

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 heterogeneous 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 deposits in the country are high potential sources for studying 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.

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 می تواند 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 750°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 به روش آبی گرمایی و در دمای 100°C انجام شدند و محصولات با XRD و EDX/SEM مورد بررسی ساختاری و شیمیایی قرار گرفتند. هر سه نوع کائولن می توانند در شرایط معین به راحتی به زئولیت Y تبدیل شوند. نسبت سیلسیم به آلومینیم در شبکه زئولیت در محدوده $1/15-2/7$ به دست آمد که بیشترین نسبت متعلق به زئولیت حاصل از کائولن سمیرم بود.

واژه های کلیدی: کائولن، زئولیت Y، نسبت سیلسیم به آلومینیم

مقدمه

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

ساختار منظم بلوری و پایداری ساختاری در دما و فشار بالا ارزش اقتصادی و تحقیقاتی زیادی دارند. توزیع فلزات روی پایه های ژئولیتی 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 کاتولن به ساختارهای ژئولیتی فرایندهای مختلفی در مقالات اشاره شده اند 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 کاتولن و شرایط سنتز در نوع محصول بدست آمده از نظر ساختار بلوری، میزان سیلیسیم و. در آلومینیم، توزیع آنها در شبکه بلور و پایداری گرمایی مؤثر است [۳]. برخی از روشها ژئولیت در کالبد کاتولن متبلور می شود و در برخی دیگر کاتولن می تواند به ژئولیت خالص تبدیل شود. در اغلب این فرایندها نخست باید کاتولن را برای واکنش فعال کرد. بنابراین در سنتز ژئولیت ها معمولاً از دو نوع کاتولن فعال شده استفاده می شود. نوع اول متاکاتولن (کاتولن گرما دیده در دمای $750^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$) و نوع دیگر کاتولن تکلیس شده (کاتولن گرما دیده در دمای 925°C) است. تبدیل های گرمایی کاتولن در محدوده دماهای بالا با روشهای مختلف مطالعه شده است [۴-۶]. نتایج نشان می دهد که کاتولن 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 می یابد. دمای مناسب برای فعال سازی کاتولن برای تبدیل به ژئولیت بر حسب نوع ساختار مورد نظر متفاوت است. طول زمان گرمایش نیز در خلوص ساختاری مؤثر است [۶]. برای سنتز پایه های ژئولیتی با پایداری گرمایی بالاتر می بایستی نسبت سیلیسیم به آلومینیم (Si/Al) در شبکه افزایش یابد. بنابراین باید علاوه بر کاتولن مقداری سیلیس اضافی به مخلوط واکنش کننده اضافه کرد و یا کاتولن را با اسید شستشو داد تا مقداری 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 می توان به کاتولن اضافه کرد. هنگامی که از منابع سیلیس اضافی استفاده می شود مخلوط واکنش پس از اختلاط باید مدتی در دمای محیط نضج یابد [۷].

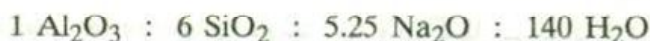
کشور ما دارای کانسارهای زیاد و غنی از کاتولنهایی است که در نوع و درصد کانیهای تشکیل دهنده و ناخالصی ها تفاوتهایی دارند. این ویژگیها می توانند در نهایت در نوع ساختار، ترکیب شیمیایی، میزان خلوص ساختاری و بهره دهی مؤثر باشد. در این مقاله کاتولنهای زنوز آذربایجان، رخ سفید گناباد خراسان و سمیرم اصفهان با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

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 پایه زئولیتی Y که از قابلیت پایداری ساختاری مناسبی برخوردار است، به دست آیند. از طرف دیگر نوع و میزان سیلیس اضافی و تأثیر آن در مشخصات ساختاری زئولیت Y به دست 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 110°C و بالاخره غربال کردن با الک آزمایشگاهی $80\ \mu\text{m}$ برای فرایندهای بعدی آماده شدند. سپس با گرمایش نمونه‌ها در بوتۀ چینی در دمای 750°C و بمدت ۵ ساعت کائولن به متاکائولن تبدیل شد. این سنتز به روش آبی گرمایی و در شرایط ایستایی با استفاده از اتوکلاو فولادی ویژه با جدار داخلی تفلون و به ظرفیت $100\ \text{ml}$ 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 100°C بمدت ۲۴ ساعت گرماداده 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 جدا کردن جسم جامد حاصل با استفاده از یک دستگاه مرکز گریز، آنرا در دمای 110°C خشک کردیم. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مناسبترین نسبت مولی مواد اولیه لازم برای ساخت زئولیت Y از کائولن‌های زنوز، رخ سفید و سمیرم متفاوت است و این نسبت‌ها در مورد کائولن زنوز به شرح زیر است:



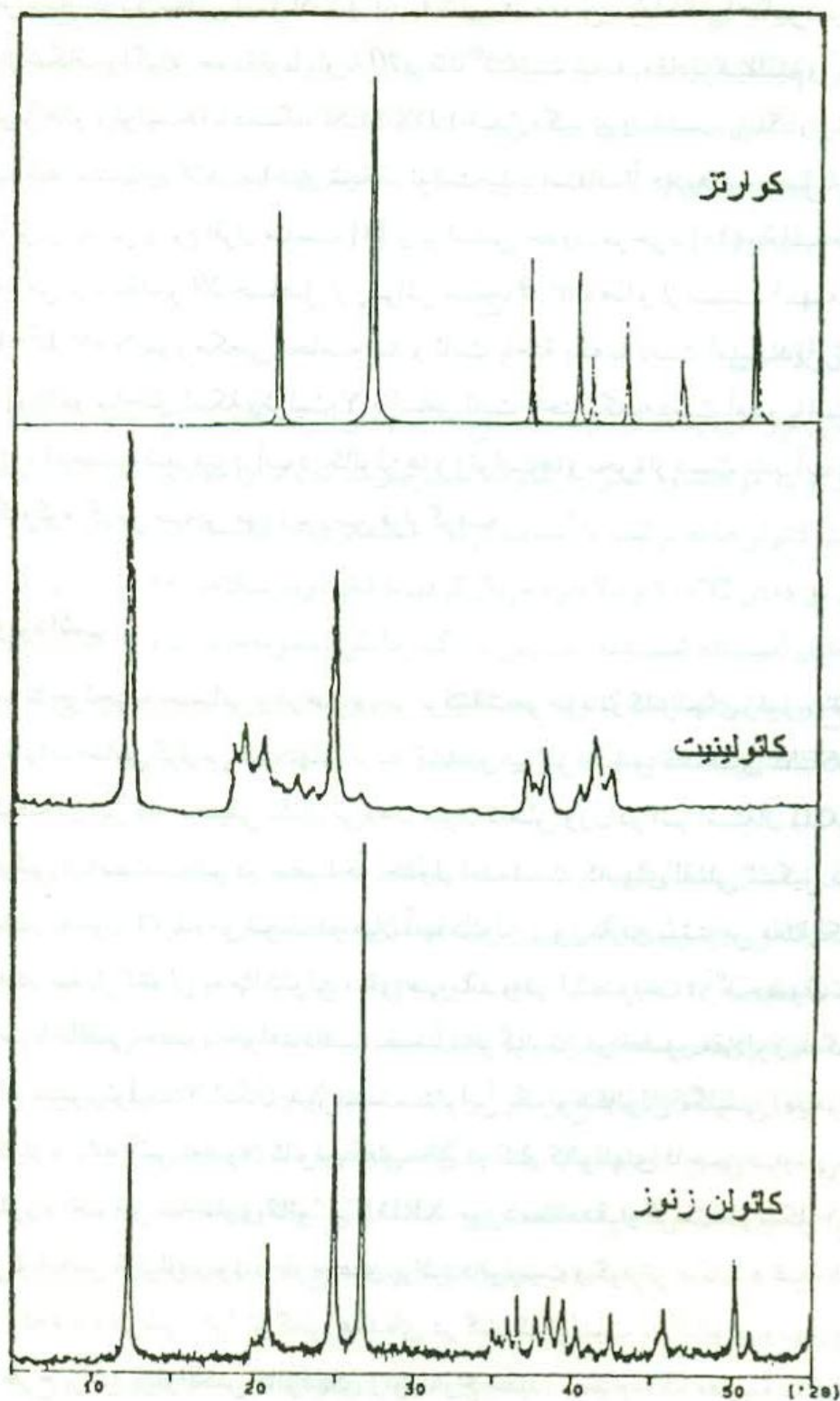
شرح کامل آماده‌سازی ژل‌ها در جای دیگر آمده است [۸].

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

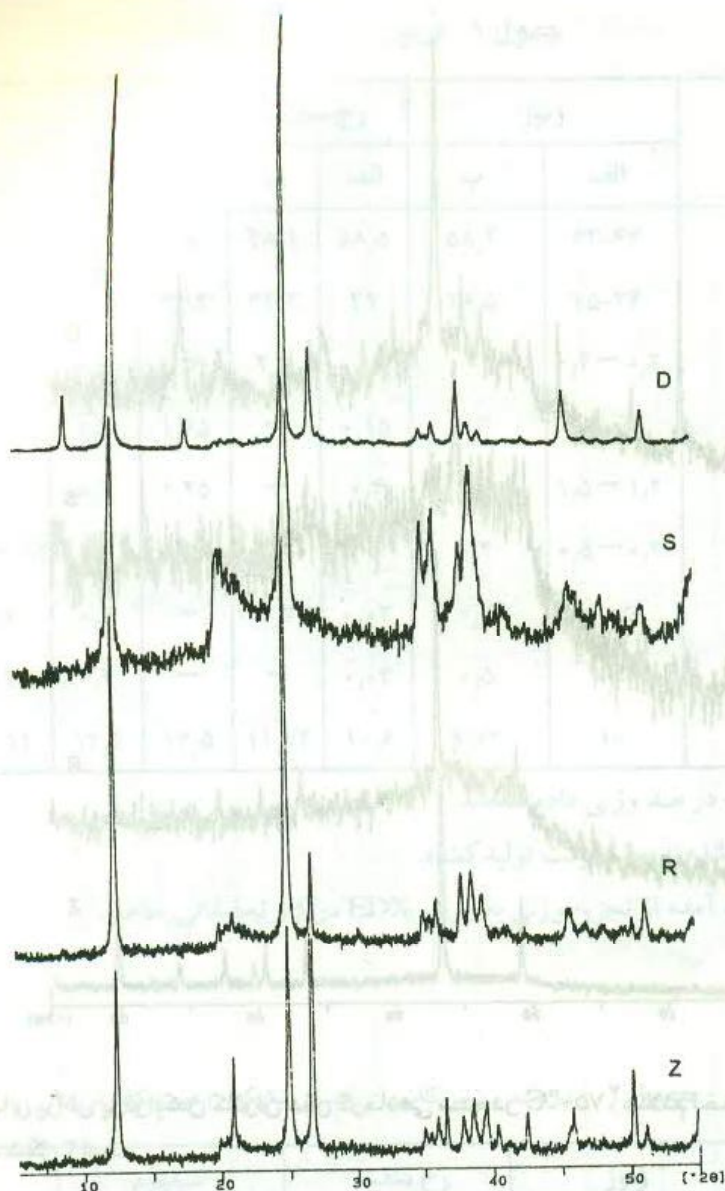
از پراش سنج پرتو ایکس استفاده شد. آند به کار رفته مس با $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ بود. داده‌های پراش از شکاف و اگرای خودکار با زاویه 2θ از 5° تا 55° ثبت شدند. مقادیر سیلسیم و آلومینیم در کائولن‌ها و ژئولیت‌ها با دستگاه EDX/SEM اندازه‌گیری و نسبت Si/Al در ژئولیت‌ها محاسبه شد. نسبت Si/Al در ساختار شبکه ژئولیت 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 یاخته یک به دست آمد. بدین ترتیب نسبت Si/Al در ساختار شبکه ژئولیت Y براساس ثابت یاخته یک به دست آمد و با استفاده از مرجع [۱۰] محاسبه شد. میزان آب در کائولن‌ها و ژئولیت‌ها و نحوه 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 دهنده 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 به صورت ناخالصی حضور خواهد داشت. ضمناً بنابر گزارش در حضور مقادیر زیاد کوارتز در کائولن سنتز ژئولیت Y امکان پذیر نیست. بنابراین یک نوع کائولن انگلیسی (دیاموند) با مقادیر کوارتز پایین نیز به عنوان 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 پرتو ایکس کائولنهای زنوز، رخ سفید، سمیرم را در مقایسه با کائولن دیاموند نشان می‌دهد. حروف S، R، Z و D به ترتیب به عنوان نماد برای مشخص ساختن کائولن‌های زنوز، رخ سفید، سمیرم و دیاموند به کار رفته‌اند. مقدار کوارتز نسبتاً بالای

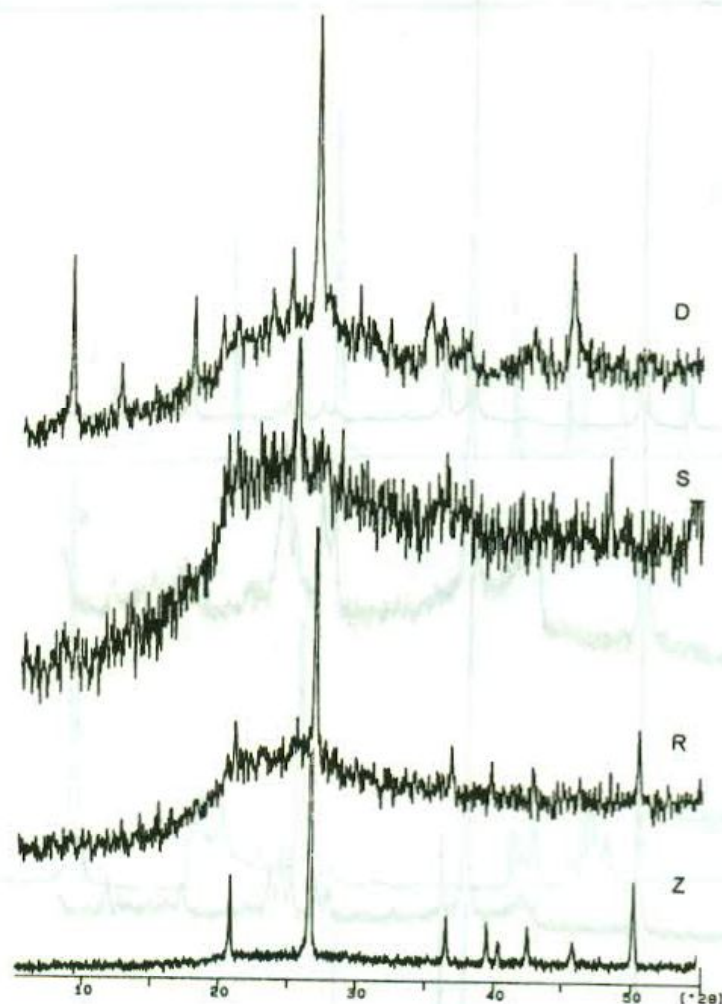


شکل ۱ مقایسه نقشهای پراش پرتو ایکس کئولون زنوز با کانیههای کئولینیت و کوارتز.



شکل ۲ نقشه‌های پراش پرتو ایکس کاتولن‌ها، زنوز = Z، رخ سفید = R، سمیرم = S، دیاموند = D.

کاتولن زنوز در مقایسه با سه کاتولن دیگر کاملاً مشهود است. با گرمادهی کاتولن‌ها در دمای 750°C ساختار بلوری تخریب می‌شود (شکل ۳). تخریب ناشی از واپاشی ساختار بلوری کاتولینیت است. کاتولینیت ترکیب آلومینو سیلیکاتی آبدار است که در دمای بالا آبهای خود را از دست می‌دهد و از این رو ساختارش واپاشی می‌کند. با آزاد شدن آبهای ساختاری است که گونه‌های سیلیسی و آلومینیومی قابل استفاده در سنتز زئولیت به عنوان منابع تأمین کننده آلومینیم و سیلیسیم شبکه زئولیتی به وجود می‌آیند.



شکل ۳ نقشه‌های پراش پرتو ایکس کائولن‌های گرمادهی شده در 750°C ، علائم اختصاری مشخصه کائولن‌ها همانند شکل ۲ است.

شکل ۴ نقشه‌های پراش پرتو ایکس زئولیت‌های به دست آمده از کائولنهای زنوز، رخ سفید و سمیرم را نشان می‌دهد. برای مقایسه نقش پراش پرتو ایکس نمونه‌ای از زئولیت Y تجاری شرکت یونیون کار باید آمریکا نیز در شکل نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نتیجه 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 زئولیت‌ها را بر اساس داده‌های EDX/SEM نشان می‌دهد. این نسبت حاصل مقادیر سیلیسیم و آلومینیوم

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 ₂ O ₃	۲۵-۲۴	۲۶٫۵	۲۹	۳۴٫۳	۳۷٫۴	۳۴٫۶	۳۶-۳۵	۳۱٫۱۶
Fe ₂ O 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 ₂ O	۰٫۰۵	۰٫۷	۰٫۰۳	۱٫۷	—	۰٫۷	۰٫۱	۰٫۷۲
K ₂ O	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 تولید کننده.

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

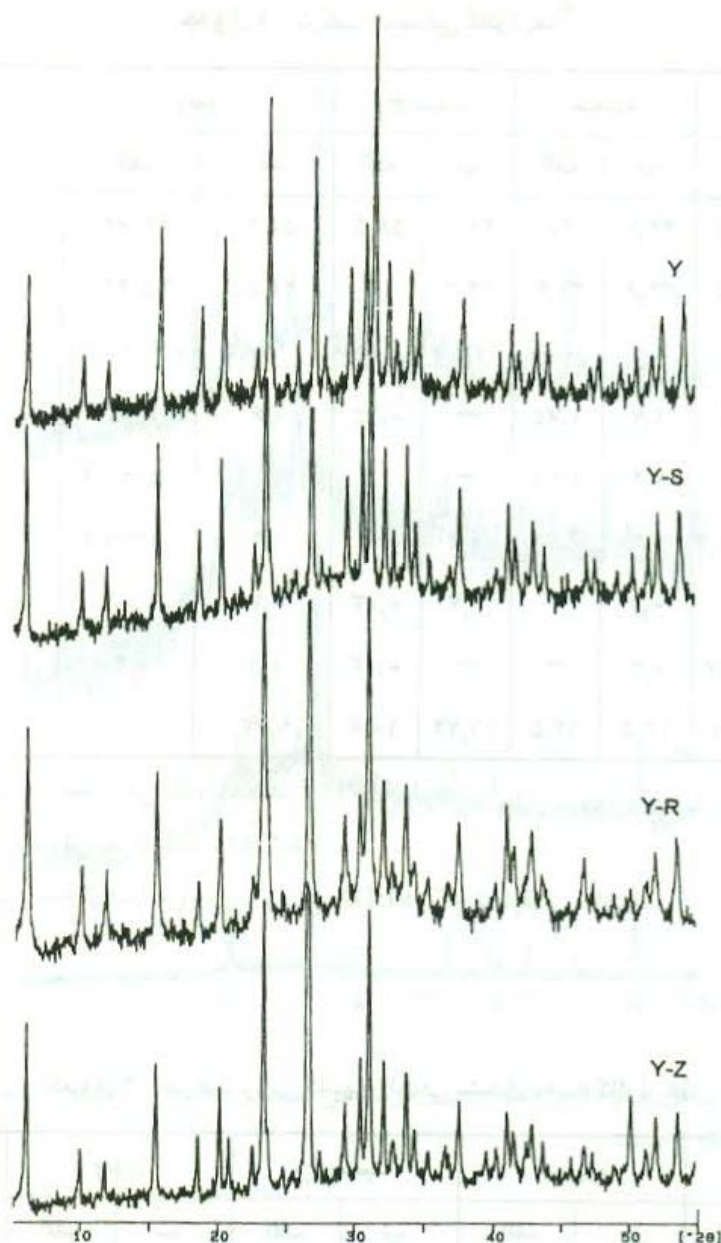
جدول ۲ درصد وزنی کانیهای اصلی تشکیل دهنده کائولن‌ها.

کائولن	زنوز		رخ سفید		سمیرم		دیاموند	
	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 تولید کننده.

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

ج : نتایج اعلام شده توسط سازمان زمین شناسی کشور.



شکل ۴ نقشه‌های پراش پرتو ایکس زئولیت‌های 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 شبکه زئولیت و نیز شامل عناصر سیلیسیم 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

جدول ۳ شاخص‌های ساختاری - شیمیایی زئولیت‌ها.

نمونه	روش EDX/SEM				روش کریستالوگرافی
	Si	Al	Si/Al	Si/Al	H ₂ O
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].

نتیجه‌گیری

خلاصه 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 کمی 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 ملاحظه کوارتز در کائولن موجب عدم سنتز زئولیت می‌شود، کائولنهای زنوز با بیش از ۲۰٪ کوارتز نیز به آسانی به زئولیت Y تبدیل می‌شوند.

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 Wiley 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 پزند، 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 Patterns for Zeolites", *Zeolites*, **10**, 396 S.
۱۲. زنجانی، م.ع.، عمرانی خواه، ج. و انواری، ف.، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۴، ۳، ۴۵-۵۶
۱۳. زنجانی، م.ع. و کشاورز، س.، ششمین سمینار بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران تهران، آبان ۱۳۷۶، ۵-۶