

تأثیر پارامترهای مختلف در سنتز غشای زئولیتی MFI به روش هیدروترمال

اکرم کاظم زاده، علی اکبر بابالو*، عباس آقایی نژاد میبیدی، ندا کلانتری، بهروز بیاتی

۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

۲- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

پیام نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

زئولیت‌ها آلومینو سیلیکات‌های بلوری با ابعاد متخلخل $0/3$ تا $1/3$ نانومتر هستند. خصوصیات منحصر بفرد زئولیت MFI از قبیل اندازه مناسب حفره‌ها، انتخاب پذیری خوب، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالا و طول عمر زیاد برای استفاده در لایه رویی غشاءهای زئولیتی مناسب است. روش سنتز درجا^۱ یا روش هیدروترمال، رایج‌ترین روش برای سنتز غشاءهای زئولیتی است که با عملیات حرارتی بر روی پایه‌های متخلخل تهیه می‌شوند. از آنجائی که پارامترهایی مانند ترکیب مخلوط واکنش، میزان قلیانیت سیستم (pH) و طبیعت واکنش دهنده‌ها نقش مهمی در بلورینگی زئولیتها دارند. در همین راستا در این مقاله، اثر پارامترهای مختلف در سنتز غشای زئولیتی MFI که در مقالات و کارهای تحقیقاتی مختلف بررسی شده بود، مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین اثر مدت تکلیس در غشای زئولیتی MFI سنتز شده به روش هیدروترمال بر اساس نتایج حاصل از کارهای تحقیقاتی قبلی، بررسی و مشخص شد که غشای تکلیس شده در دمای $673K$ به مدت ۳۰ ساعت بهترین کیفیت را دارد.

کلمات کلیدی: غشای زئولیتی MFI، روش هیدروترمال، پارامترهای مختلف در سنتز

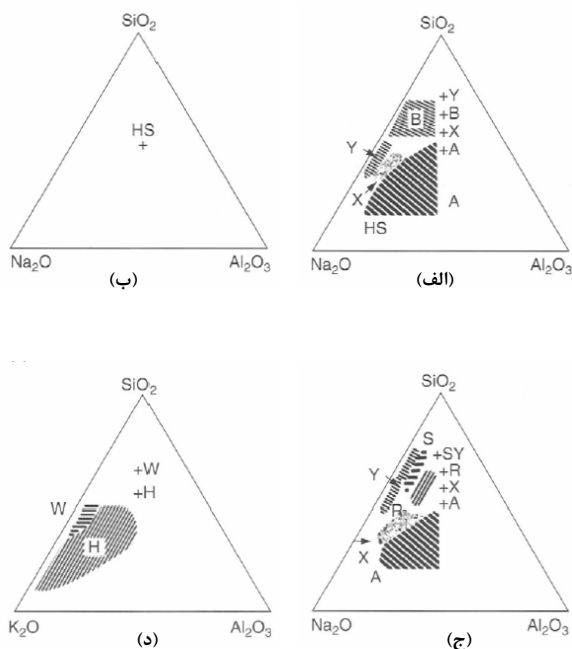
۱- مقدمه

زئولیت‌ها با دارا بودن ساختمان ویژه‌ای مانند وجود مکان‌های فعال اسیدی، سطح ویژه بالا و ابعاد منحصر به فرد حفرات، به عنوان جاذب، کاتالیزگر، تبادلگر یونی و غربالگر مولکولی گزینه مناسبی هستند [۱ و ۲]. از مهمترین کاربردهای زئولیت‌ها در فرایندهای جداسازی، استفاده از آنها به صورت غشاءهای زئولیتی است [۳ و ۲]. MFI یکی از مهمترین زئولیت‌هاست که (ZSM-5) و (سیلیکالیت-۱) جزء این گروه طبقه‌بندی می‌شوند. این زئولیت بعلاوه خصوصیات منحصر بفردی که دارد برای استفاده در لایه رویی

غشاءهای زئولیتی مناسب است و توانایی بالایی در جداسازی هیدروکربنها به ویژه ایزومرهای خطی و ناخطی دارد [۴-۶]. به طور معمول، روشی که برای سنتز زئولیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، شامل بلورینگی ژل در دما و مدت مشخص است. هسته‌زایی همگن و ناهمگن هر دو اتفاق می‌افتد و تحت شرایط مناسب بلورها رشد می‌کنند تا یک لایه زئولیتی نسبتاً پیوسته شکل گیرد [۷]. برای تهیه یک غشای زئولیتی، بلورها باید به صورت چسبیده رشد کنند تا یک لایه پیوسته بدون مسیرهای تراغشایی نانو زئولیتی شکل گیرد. این لایه باید نازک باشد تا یک عبوردهی خوب را ایجاد کند [۸]. در روش هیدروترمال یک سری واکنش تحت شرایط دما و فشار بالا

1. In-situ Crystallization

حسب نسبت‌های مولی اجزای اکسیدی مانند $((\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3, (\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3), (\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3))$ بیان می‌شود که در ادامه این بخش تأثیر هر یک از اجزای سازنده بررسی می‌گردد.



شکل ۱- دیاگرام‌های اجزای سازنده واکنش (نواحی‌ای که با حروف الفبا مشخص شده‌اند بیانگر ترکیب درصد اجزای سازنده هستند که منجر به سنتز زئولیت مورد نظر می‌شوند و نقاط مشخص شده با علامت + بیانگر ترکیب درصد اجزای سازنده می‌باشند که در حالت متداول برای سنتز آن زئولیت مورد استفاده قرار می‌گیرند)

۲-۱- حلال

واکنش‌های سنتز معمولاً در فاز مایع صورت می‌گیرند. آب به عنوان حلال، به کمک کانی ساز هیدروکسید نقش مهمی در انحلال ژل اولیه ایفا می‌کند. زئولیت‌هایی که در حضور کاتیون‌های آلی بزرگ تهیه می‌شوند مقادیر اندکی آب در ساختمان آنها به دام می‌افتد زیرا در کنار این گونه‌های آلی، فضای خالی اندکی وجود دارد. خواص حلال در بلورینگی زئولیت‌ها حائز اهمیت است. تأثیر حلال در سنتز بر اساس برهمکنش آنها با گونه‌های واکنش دهنده به ویژه عامل هدایت‌کننده ساختار، توضیح داده می‌شود. موریس، حلال‌های آلی را بر اساس تمایل به ایجاد پیوندهای هیدروژن به چهار دسته طبقه‌بندی کرد: پیوند هیدروژن با برهمکنش بالا، متوسط - بالا،

در محلول آبی و در یک سیستم بسته اتفاق می‌افتد. مکانیزم‌های شکل‌گیری زئولیت‌ها به علت فاکتورهای مانند واکنش‌های شیمیایی، تعادل ترمودینامیکی، شرایط دمایی، مدت انجام واکنش و استفاده از مواد آلی مناسب به عنوان قالب‌های خیلی پیچیده هستند. علی‌رغم تحقیقات گسترده در سنتز زئولیت‌ها فاکتورهای کنترلی سنتز بلورهای متخلخل هنوز به طور کامل تعریف نشده‌اند. از آنجائی که عوامل متعددی در ایجاد غشاءهای زئولیتی تأثیر می‌گذارند و سنتز زئولیت‌های خالص که فاقد نواحی بی‌شکل و یا سایر ناخالصی‌ها باشند، بسیار مشکل است، در این تحقیق، پارامترهای مختلف در سنتز غشاءهای زئولیتی MFI که شامل دو دسته پارامترهای شیمیایی و فیزیکی هستند بررسی شده‌اند.

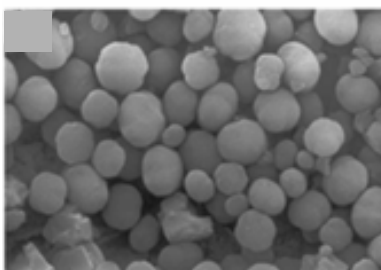
۲- پارامترهای شیمیایی

همان‌طور که کاملاً مشخص است اجزای سازنده مخلوط واکنش نقش تعیین‌کننده‌ای در تشخیص محصول زئولیتی بلورینه شده دارند. به طور معمول برای هر ماده معین، ناحیه تبلور وجود دارد. برای بسیاری از زئولیت‌های آلومینو سیلیکاتی، محدوده تبلور مشخص شده است و این دامنه در یک نمودار ۳ جری نمایش داده می‌شود. در شکل (۱-الف) سنتز با استفاده از سیستم $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O})$ در دمای 100°C و به کارگیری سیلیکات سدیم به عنوان منبع سیلیس و ۹۸-۹۰ درصد آب انجام شده است. زئولیت $(\text{LTA})\text{A}$ ، $(\text{FAU})\text{X}$ ، $(\text{FAU})\text{Y}$ ، $(\text{ANA})\text{B}$ و HS در نواحی مختلف به دست می‌آید در حالیکه دو فاز نیز ممکن است با هم در مرز ناحیه تشکیل شود. کاهش مقدار آب به ۸۵-۶۰ درصد در ژل، در حالی که دیگر شرایط با a ثابت در نظر گرفته شود، در شکل (۱-ب) تنها باعث ایجاد فاز کریستالی HS (SOD) خواهد شد. همان‌طور که در شکل (۱-ج) نشان داده شده است با استفاده از سیلیس کلوییدی به عنوان منبع سیلیس به جای سیلیکات سدیم در شکل (الف)، یک ناحیه فازی جدیدی برای A ، X و Y ایجاد می‌گردد علاوه بر اینکه زئولیت‌های $(\text{CHA})\text{R}$ و S (GME) نیز شکل می‌گیرند. در شکل (۱-د) سیستم سنتز $(\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O})$ در 100°C با ۹۸-۹۵ درصد آب همراه است. در این سیستم دو فاز زئولیتی W و H شکل می‌گیرد. معمولاً ترکیب شیمیایی نهائی مخلوط واکنش بر

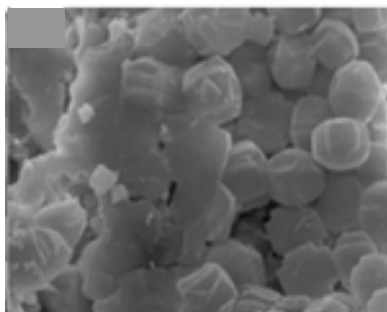
که به زمان واکنش طولانی تری احتیاج دارد، به نظر می‌رسد که با رقت بیشتر کند شود که می‌تواند دلیل کاهش چگالی مکانهای هسته‌زایی به دلیل رقت باشد و اینکه اگرچه فرایند رشد اتفاق می‌افتد، ولی فضاهای بین هسته‌ای آنقدر بزرگ می‌شوند که فیلم متراکم برای درصد ترکیب رقیق شده به دست نمی‌آید. مخلوط واکنش غلیظ به بلورهای گرد منجر می‌شود (شکل (۲)-الف) و غلظت متوسط، بلورهای مکعبی تولید می‌کند (شکل (۲)-ب) در حالی که مخلوطهای رقیق شده بالا با افزایش بلورهای مکعبی بدون رشد درونی همراه هستند (شکل (۲)-ج) [۱۱].

جدول ۱- ترکیب درصد استفاده شده در مخلوط واکنش [۱۱]

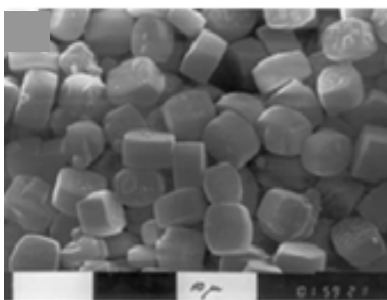
| شماره آزمایش | H ₂ O/SiO ₂ | H ₂ SO ₄ /SiO ₂ | TPA/SiO ₂ | Na ₂ O/SiO ₂ |
|--------------|-----------------------------------|--|----------------------|------------------------------------|
| a | ۷۶ | ۰٫۱۶ | ۰٫۱ | ۰٫۳۱ |
| b | ۱۰۶ | ۰٫۱۶ | ۰٫۱ | ۰٫۳۱ |
| c | ۲۴۰ | ۰٫۱۶ | ۰٫۱ | ۰٫۳۱ |



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- تصاویر SEM از فیلم زئولیت در رقت‌های متفاوت [۱۱]

متوسط- پایین و بدون پیوند هیدروژن. دسته اول به علت برهمکنش قوی با حلال، مانع برهمکنش گونه‌های شبکه با قالب می‌شود. بنابراین حلال با برهمکنش بالا ممکن است انتخاب خوبی نباشد ولی حلالهایی با برهمکنش متوسط-بالا و متوسط-پایین یک برهمکنش مطلوب بین گونه‌های شبکه و عامل هدایت کننده ساختار ایجاد می‌کنند.

حلال ممکن است در اندازه و ریخت‌شناسی زئولیت‌های متبلور شده نیز تأثیر بگذارد. حلال با گرانیوی بالاتر، در مقایسه با آب، ممکن است جریانهای جابجایی را مخصوصاً در سیستم ژل کاهش دهد. در این حالت، انتقال جرم تنها از طریق نفوذ اتفاق می‌افتد. بنابراین هسته‌زایی ثانویه کاهش می‌یابد و مانع بلورینگی با رسوب گذاری می‌شود. به عبارت دیگر افزایش گرانیوی حلال نرخ نفوذ گونه‌های واکنش را کاهش می‌دهد. بنابراین شاید بتوان گفت حلالهایی با گرانیوی متوسط و همین طور با برهمکنش متوسط، از طریق باند هیدروژن، مخصوصاً برای بلورهای با اندازه بزرگ، سیستم مناسب برای سنتز زئولیت هستند [۹].

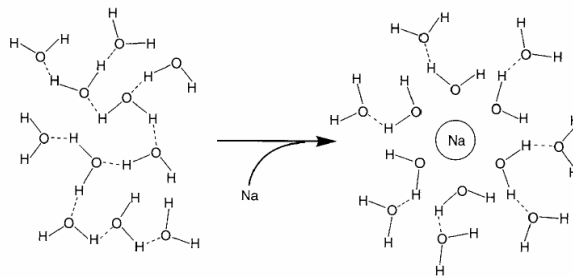
آب که به عنوان حلال در سنتز هیدروترمال زئولیت‌ها عمل می‌کند، به طور معمول در یک دامنه مشخص برای سنتز زئولیت‌های ویژه تغییر می‌کند. غلظت واکنش دهنده‌ها با تغییر مقدار آب تغییر می‌کند بنابراین در بلورینگی زئولیت مؤثر خواهد بود. به طور کلی رقت بالای مخلوط سنتزی باعث فوق اشباعیت کمتر، هسته‌زایی کمتر و در نهایت بلورهای بزرگتر می‌شود. گزارش‌های زیادی مبنی بر بررسی تأثیر میزان رقت در سیستم واکنش وجود دارد [۱۰ و ۱۱]. رقت کم استفاده شده در یک سری از آزمایش‌ها، بلورهای اضافی تولید می‌کند. برای کاهش مقادیر جرم بلور یک سری از آزمایش‌ها با استفاده از رقت‌های بالاتر و نسبت (TEOS/TPAOH) ثابت، انجام شده است که با افزایش رقت، اندازه بلورها بزرگتر می‌شود [۱۰].

باسالدلا و همکارانش^۱ نیز اثر رقت را در غشای سنتزی (ZSM-5) مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که رقت از چگال شدن فیلم جلوگیری می‌کند و ریخت‌شناسی بلور زئولیتی را بهبود می‌بخشد. ترکیب درصد مخلوط واکنش استفاده شده در جدول (۱) آورده شده است. در مخلوط با رقت بیشتر تنها یک لایه متخلخل بر روی سطح نگه‌دارنده شکل می‌گیرد. شکل گیری ناحیه متراکم از آنجائی

1. Basaldella et al.

۲-۲ قلیائیت

اکثر زئولیتها با ترکیبات $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O})$ بلورینه می‌شوند. در این سیستم‌ها، قلیائیت با نسبت (OH/Si) یا نسبت $(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ تعیین می‌شود. قلیائیت بالاتر باعث افزایش انحلال‌پذیری منابع Si و Al، کاهش درجهٔ بسپارش آنیونهای سیلیکالیته، تسریع بسپارش پلی‌سیلیکالیته و آنیونهای آلومینات می‌شود. بنابراین افزایش قلیائیت، مرحلهٔ هسته‌زایی را کوتاه می‌کند و در عوض، به بلورینگی زئولیتها سرعت می‌بخشد. در شکل (۳) مشاهده می‌شود که افزایش قلیائیت باعث کاهش اندازهٔ ذرات و ایجاد محدودهٔ باریکی از توزیع اندازهٔ ذرات می‌شود.



شکل ۳- اثر قلیات در کاهش اندازهٔ ذرات [۹]

میزان قلیائیت در ریخت‌شناسی زئولیتها نیز تأثیر می‌گذارد. برای مثال در زئولیت MFI بلورینه شده در قلیائیت کم، نسبت طول به عرض بالاتر مشاهده می‌شود. در گزارشی که توسط یان و همکارانش^۱ ارائه شده است اثر NaOH در اندازه و ریخت‌شناسی ذرات بررسی شده است. محلول سنتزی بدون NaOH در دماهای بین $(175-110)^\circ\text{C}$ ، بلورهای تابوتی شکل داده است. تغییر میزان NaOH در این آزمایش‌ها که تغییر غلظت Na^+ را به همراه دارد، pH را نیز تغییر می‌دهد. افزایش میزان قلیائیت منجر به افزایش نرخ هسته‌زایی و تولید بلورهای کوچکتر شده و به تدریج شکل تابوتی بلورها را به شکل متوازی الاضلاع تغییر می‌دهد و اندازهٔ بلورها به تدریج کاهش می‌یابد [۱۰].

۲-۳ قالبهای آلی

گونه‌های آلی که اغلب در سنتز زئولیتهای برپایه سیلیس به کار

می‌روند عبارتند از نمک‌های چهارتایی آمونیوم، مونو آلکیل آمینها، دی و تری آلکیل آمینها، آمینهای حلقوی، آلکیل اتانول آمین‌ها و دیگر گونه‌های آلی است. کاتیون‌های چهارتایی معمولاً به صورت نمک و یا هیدروکسید به مخلوط واکنش اضافه می‌شوند. بارر و دنی برای اولین بار کاتیون آلی تترا متیل آمونیوم را در سنتز زئولیت معرفی کردند. حضور کاتیون TMA^+ نقش هدایت‌کنندگی ساختار در شکل‌گیری واحدهای ساختمانی زئولیت را داشت. بعد از آن، کاتیون‌های آمونیوم چهاروجهی دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفتند. قالب به عنوان مولکول مهمان در سنتز زئولیت نقش خود را در هدایت ساختار ایفا می‌کند. کاتیون تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید، مؤثرترین گونه در هدایت‌کنندگی ساختمان به شمار می‌آید و زئولیت (ZSM-5) به آسانی در حضور این گونه و در دامنهٔ گسترده‌ای از شرایط آزمایشگاهی سنتز می‌شود. همچنین سنتز زئولیت (ZSM-5) در حضور کاتیون Na^+ و بدون استفاده از ترکیبات آلی گسترش پیدا کرده است. چنین سنتزی به دلیل کم‌خرج بودن روش و عدم لزوم انجام مرحله تکلیس برای حذف قالبهای آلی، بسیار جالب توجه است که فقط در محدودهٔ باریکی از نسبت (Si/Al) امکان‌پذیر است و حضور حداقل مقدار Al برای تشکیل چنین زئولیتی لازم است. زیرا برهمکنش الکترواستاتیک بین کاتیون Na^+ و بار منفی شبکه که ناشی از حضور اتم‌های آلومینیم است، به پایداری ساختار کمک می‌کند. مطالعات نشان می‌دهند که مولکول TPA درون سیستم حفرات (ZSM-5) سنتز شده، گیر می‌افتد به نحوی که در هر کانال یک مولکول TPA وارد می‌شود. اسکول^۲ پیشنهاد کرد که مولکول TPA از طریق احاطه شدن توسط سیلیکات، و احتمالاً به علت واحدهای ساختمانی حلقه‌های ۵ عضوی در مراحل اولیه سنتز پایدار می‌شود.

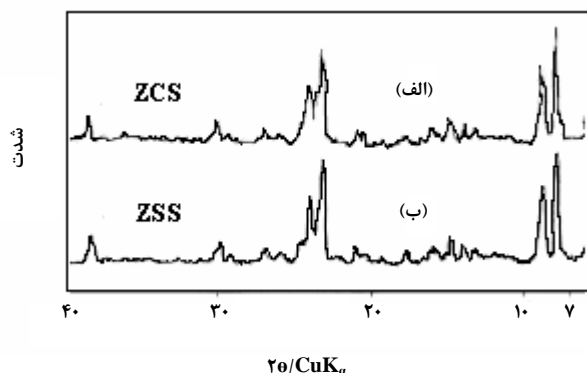
نقش هدایت‌کنندهٔ ساختار به این معنی است که از طریق یک گونهٔ آلی یک ساختار ویژه سنتز شود و این تنها زمانی اتفاق می‌افتد که یک ساختار زئولیتی آرایش فضایی الکترونیکی و هندسی را بپذیرد و به مجرد حذف گونه‌های آلی شکل مولکولهای مهمان را حفظ کند که منحصر به مولکولهای قالب است. مقایسه مخلوط واکنش، با قالب و بدون قالب، نشان داد که برای حالت بدون قالب، به طور واضح، زمان بلورینگی بیشتری مورد نیاز است که این افزایش به افزایش

2. Scholle

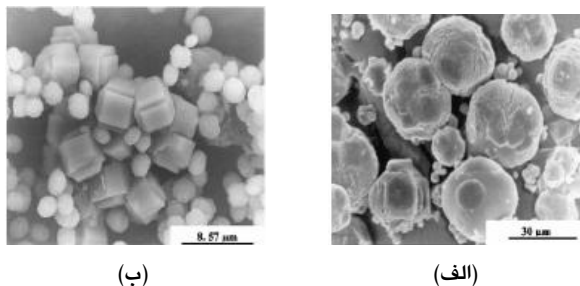
1. Yan et al

ترکیب درصدهای بین این دو حد، پوشش سطحی جزئی و یا کامل را میسر کرد [۸].

در گزارش دیگری که توسط ریلانو و همکارانش^۳ ارائه شد از نمک سیلیس آبدار کلوییدی و محلول سیلیکات سدیم به عنوان منابع Si، استفاده شده است. دو سنتز با استفاده از ترکیب شیمیایی یکسان اما مواد اولیه مختلف انجام شد که به دلیل اختلاف درجه بسپارش، استفاده از سیلیس کلوییدی (ZCS) در سنتز منجر به بلورهای (ZSM-11) شد که توزیع وسیع تری از اندازه ذرات با $(25-30)\mu\text{m}$ را نشان داد. در صورتیکه محلول سیلیکات سدیم (ZSS) نوع MFI (سیلیکالیت-۱) را با توزیع یکنواختی از ذرات با اندازه $(4-5)\mu\text{m}$ تولید کرد و دو نوع زئولیت، با وجود الگوهای XRD مشابه، ریخت‌شناسی‌های متفاوتی نشان دادند (شکل‌های (۴) و (۵)) [۱۴].



شکل ۴- الگوی XRD پودرهای زئولیتی سنتز شده از مواد اولیه مختلف: (الف) سیلیس کلوییدی ZCS و (ب) سیلیکات سدیم [ZSS] [۱۴]



شکل ۵- تصاویر SEM پودرهای زئولیتی سنتز شده از مواد اولیه مختلف: (الف) سیلیس کلوییدی ZCS و (ب) سیلیکات سدیم [ZSS] [۱۴]

دوره القا^۱ مربوط می‌شود و علاوه بر آن در حالتی که از قالب استفاده می‌شود مساحت رشد و شکل‌گیری (ZSM-5) توسعه داده می‌شود [۱۲].

۲-۴ منابع اتم‌های شرکت کننده در ساختمان زئولیت

مواد اولیه معمولاً به صورت اکسید، هیدروکسید و اکسیدهای آبدار به مخلوط واکنش اضافه می‌شوند. هرچه این منابع فعالتر باشند مدت تبلور کاهش پیدا می‌کند و این امکان را به وجود می‌آورد که مواد شبه پایا^۲ تشکیل شوند.

مواد واکنش‌دهنده‌ای نظیر محلول‌های قلیایی سیلیکالیت، سدیم آلومینات، آلکوکسیدها و نمکها واسیدها را می‌توان برای تهیه ژل به کار برد. خاک رس تکلیس شده را نیز می‌توان به عنوان منابع سیلیس و آلومینیم مورد استفاده قرار داد. زئولیت‌های طبیعی و یا سنتزی را می‌توان در حضور بازهای معدنی یا گونه‌های آلی دوباره متبلور کرد و به زئولیت‌های دیگری تبدیل نمود [۹].

منابع سیلیکون مورد استفاده در سنتز زئولیتها به طور رایج، سل سیلیکای کلئیدی، تترا متیل اورتو سیلیکات (TMOS) و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) می‌باشند. انتخاب منبع سیلیکون تأثیر بسزایی در بلورینگی زئولیتها دارد. منابع سیلیکونی مختلف از لحاظ میزان واکنش‌پذیری و انحلال‌پذیری متفاوت‌اند. طبیعت گونه‌های پلی سیلیکالیت، که نقش مهمی در هسته‌زایی و بلورینگی یک زئولیت، اندازه بلور و توزیع اندازه ذرات دارد، در یک منبع با منبع دیگر متفاوت است [۱۳]. سیلیسی با مساحت سطح بالا نسبت به سیلیسی که مساحت سطح اندکی دارد، بسیار راحت‌تر حل شده و منجر به فوق اشباعیت بالاتر و هسته‌زایی سریعتر در محلول و در نتیجه باعث شکل‌گیری بلورهای کوچک می‌شود. در کار تحقیقاتی که توسط یان و همکارانش انجام شد مقدار TEOS در یک مخلوط سه‌تایی (TEOS-TPAOH-H₂O) تغییر یافت و مقدار دو جزء دیگر ثابت نگه داشته شد. زمان واکنش نیز به مقداری که برای رشد کافی بلور لازم بود، تغییر داده شد. TEOS اثر شدیدی بر روی اندازه بلورها و پوشش سطح داشت. ترکیب درصدی با کمترین TEOS هیچ بلوری را، بعد از ۲۱ ساعت از آغاز واکنش، تولید نکرد. از طرفی در ترکیب درصدی با بیشترین TEOS، محلول شفاف شکل نگرفت.

1. Induction Period
2. Metstable

3. Raileanu et al.

منابع آلومینیم نیز در بلورینگی ژئولیت اثر می‌گذارند. منابع آلومینیم مورد استفاده در سنتز ژئولیتها، به طور رایج آلومینات سدیم، هیدروکسید آلومینیم، ایزو پروکسید آلومینیم، نترات آلومینیم، سولفات آلومینیم و فویل آلومینیم می‌باشند [۹].

۲-۵ نسبت (Si/Al)

نسبت (Si/Al) در سیستم واکنش نقش مهمی در تعیین ساختار و ترکیب محصول بلورینه شده دارد. به طور کلی، ژئولیت‌هایی نظیر ژئولیت (LTA) X، (FAU) و هیدروسودالیت (SOD)، از مخلوط واکنش با نسبت (Si/Al) کم ($Si/Al \leq 5$) و قلیائیت بالا تهیه شده‌اند در حالیکه ژئولیت‌هایی نظیر ژئولیت بتا (BEA)، ZSM-11 (MEL) و ZSM-5 (MFI) از یک ژل با نسبت (Si/Al) بالا ($Si/Al > 5$) و قلیائیت ضعیف تهیه می‌شوند. باید توجه داشت که هیچ رابطه‌ی مقداری بین نسبت (Si/Al) در مخلوط واکنش اولیه و محصول نهایی وجود ندارد و نسبت (Si/Al) مورد نظر در محصول را نمی‌توان به سادگی با تنظیم نسبت (Si/Al) در مخلوط واکنش اولیه به دست آورد. برای به دست آوردن نسبت (Si/Al) مطلوب در محصول، باید شرایط بهینه شده مهیا باشد. به عنوان مثال می‌توان از عامل هدایت کننده ساختار (SDA) استفاده کرد [۹].

۳- پارامترهای فیزیکی

۳-۱ زمان ماند

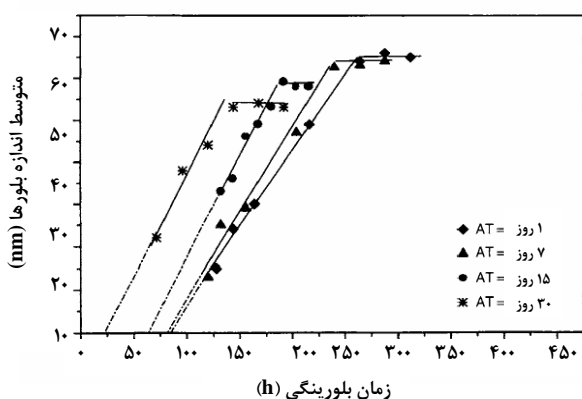
گاهی لازم است مخلوط واکنش برای مدتی با یا بدون همزدن در دمایی کمتر از دمای تبلور و معمولاً نزدیک به دمای اتاق بماند. در طی این مرحله، تغییرات شیمیایی و ساختاری در مخلوط اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود هسته‌زایی ماده مورد نظر در طی این مرحله آغاز گردد.

مطالعات گسترده نشان داده است که زمان ماند نقش مهمی در شیمی ژل و در نتیجه در سینتیک هسته‌زایی و رشد بلورها دارد. در واقع هسته‌های جرمی در زمان ماند تشکیل می‌شوند. اگرچه فرایندی که در زمان ماند اتفاق می‌افتد هنوز به طور کامل مشخص نشده است ولی می‌توان تأثیر آن را به صورت زیر در هسته‌زایی و رشد بلور عنوان کرد: ۱- افزایش نرخ هسته‌زایی ۲- کاهش دوره القا و مدت بلورینگی ۳- کاهش اندازه بلورها

۴- افزایش تعداد بلورها [۹].

لی و همکارانش^۱ تأثیر مدت ماند را در سینتیک هسته‌زایی و رشد بلورینگی غشای MFI مطالعه کردند. آنها محلول سنتزی را در دمای محیط به مدت ۱-۳۰ روز قرار دادند و در ادامه، عملیات حرارتی را در دماهای $60-100^{\circ}C$ انجام دادند.

شکل (۶) تأثیر زمان ماند را روی بلورینگی (سیلیکالیت-۱) در دمای $60^{\circ}C$ با TEOS به عنوان منبع سیلیس نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود دوره القا و زمان بلورینگی با افزایش زمان ماند کاهش می‌یابد. البته کاهش اندازه بلورها نیز از روی شکل کاملاً واضح است.



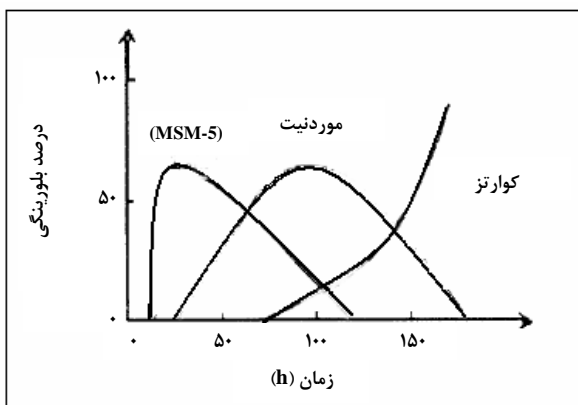
شکل ۶- تأثیر زمان ماند روی بلورینگی (سیلیکالیت-۱) [۹]

در گزارشی که توسط چنگ و همکارانش^۲ ارائه شده است تأثیر زمان ماند بر خواص غشای ژئولیتی (Ce-ZSM-5) رشد یافته بر روی پایه‌های (α -آلومینا) مورد بررسی قرار گرفته است. انتخاب‌پذیری ایده‌آل (H_2/N_2) در دمای پایین، در ژئولیت سنتز شده با زمان ماند ۲۴ ساعت در مقایسه با غشاهای سنتز شده با زمانهای ماند ۱۶ و ۱۸ ساعت، بهتر بوده است. به علاوه در ژئولیت سنتزی با زمان ماند بالا اندازه بلورها کاهش یافته است [۱۵].

۳-۲ همزدن

مطالعات نشان داده است که همزدن می‌تواند به طور مؤثر، سینتیک بلورینگی مخصوصاً اندازه بلورها را بهبود ببخشد. بلورهای کوچکتر از طریق همزدن، به علت انتقال جرم سریع و ایجاد محلول فوق اشباع،

1. Li et al.
2. Cheng et al



شکل ۷- اثر زمان تبلور بر سنتز زئولیت ZSM-5 در غیاب گونه آلی [۹]

به طور کلی، میزان بلورینگی با زمان افزایش می‌یابد. اگرچه باید توجه شود که زئولیتها از لحاظ ترمودینامیکی فازهای شبه پایدار هستند. بر طبق قانون استوالد^۲ واکنشهای پی در پی زیادی در سنتز زئولیت اتفاق می‌افتد یعنی یک فاز شبه پایدار در ابتدا ظاهر می‌شود و سپس با افزایش زمان، فازهای پایدارتر جایگزین آن می‌شوند. به هر جهت باید توجه شود که شکل گیری زئولیتها تنها بر پایه ترمودینامیک توجیه و تفسیر نمی‌شود و باید سینتیک نیز مورد توجه باشد.

۳-۵ زمان تکلیس

معمولاً غشاهای زئولیتی با عملیات گرمایی مستقیم و با استفاده از مولکولهای هدایت کننده ساختار (معمولاً TPA^+), که اتصالاتی درون ساختار تخلخل ایجاد می‌کنند، سنتز می‌شود و این مولکولهای قالبی با تکلیس، به منظور باز کردن تخلخلهای زئولیتی، باید حذف شوند اما در این فرایند نواقص و ترکهایی می‌تواند در ساختار غشاء ایجاد گردد که عملکرد غشاء را برای کاربردهای مورد انتظارش پایین می‌آورد. البته سنتز غشاهای زئولیتی MFI بدون استفاده از قالبهای آلی در محلول سنتزی نیز وجود دارد [۲۰-۱۸].

در کار تحقیقاتی ارائه شده توسط کاظمزاده و بابالو، غشای زئولیتی MFI با روش هیدروترمال سنتز و در زمانهای مختلف تکلیس شد. در شکل (۸) الگوهای XRD از غشاهای MFI تکلیس شده با

به دست می‌آیند. به علاوه، همزدن در شکل گیری فازهای زئولیتی مختلف نیز مؤثر است. به عنوان مثال، زئولیت نوع A (LTA) در یک سیستم همزده بر زئولیت X (FAU)، و زئولیت MFI در یک سیستم بدون همزدن بر زئولیت TON (Theta-1) مقدم است. آشفستگی مخلوط واکنش، به منظور دستیابی به دما و مخلوط واکنش همگن در حین تبلور، صورت می‌گیرد. برطبق یک قاعده عمومی با همزدن مخلوط واکنش حین واکنش سنتز، مدت تبلور کاهش می‌یابد [۹].

۳-۳ دمای تبلور^۱

دما عامل تشکیل فاز بلوری است و مرحله عملیات حرارتی در سنتز زئولیت به عنوان مهمترین مرحله مطرح شده است [۱۶]. دمای تبلور اثر بسیار مهمی در مرحله هسته‌زایی و رشد بلورها دارد. افزایش دما، نرخ هسته‌زایی و به ویژه نرخ رشد بلورها را افزایش خواهد داد بنابراین در دماهای بالا نرخ رشد بالاتر است و لذا بلورهای بزرگتر به دست خواهند آمد [۱۷].

محدوده دمائی که در تبلور زئولیتها مورد استفاده قرار می‌گیرد، نسبتاً گسترده است. برخی از مواد در محدوده دمائی گسترده و برخی دیگر در محدوده دمائی باریکتر متبلور می‌شوند. مواد با منافذ بزرگتر معمولاً در دماهای پائین، و فازهای چگال مانند سیلیس از نوع کوارتز در دماهای بالاتر تشکیل می‌شوند [۹].

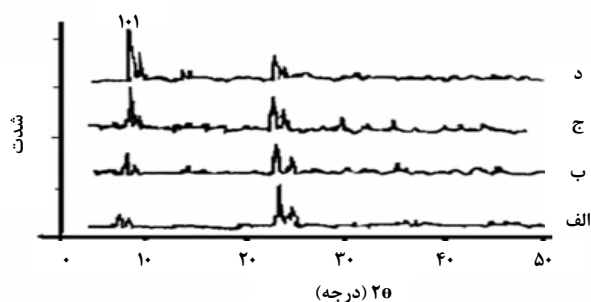
۳-۴ زمان تبلور

بسته به شرایط انتخاب شده برای سنتز یک ماده معین از قبیل دمای واکنش، ممکن است مرحله تبلور از چند دقیقه تا چند روز به طول انجامد. مدت عملیات حرارتی همواره به عنوان یکی از پارامترهای کلیدی در سنتز انواع مختلف زئولیت مطرح بوده است. این پارامتر تأثیر زیادی در خواص نهایی زئولیت سنتز شده مخصوصاً میزان بلورینگی آنها دارد. شکل (۷) اثر مدت حرارت دادن بر سنتز زئولیت (ZSM-5) را نشان می‌دهد. واکنش در دمای $^{\circ}C$ ۱۹۰ انجام می‌گیرد. با افزایش مدت حرارت دادن، زئولیت (ZSM-5) به موردنیت تبدیل می‌شود و آن نیز به نوبه خود به کوارتز تبدیل می‌گردد.

². Ostwald's Law

1. Crystallization Temperature

زمانهای مختلف آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود شدت برخی از پیکها افزایش و برخی دیگر کاهش یافته است. بیشترین افزایش پیک مشاهده شده در $2\theta = 8.0$ یعنی پیک [۱۰۱] است و به این معناست که غشاهای سنتز شده شامل بلورهای زئولیتی جهت یافته [hoh] هستند که عملکرد مطلوبی در جداسازی هیدروکربنها نظیر نرمال بوتان و ایزو بوتان دارند [۲۱].



شکل ۸- الگوهای XRD از غشای زئولیتی MFI تکلیس شده در (الف) ۰، (ب) ۴، (ج) ۸ و (د) ۳۰ ساعت [۲۱]

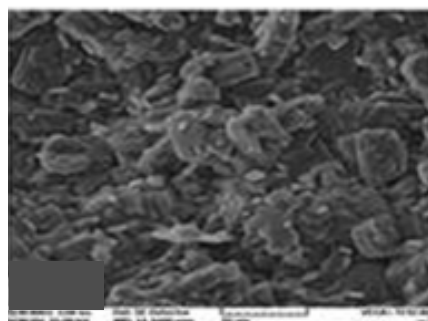
در شکل (۹) تصاویر SEM غشاهای سنتز شده در زمانهای تکلیس کردن مختلف آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ریزساختار غشاهای سنتز شده به شدت تحت تأثیر مدت تکلیس کردن بوده و با افزایش مدت تکلیس کردن و حذف یونهای TPA^+ ، غشای MFI با ساختار بلوری بالا شکل گرفته است. به عبارت دیگر با حذف یونهای قالب در مدت تکلیس کردن بیشتر، لایه‌های زئولیتی MFI با ساختار میکرو متخلخل به دست آمده است. این روند با نتایج عبوردهی گازهای خالص نیز تأیید شده است (جدول (۲)).

نتایج عبوردهی بدست آمده در جدول (۲) نشان می‌دهد که با افزایش مدت تکلیس کردن، میزان عبوردهی غشاهای زئولیتی، به علت حذف یونهای TPA^+ به عنوان قالب، افزایش می‌یابد [۲۱].

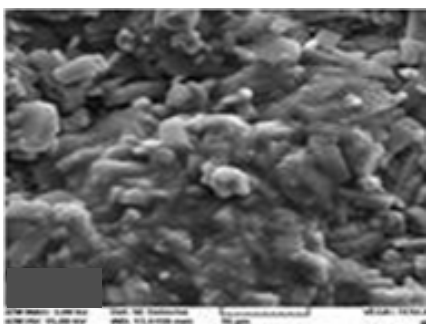
جدول ۲- میزان عبوردهی گاز خالص در زمانهای

تکلیس کردن مختلف [۲۱]

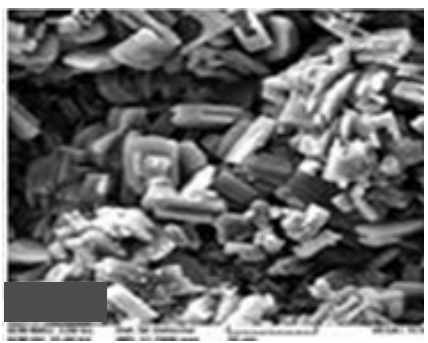
| میزان عبوردهی گاز نیتروژن ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) $\times 10^{-6}$ | زمان تکلیس کردن (ساعت) |
|---|---------------------------|
| ۰ | ۰ |
| ۱٫۳ | ۵ |
| ۱٫۴ | ۸ |
| ۱٫۶ | ۳۰ |



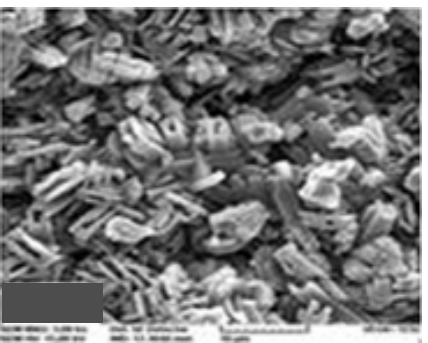
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۹- تصاویر SEM از سطح غشای زئولیتی MFI تکلیس شده در (الف) ۰، (ب) ۴، (ج) ۸ و (د) ۳۰ ساعت [۲۱]

۴- نتیجه‌گیری

اگرچه روند سنتز زئولیت ساده است ولی شیمی سنتز زئولیتها نسبتاً پیچیده است. بلورینگی زئولیتها، یکی از پیچیده‌ترین واکنشهای شیمیایی در هسته‌زایی و رشد بلورهاست که شامل واکنشهای کمپلکسی از قبیل ته‌نشینی محلول، بسپارش و دی بسپارش،

- [10] Negishi, H., Mizuno, R., Yanagishita, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Matsuda, H., Haraya, K., Sano, T., "Preparation of the silicalite using a seeding technique under various hydrothermal conditions", *Desalination*, 144, 47, (2002).
- [11] Basaldella, E.I., Kikot, A., Bengoa, J.F., Tara, J.C., "ZSM-5 zeolite films on cordierite modules. Effect of dilution on the synthesis medium", *Mat. Lett.*, 52, 350 (2002).
- [12] Breck, D. W., Flanigen, E. M., *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use*, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., (1974).
- [13] Yampolskii, Yu., Pinnau, I., Freeman, B.D., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, (2006).
- [14] Raileanu, M., Popa, M., Moreno, J. M. C., Stanciu, L., Bordeianu, L., Zaharescu, M., "Preparation and characterization of alumina supported silicalite membranes by sol-gel hydrothermal method", *J. Membr. Sci.*, 210, 197 (2002).
- [15] Cheng, Y., Li, J., Wang, L., Sun, X., Liu, X., "Synthesis and characterization of Ce-ZSM-5 zeolite membranes", *J. Separation and Purification Technology*, 51, 210 (2006).
- [16] Li, Y., Zhang, X., Wang, J., "Preparation for ZSM-5 membranes by a varying-temperature synthesis", *J. Separation and Purification Technology*, 25, 459 (2001).
- [17] Karimi, R., Babaluo, A.A., Payravi, M., Bayati, B., "Studies on the ZSM-5 Zeolite Synthesis Using Chelating Agent: Influence of Crystallization Temperature and Time", *The 5th International Chemical Engineering Congress (IChEC 2008)*, 2-5 Jan, Kish Island, Iran, (2008).
- [18] Barrer, R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, (1978).
- [19] Spagnol, M., Gilbert, L., Jacquot, R., Guillot, H., Tirel, P.J., Grovie, A. Le., *In 4th Int. Symp. Heterogen Catal. Fine Chem.*, Basel, Switzerland, (1996).
- [20] Breck, D. W., Flanigen, E. M., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, (1968).
- [21] Kazemzadeh, A., Babaluo, A.A., Kalantari, N., Bayati, B., "Synthesis and characterization of MFI zeolite membranes by In-Situ Crystallization", *The 6th International Chemical Engineering Congress (IChEC 2009)*, 16 Nov., Kish Island, Iran, (2009).
- هسته‌زایی و بلورینگی است. نتایج حاصل از کارهای تحقیقاتی و مقالات مختلف نشان داده است که عوامل متعددی نظیر پارامترهای شیمیایی (منابع واکنش دهنده‌ها، نسبت (Si/Al)، قلیائیت، حلال و دیگر پارامترها) و پارامترهای فیزیکی (دمای تبلور، مدت تبلور، میزان آشفستگی مخلوط و دیگر پارامترها) در شکل‌گیری فاز زئولیت تأثیر دارند. همچنین مدت تکلیس نیز به عنوان یک پارامتر کلیدی بر بلورینگی، ریخت‌شناسی و عملکرد غشای زئولیتی مؤثر است.

مراجع

- [1] Cheng, Y., Wang, L., Li, J., Yang, Y., Sun, X., "Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template", *Mater. Lett.*, 59, 3427, (2005).
- [2] Axnanda, S., Shantz, D. F., "Cationic microemulsion-mediated synthesis of silicalite-1", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84, 236, (2005).
- [3] Shin, D. W., Hyun, S. H., Cho, C. H., Han, M. H., "Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 85, 313, (2005).
- [4] Hasegawa, Y., Ikeda, T., Nagase, T., Kiyozumi, Y., Hanaoka, T., Mizukami, F., "Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes", *J. Membr. Sci.*, 280, 397, (2006).
- [5] Noack, M., Kolsch, P., Seefeld, V., Toussaint, P., Georgi, G., Caro, J., "Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79, 329, (2005).
- [6] Xomeritakis, G., Gouzinis, A., Nair, S., Okubo, T., He, M., Overney, R. M., Tsapatsis, M., "Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth", *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3521, (1999).
- [7] Kalipcilar, H., Gade, S., Noble, R., Falconer, J., "Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports", *J. Membr. Sci.*, 210, 113, (2002).
- [8] Yan, Y., Davis, M., Gavalas, G., "Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α -Al₂O₃", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1652 (1995).
- [9] Yu, J., *Introduction to Zeolite Science and Practice: Chapter 3: synthesis of zeolites*, 3rd revised edition, Elsevier, (2007).