

## بررسی عوامل مؤثر در سنتز نانو زئولیت موردنیت به منظور استفاده در ساخت کاتالیست ایزومریزاسیون نفتای سبک ( $C_5/C_6$ )

الهام سادات موسوی فرد<sup>۱</sup>، فتح الله صالحی راد<sup>۲\*</sup> و زهرا شریعتی نیا<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- دانشیار شیمی معدنی، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۳، بازنگری: تیر ۱۳۹۳، پذیرش: مرداد ۱۳۹۳

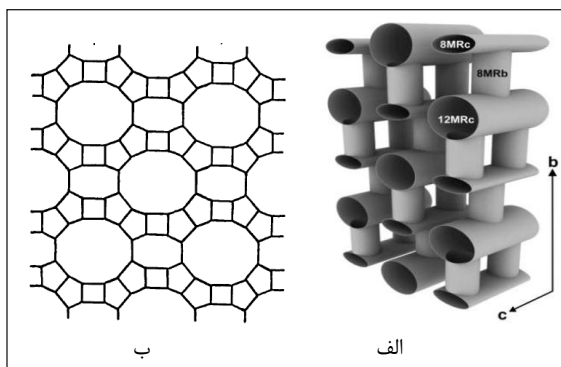
**چکیده:** زئولیت موردنیت یکی از زئولیت‌های با سیلیکای بالاست که با ژلی با نسبت‌های مولی متفاوت از واکنشگرهای اولیه در شرایط متفاوت قابل سنتز است. این زئولیت به دلیل پایداری حرارتی و اسیدیته بالا و تخلخل زیاد به عنوان جاذب گزینش‌گر و در شکل اسیدی به عنوان کاتالیست جامد به طور وسیع در صنایع نفت و پتروشیمی استفاده می‌شود. بلورهای موردنیت با اندازه‌های در گستره ۹۳ تا ۷۷ nm در غیاب جهت دهنده ساختار (الگو) در شرایط متفاوت ( $Na_2O/Al_2O_3 = 1-4$  و  $16$  و  $10$  و  $SiO_2/Al_2O_3 = 260-247$ ،  $96$ ،  $48$  و  $H_2O/Al_2O_3 = 48$ ) با زمان‌های پیرسازی صفر تا سه روز به روش آب گرمایی در یک اتوکلاو با پوشش تفلونی در دو دمای  $155$  و  $175$  °C سنتز شدند. از روش‌های XRD، FT-IR، SEM، EDX و BET برای شناسایی و بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌های سنتز شده استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که می‌توان نانو زئولیت موردنیت را با ریخت بسیار یکنواخت میله مانند با نسبت جهتی c/b بالا و یا بیضوی گونه سنتز کرد. سنتز این نوع یکنواخت برای موردنیت از سامانه ژل با استوکیومتری‌های به کار گرفته شده در غیاب الگو در این کار تا کنون گزارش نشده است.

**واژه‌های کلیدی:** موردنیت، سنتز زئولیت، روش آب گرمایی، نانو زئولیت

### مقدمه

هستند. موردنیت‌های سنتزی برخلاف موردنیت‌های طبیعی می‌توانند کاتیون‌ها یا مولکول‌های بزرگتر از  $4/5$  آنگسترم را در درون حفره‌های خود جای دهند. زئولیت موردنیت با ریخت‌های متفاوت از قبیل الیافی، کروی، میله‌ای، منشوری و دیسک مانند [۱ و ۲] دارای فرمول شیمیایی  $[Na_8][Al_8Si_{40}O_{96}]24H_2O$  است. زئولیت موردنیت ابتدا توسط How [۳] در سال ۱۸۶۴ مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های این بررسی نشان داد که این زئولیت دارای ساختار ارتورومبیک به ابعاد  $18/121$ ،  $20/517$

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های بلوری هستند که دارای کانال‌ها و حفره‌های ریز (حدود چند آنگسترم) هستند. این مواد در صنایع متفاوت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به طور عمده به عنوان تبادل‌گر یون، غربال‌های مولکولی و کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. زئولیت‌های مورد استفاده در صنعت بیشتر به روش سنتزی تولید می‌شوند و به دلیل کانال‌ها و ریزحفره‌های یکنواخت، سال‌هاست که به‌عنوان کاتالیست‌های گزینشگر در صنعت مطرح



شکل ۱ الف) ساختار ژئولیت موردنیت در راستای b و c و ب) یکی از برش‌های شبکه در راستای a و b

گاهی استفاده از یک ماده جهت دهنده ساختار یا یک حلال آلی در سنتز موردنیت ضروری است [۲۱ تا ۲۳] ولی استفاده از این مواد مشکلاتی از جمله هزینه بالا، آلودگی محیطی در اثر تجزیه و رسوب کک در اثر تجزیه ناقص را سبب می‌شود [۲۴، ۲۵ و ۱۵]. به منظور جلوگیری از این مشکلات، در این کار پژوهشی سعی بر آن است که سنتز ژئولیت موردنیت در غیاب ماده جهت دهنده ساختار صورت گیرد.

در این کار پژوهشی همچنین سنتز نانو بلورهای موردنیت در غیاب حلال آلی و با استفاده از مخلوط‌های ژل با نسبت‌های  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  متفاوت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

### بخش تجربی

مواد و روش‌ها

سنتز ژئولیت

ژئولیت موردنیت از یک مخلوط ژل با گستره استوکیومتری  $\text{H}_2\text{O} : ۹۶ - ۴۸ : \text{SiO}_2 : ۱۰ - ۱۶ : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : ۴ - ۱$  سنتز شد (جدول ۱). در این سنتزها از محلول سدیم سیلیکات و سدیم هیدروکسید به عنوان منابع سیلیکا و سدیم اکسید و از نمک‌های آلومینیم و آلومینیم هیدروکسید به عنوان منابع آلومینا استفاده شد. در مواردی که امکان سنتز با این منابع به لحاظ محدودیت

و ۷،۵۴۴ انگستر به ترتیب برای a، b و c در سلول واحد مربوط است. در میان صدها ژئولیت سنتزی، موردنیت به علت پایداری حرارتی و اسیدیته بالا به عنوان کاتالیست برای واکنش‌های مهمی مثل هیدروایزومریزاسیون نفتای سبک، الکیلاسیون، موم زدایی، کنترل NOX، هیدروژناسیون الفین‌ها، تولید دی متیل آمین، ریفورمینگ و واکنش‌های کراکینگ استفاده شده است [۴ تا ۱۲]. این ژئولیت نیز در نیم رساناها، حسگرهای شیمیایی و عینک‌های غیر خطی و در جداسازی جذبی گاز یا مخلوط مایع، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳ و ۱۴]. این ژئولیت دارای سامانه ریز حفره‌ی دو بعدی با کانال‌های اصلی متشکل از حلقه‌های ۱۲ عضوی (12MRc) بیضوی گونه با قطر دهانه‌ی  $7 \text{ \AA} \times 6.5$  و کانال‌های کوچک با حلقه‌ی ۸ عضوی (8MRc) با قطر دهانه‌ی  $5.7 \text{ \AA} \times 2.6$  به موازات محور c است. این دو کانال از طریق کانال‌های کوچک متشکل از حلقه‌های ۸ عضوی (8MRb) با قطر دهانه‌ی  $4.8 \text{ \AA} \times 3.4$  به موازات محور b به یکدیگر قابل اتصال هستند (شکل ۱ الف و ب) [۵ و ۱۵]. این کانال‌ها (8MRc جانبی و 8MRb در راستای b) به اندازه کافی کوچکند که مولکول‌های آلی به تقریب امکان ورود به آن‌ها را ندارند. این ژئولیت به علت ساختار شیمیایی کنترل شده، چارچوب منعطف و کانال‌های اصلی یکنواخت با سطح داخلی زیاد به طور گسترده‌ای در فرایندهای کاتالیستی، جداسازی و خالص سازی استفاده می‌شود [۳]. عمده‌ترین معایب ژئولیت موردنیت محدودیت اندازه کانال‌ها و حفرات و فقدان اتصال مابین آن‌هاست که در واکنش محدودیت‌های نفوذی ایجاد کرده و به این ترتیب سبب کاهش فعالیت، گزینش پذیری و پایداری می‌شود [۱۶ تا ۱۹]. اهمیت زیاد موردنیت امروزه به دلیل استفاده آن به عنوان کاتالیست دو عاملی برای ایزومریزاسیون نفتای سبک و زایلین‌ها در صنایع نفت و پتروشیمی است [۲۰]. ژئولیت موردنیت با اندازه و ریخت‌های متفاوت سنتز شده است ولی در اکثر این روش‌ها از ماده جهت دهنده ساختار (الگو) برای سنتز استفاده شده است.

### ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست ایزومریزاسیون ابتدا سدیم موردنیت سنتزی با استفاده از محلول یک مولار آمونیم کلرید طی سه مرحله (هر مرحله با محلول تازه) در دمای حدود  $80^{\circ}\text{C}$  به فرم آمونیمی تبدیل و پس از صاف کردن چند بار با آب یون زدایی شده شسته و در انتها در یک آون با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد. این نمونه در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت کلسینه شد تا تبدیل به فرم اسیدی شود. طی این فرایند حرارتی مقدار کمی از آلومینیم‌های چهار وجهی از شبکه زئولیت خارج شده که این عمل خود سبب باز شدن کانال‌های بزرگ در موردنیت می‌شود. سپس از روش تلقیح و محلول هگزاکروپلاتینیک اسید برای نشان دادن فلز پلاتین (به مقدار  $0.3\%$  درصد وزنی کاتالیست) بر سطوح داخلی زئولیت تهیه شده به فرم اسیدی جهت ساخت کاتالیست استفاده شد. پودر زئولیت حاوی پلاتین با پودر چسباننده‌ی کلی<sup>۲</sup> (به مقدار  $10\%$  تا  $20\%$  درصد وزن زئولیت) به خوبی مخلوط و سپس با آب یون زدایی شده به صورت خمیر یکنواخت درآورده شد. خمیر به دست آمده به وسیله یک دستگاه روزن ران<sup>۳</sup> به صورت رشته ای با قطر  $2\text{ mm}$  شکل دهی و در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد.

### نتیجه ها و بحث

الگوهای XRD نمونه‌های موردنیت سنتز شده در غیاب مواد جهت دهنده ساختار و با نسبت‌های مولی متفاوت از اکسیدهای سازنده در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی شماره ۱ در شکل ۲ در مقایسه با الگوی استاندارد (شبه سازی شده) فاز موردنیت را نشان می‌دهد. جدول ۲ مقادیرهای  $d$ های الگوی نمونه شماره ۱ با  $d$ های الگوی استاندارد موردنیت (شبه سازی شده) را ارائه می‌دهد. این مقایسه نشان می‌دهد که زئولیت سنتز شده با نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ ،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$  موردنیت خالص و فاقد هر گونه فاز ناخالصی دیگر است. الگوی نمونه شماره ۲ در مقایسه با الگوی استاندارد نیز فاز خالص موردنیت را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۱

استوکیومتری میسر نبوده است از پودر سیلیکا یا آلومینا و یا سیلیکا-آلومینا به عنوان منبع سیلیکا و آلومینا استفاده شده است. برای سنتز ابتدا ژل آلومینا - سیلیکا با استفاده از واکنشگرها (محلول سدیم سیلیکات و محلول آلومینیم سولفات) و با استوکیومترهای ذکر شده در بالا در یک بشر تفلونی تحت همزن با سرعت زیاد تهیه شد. با تنظیم pH ژل عمل همزدن تا رسیدن به یک مخلوط یکنواخت به مدت ۱ تا ۲ ساعت در دمای محیط ادامه یافت. سپس عمل پی‌سازی<sup>۱</sup> مخلوط ژل در دستگاه لرزاننده با دمای  $30^{\circ}\text{C}$  به مدت صفر تا سه روز ادامه یافت. در پایان، این ژل به یک اتوکلاو با پوشش تفلونی منتقل و در یک آون تحت دمای  $175-155^{\circ}\text{C}$  به مدت سه روز قرار داده شد. پس از اتمام زمان بلوری شدن، فراورده جامد صاف، شسته و در آون تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک و در دمای حدود  $550^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد. برای بررسی اثر قلیابیت و مقدار آب بر سنتز نیز نمونه‌هایی با استوکیومتری  $\text{H}_2\text{O} : 260 - 247 : \text{SiO}_2 : 10 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.5 - 2 \text{Na}_2\text{O}$  در دمای  $155^{\circ}\text{C}$  سنتز شدند. شرایط این سنتز مشابه شرایط بیان شده در بالا است.

جدول ۱ ترکیب مخلوط ژل و شرایط بلوری شدن نمونه‌ها

شماره نمونه	ترکیب مخلوط ژل	زمان پی‌سازی (ساعت)	زمان واکنش (ساعت)	فاز تشکیل شده
۱	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : 48 \text{H}_2\text{O}$	۱۶	۲۴	موردنیت
۲	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{Na}_2\text{O} : 247 \text{H}_2\text{O}$	۷۲	۷۹	موردنیت
۳	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.5\text{Na}_2\text{O} : 260 \text{H}_2\text{O}$	۷۲	۱۶۸	موردنیت
۴	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Na}_2\text{O} : 96 \text{H}_2\text{O}$	۱۶	۳۶	آنالسیم
۵	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Na}_2\text{O} : 96 \text{H}_2\text{O}$	۰	۲۴	آنالسیم
۶	$10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : 48 \text{H}_2\text{O}$	۰	۳۶	موردنیت
۷	$16\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : 96 \text{H}_2\text{O}$	۰	۲۴	موردنیت
۸	$16\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Na}_2\text{O} : 48 \text{H}_2\text{O}$	۰	۳۶	آنالسیم
۹	$16\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : 96\text{H}_2\text{O}$	۱۶	۳۶	موردنیت
۱۰	$16\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Na}_2\text{O} : 48 \text{H}_2\text{O}$	۱۶	۲۴	آنالسیم

1. Aging

2. Clay binder

3. Extruder

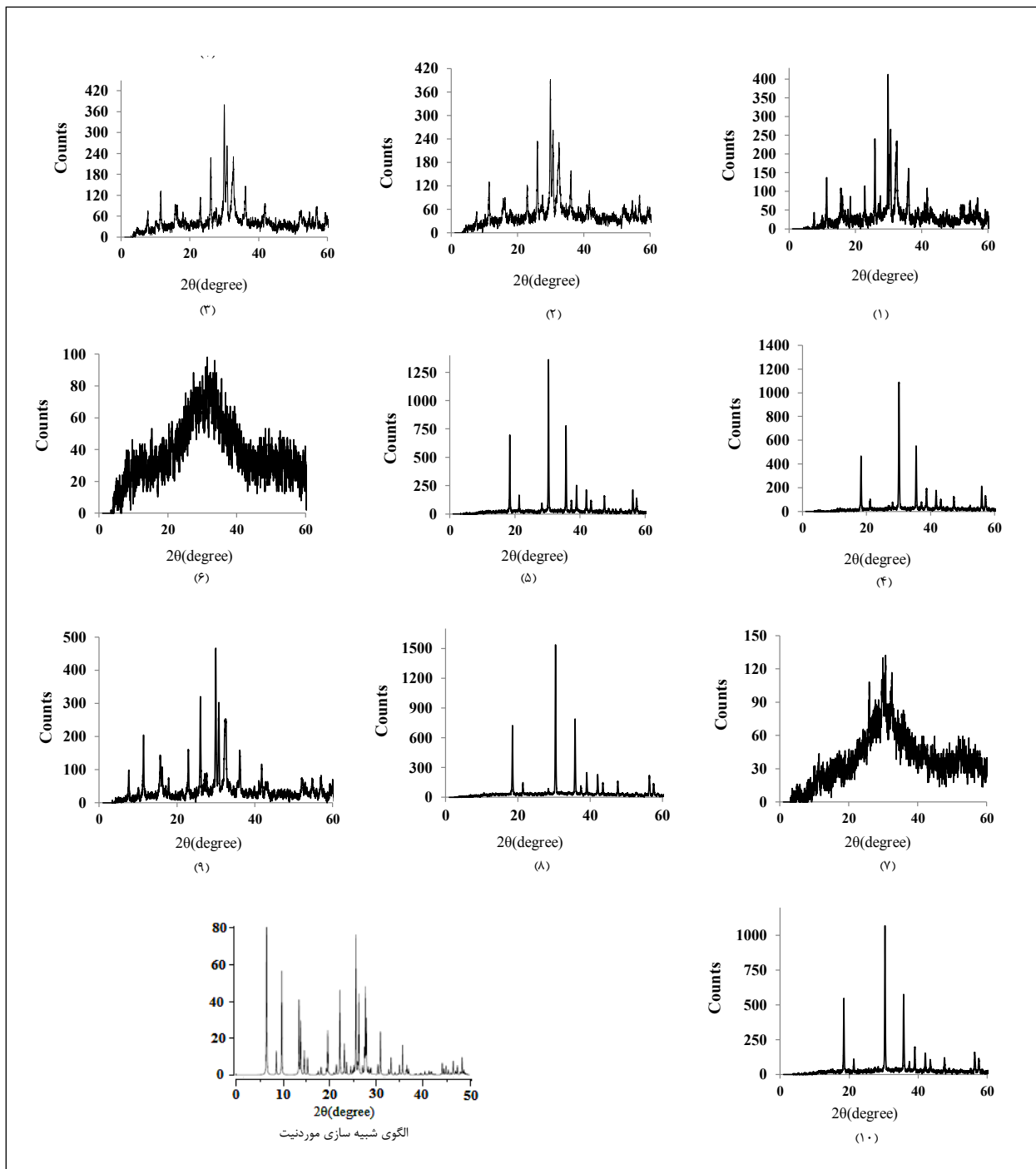
نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  مخلوط ژل با دو نمونه ۴ و ۵ متفاوت هستند (به ترتیب ۱۶، ۱۶، در مقابل ۱۰ و ۱۰). الگوهای شماره ۶، ۷ و ۹ همه فاز زئولیت موردنیت را نشان می‌دهند. نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در مخلوط ژل اولیه برای سنتز به ترتیب ۱۰، ۱۶ و ۱۶ است. این بررسی، نتیجه‌های به دست آمده از سنتز نمونه‌های ۴، ۵، ۸ و ۱۰ را به خوبی تأیید کرده و نشان می‌دهد که بازی بودن به دست آمده از نسبت  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  در مخلوط ژل اولیه حتی برای افزایش مقدار نسبت سیلیکا به آلومینا تا ۱۶ در جهت‌دهی مخلوط ژل به سوی ساختار فاز موردنیت کافی بوده و مانع تشکیل فاز ناخالصی آنالسیم می‌شود. البته باید اذعان کرد که اگرچه افزایش سیلیکا نیاز به بازی بودن بیشتر برای انحلال دارد ولی سبب تشکیل فاز ناخالصی نشده و فقط زمان بلورینگی را افزایش می‌دهد (الگوهای شماره ۶ و ۷). دو نمونه‌ی مربوط به این دو الگو در نسبت‌های  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  متفاوت (به ترتیب ۱۰، ۴۸ و ۱۶، ۹۶) و در بقیه شرایط یکسان هستند. این شرایط نشان می‌دهد که مقدار بازی بودن در نمونه ۶ بیشتر از نمونه ۷ و به این ترتیب غلظت گونه آلومینوسیلیکات در مخلوط سنتز این نمونه بیش از نمونه ۷ است ولی مقدار بلورینگی

جدول ۲ مقدارهای  $d$  نمونه موردنیت سنتزی شماره ۱ با  $d$  مقدارهای الگوی استاندارد

شماره	نمونه‌ی سنتزی ۱ مقدارهای $d$ (Å)	الگوی استاندارد مقدارهای $d$ (Å)
۱	۱۳،۲۳	۱۳،۵۸
۲	۱۰،۳۵	۱۰،۲۶
۳	۹،۰۰	۹،۰۵
۴	۶،۵۴	۶،۵۸
۵	۶،۳۰	۶،۴۰
۶	۴،۴۷	۴،۵۳
۷	۳،۹۶	۴،۰۰
۸	۳،۴۵	۳،۴۸
۹	۳،۳۷	۳،۴۰
۱۰	۳،۱۸	۳،۲۲
۱۱	۲،۸۸	۲،۹۰
۱۲	۲،۵۰	۲،۵۲

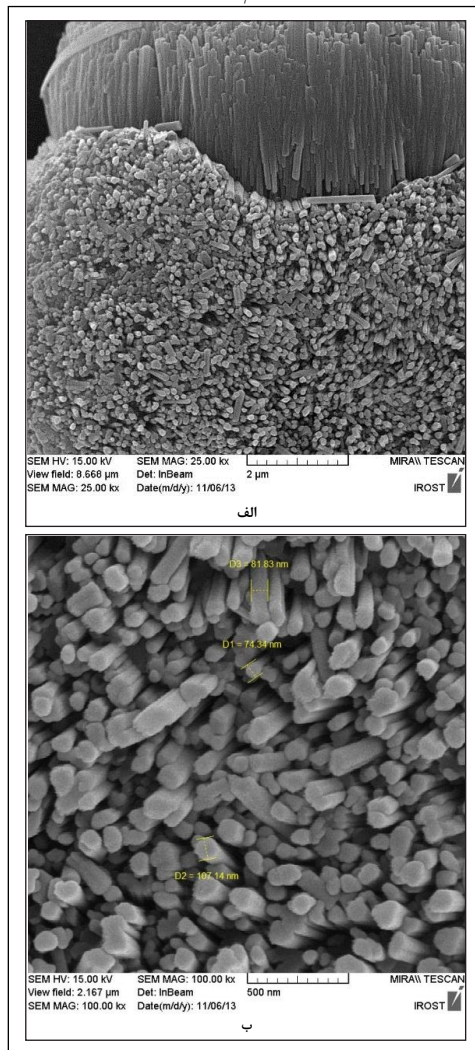
تفاوت این نمونه در مقایسه با نمونه شماره ۱ در نسبت‌های  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 247$  است. در اینجا افزایش مقدار بازی بودن تغییری در فاز و ریخت نمونه ایجاد نکرده بلکه افزایش آب سبب طولانی‌تر شدن زمان سنتز شده است. الگوی نمونه شماره ۳ در مقایسه با الگوی نمونه شماره ۲ فاز خالص موردنیت را نشان می‌دهد. این نمونه در نسبت‌های  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 260$  با نمونه ۲ تفاوت دارد. افزایش مقدار قلیابیت و آب در مخلوط ژل تنها بر زمان بلوری شدن اثر گذاشته است. اندازه بلورهای نمونه‌های ۲ و ۳ با استفاده از معادله‌ی شرر به ترتیب ۷۷ و ۹۲ nm است. الگوی نمونه شماره ۴ در مقایسه با الگوی استاندارد نشان دهنده عدم تشکیل فاز موردنیت است. با شناسایی این الگو مشخص شد که فاز تشکیل شده تحت شرایط متفاوت سنتز ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 96$ ) نسبت به شرایط نمونه شماره ۱، آنالسیم با اندازه بلورهای ۴۷ نانومتر است. با مقایسه نسبت‌های استوکیومتری مخلوط ژل استفاده شده در سنتز این دو نمونه مشخص می‌شود که افزایش بیشتر بازی بودن و یا به عبارت دیگر افزایش بیشتر pH سبب شده تا ساختار به سمت فاز آنالسیم جهت گیری کند. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از کار Domine [۲۶] در توافق است. بازی بودن زیاد در شرایط سنتز باعث انحلال بیشتر ژل و در نتیجه افزایش غلظت گونه‌های آلومینوسیلیکات در این شرایط می‌شود. افزایش بیش از حد این گونه‌ها می‌تواند شانس تشکیل فاز موردنیت را کاهش دهد. الگوی نمونه شماره ۵ مشابه الگوی نمونه شماره ۴ فاز آنالسیم را نشان می‌دهد. نمونه‌های مربوط به این دو زئولیت از نظر استوکیومتری ژل و زمان پیرسازی یکسان ولی از نظر دمای بلورینگی (به ترتیب ۱۷۵ و  $155^\circ\text{C}$ ) متفاوت است. این موضوع دوباره نقش افزایش pH در جهت دادن مخلوط ژل به سوی ساختار یک فاز خاص و تأثیر دما بر زمان بلورینگی را به خوبی نشان می‌دهد (کاهش دما سبب افزایش زمان بلورینگی شده است). الگوهای نمونه‌های شماره ۸ و ۱۰ نیز همان فاز آنالسیم را نشان می‌دهند. این نمونه‌ها در

1. DC = degree of crystallinity



شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی ۱ تا ۱۰ (با استفاده از لامپ کبالت) و الگوی شبیه سازی استاندارد موردنیت (با استفاده از لامپ مس)

جهتی  $c/b = 4-20$  هستند. اندازه بلورها با استفاده از معادله شرر (که از پهن شدگی پیک‌ها در الگوی XRD در محاسبات بهره می‌گیرد) در گستره ۷۷ تا  $92.7 \text{ nm}$  است [۲۷].



شکل ۳ تصویرهای SEM نمونه سنتزی شماره ۱ از دو نقطه‌ی متفاوت نمونه با بزرگنمایی متفاوت (الف و ب)

که با استفاده از رابطه‌ی ۱ به دست آمده است در نمونه شماره ۶ کمتر از شماره ۷ است (جدول ۳)، با وجود این که زمان بلورینگی در ۶ کمی بیش از ۷ است. این کاهش بلورینگی در نمونه شماره ۶ را می‌توان به کاهش زمان هسته زایی که ناشی از افزایش گونه‌های آلومینوسیلیکات است نسبت داد.

جدول ۳ درجه بلورینگی نمونه‌های موردنیت سنتزی

شماره نمونه	درجه بلورینگی (DC%)
۱	۹۶٫۲
۲	۸۴٫۲
۳	۷۷٫۱
۶	۱۲٫۹
۷	۵۰٫۲
۹	۱۰۰٫۰

وجود ناخالصی در موردنیت که به طور عمده می‌تواند سیلیکا آلومینای آمورف و یا فاز ناخالصی بلوری (آنالسیم) باشد سبب کاهش سطح کاتالیست شده و در نتیجه این خود باعث کاهش مقدار تبدیل خوراک نفتای سبک به آلکان‌های شاخه‌دار و در نهایت کاهش عدد اکتان بنزین می‌شود. تغییر استوکیومتری مخلوط ژل اولیه برای سنتز ژئولیت همان طور که پیش از این نشان داده شد می‌تواند منجر به عدم تشکیل فاز موردنیت و یا تشکیل فاز بلوری ناخالصی آنالسیم شود که به علت نداشتن فعالیت کاتالیستی برای ساخت کاتالیست ایزومریزاسیون مناسب نیست.

از طیف سنجی IR برای بررسی بیشتر نمونه‌ها استفاده شده که نتیجه‌ها در جدول ۴ ارایه شده است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از کار Hincapie به طور کامل در توافق است [۱۵]. از میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM) جهت بررسی ریخت نمونه‌ها و اندازه آن‌ها استفاده شد (شکل‌های ۳ و ۴). همان طور که شکل ۳ نشان می‌دهد بلورها بیشتر به یک اندازه دارای نسبت

جدول ۴ شیوه‌های ارتعاشی IR نمونه موردنیت سنتزی شماره ۱

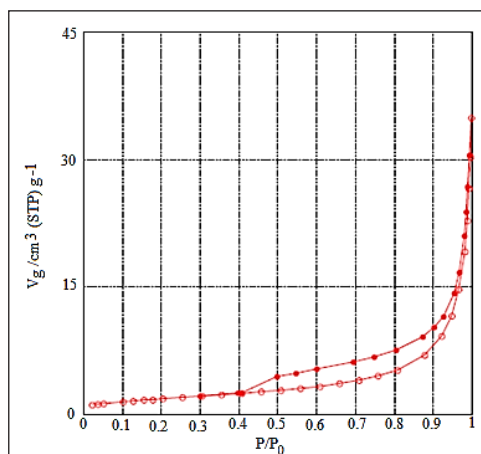
شیوه‌های ارتعاشی	$400-500 \text{ cm}^{-1}$	$500-600 \text{ cm}^{-1}$	$600-900 \text{ cm}^{-1}$	$900-1250 \text{ cm}^{-1}$
ارتعاش خمشی T-O	۴۵۰			
حلقه‌های دوگانه		۵۶۰ و ۵۸۰		
کششی متقارن خارجی				۱۲۲۵
کششی متقارن داخلی				۱۰۵۰
کششی نامتقارن داخلی			۷۲۰	
کششی نامتقارن خارجی			۸۰۰	

است. نسبت Si/Al در مخلوط ژل اولیه ۵ بوده است که به تقریب معادل همان نسبت در فراورده (Si/Al = ۵,۰۶) است. مقدار Na/Al در مخلوط ژل اولیه ۰,۵ ولی در فراورده ۰,۷۵ است. مول Al و Na در فراورده باید با هم برابر باشند ولی همان طور که مشاهده می شود این کاهش سدیم می تواند به علت جایگزینی H<sup>+</sup> به جای Na<sup>+</sup> باشد که با شست و شوی زیاد فراورده با آب رخ داده است.

جدول ۵ مشخصات فیزیکی - شیمیایی نمونه سنتزی شماره ۱ و کاتالیست

نمونه	عناصر و مشخصات فیزیکی	مقدار
شماره ۱	Al (درصد وزنی)	۱۴,۵۲
	Si (درصد وزنی)	۷۶,۲۵
	Na (درصد وزنی)	۹,۲۲
	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	۷ (قبل از کلسیناسیون) ۳۷۰ (بعد از کلسیناسیون)
کاتالیست	حجم حفره ها (cm <sup>3</sup> /g)	۰,۰۴
	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	۳۶۵
	Pt (درصد وزنی)	۰,۳

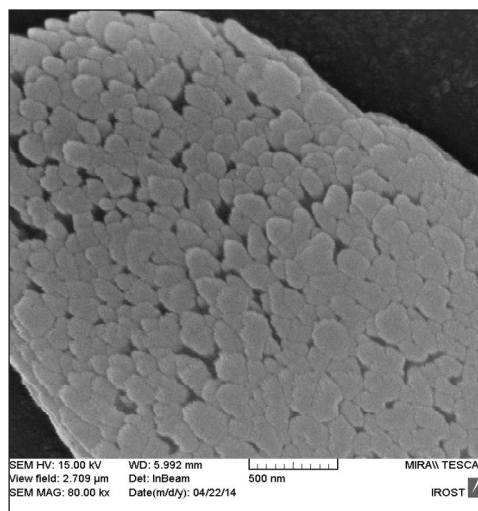
اندازه گیری سطح و حجم کلی منافذ به روش BET نمونه سنتزی شماره ۱ قبل و بعد از کلسینه شدن نیز در جدول ۵ خلاصه شده است. نمودارهای هم دمای جذب و واجذب این نمونه سنتزی نیز در شکل ۵ ارایه شده است. همان طوری که مشاهده می شود



شکل ۵ نمودارهای هم دمای جذب و واجذب نمونه سنتزی شماره ۱ قبل از کلسیناسیون

تصویر SEM نمونه سنتزی شماره ۱ در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر بلوری شدن نمونه و اندازه بلور به دست آمده از روش شرر را به خوبی تایید می کند. شکل سوزنی یا میله ای در این شکل به طور واضح آشکار است. تصویر SEM نمونه سنتزی شماره ۹ در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر نیز بلوری شدن نمونه و اندازه بلور به دست آمده از روش شرر را مورد تایید قرار می دهد. بلورها در این شکل به تقریب به صورت یکنواخت و شبه بیضوی است. درجه بلورینگی نمونه های موردنیت که با استفاده از رابطه ۱ به دست آمده در جدول ۳ نشان داده شده است. کاهش بلورینگی در نمونه های ۶ و ۷ به احتمال قوی می تواند ناشی از کافی نبودن زمان بلورینگی در این دو نمونه باشد.

$$DC = \frac{\sum_{s=1}^7 I_s^*}{\sum_{s=1}^7 I_{rs}^{**}} \times 100 \quad (1)$$



شکل ۴ تصویر SEM نمونه سنتزی شماره ۹

ترکیب شیمیایی نمونه سنتزی شماره ۱ (به روش EDX) در جدول ۵ نشان داده شده است. مقدار در صد مواد در هشت نقطه متفاوت به دو روش یکی با حضور اکسیژن و دیگری بدون حضور اکسیژن اندازه گیری شده و میانگین آن ها در جدول ۵ ارایه شده

\* I<sub>s</sub> = sample integral intensity

\*\* I<sub>rs</sub> = reference sample integral intensity

کار پژوهشی بدون استفاده ماده جهت دهنده ساختار سنتز شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که با نسبت  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  در گستره ۱۰ و ۱۶ و نسبت  $(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  در گستره ۱ تا ۲/۵ و نسبت  $(\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  متفاوت در مخلوط ژل اولیه می‌توان فاز خالص موردنیت را سنتز کرد.

### سیاسگزاری

این کار با امکانات مالی پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه کاتالیست و نانوفناوری انجام شده است. ما از رییس پژوهشگاه نفت و رئیس پژوهشگاه که این امکانات را در اختیار گذاشته‌اند بسیار متشکریم. از آقای دکتر ایراندوخت به دلیل کمک‌های علمی در انجام این کار پژوهشی نیز کمال تشکر را داریم.

مقدارهای  $S_{\text{BET}}$  برای نمونه سنتزی قبل از کلسیناسیون بسیار کمتر از مقدار مورد انتظار است. دلیل این کاهش سطح را می‌توان این گونه توجیه کرد که با تبدیل سدیم موردنیت به فرم اسیدی آن و عمل کلسیناسیون مقدار کمی از آلومینیم‌های چهاروجهی از شبکه خارج شده که این خود سبب باز شدن کانال‌های بزرگ در موردنیت می‌شود. بسته شدن کانال‌ها در سدیم موردنیت می‌تواند به علت نقص ساختاری ناشی از جهت‌های متفاوت کانال‌ها و حفرات جانبی (یعنی نقص در انباشتگی آن‌ها) باشد [۲۸].

### نتیجه گیری

زئولیت موردنیت با اندازه بلورهای بین ۷۷ تا ۹۲۷ nm در این

### مراجع

- [1] Sharma, P.; Rajaram, P.; Tomar, R.; J. Colloid Interface Sci, 325, 547–557, 2008.
- [2] Zhang, Ling.; Xie, Sujuan.; Xin, Wenjie.; Li, Xiujie.; Liu, Shenglin.; Xu, Longya.; Mater. Res. Bull. 46, 894-900, 2011.
- [3] How, H.; J. Chem. Soc. 17, 100, 1864.
- [4] Haimidi, F.; Dutartre, R.; diRenzo, F.; Bengueddach, A.; Fajula, F.; Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, 3, 1803, 1999.
- [5] Sano, T.; Wakabayashi, S.; Oumi, Y.; Uozumi, T.; Micropor. Mesopor. Mater, 46, 67, 2001.
- [6] Shaikh, A.A.; Joshi, P.N.; Jacob, N.E.; Shiralkar, V.P.; Zeolites, 13, 511, 1993.
- [7] Toshio, H.; Katsumi, H.; Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Tokyo, JP EP 1077084A2, 12pp, 21/02/2001.
- [8] Bajpai, P.K.; Zeolites 6, 2, 1986.
- [9] Chen, N.Y.; Weisz, P.B.; Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 63, 86, 1967.
- [10] Corma, A.; Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity, Kluwer, Dordrecht, 373, 1972.
- [11] Maxwell, I.E.; Stork, W.H.J.; von Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jonsen, J.C. (Eds.), Elsevier, 71, 1991.
- [12] Fernandes, L.D.; Monteiro, J.L.F.; Sousa-Aguiar, E.F.; Martinez, A.; Corma, A.; J.Catal, 177, 363, 1998.
- [13] Gilbert, J.E.; Mosset, A.; Mater. Res. Bull, 33, 997–1003, 1998.
- [14] Shao, C.; Kim, H.Y.; Li, X.; Park, S.J.; Lee, D.R.; Mater. Lett, 56, 24–29, 2002.
- [15] Hincapie, B.O. L.; Garces, J.; Zhang, Q.; Sacco, A.; Suib, S. L.; Micropor. Mesopor. Mater 67, 19–26, 2004.
- [16] Tromp, M.; van Bokhoven, J.A.; Garriga Oostenbrink, M.T.; Bitter, J.H.; de Jong, K.P.; Koningsberger, D.C; J. Catal. 190, 209, 2000.
- [17] Jung, J.S.; Park, J.W.; Seo, G.; Appl. Catal. A



- 288, 149, 2005.
- [18]Tao ,Y.; Kanoh ,H.; Abrams, L.; Kaneko ,K.; Chem. Rev. 106,896,2006.
- [19]Li, Y.N.; Liu, S.L.; Zhang, Z.K.; Xie, S.J.; Zhu, X.X.; Xu, L.Y.; Appl. Catal. A 338, 100, 2008.
- [20]Lozano-Castello, D.; Zhu, W.; Linares-Solano, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Micropor. Mesopor. Mater, 92, 145–153, 2006.
- [21]Song, J.W.; Dai, L.; Ji, Y.Y.; Xiao, F.S.; Chem. Mater. 18, 2775–2777, 2006.
- [22]Oumi, Y.; Kakinaga, Y.; Kodaira, T.; Teranishi, T.; Sano, T; J. Mater. Chem. 13, 181–185, 2003.
- [23]Tago, T.; Aoki, D.; Iwakai, K.; Masuda, T.; Top. Catal. 52, 865–871, 2009.
- [24]Aly, Hisham M.; Moustafa, Moustafa E.; Abdelrahman, Ehab A.; Adv. Powder Technol., 23, 757-760, 2011.
- [25]Hamidi, F.; Bengueddach, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Catal. Lett, 87, 149–152, 2003.
- [26]Domine, D.; and Quobex, J.; J. Mole. Sieves (Ed.: Barrer, R.M.) Soc. of Chem. Ind. London, 78, 1968.
- [27]Klug, H.P.; Alexander, L.E.; Materials, Wiley-Interscience, New York 540, 1974.
- [28]Raatz, F.; Marcilly, C.; Freund, E.; zeolites, 5, 329, 1985.

## Investigation of effective factors in synthesis of the nano-sized mordenite used in preparation of light naphtha (C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>) isomerization catalyst

E. Mousavifard<sup>1</sup>, F. Salehirad<sup>2,\*</sup>, Z. Shariatinia<sup>3</sup>

1. MSc. student in Inorganic Chemistry, University of Amir Kabir, Tehran, Iran

2. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

3. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Chemical Independent Group, University of Amir Kabir, Tehran, Iran

Received: June 2014, Revised: July 2014, Accepted: August 2014

**Abstract:** Mordenite is a high silica zeolite which is synthesized from a gel with different oxide molar ratios at various temperatures. The zeolite is widely used as adsorbents in the separation of gas or liquid mixtures and also as catalysts for naphtha and xylene isomerization in petroleum industries and petrochemical complexes. Mordenite crystallites with the size of 77-93 nm were hydrothermally synthesized from a gel with the different oxide molar ratios ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1-2.5$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 16$ ) aged at 30 °C for 0 to 3 days in a Teflon lined autoclave at crystallization temperatures of 155 and 175 °C. Different techniques like XRD, FT-IR, SEM, BET, and EDX were used to characterize the as-synthesized zeolite samples and to analyze their physicochemical properties as well. Results obtained from the present work illustrated that the nano-sized mordenite zeolites with rod (high aspect ratio) and ellipsoidal morphologies were synthesizable with the gel compositions mentioned above. Preparation of such uniform morphologies for mordenite from the gel compositions used in this work in the absence of an organic template has not been yet reported.

**Keywords:** Mordenite, Zeolite synthesis, Hydrothermal method, Nano zeolite