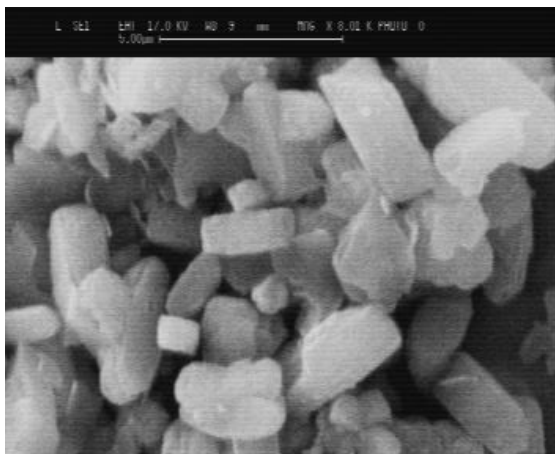




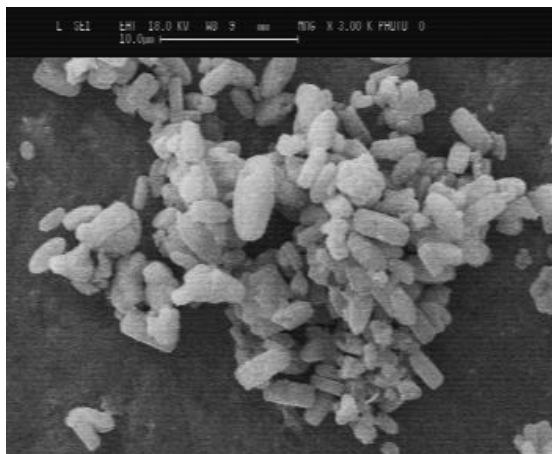
شکل ۱۵. میکروگراف نمونه پس از ۱۰ ساعت



شکل ۱۴. میکروگراف نمونه پس از ۸ ساعت



شکل ۱۷. میکروگراف نمونه پس از ۱۴ ساعت



شکل ۱۶. میکروگراف نمونه پس از ۱۲ ساعت

### جمع‌بندی

از بررسی‌های به عمل آمده می‌توان چنین نتیجه گرفت که شرایط بهینه برای ساخت زئولیت‌های ZSM-5

بدون قالب عبارت است از :

pH ژل اولیه = ۱۰

دمای واکنش = ۱۷۰ °C

نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  = ۶۰

حداقل زمان واکنش = ۱۲ ساعت

هر چند روش‌های گوناگونی برای محاسبه کریستالینیتی نسبی این نمونه‌ها به کار رفته است، به نظر می‌رسد که شدت مطلق پیک XRD این نمونه‌ها در حوالی  $d=3/28\text{Å}$  (دومین پیک پرشدت طیف) به تنهایی گویای کریستالینیتی نسبی این نمونه‌هاست.

ضمناً شدت پیک ظاهر شده در حوالی  $d=4/09\text{Å}$  به نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  بسیار حساس است و به طور خطی با افزایش نسبت افزایش می‌یابد. از شدت این پیک ممکن است برای تعیین نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  نمونه‌های مجهول استفاده کرد.

### منابع

1. P.A Jalil et al. surface and bulk investigation of ZSM-5 and... Applied catalyst A vol. 290(2005).
2. A.Martines et al.The influence of ZSM-5 zeolite composition and... Applied Catalyst A general vol 294 (2005) 251.
3. K.Abdmeziem Synthesis of large crystals of ZSM-5 zeolites. Applied Catalyst 8(1998) 437-447.
4. N.B Castagnola et al. studies of Cu.ZSM-5 by XAS... Applied Catalyst.vol.290 (2005).
5. Wentamy xu et al Crystallization process of zeolite ZSM-5. Zeolites vol. 12 march (1998).
6. Cornier et al "Industrial application of zeolites" Actual chimie (1992).
7. Standard test method D-5758 "ASTM manual" (2002).
8. T.H.Fleisch et al. journal of natural gas chemistry vol.11 (2002).
9. R.Mostowicz et.al "Zeolites, synthesis, structure, technology and application" Elsevier(1985) 66.
10. Z.Gabelica et al "Applied Catalyst" vol.5 (1983) 227.
11. R.M.Barrer, "Zeolites, synthesis, structure, technology and application" Elsevier (1985) 7.
12. Ibid. 56.
13. L.Y.Hou and L.B.Sand "Proceeding of the Sixth International Zeolite Conference" Bulterworth & co (1984) 888.
14. L. Juan. "Zeolites, synthesis, structure, Technology and Application" Elsevier (1985) P616.
15. جعفر یگانه مهر، خیرالله جعفری جوزانی "ساخت کاتالیست ZSM-5 و کاربرد آن در فرایند تبدیل متانول به بنزین. فصلنامه تحقیق شماره 3 بهار 1375.
16. جعفر یگانه مهر، خیرالله جعفری جوزانی "ساخت کاتالیست اصلاح شده فیشر تروپش در تهیه سوخت مایع از گاز طبیعی. فصلنامه تحقیق شماره 28 بهار 1377.