بررسي تأثير نسبت **Si/Al** اوليه زئوليت **Y** و شرايط عملياتي بر آلومينيوم‌زدايي هيدروترمال آن

امين بازياري[1]، يدا... مرتضوي[2]، عباسعلي خدادادي*[2]، نگهدار حسين پور[1] و ميترا بحري[1]
[1] دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسي شيمي- پرديس دانشکده‌هاي فني- دانشگاه تهران
[2]دانشيار دانشکده مهندسي شيمي- پرديس دانشکده‌هاي فني- دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۷/۳/۲۱ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۹/٤/۲۳ ، تاريخ تصويب ۸۹/٦/١٤)

چکيده

زئوليت‌هاي NaY با نسبت Si/Al چارچوبي متفاوت و به فرم سديم‌دار به شکل هيدروترمال سنتز شده و سپس با يون آمونيوم تعويض يوني شدند. مشخصات ساختاري نمونه‌هاي سنتزشده به وسيله آناليز پراش اشعه ايکس (XRD)، آناليز فلورسنس اشعه ايکس (XRF)، تصاوير ميکروسکوپ الکتروني (SEM) و تعيين سطح ويژه (BET) به دست آمدند. سپس اثر متغيرهاي عملياتي آلومينيوم‌زدايي هيدروترمال يعني دما، زمان و فشار جزئي بخار آب بر آلومينيوم‌زدايي چارچوب زئوليت‌هاي Y و ساختار آنها به وسيله آناليزهاي XRD و BET تعيين شد. با توجه به آزمايش‌هاي انجام‌شده براي زئوليت با نسبت اتمي Si/Al برابر با ۱/٦۹، آلومينيوم‌زدايي هيدروترمال موفقيت‌آميز نبود، در حالي که براي زئوليت با نسبت اتمي Si/Al برابر با ٢/٤٤ آلومينيوم‌زدايي با موفقيت انجام شد. فراوري هيدروترمال سبب خروج تعدادي از آلومينيوم‌هاي چارچوبي شده که در نتيجه آن نسبت Si/Al چارچوب زئوليت از ٢/٤٤ تا ۱۲/۳ افزايش يافته است، به طوري که با سخت‌تر کردن شرايط فراوري هيدروترمال، ميزان آلومينيوم‌زدايي بيشتر شد، اما درصد کريستاليتي زئوليت از ۱۰۰ به ٦۸ درصد کاهش يافت. همچنين در اثر آلومينيوم‌زدايي هيدروترمال، سطح ويژه زئوليت فوق پايدار نسبت به زئوليت Y مادرش تا حدود ۲۰۰ m^2/g کاهش يافت.

واژه‌هاي کليدي: فوجاسيت، زئوليت Y فوق پايدار، آلومينيوم‌زدايي، هسته افشاني

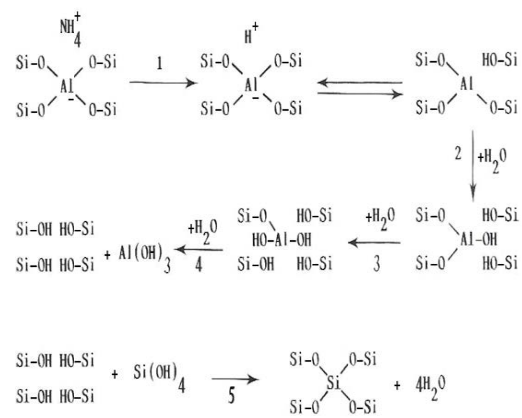
مقدمه

زئوليت Y با اندازه ذرات ميکروني به واسطه ويژگي‌هاي خاص از قبيل قابليت داشتن فعاليت کاتاليزوري زياد، سطح ويژه بالا و ساختار کريستالي نانو حفره‌اي اهميت قابل توجهي دارد. اين زئوليت به عنوان پرکاربردترين عضو خانواده فوجاسيت، نقش مهمي را در صنايع نفت و بخصوص واحد کراکينگ کاتاليزوري بستر سيال (FCC) ايفا مي‌کند، به طوري که در سال ۲۰۰۵ حدود ۸۰۰ ميليون دلار در جهان براي کاتاليست‌هاي FCC پرداخت شده است و اين رقم حدود ۳۰ درصد کل بازار کاتاليست پالايشگاه‌ها را شامل مي‌شود[۱].

کاتاليزورهاي FCC حاوي زئوليت Y ميکرواندازه با نسبت سيليس به آلومينيوم (Si/Al) بالا، فعاليت کاتاليزوري بالايي دارند و مي‌توان از آنها در تبديل گازوئيل خلأ کم‌ارزش با نقطه جوش بالا به محصولات باارزش با نقطه جوش پايين‌تر از قبيل بنزين و سوخت ديزل استفاده کرد [۲]. سنتز مستقيم زئوليت Y محدود به نسبت (Si/Al) چارچوبي ۲/۸ و کمتر است [۳]. دليل اين موضوع آن است که شرايط مورد نياز براي توليد زئوليت Y با نسبت Si/Al بزرگ‌تر از ۲/۸ منجر به تشکيل ناخالصي و کاهش کريستاليتي در زئوليت Y سنتزي مي‌شود. از اين رو اغلب توليد تجاري زئوليت Y محدود به نسبت Si/Al پايين‌تر از ۲/۸ است. به هر حال از همان زمان‌هاي اوليه استفاده از زئوليت Y در کاتاليست FCC، به رابطه پايداري هيدروترمال اين زئوليت با نسبت Si/Al زئوليت پي برده شده بود. اين موضوع منجر به به وجود آمدن روش‌هاي بهبود دهنده شد تا توسط اين روش‌ها نسبت Si/Al زئوليت Y سنتز شده را افزايش دهند. در نتيجه بااستفاده از اين روش‌ها محققان توانستند زئوليت Y با نسبت Si/Al بالاتري توليد کنند که عنوان زئوليت Y فوق پايدار (USY) به آنها نسبت داده شدو استفاده از آنها براي ساخت کاتاليست FCC به سرعت گسترش يافت. ميزان اولفين بالا، عدد اکتان بالاي بنزين، کاهش تشکيل کک، پايداري حرارتي و هيدروترمال بالاي زئوليت Y فوق پايدار جالب توجه بود. آلومينيوم زدايي

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۶۹۶۷۷۹۲ , فاكس : ٦٦٩٥٧٧٨٤ ، Email: khodadad@ut.ac.ir

هيدروترمال شامل تكليس شكل آمونيومي يا هيدروژني يک زئوليت در حضور بخار آب در دماهاي بالاتر از حدود $500°C$ ميباشد. در اين فرايند، هيدروليز پيوندهاي Si-O-Al منجر به آلومينيوم زدايي چارچوب زئوليت ميشود كه در نتيجه آلومينيوم به صورت اجزاي خنثي يا كاتيوني از چارچوب خارج ميشود [٤ و ٥] كه اين اجزاي آلومينيومي در حفرات، كانال‌ها و روي سطح زئوليت باقي مي‌مانند. در فرايند آلومينيوم زدايي هيدروترمال نه تنها آلومينيوم از چارچوب زئوليت Y جدا مي شود بلكه نوآرايي ساختاري نيز اتفاق ميافتد. حين نوآرايي ساختاري سايت‌هاي ناقص باقيمانده از آلومينيوم زدايي به وسيله سيليكا جايگزين مي‌شوند و در نتيجه يک چارچوب سيليكوني بسيار پايدار بوجود مي‌آيد [٦ و ٧]. در سايت-هايي كه نوآرايي ساختاري اتفاق نمي‌افتد سايت‌هاي ناقص به صورت آشيانه‌هاي هيدروكسيل مي‌باشند. مكانيزم‌هايي براي آلومينيوم‌زدايي چارچوب زئوليت پيشنهاد شده [٨-١٠] كه از اين بين مكانيزم پيشنهاد شده توسط ماهر و همكارانش [٩] مقبوليت بيشتري يافته است. اين مكانيزم شامل انتقال و جاسازي سيليكا به درون جاهاي خالي ايجاد شده در اثر آلومينيوم زدايي است (شكل ۱).



شكل ۱: مكانيزم آلومينيوم زدايي چارچوب زئوليت از طريق هيدروليز چارچوب و پايدار شدن ساختار آن بوسيله مهاجرت و جاسازي سيليكون [۱۱]

سيليكاي مورد نياز براي پر كردن جاهاي خالي از آن قسمت‌هايي از كريستال كه حين آلومينيوم زدايي هيدروترمال تخريب شده‌اند تأمين مي‌شود [١٢]. سيليكا از بخش‌هاي تخريب شده زئوليت تحت حضور بخار به درون سايت‌هاي ناقص چارچوب مهاجرت مي‌كند كه در آنجا در چارچوب گنجانده مي‌شوند. بخش‌هاي تخريب شده چارچوب منجر به تشكيل مزوحفرات در ساختار زئوليت مي‌گردند [١٣] .

هدف از اين تحقيق سنتز زئوليت Y با نسبت‌هاي Si/Al مختلف و بررسي تأثير نسبت Si/Al اوليه و همچنين متغيرهاي عملياتي بر آلومينيوم زدايي هيدروترمال اين نوع زئوليت مي باشد كه به وسيله آناليز فلورسنس اشعه ايكس (XRF)، تصاوير ميكروسكوپ الكتروني (SEM)، آناليز پراش اشعه ايكس (XRD) و اندازه گيري سطح ويژه (BET) تعيين مي شوند.

بخش تجربي

زئوليتY با نسبت اتمي Si/Al حدود ٢/٤٤ با استفاده از روش هسته افشاني سنتز شد [١٤]. محلول مورد نياز براي تهيه ژل (١) كه تأمين كننده هسته هاي لازم براي سنتز اين زئوليت Y بود با تركيب ذيل (نسبت ها مولي مي باشند):

$$10.67\ Na_2O : Al_2O_3 : 10\ SiO_2 : 180\ H_2O \qquad (1)$$

و با استفاده از محلول سيليكات سديم (Merck)، آلومينات سديم جامد (Riedel-de Haën)، قرص هيدروكسيد سديم (Merck) و آب مقطر ساخته شد. مقادير لازم آب مقطر ، هيدروكسيد سديم و آلومينات سديم در يک ظرف پلاستيكي و به وسيله همزن مغناطيسي كاملاً حل شدند. مقدار مورد نياز از اين محلول به آرامي به محلول سيليكات سديم اضافه شده و حداقل به مدت ١٠ دقيقه هم زده شد. سپس به محلول اجازه داده شد تا به مدت ٢٤ ساعت در دماي محيط (حدود $26°C$) بماند. ژل(٢) نيز مانند ژل (١) با اضافه كردن قطرات محلول سيليكات سديم به محلول آلومينات سديم و با تركيب نهايي ذيل ساخته شد:

$$4.3\ Na_2O : Al_2O_3 : 10\ SiO_2 : 180\ H_2O \qquad (2)$$

در مرحله پاياني مقدار مورد نياز از ژل (١) به آرامي به ژل (٢) و تحت دور بالاي همزن توربيني اضافه شد تا مخلوط نهايي با تركيب ذيل حاصل گردد:

$$4.62\ Na_2O : Al_2O_3 : 10\ SiO_2 : 180\ H_2O \qquad (3)$$

مخلوط به درون ظرفي از جنس PTFE ريخته شد، در ظرف را بسته و پس از ٢٤ ساعت زمان دهي در دماي محيط، مرحله كريستاليزاسيون هيدروترمال به مدت

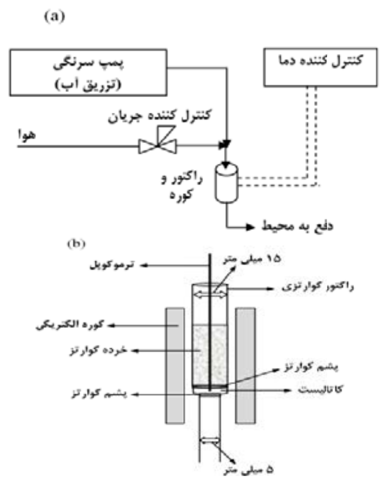
٦ ساعت درون آون با دماي ۱۰۰°C انجام گرفت. در روش دوم، که از هسته‌هاي اوليه استفاده نمي‌شد، محلول آلومينات سديم تهيه شده با تركيب مولي $٦/٥Na_2O:Al_2O_3:١٦٣H_2O$ به محلول سيليكات سديم اضافه‌شد تا تركيب ذيل حاصل گردد:

$$١٢/١٥Na_2O:Al_2O_3:١٧/٩٦SiO_2:٣١٩/٨٥H_2O \quad (٤)$$

پس از ۲۲ ساعت زمان دهي در دماي محيط، مرحله كريستاليزاسيون به مدت ۲۲ ساعت در دماي ۱۰۰°C انجام گرفت. سپس زئوليت‌هاي حاصل با آب مقطر شستشو شده تا pH آب روي نمونه ها به ۷ برسد. نمونه ها به مدت ۱۲ ساعت در دماي ۱۰۰°C خشک شدند. زئوليت‌هاي NaY بدست آمده دو بار و هر بار به مدت سه ساعت با محلول یک مولار نيترات آمونيوم (Merck)، تحت شرايط رفلاکس و در دماي ۸۰°C تعويض يوني شدند. پس از هر بار تعويض يوني زئوليت با آب مقطر كاملاً شسته شده تا يون‌هاي نيترات و سديم روي سطح كريستال‌ها كاملاً شسته شود. بر اساس آناليز جذب اتمي (AA) بيش از ۷۰ درصد از سديم موجود در ساختار زئوليت با آمونيوم تعويض يوني گرديد. نهايتاً زئوليت‌هاي تعويض يوني شده به مدت ۱۲ ساعت در دماي ۱۰۰°C خشک شدند. فراوري هيدروترمال زئوليت هاي آلومينيوم زدايي شده در يک راکتور جرياني طراحي شده در آزمايشگاه انجام شد که متشکل از يک راکتور لوله‌اي از جنس کوارتز با قطر داخليmm ۱۵ بود که در يک کوره الکتريکي عمودي دما بالا، دماي کوره با يک کنترل کننده دماي PID کنترل مي شد، قرار مي گرفت (شکل ۲).

تقريباً ۱ گرم از هر نمونه درون راکتور قرار داده شد. حدود ۲۰ سانتي متر خرده کواتز بالاي بستر زئوليتي ريخته شد تا جريان هوا/بخار آب را پيش گرم کند. به منظور توليد جرياني از بخار در هوا، آب مقطر توسط پمپ سرنگي و با دبي کنترل شده به درون راکتور تزريق شد.

در اين آزمايش ها از يک روش بخار زني برنامه ريزي شده دمايي براي تهيه زئوليت Y فوق پايدار (USY) استفاده شد. دماي بستر زئوليتي با شيب دمايي °C/min ۳ تا دماي نهايي بخار زني افزايش يافته و به مدت زمان معيني در دماي نهايي مورد نظر باقي ماند. تزريق آب به راکتور از دماي ۲۰۰°C آغاز مي‌شد. به منظور توليد فشار جزئي دلخواه بخار آب، سرعت تزريق آب توسط پمپ سرنگي قابل تنظيم بود. پس از خاموش کردن کوره تزريق آب در ۲۰۰°C متوقف شد. هنگامي‌که دماي بستر به ۱۰۰°C رسيد جريان هواي خشک متوقف گرديد. نهايتاً زئوليت‌هاي فوق پايدار به مدت ۱۲ ساعت در دماي ۱۰۰°C خشک شدند.



شکل ۲: شماتيک دستگاه آزمايشگاهي ساخته شده براي آلومينيوم زدايي هيدروترمال

آناليز و تعيين مشخصات

پراش اشعه ايکس(**XRD**)

تغييرات ساختاري ايجاد شده در اثر فراوري هيدروترمال به وسيله آناليز پراش اشعه ايکس زئوليت Y تعويض يوني شده و نمونه هاي USY تعيين گرديد. الگوهاي اشعه ايکس توسط پراش سنج فيليپس مدل X'Pert (با استفاده از تابش $CuK\alpha_2$، Å λ=١/٥٤٤٣٩) در بازه 2θ بين°٥ تا °٤٥ و سرعت اسکن ١/٥°/min بدست آمد. کريستاليتي نسبي (C_R) و اندازه سلول واحد (a_0) به ترتيب با استفاده از استانداردهاي ASTM D3906 و ASTM D3942 تعيين گرديد. از پيک هاي (٥١١)، (٤٤٠)، (٥٣٣) و (٥٥٥) براي تعيين اين دو مشخصه استفاده شد. پودر سيليکون بسيار خالص به عنوان استاندارد کاليبراسيون دستگاه XRD به کار برده شد. تعداد آلومينيوم چارچوبي نمونه ها از پارامتر سلول واحد و رابطه فلانيگان [۱۵] (معادله ٥) براي زئوليت با نسبت اتمي Si/Al=١/٦٩:

$$N_{Al}=١١٥/٢(a_0-٢٤/١٩١) \quad (٥)$$

و رابطه سون [١٦] (معادله٦) براي زئوليت با نسبت اتميSi/Al=٢/٤٤ بدست آمد.

$$N_{Al}=۱۰۷/۱(a_0-۲٤/۲۳۸).$$ (٦)

تعيين مساحت سطح (**BET**)

سطح ويژه نمونه ها با استفاده از دستگاه CHEMBET-3000 (Quantachrome) اندازه گيري شد. پس از گاز زدايي حدود ۰/۱ گرم از هر نمونه زئوليت به مدت ٤ ساعت در دماي ٤۰۰°C، سلول حاوي نمونه در نيتروژن مايع ۷۷ كلوين غوطه ور گرديد. سپس جريان N_2/He ۱۵% از روي نمونه عبور داده شد. پس از به تعادل رسيدن جذب نيتروژن سلول در حمام آب موجود در دماي محيط غوطه ور گرديد. مقدار نيتروژن دفع شده توسط شناساگر هدايت حرارتي (TCD) اندازه گيري شد.

ميكروسكوپ الكتروني (**SEM**)

اندازه متوسط كريستال‌ها و شكل آنها از تصاوير SEM تهيه شده با دستگاه CAMSCAN MV2300 (Instruments Oxford) بدست آمد. پيش از عكس برداري، نمونه ها درخلأ بوسيله طلا پوشش داده شدند.

فلورسنس اشعه ايكس(**XRF**)

از آناليز XRF براي تعيين درصد وزني SiO_2 و Al_2O_3 موجود در زئوليت‌هاي مادر سنتز شده و يافتن رابطه مناسب براي تعيين تعداد آلومينيوم چارچوبي بر اساس مقايسه نتايج XRF و XRD استفاده شد. دستگاه استفاده شده مدل PW2404 (PHILIPS) بود.

نتايج

فلورسنس اشعه ايكس (**XRF**)

زئوليت Y مادر زئوليت سنتز شده قبل از فرايند آلومينيوم زدايي است. جدول‌هاي (۱) و (۲) درصد وزني سيليكا (SiO_2) و آلومينا (Al_2O_3) را براي زئوليت‌هاي Y مادر را نشان مي‌دهد كه بر اساس آناليز XRF بدست آمده است. با انجام محاسبات ساده‌اي نسبت اتمي Si/Al چارچوب زئوليت‌ها، با فرض اينكه ميزان آلومينوسيليكات هاي آمورف همراه زئوليت‌ها ناچيز باشد، براي زئوليت‌هاي Y با نسبت Si/Al كوچكتر و بزرگتر به ترتيب ١/٦٩ و ٢/٤٤ به دست آمد.

ميكروسكوپ الكتروني (**SEM**)

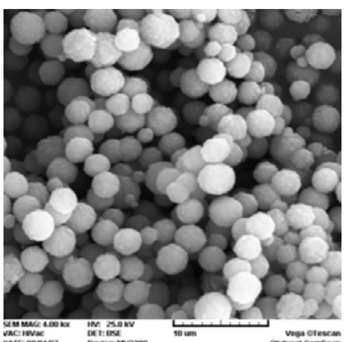
همچنان‌كه در شكل‌هاي (٣) و (٤) نشان داده شده است زئوليت‌هاي سنتز شده با روش‌هاي مختلف اندازه كريستال‌هاي مختلفي داشتند. براي زئوليت با نسبت Si/Al=١/٦٩ روش سنتز منجر به توليد كريستال‌هاي كروي با اندازه متوسط ۲/۵ ميكرومتر شد. براي زئوليت با نسبت Si/Al=٢/٤٤ روش سنتز، روش هسته افشاني، منجر به توليد كريستال هاي چندوجهي با اندازه متوسط كريستال ٠/٤٥ ميكرومتر گرديد.

جدول۱**:** درصد وزني سيليكا و آلومينا براي زئوليت **Y** با نسبت **Si/Al=۱/۶۹**

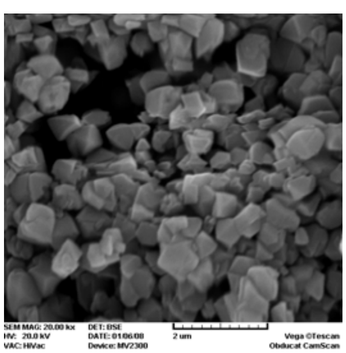
Y zeolite(Si/Al=1.69)	Al_2O_3	SiO_2
Wt%	22.50	44.66

جدول۲**:** درصد وزني سيليكا و آلومينا براي زئوليت **Y** با نسبت **Si/Al=۲/۴۴**

Y zeolite(Si/Al=2.44)	Al_2O_3	SiO_2
Wt%	15.38	44.39



شكل ۳: تصوير ميكروسكوپ الكتروني زئوليت **Y** با **Si/Al=1.69**



شكل ۴: تصوير ميكروسكوپ الكتروني زئوليت **Y** با **Si/Al=2.44**

کريستاليتي نسبي، اندازه سلول واحد و تعداد آلومينيوم هاي چارچوبي در سلول واحد

پراش اشعه ايکس روشي است که به وسيله آن مي توان ساختار کريستالي را تعيين نمود. جدول‌هاي (۳) و (٤) به ترتيب شرايط آلومينيوم زدايي هيدروترمال و نتايج آن را نشان مي‌دهند. شکل‌هاي (٥) و (٦) طيف‌هاي XRD مربوط به زئوليت‌هاي مادر و زئوليت‌هاي فراوري شده را نشان مي دهد. براي تعيين کريستاليتي نسبي، زئوليت تعويض يوني شده آلومينيوم زدايي نشده NH_4NaY به عنوان مرجع در نظر گرفته شد براي زئوليت با Si/Al=۱/٦۹، آلومينيوم زدايي هيدروترمال، USY1 و USY2، موفقيت آميز نبوده و کريستاليتي بشدت کاهش يافت. دليل اين پديده مقدار زياد آلومينيوم چارچوبي زئوليت با نسبت Si/Al اوليه ۱/٦۹ مي باشد که در اثر آلومينيوم زدايي شديد ساختار، تخريب شديدي را منجر شده است. به طور کلي هر چه نسبت Si/Al اوليه بزرگتر باشد چارچوب زئوليت تنش کمتري را متحمل خواهد شد [۱۷] . احتمالاً به دليل محتواي بالاي آلومينيوم اين نمونه زئوليت، تعداد مزوحفرات بزرگ ايجاد شده در ساختار بالا بوده که در نتيجه آن ميزان تخريب ساختار زياد شده است، به هم پيوستن مزوحفرات نيز مي تواند تخريب بيشتري را منجر شود [۱۸] . براي زئوليت با نسبت Si/Al اوليه ۲/٤٤ آلومينيوم زدايي، USY3 الي USY8، موفقيت آميز بوده و ساختار کريستالي اين زئوليت با کريستاليتي نسبي بالايي حفظ شد. مي‌توان گفت دليل اين پديده ميزان کمتر آلومينيوم اوليه اين زئوليت و در نتيجه آلومينيوم زدايي ملايم‌تر چارچوب آن مي باشد. اگرچه اندازه کريستال هاي زئوليت‌هاي مادر متفاوتند ليکن اين تفاوت نمي‌تواند دليل عدم موفقيت آلومينيوم‌زدايي زئوليت با نسبت Si/Al اوليه ۱/٦۹ در مقايسه با زئوليت با نسبت Si/Al اوليه ۲/٤٤ باشد زيرا معمولاً موفقيت آلومينيوم زدايي زئوليت‌هاي Y داراي اندازه کريستال‌هاي ۰/٥-۲/٥ ميکرون، با نسبت Si/Al بالاتر از ۲ گزارش مي شود [۱۹] . بنابراين در شرايط آزمايش شده در اين تحقيق، نسبت Si/Al اوليه زئوليت پارامتر تعيين کننده‌ي امکان پذيري يا عدم موفقيت آلومينيوم‌زدايي هيدروترمال زئوليت، به منظور دستيابي به زئوليت Y فوق پايدار با کريستاليتي نسبي بالا، مي باشد. همان‌گونه که در شکل‌هاي (۷) و (۸) مشاهده مي شود براي دماهاي نهايي آلومينيوم زدايي هيدروترمال ٦۰۰°C و ۷۰۰°C کريستاليتي با گذشت زمان ابتدا با شيب بيشتري و سپس با شيب کمتري کاهش مي يابد که اين نشان دهنده پايداري بيشتر زئوليت‌هاي حاصل در برابر شرايط هيدروترمال است. شکل‌هاي (۹) و (۱۰) نشان مي‌دهند با کاهش فشار جزئي بخار آب در محدوده آزمايش شده کريستاليتي بيشتر حفظ مي‌شود.

با توجه به مکانيزم نشان داده شده در شکل (۱)، به نظر مي رسد با کاهش فشار جزئي بخار آب، مقدار آب در دسترس سايت‌هاي اسيدي کمتر شده و در نتيجه آلومينيوم زدايي از ساختار کمتر گرديده است. زمان بيشتر، فرصت بيشتري را در اختيار مي گذارد تا هم سايت هاي بيشتري به صورت H^+ در آمده و هم فرصت بيشتري در اختيار سايت‌هاي اسيدي تشکيل شده قرار مي‌دهد تا در معرض بخار آب قرار گيرند و در نتيجه آلومينيوم بيشتري از چارچوب خارج شود. همان‌گونه که در شکل (۱۱) مشاهده مي شود اندازه سلول واحد در اثر فراوري هيدروترمال تغيير کرده است. تغيير متغيرهاي عملياتي فراوري هيدروترمال موجب ايجاد تغيير در اندازه سلول واحد زئوليت Y گرديده به طوري که در محدوده شرايط عملياتي آزمايش شده با افزايش زمان و فشار جزئي بخار آب اندازه سلول واحد کوچکتر شده است. اين رفتار معمول زئوليت Y در کاتاليست‌هاي FCC است [۲].کلسيناسيون يک زئوليت Y تعويض يوني شده با يون آمونيوم در حضور بخار آب منجر به خارج شدن آلومينيوم از چهاروجهي‌هاي چارچوب زئوليت به موقعيت هاي غير چارچوبي مي شود. بخار آب فقط آلومينيوم هايي را که فقط با H^+، نه با Na^+ و نه NH_4^+، پيوند داشته باشد از ساختار خارج مي سازد [۱۱] . اين فرايند از هيدروليز پيوندهاي Si-O-Al در دماهاي بالا، تشکيل شده که منجر به توليد اجزاي آلومينيومي غير چارچوبي مي شود. گزارش شده است که سايت‌هاي ناقص توليدي در اثر آلومينيوم زدايي تا حد زيادي به وسيله سيليکون پر مي شود که اين منجر به توليد زئوليتي بسيار پايدار با نسبت Si/Al بالا مي شود. جايگزيني سيليکون به جاي آلومينيوم موجب تشکيل پيوند کوتاهتر Si-O، ۱/٦۱ Å، به جاي پيوند بلندتر Al-O، ۱/۷۳ Å، مي شود و در نتيجه اندازه سلول واحد زئوليت کاهش يافته، قطر دهانه حفرات و بزرگ حفره ها بيشتر مي شود.

جدول۳: شرايط بخارزني هيدروترمال

Sample	Liquid water flow (ml/hr)	Final temperature (°C)	Steaming time at final temperature (min)
USY1	26.8	475	60
USY2	26.8	600	60
USY3	26.8	600	30
USY4	26.8	600	60
USY5	2.6	600	60
USY6	26.8	700	30
USY7	26.8	700	60
USY8	2.6	700	60

جدول٤: مشخصات زئوليت هاي **Y** مادر و آلومينيوم زدايي شده

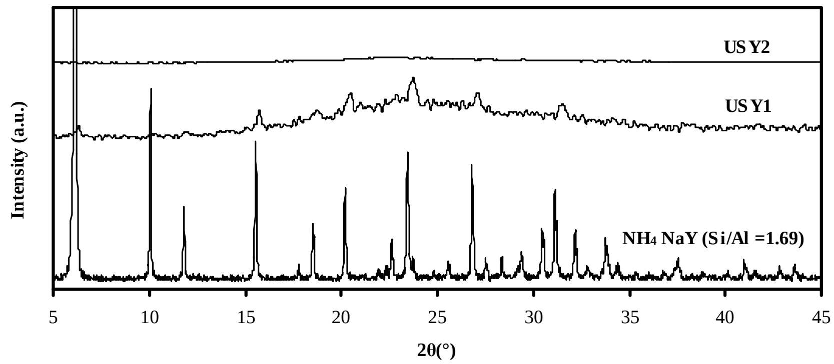
Sample	N_{Al}	Si/Al (Atomic ratio)	C_R (%)	a_0 (Å)
NH_4NaY(Si/Al=1.69)	71	1.69	100	24.8
NH_4NaY(Si/Al=2.44)	56	2.44	100	24.76
USY1	47	3.1	16	24.6
USY2	- - -	- - -	Amorphous	- - -
USY3	34	4.7	85	24.55
USY4	21	8.1	81	24.43
USY5	42	3.6	83	24.63
USY6	23	7.3	68	24.45
USY7	14	12.3	68	24.37
USY8	27	6.2	78	24.49

آلومينيوم زدايي را همچنين مي توان با آناليز XRD دنبال نمود زيرا در اثر آلومينيوم زدايي چارچوب زئوليت، مقادير 2θ پيک‌ها به 2θ بزرگتري انتقال پيدا مي کنند. همان‌طور که در جدول ٤ مشاهده مي شود با سخت تر شدن شرايط آلومينيوم زدايي تعداد آلومينيوم هاي چارچوبي کاهش يافته و از مقدار اوليه ٥٦ به ١٤ اتم آلومينيوم در سلول واحد تقليل يافته است. مقادير آلومينيوم غيرچارچوبي را مي‌توان از کسر تعداد آلومينيوم‌هاي چارچوبي پس از فراوري هيدروترمال از تعداد کل آلومينيوم هاي چارچوبي پيش از آلومينيوم زدايي بدست آورد. در تعيين نسبت Si/Al فرض شده که مجموع تعداد اتم‌هاي آلومينيوم و سيليکون چارچوبي سلول واحد همچنان ۱۹۲ باقي بماند و اجزاي غير چارچوبي، اجزاي آلومينيومي بوده و اتم هاي سيليکون را شامل نشوند.

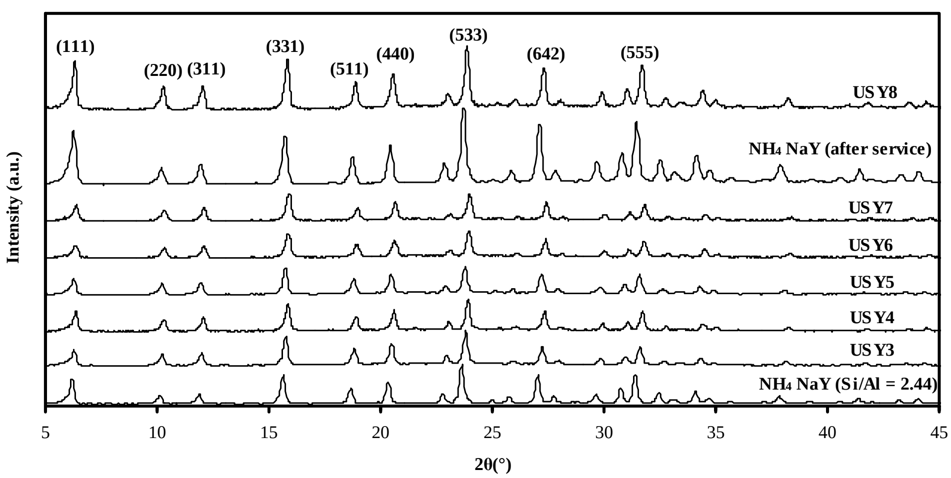
براي USY8، به دليل سرويس دستگاه شدت پيک-هاي پراش اشعه ايکس اين نمونه افزايش يافته است که مرجع مقايسه براي اين نمونه پراش اشعه ايکس زئوليت NH_4NaY مادر پس از سرويس دستگاه، شکل (٦)، مي باشد.

سطح ويژه

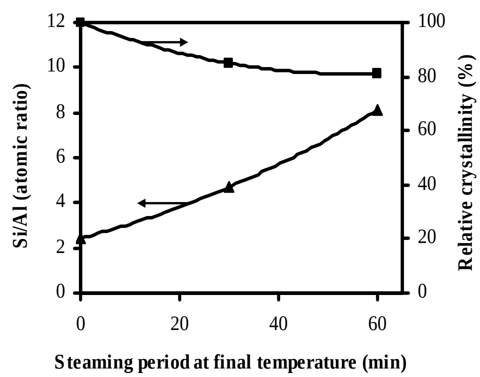
آناليز تعيين سطح ويژه تک نقطه‌اي براي زئوليت هاي مادر و تعدادي از زئوليت‌هاي آلومينيوم زدايي شده که فراوري آنها تحت فشار جزئي بخارآب ۰/۸ اتمسفر انجام شده بود در جدول (٥) مشاهده مي شود. همان‌گونه که از داده هاي جدول (٥) مشخص است با آلومينيوم زدايي از ساختار زئوليت سطح ويژه آن پايين آمده است که اين داده ها، داده هاي کريستاليتي نسبي را تأييد مي کند. اين پديده به دليل تخريب بعضي از قسمت‌هاي ساختار زئوليت، بالاخص محل‌هايي از ساختار که از آلومينيوم غني تر است، مي باشد که در اثر آلومينيوم زدايي بعضي از ميکرو حفرات به ميکرو حفراتي بزرگتر و/يا مزو حفرات تبديل شده و درنتيجه سطح ويژه پايين آمده است [۲۰].



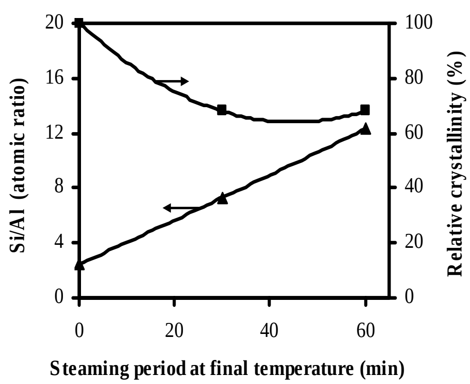
شکل ۵: پراش اشعه ایکس براي زئوليت **Y** با نسبت **Si/Al=1.69** بعد از تعويض يوني با نيترات آمونيوم، **USY1** و **USY2** حاصل از آن



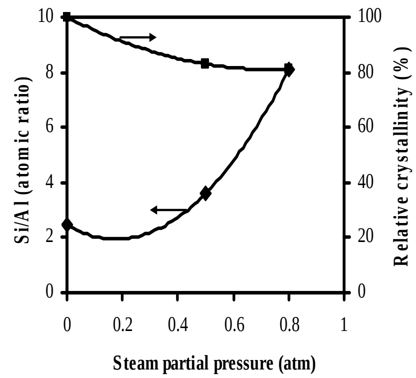
شکل ۶: پراش اشعه ایکس براي زئوليت **Y** با نسبت **Si/Al=2.44** از تعويض يوني با نيترات آمونيوم، **USY3** الي **USY8** حاصل از آن



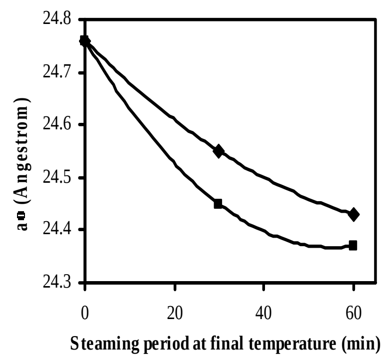
شکل ۷: تأثير زمان بخارزني بر نسبت **Si/Al** و درصد کريستاليتي نسبي در دماي نهايي**600 °C** و فشار جزئي بخار آب **0.8** اتمسفر براي زئوليت با نسبت **Si/Al=2.44**



شکل ۸: تأثير زمان بخارزني بر نسبت **Si/Al** و درصد کريستاليتي نسبي در دماي نهايي**700 °C** و فشار جزئي بخار آب **0.8** اتمسفر براي زئوليت با نسبت **Si/Al =2.44**



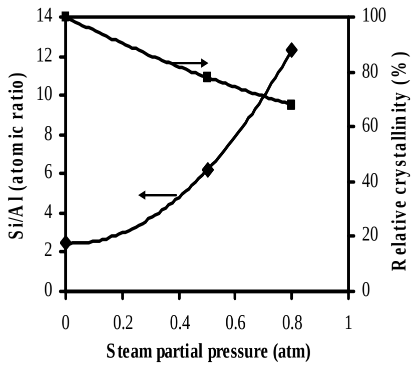
شکل ۹: تأثیر فشار جزئي بخار آب بر نسبت **Si/Al** و درصد کریستالیتي نسبي در دماي نهایي **600 °C** و مدت زمان بخارزني یک ساعت در این دما، براي زئولیت با نسبت **Si/Al =2.44**



شکل ۱۱: تأثیر زمان بخارزني بر اندازه سلول واحد (a_0) براي دماهاي نهایي **600 °C** (♦) و **700 °C**(■) در فشار جزئي بخار آب **0.8** اتمسفر براي زئولیت با نسبت **Si/Al = 2.44**

نتیجه گیري نهایي

به منظور تولید زئولیت Y فوق پایدار با استفاده از روش هیدروترمال مي بایست نسبت Si/Al زئولیت مادر از عدد خاصي که نزدیک به ۲ است بالاتر باشد. آلومینیوم زدایي هیدروترمال زئولیت Y با نسبت Si/Al کمتر از این مقدار منجر به تولید یک آلومینو سیلیکات آمورف مي شود. فراوري هیدروترمال موجب خروج تعدادي از آلومینیوم هاي چارچوبي شده که در نتیجه آن



شکل ۱۰: تأثیر فشار جزئي بخار آب بر نسبت **Si/Al** و درصد کریستالیتي نسبي در دماي نهایي**700 °C** و مدت زمان بخارزني یک ساعت در این دما، براي زئولیت با نسبت **Si/Al =2.44**

جدول **۵:** سطح ویژه بدست آمده از **BET** تک نقطه اي براي زئولیت هاي مادر و تعدادي از زئولیت هاي فوق پایدار شده

Sample	SSA (m^2/g)
Y zeolite(Si/Al=1.69)	800
USY1, USY2	Major loss of crystallinity
Y zeolite(Si/Al=2.44)	748
USY3	667
USY4	630
USY6	600
USY7	602

نسبت Si/Al چارچوب زئولیت بالاتر مي رود و با سخت تر کردن شرایط آلومینیوم زدایي هیدروترمال، میزان آلومینیوم زدایي بیشتر شده و نسبت Si/Al چارچوب بالاتر مي‌رود اما درصد کریستالیتي زئولیت پایین تر مي آید. اندازه سلول واحد زئولیت Y فوق پایدار کوچکتر از زئولیت Y مادرش است. سطح ویژه زئولیت فوق پایدار به دلیل تخریب بخش‌هایي از کریستال، که ناشي از آلومینیوم زایي هیدروترمال است، نسبت به زئولیت Y مادرش پایین تر مي آید.

مراجع

1- Howard, F. R. (2000). *Handbook of commercial catalysts: Heterogeneous catalysts*. CRC Press, Fourida, PP. 374.

2- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid catalytic cracking handbook*. 2nd Ed. Chapter 1, Gulf Pub. Co., Houston TX.

3- Yan, Z., Ma, D., Zhuang, J., Liu, X., Han, X., Bao, X., Chang, F., Xu, L. and Liu, Z. (2003). “On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation.” *J. Mol. Catal. A*, Vol. 194, PP. 153–167.

4- Beyer, H. K. (2001). “Dealumination techniques for zeolites.” H.G. Karge, J. Weitkamp eds., Springer-Verlag, Berlin, Germany, PP. 213-223.

5- Tonetto, G., Ferreira, M. L. and de Lasa, H. (2004). “Steam promoted mesoporosity in USY zeolites: structural properties and 1,2,4 TMB reactivity.” *J. Mol. Catal. A*, Vol. 216, PP. 83–99.

6- Peters, A. W., Cheng, W. C., Shatlock, M., Wormsbecher, R. F. and Habib, E. T. (1990). *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. D. Bartholeuf et al. eds., Plenum Press, New York, PP. 365.

7- Beltrán, F. H., Moreno-Mayorga, J. C., de Lourdes Guzmán-Castillo, M., Navarrete-Bolaños, J., González-González, M. and Handy, B. E. (2003). “Dealumination–aging pattern of REUSY zeolites contained in fluid cracking catalysts.” *Appl. Catal. A*, Vol. 240, PP. 41–51.

8- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press Inc, London.

9- Maher, P. K., Hunter, F. D. and Scherzer, J. (1971). “Crystal structures of ultrastable faujasites.” *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 101, PP. 266-278.

10- Von Ballmoos, R. (1981). “The ^{18}O-exchange method in zeolite chemistry.” Salle and Sauerlander, Frankfurt am main, PP.185.

11- Wang, Q. L., Giannetto, G., Torrealba, M., Perot, G., Kappenstein, C. and Guisnet, M. (1991). “Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH4NaY zeolite.” *J. Catal.*, Vol. 130, PP. 459-470.

12- Stach, H., Lohse, U., Tham, H. and Schirmer, W. (1986). “Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites.” *Zeolites*, Vol. 6, PP. 74.

13- Klinowski, J., Thomas, J. M., C. Fyfe, A. and Gobbi, G. C. (1982). “Monitoring of structural changes accompanying ultrastabilization of faujasitic zeolite catalysts.” *Nature*, Vol. 296, PP. 533-536.

14- Robson, H. (2001).Verified synthesis of zeolitic materials, Elsevier, Amsterdam, PP. 156–158.

15- Breck, D. W. and Flanigen, E. M. (1968) “Molecular sieves” *Soc. Chem. Ind.*, London, PP. 47-61.

16- Sohn, J. R., DeCanio, S. J., Lunsford, J. H. and O’Donnell, D. J. (1986). “Determination of framework aluminum content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands.” *Zeolites*, Vol. 6, PP. 225.

17- Kim, J. T., Kim, M. C., Okamoto, Y. and Imanaka, T. (1989). “Acid attack theory of dealumination in cation-exchanged faujasite.” *J. Catal*., Vol. 115, PP. 319-325.

18- Dutartre, R., Charles de Mrnorval, L., Di Renzo, F., McQueen, D., Fajula, F. and Schulz, P. (1996). “Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: influence of initial aluminum content and crystal size.” *Microporous Mater*. Vol. 6, PP. 311-320.

19- Sombatchaisak, S., Praserthdam, P., Chaisuk, C. and Panpranot, J. (2004). “An alternative correlation equation between particle size and structure stability of H-Y zeolite under hydrothermal treatment conditions.” *Ind. Eng. Chem. Res*., Vol. 43, PP. 4066-4072.

20- Triantafillidis, C. S., Vlessidis, A. G. and Evmiridi, N. P. (2000). “Dealuminated H-Y zeolites: influence of th degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H-Y zeolites.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, PP. 307-319.