



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

آلکیل دار کردن گزینشی بنزن با ۲- پروپانل بر روی کاتالیست
 H_3PO_4 -ZSM-5

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

محمد ارشدی

استاد راهنما

دکترمهران غیائی

۱۳۸۴

دانشگاه صنعتی اصفهان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

آلکیل دار کردن گزینشی بنزن با ۲- پروپانل بر روی کاتالیست
 H_3PO_4 -ZSM-5

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

محمد ارشدی

استاد راهنما

دکترمهران غیاثی

۱۳۸۴

دانشگاه صنعتی اصفهان

تشکر و قدردانی

سپاس بیکران خدای مهربان را، که در پناه سلامتی که به من ارزانی داد، توفیق فراگیری و کسب علم را به زندگیم هدیه داد. بعد از خدای متعال، موفقیت خودم را مرهون زحمات بی دریغ خانواده ام، به ویژه مادر عزیزم هستم که در تمام مراحل زندگی و تحصیلم، مشوق من بوده اند و هر چه دارم، بعد از خداوند، نتیجه زحمات های آنهاست.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر مهران غیائی که در طول دوران تحصیل و انجام این پایان نامه از راهنمایی ایشان بهره مند بوده ام، کمال سپاسگزاری قدر دانی را دارم. از جناب آقای امان اله امین زاده که استاد مشاور این پروژه بوده اند و از تجارب ارزنده اشان استفاده نموده ام، نهایت قدردانی را دارم.

از آقای دکتر شادپور ملک پور و خانم دکتر فخری سیدین آزاد، که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده داشته اند کمال تشکر و قدر دانی را دارم. از کلیه اساتید دانشکده شیمی، بخصوص اساتیدی که در محضر آنها کسب علم و ادب نموده ام، سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم آقایان محمد ابراهیم صداقت، فخرالدین موسوی نیا، علی مختاری، روزبه جواد کلباسی، علی عباسپور راد، مجید حاج ابراهیمی، حمید آقایی، امیر افتخار، علی باقری، سجاد دمیری، بهزاد کوشکی، کامران سمیعی، وحید شاعر، جواد برارنیا، حسن زندگی و خانم ها آرزیتا همتی، مقدم، و تمامی عزیزانی که در این مدت با اینجانب همکاری داشته اند، کمال سپاس و قدردانی را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

هفت	فهرست مطالب
ده	فهرست جداول
یازده	فهرست اشکال
۱	چکیده

فصل اول : مقدمه

۲	۱-۱- معرفی زئولیت ها
۴	۲-۱- ساختار کانال های داخلی در زئولیت ها
۵	۳-۱- خواص فیزیکی زئولیت ها
۵	۱-۳-۱- شکل ظاهری و اندازه ذرات زئولیت
۶	۲-۳-۱- چگالی
۶	۳-۳-۱- سختی
۶	۴-۳-۱- رنگ
۷	۵-۳-۱- هدایت الکتریکی
۷	۶-۳-۱- حجم منافذ در زئولیت های بدون آب
۷	۴-۱- خواص شیمیایی زئولیت ها
۷	۱-۴-۱- واکنش با اسیدهای قوی
۸	۲-۴-۱- واکنش با بازهای قوی
۹	۳-۴-۱- عوامل کی لیت کننده
۱۰	۵-۱- نقش زئولیت ها به عنوان جاذب
۱۰	۶-۱- زئولیت ها به عنوان تبادلگر یونی
۱۱	۷-۱- کاربرد کاتالیزوری زئولیت ها
۱۴	۸-۱- تاریخچه سنتز زئولیت ها
۱۵	۱-۸-۱- تهیه زئولیت از ژل های آلومینوسیلیکات

۹-۱- مکانیسم های تشکیل زئولیت.....	۱۶
۱-۹-۱- مکانیسم تشکیل ZSM-5.....	۱۹
۱-۱۰-۱- سنتز زئولیت های ZSM-5 در حضور یونهای تتراپروپیل آمونیم برمید.....	۲۱
۱-۱۱-۱- طبقه بندی کلی زئولیت ها.....	۲۳
۱-۱۱-۱- زئولیت های طبیعی.....	۲۳
۲-۱۱-۱- زئولیت های مصنوعی.....	۲۳
۱-۱۲-۱- آلکیلاسیون بنزن.....	۲۴
۱-۱۲-۱- تولید کیومن (ایزوپروپیل بنزن).....	۲۵
۱-۱۳-۱- مطالعاتی که برای سنتز کیومن انجام گرفته.....	۲۸

فصل دوم : بخش تجربی

۱-۲- مواد مصرفی.....	۳۳
۲-۲- تجهیزات و دستگاهها.....	۳۴
۳-۲- مراحل کارهایی که در طی این پروژه انجام شد.....	۳۴
۴-۲- سنتز زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت های مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 60, 80, 120$ و 170	۳۵
۱-۴-۲- تهیه زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 170$	۳۵
۲-۴-۲- تهیه زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 120$	۳۵
۳-۴-۲- تهیه زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 80$	۳۶
۴-۴-۲- تهیه زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 60$	۳۶
۵-۲- فعال کردن زئولیت های Na-ZSM-5 با H_3PO_4	۳۷
۱-۵-۲- روش تهیه زئولیت H_3PO_4 -ZSM-5.....	۳۷
۶-۲- تهیه زئولیت H-ZSM-5.....	۳۷
۷-۲- انجام واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن و بدست آوردن شرایط بهینه (نسبت مولی بنزن به ۲-پروپانل، دمای واکنش).....	۳۸
۱-۷-۲- نسبت مولی بهینه بنزن به ۲-پروپانل.....	۳۸
۲-۷-۲- دمای بهینه واکنش.....	۳۸
۸-۲- شرایط راکتور انجام واکنش.....	۳۸
۹-۲- فعال سازی کاتالیست.....	۳۹
۱۰-۲- مشخص کردن بهترین کاتالیست از میان کاتالیست های تهیه شده.....	۴۰
۱-۱۰-۲- بررسی درصد بهینه H_3PO_4 بر روی Na-ZSM-5 و مقایسه نسبی با کاتالیست های H-ZSM-5.....	۴۰
۱۱-۲- بررسی فعالیت بهترین کاتالیست در واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن برای ۱۵ ساعت.....	۴۰

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۴.....	۱-۳- هدف
۴۴.....	۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست های H_3PO_4 -ZSM-5
۴۸.....	۳-۳- اثر نسبت مولی بنزن به ایزوپروپانل
۴۹.....	۴-۳- اثر دما بر واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن
۵۱.....	۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور در واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن برای ۱۶ ساعت
۵۳.....	۶-۳- مقایسه با کاتالیست های دیگر
۵۸.....	۷-۳- نتیجه گیری
۶۳.....	مراجع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) - استفاده کاتالیستی از زئولیت ZSM-5 توسط تعدادی از کارخانه ها در مقیاس صنعتی.....	۱۲
جدول (۲-۱) - اندازه حفره در مهمترین زئولیت های مصنوعی.....	۲۴
جدول (۳-۱) - مقایسه کاتالیست های استفاده شده در صنعت برای تولید کیومن.....	۲۷
جدول (۴-۱) - نتایج بدست آمده برای تهیه کیومن بر روی زئولیت های Beta.....	۲۸
جدول (۵-۱) - مشخصات بهترین کاتالیست تهیه شده توسط تودوراو.....	۳۰
جدول (۶-۱) - تولید کیومن با کاتالیست های MCM-22 و MCM-26.....	۳۰
جدول (۷-۱) - اثر اسید سولفوریک بر فعالیت و گزینش پذیری مخلوط اکسید فلزهای $ZrO_2 - TiO_2$	۳۱
جدول (۱-۲) - مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در تهیه زئولیت های مختلف.....	۳۳
جدول (۱-۳) - اثر H_3PO_4 نشانده شده و نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 بر درصد تبدیل و گزینش پذیری واکنش بر روی ZSM-5.....	۴۵
جدول (۲-۳) - اثر نسبت مولی بنزن به ۲- پروپانل بر در صد تبدیل و گزینش پذیری بر روی $H_3PO_4-ZSM-5(60)$ 15%.....	۴۹
جدول (۳-۳) - اثر دمای واکنش بر درصد تبدیل و گزینش پذیری بر روی $H_3PO_4-ZSM-5(60)$ 15%.....	۵۰
جدول (۴-۳) - ایزوپروپیل دار کردن بنزن با ۲- پروپانل بر روی H-ZSM-5 با نسبت های مولی مختلف SiO_2/Al_2O_3	۵۳
جدول (۵-۳) - فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست های مختلف در واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن با ۲- پروپانل.....	۵۷

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴.....	شکل (۱-۱) ساختمان کانال های تک بعدی و دو بعدی.....
۵.....	شکل (۲-۱) - سیستم کانال های سه بعدی.....
۱۹.....	شکل (۳-۱) - یکی از مکانیسم های تشکیل $ZSM-5$
۲۱.....	شکل (۴-۱) - مکانیسم دیگر تشکیل $ZSM-5$
۲۳.....	شکل (۵-۱) - مکانیسم پیشنهاد شده برای تشکیل $ZSM-5$ از $TPA-Br$
۲۶.....	شکل (۶-۱) - محصول های تولید شده از کیومن، به عنوان ماده اولیه.....
۳۹.....	شکل (۱-۲) - شمای راکتور انجام واکنش.....
۴۶.....	شکل (۱-۳) - شمایی از مراحل واکنش هایی که در واکنش ایزوپروپیل دار کردن بنزن با ۲-پروپانل انجام می شود.....
۵۱.....	شکل (۲-۳) - اثر دمای واکنش بر توزیع گزینش پذیری نسبت به کیومن،.....
۵۲.....	شکل (۳-۳) - اثر TOS بر توزیع گزینش پذیری نسبت به کیومن،.....
۵۳.....	شکل (۴-۳) - شمایی از تشکیل کک بر روی زئولیت β از کیومن.....
۵۴.....	شکل (۵-۳) - گاز کروکاتوگرام های توزیع محصول های ایزوپروپیل دار کردن بنزن بر روی $H_3PO_4-ZSM-5-60$ 15 %.....
۵۵.....	شکل (۶-۳) - گاز کروکاتوگرام های توزیع محصول های ایزوپروپیل دار کردن بنزن بر روی $H-ZSM-5$
۵۶.....	شکل (۵-۳) - شمای واکنش برای واکنش های پروپیلن با خودش.....
۵۹.....	شکل (۸-۳) - طیف XRD زئولیت $Na-ZSM-5$ با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 60$
۶۰.....	شکل (۹-۳) - طیف XRD زئولیت $Na-ZSM-5$ با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 80$
۶۱.....	شکل (۱۰-۳) - طیف XRD زئولیت $Na-ZSM-5$ با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 120$
۶۲.....	شکل (۱۱-۳) - طیف XRD زئولیت $Na-ZSM-5$ با نسبت مولی $SiO_2/Al_2O_3 = 170$

فصل اول

مقدمه

۱-۱- معرفی زئولیت ها

زئولیت ها گروهی از آلومینوسیلیکات های بلوری، هیدراته، متخلخل در اندازه میکرو^۱ هستند که دارای کاتیون های قابل تبادل با عناصر گروه I و II اصلی به ویژه سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریوم می باشند و می توانند به طور برگشت پذیر آب را جذب کنند و یا ازدست دهند. مطابق تعریف آیوپاک مواد متخلخل به سه دسته تقسیم می شوند:

۱- مواد متخلخل با منافذ میکرو و اندازه منافذ کوچکتر از ۲۰ آنگستروم.

۲- مواد متخلخل با منافذ مزو^۲ و اندازه منافذ بین ۲۰ تا ۵۰۰ آنگستروم.

۳- مواد متخلخل با منافذ ماکرو^۳ و اندازه منافذ بین ۵۰۰ آنگستروم تا ۱۰۰۰ میکرومتر.

زئولیت اولین بار در سال ۱۷۵۶ به وسیله کرونست^۴ معدن شناس سوئدی کشف شد و نام آن برگرفته از دو کلمه یونا نی زئو، به معنی جوش و لیتوس به معنی سنگ می باشد. از زمان کشف اولیه زئولیت توسط کرونست، ۴۱ نوع زئولیت طبیعی شناخته شده و بیش از ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی سنتز شده است. از نقطه نظر ساختاری، شبکه زئولیت دارای اسکلت آلومینوسیلیکاتی است که از شبکه سه بعدی نامحدودی از واحدهای SiO_4^{4-} و AlO_4^{5-} تشکیل شده است که به وسیله اتم های اکسیژن به هم متصل شده

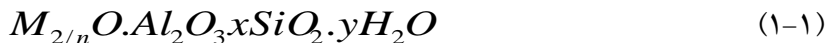
۱. Microporous

۲. Mesoporous

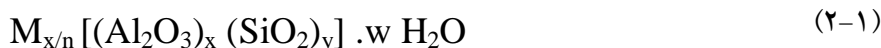
۳. Macroporous

۴. Cronsted

اند. کانال^۱ ها یا فضاهای خالی^۲ مرتبط به هم در شبکه زئولیت که ممکن است تا ۵۰ درصد حجم زئولیت را شامل شوند، که معمولاً شامل کاتیون ها و مولکول های آب می باشند. وقتی که زئولیت به طور برگشت پذیر به وسیله حرارت آب از دست می دهد، کاتیون ها به اکسیژن سطوح داخلی حفره ها^۳ کثوردینه می شوند، درحالی که ساختار بلوری دست نخورده باقی می ماند، در نتیجه بلور متخلخل^۴ زئولیت با حفره هایی که به وسیله کانال هایی در محدوده ۳ تا ۸ آنگستروم به هم متصل می شوند باقی می ماند. فرمول تجربی زئولیت را می توان به صورت زیر نشان داد:



در این فرمول (۱-۱) که اصطلاحاً فرمول اکسید نامیده می شود، x معمولاً بزرگتر یا مساوی ۲ می باشد زیرا چهار وجهی های AlO_4^{5-} فقط به چهاروجهی های SiO_4^{4-} متصل اند و n نشان دهنده ظرفیت کاتیون می باشد. این کاتیون ها ضمن سنتز و یا از طریق تبادل یون، پس از سنتز وارد ساختار زئولیت می شوند. شبکه نامحدود زئولیت ها شامل یک سری کانال ها و فضاهای خالی متصل به هم می باشد که به وسیله کاتیون ها و مولکول های آب پر شده اند. کاتیون ها کاملاً متحرک بوده و می توانند با کاتیون های دیگر مبادله شوند. مولکول های آب موجود در شبکه زئولیت نیز، به طور پیوسته و برگشت پذیر قابلیت خروج از شبکه را دارند. از نقطه نظر بلورشناسی بهترین فرمول ساختاری برای بیان سلول واحد زئولیت ها عبارت است از:



که M نشاندهنده کاتیون موجود در شبکه با ظرفیت n می باشد. w تعداد مولکول های آب و نسبت y/x معمولاً بسته به نوع زئولیت متفاوت می باشد. مجموع (x+y) تعداد کل چهاروجهی در سلول واحد یک زئولیت بوده و جزء موجود در داخل کرشه بیانگر ترکیب شبکه زئولیت می باشد. جانشینی یون Al^{+3} به جای Si^{+4} در ساختار زئولیت بار منفی خالصی تولید می کند که این بار منفی به وسیله کاتیون های غیر شبکه ای مثل Na^+ و Ca^{+2} که در حفره های ساختار زئولیت جای می گیرد، جبران می شود. به این دلیل که این کاتیون ها در داخل شبکه به مانند Si^{+4} و Al^{+3} به وسیله چهار اتم اکسیژن محبوس نشده اند، نسبتاً متحرک و فعال می باشند و می توانند به وسیله کاتیون های دیگر جایگزین شوند. خواصی که با ساختار زئولیت مرتبط می باشند عبارتند از:

-
- | | |
|-------------|-----------|
| ۱. Channels | ۲. Voids |
| ۳. Cavities | ۴. Porous |

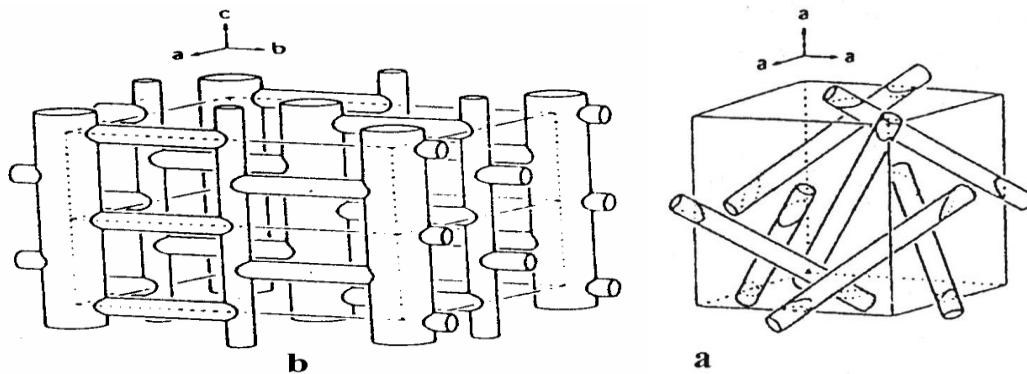
- ۱- درجه آبیوشی بالا.
- ۲- دانسیته پائین و حجم بالای فضاهای خالی پس از، از دست دادن آب.
- ۳- پایداری ساختار بلوری بسیاری از زئولیت ها وقتی آب از دست می دهند.
- ۴- خواص تبادل کاتیون.
- ۵- کانال های متحدالشکل در اندازه مولکولی در بلورهای بدون آب زئولیت.
- ۶- خواص فیزیکی مختلف مثل هدایت الکتریکی.
- ۷- خاصیت جذب گازها و بخارها.
- ۸- خواص کاتالیزوری.

۲-۱- ساختار کانال های داخلی در زئولیت ها

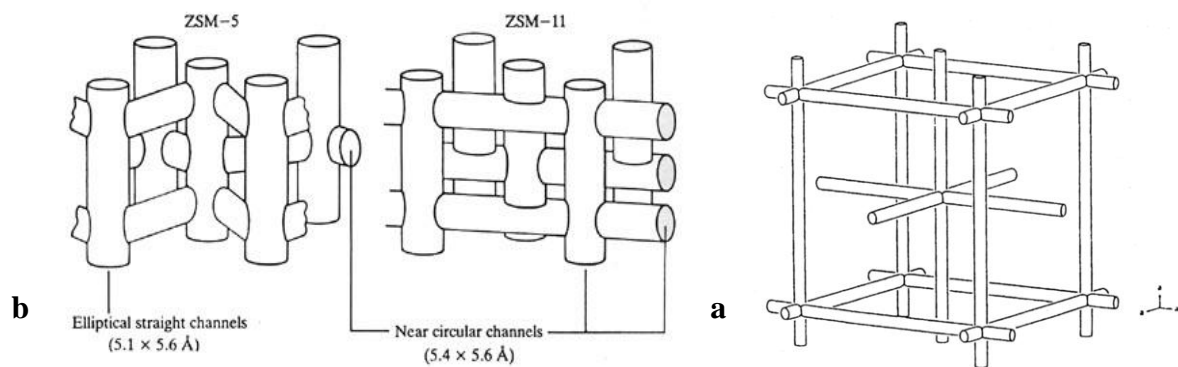
شناخت ماهیت فضاهای خالی و کانال های به هم پیوسته در زئولیت های بدون آب جهت تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی آنها ضروری می باشد. سه نوع سیستم کانال در شبکه زئولیت شناخته شده است: الف- سیستم تک بعدی که کانالها در آن یکدیگر را قطع نمی کنند، این سیستم را می توان در آنالیم^۱ مشاهده کرد (شکل ۱-۱a).

ب- سیستم دو بعدی که می توان آن را در مردنیت^۲ مشاهده کرد (شکل ۱-۱b).

ج- سیستم سه بعدی که دو نوع است، در نوع اول کانال ها ابعاد یکسان دارند و قطر آزاد تمام کانال ها صرفنظر از جهت آنها یکسان می باشد (شکل ۱-۱a). در نوع دوم، کانال ها برحسب جهت های مختلف کریستالوگرافی دارای قطر آزاد متفاوتی هستند (شکل ۱-۱b) [۱].



شکل ۱-۱- (a) ساختمان کانال های تک بعدی در آنالیم [۱]، (b) سیستمی از کانال های دو بعدی متقاطع مردنیت که در آن کانال های موازی با حلقه های ۸ و ۱۲ ضلعی قطع می شوند [۱].



شکل ۱-۲-۱ (a) دو سیستم درهم نفوذ کننده از کانال های سه بعدی در پائولینگیت^۱ [۱] (b) ساختمان کانال های سه بعدی در ZSM-5 و ZSM-11 [۱].

۱-۳-۳- خواص فیزیکی زئولیت ها

زئولیت ها، به ویژه زئولیت های طبیعی که به تعداد زیادی در طبیعت یافت می شوند، ویژگی های فیزیکی متعددی دارند که در زیر مورد بررسی قرار می گیرند.

۱-۳-۱- شکل ظاهری و اندازه ذرات زئولیت

زئولیت های طبیعی به صورت بلورهایی که اندازه آنها تا چندین میلی متر می رسد، در صخره های آتش فشانی یافت می شوند. در بعضی موارد بلورهای زئولیت ممکن است به صورت تجمع هایی از چندین نوع بلور، مثل آمیگرال های موردنیت که در نمونه بازالتی یافت می شوند. این توده های سخت در مقابل تغییرهای جوی مقاومت می کند و وقتی که صخره زئولیتی خرد می شود، کلوخه های زئولیت به صورت سنگ ریزه باقی می ماند.

همچنین معلوم شده است که زئولیت های طبیعی می توانند در لایه های رسوبی تشکیل شوند. بلورهای زئولیت که به صورت دانه های ریز در این لایه های رسوبی یافت می شوند، به آسانی از روی خواص نوری قابل تشخیص نبودند. اگرچه مشخص شده بود که رسوب های آتش فشانی تغییر یافته وجود دارند، حضور مواد زئولیتی کشف نشده بود، تا این که با استفاده از روش های پودری اشعه ایکس توانستند آنها را شناسایی کنند.

میکروسکوپ الکترونی نیز به طور گسترده ای برای مطالعه شکل ظاهری زئولیت های سنتزی استفاده شده است. اندازه بلورهای زئولیت که تحت شرایط معینی از ژل های سنتزی تهیه می شوند، در محدوده ۱ تا ۱۰ میکرون می باشند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی معلوم شده است که این بلورهای سنتزی می

۱. Paulingite

توانند اشکال کاملاً مشخصی، از جمله کروی، مکعبی، میله ای و غیرداشته باشند و یا ممکن است بدون شکل منظم، و یا به صورت تجمع های فوق العاده مشابه وجود داشته باشند.

اندازه ذرات بسیار ریز اغلب زئولیت های سنتزی برای استفاده در بیشتر کاربردها نامناسب می باشد. در نتیجه بلورهای زئولیت به منظور فشرده شدن در داخل ستون ها و بسترها برای استفاده در جذب و یا فرایندهای کاتالیزوری باید به صورت تجمع های چند بلوری تشکیل شوند. گرچه اندازه متوسط بلورهای زئولیت سنتزی کوچک می باشد (۱ تا ۵ میکرون)، سطح خارجی بلورها نسبت به فضاهای خالی داخلی برای جذب که بعد از آبدگیری از زئولیت قابل دسترس است بسیار کوچک می باشد. برای مثال، برای ذره ای با قطر یک میکرون سطح خارجی محاسبه شده حدود $3\text{ m}^2/\text{g}$ است، درحالی که مساحت سطح داخلی بعد از آبدگیری معادل 800 m^2 می باشد. بزرگترین اندازه ذره که برای زئولیت های سنتزی مشاهده شده تقریباً 0.1 mm بوده است [۱].

۱-۳-۲- چگالی

چگالی زئولیت ها پائین و در محدوده $1/9-2/3\text{ g/cc}$ می باشد. تبادل یون با یون های سنگین دانسیته زئولیت را افزایش می دهد. به عنوان مثال، بعضی زئولیت ها که یون های باریم (Ba^{+2}) در آنها جایگزین یون سدیم Na^+ می شود دارای چگالی حدود $2/8\text{ g/cc}$ می باشند. به طور کلی، دانسیته زئولیت به میزان بازبودن ساختار زئولیت و نوع کاتیون های موجود در آن بستگی دارد [۹].

۱-۳-۳- سختی^۱

سختی بلورهای زئولیت های طبیعی در محدوده ۴ تا ۵ در مقیاس موس^۲ می باشند. سختی ۴ معرف فلوریت^۳ و سختی ۵ معرف آپاتیت^۴ می باشد [۱].

۱-۳-۴- رنگ

زئولیت ها در حالت خالص بی رنگ می باشند. بلورهای بعضی از گونه های طبیعی آنقدر شفاف هستند که مشکل است بتوان آنها را در یک صخره به راحتی دید. در نمونه های دیگر مقادیر کوچک ناخالصی باعث ایجاد رنگ می شود. مثلاً مقدار کم آهن در شابازیت رنگ صورتی آن را سبب می شود. اگر کاتیون های قلیایی و یا قلیایی خاکی موجود در زئولیت های سنتزی با یون های فلزهای واسطه مبادله شوند، ممکن است باعث ایجاد رنگ در زئولیت شود [۱۲]. رنگ ایجاد شده با توجه به میزان آبدار بودن

۱. Hardness

۲. Mohs

۳. Fluorite

۴. Apatite

نمونه زئولیت تغییر خواهد کرد، زیرا رنگ یک یون تنها، با توجه به اینکه آن یون در حالت آبدار و یا بدون آب می باشد، تفاوت دارد [۹].

۱-۳-۵- هدایت الکتریکی

زئولیت ها دارای کاتیون های فعال و آماده ای هستند که در محل هایی در حفره ها، دیواره کانال ها و یا به طور آزاد درون کانال ها با مولکول های آب کئوردینه شده اند. هدایت الکتریکی زئولیت به صورت یونی می باشد و از حرکت کاتیون های درون شبکه زئولیت ناشی می شود. هدایت الکتریکی انواع مختلف زئولیت های سنتزی A، X و Y اندازه گیری شده اند. مقادیر اندازه گیری شده تابع دما و مقدار آب جذب شده می باشند [۱].

۱-۳-۶- حجم منافذ در زئولیت های بدون آب

زئولیت بعد از آبنگیری ماده ای بلوری با منافذ در اندازه میکرو می باشد. اگر تخریب ساختاری قابل توجهی با از دست دادن مولکول های آب رخ دهد، حجم منافذ ممکن است کاهش یابد و یا شکل آن دچار تغییرهایی شود. در زئولیت هایی که ساختار شبکه بعد از دست دادن آب بدون تغییر می ماند، ساختار منافذ زئولیت دست نخورده باقی می ماند و ضمن عمل جذب که متعاقب آن صورت می گیرد، منافذ میکرو به طور برگشت پذیر پر و خالی می شوند [۱۲].

۱-۴-۱- خواص شیمیایی زئولیت ها

زئولیت ها با توجه به ویژگی های ساختاری خواص شیمیایی مختلفی دارند که تعدادی از آنها در زیر مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۴-۱-۱- واکنش با اسیدهای قوی

تخریب زئولیت به وسیله اسید ابتدا در مورد زئولیت های طبیعی مشاهده شد، به طوری که بسیاری از آنها در اثر قرار گرفتن در معرض اسید، ژل تولید می کردند [۱۱]. سیلیکات هایی که به وسیله واکنش با اسیدهای قوی تجزیه می شوند، به دو دسته طبقه بندی می شوند.

۱- آنهایی که بدون تشکیل ژل، سیلیکاتی نامحلول رسوب می دهند.

۲- آنهایی که در واکنش با اسید ژل تولید می کنند.

تحت یک قاعده کلی، زئولیت هایی که در شبکه ساختاری نسبت مولی Si/Al برابر ۱/۵ و یا کمتر باشد، تحت اثر اسیدهای قوی ژل تولید می کنند. زئولیت هایی با نسبت Si/Al بزرگتر از ۱/۵ معمولاً تجزیه می شوند و رسوب سیلیکاتی آبدار را می دهند.

موردنیت، اریوتیت طبیعی و زئولیت های سنتزی مختلف در محلول آبی اسید پایدار هستند و ممکن است از طریق تبادل یون فلز با پروتون یا یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، به شکل هیدروژن دار زئولیت تبدیل شوند.

تحت شرایط حرارت در محیط آبی^۱، این زئولیت های واکنش داده با اسید و یا زئولیت های اسیدی، با ساختار کائولینی^۲ بلوری می شوند [۱۲]. از آنجائی که زئولیت ها نسبت به کائولیت کمبود آلومینیوم دارند، آلومینیوم اضافی به شکل اضافی به شکل نمک (مثلاً آلومینیوم کلرید، $AlCl_3$) اضافه می شوند. برای مثال معلوم شده است که شکل هیدروژن دار اریونیت در دمای حدود $175^\circ C$ به ساختار کائولیت تبدیل می شوند. در غیاب آلومینیوم کلرید اضافی، اریونیت پس از مدت ۱۰ روز در محلول ۰/۱ نرمال HCl در دمای $230^\circ C$ تبدیل کمی را نشان می دهد، درحالی که اریونیت در حضور آلومینیوم کلرید بعد از ۱۰ روز در دمای $175^\circ C$ به کائولین تبدیل می شوند.

از لحاظ مکانیسمی، تغییر کتوردیناسیون آلومینیوم از ۴ به ۶ به خاطر حضور یون هیدرونیوم مرحله آغاز کننده می باشد. این تبدیل، واحد Si-O-Al را تولید می کند که تمایل زیادی به بسپارش و تشکیل ساختار ورقه ای کائولین دارد. اولین مرحله تبدیل، آبدار شدن^۳ آلومینیوم چهاروجهی و تغییر کتوردیناسیون آن به آلومینیوم هشت وجهی می باشد. در سنتز مواد معدنی با ساختار لایه ای، تشکیل این زنجیره های کوتاه، نسبت به اتصال^۴ آلومینیوم هشت وجهی به ورقه های سیلیکاتی از پیش تشکیل شده، مرحله تعیین کننده ساختار می باشد. همچنین تخریب ساختار زئولیت به وسیله اسید قوی مربوط به تعدادی اتم آلومینیوم در شبکه زئولیت می باشد که مورد حمله اسید قرار می گیرد و هیدرولیز می شوند.

۱-۴-۲- واکنش با بازهای قوی

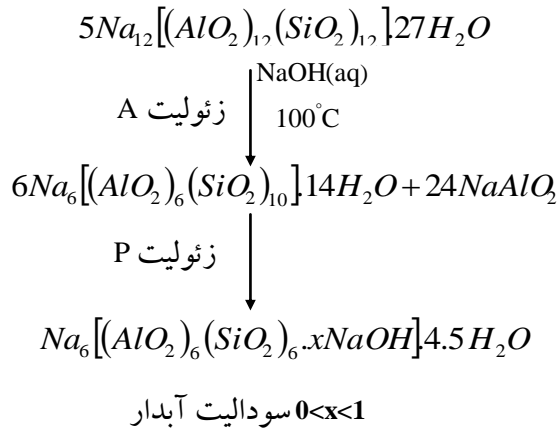
بسیاری از زئولیت های سنتزی، گرچه تحت شرایط ویژه سنتزشان پایدار هستند، ممکن است با گذشت زمان به گونه های مختلف تبدیل شوند. به عنوان مثال، اگر زئولیت A برای مدت زمان طولانی در معرض محلول سدیم هیدروکسید رقیق قرار داده شود، به زئولیت P تبدیل می شود و در محلول های غلیظ تر بیشتر به هیدروکسی سودالیت آبدار تبدیل می شود. این فرایند تعادلی نیست، چون که زئولیت P دوباره به زئولیت A تبدیل نمی شود و تحت شرایط قلیایی، بیشتر به هیدروکسی سودالیت آبدار تبدیل می شوند.

۱. Hydrothermal

۲. Kaolinite

۳. Hydration

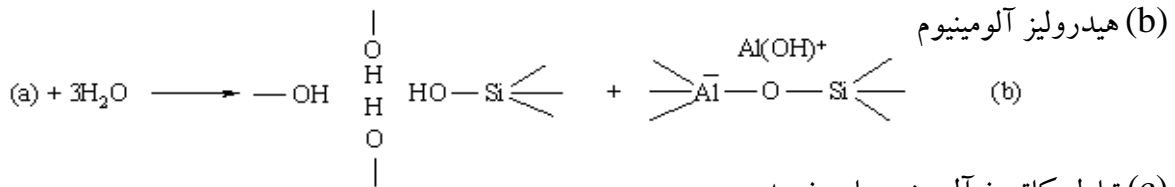
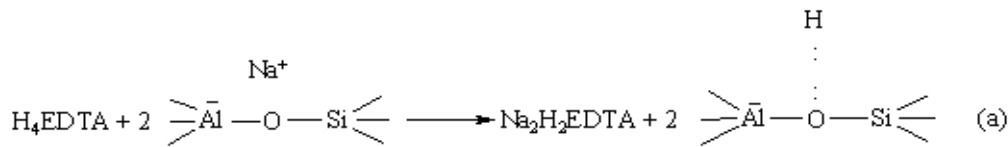
۴. Grafting



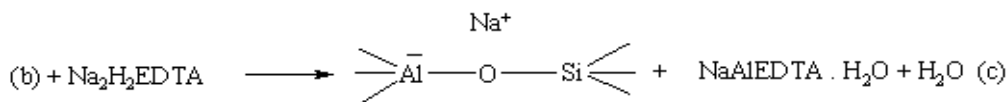
۱-۴-۳- عوامل کی لیت کننده

آلومینیوم از شبکه چهاروجهی زئولیت توسط عوامل کی لیت کننده می تواند برداشته شود. حذف آلومینیوم از محل های چهاروجهی در زئولیت Y به وسیله عامل کی لیت کننده گزارش شده بود [۱۲]. عامل کی لیت کننده، اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (H_4EDTA) بوده است. مکانیسم واکنش به صورت زیر پیشنهاد شده است:

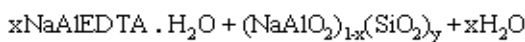
(a) تبدیل جزئی به شکل هیدروژن دار زئولیت



(c) تبادل کاتیون آلومینیوم با یون سدیم



(d) استوکیومتری کلی



$$y > 2/5, x < 1$$

حذف کامل آلومینیوم از شبکه زئولیت با این روش، سبب تخریب کامل ساختار می شود درحالی که برداشتن ۲۵ تا ۵۰ درصد آلومینیوم از شبکه زئولیت باعث تولید محصول با پایداری حرارتی بالا می شود [۱۴].

۱-۵- نقش زئولیت ها به عنوان جاذب

یکی از کاربردهای مهم صنعتی زئولیت، در فرایند جذب می باشند. جاذب های زئولیتی نه تنها تاکنون به عنوان مهمترین جاذب می باشند، بلکه اهمیت آنها به خاطر جذب منحصر به فردشان درحال افزایش می باشد [۱۶]. این خواص شامل:

الف) جذب انتخابی مولکول ها بر اساس ابعاد مولکولی.

ب) جذب فوق العاده زیاد مولکول قطبی.

ج) سطح فوق العاده آب دوست.

د) تغییر در خواص به وسیله تبادل یون.

فرایندهای صنعتی جذب سطحی با استفاده از جاذب های زئولیت را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد:

۱- فرایند جداسازی هیدروکربن.

۲- خشک کردن گازها و مایع ها.

۳- جداسازی و خالص سازی پساب های صنعتی.

۴- کنترل آلودگی.

۱-۶- زئولیت ها به عنوان تبادلگر یونی

سهولت تبادل کاتیون در زئولیت باعث شد تا در حدود ۱۰۰ سال پیش جهت نرم کردن^۱ آب مورد توجه واقع شود، گرچه درحال حاضر بیشتر از زرین های تبادل یونی در این مورد استفاده می شود [۱]. زئولیت ها مانند فلدسپات ها به دلیل ساختار سه بعدی شان در اثر تبادل یون دچار تغییرهای ابعادی قابل توجهی نمی شوند، درحالی که خاک های رسی^۲ به خاطر ساختار دوبعدی شان ممکن است در اثر تبادل کاتیون تورم و یا منقبض شوند.

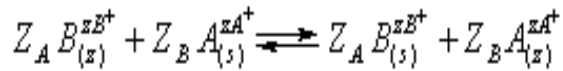
رفتار تبادل یون زئولیت ها به طبیعت گونه های کاتیون، اندازه کاتیون، بار کاتیون، میزان آب پوشی کاتیون ها در داخل و خارج فاز زئولیت، دمای محیط، غلظت گونه های کاتیون در محلول، آنیون های احاطه کننده کاتیون در محلول، حلال و خصوصیت ساختاری زئولیت مربوطه بستگی دارد که در این بین عامل دما

۱. Softening

۲. Clay minerals.

در جدا کردن لایه آب های اطراف کاتیون، آماده سازی جایگاه های تبادل و نیز بهبود عوامل سینتیکی تبادل، اثر قابل ملاحظه ای نشان می دهد [۱۲].

تبادل یون در زئولیت ها به همراه تغییر فاحش در پایداری، رفتار جذبی و گزینش پذیری، فعالیت کاتالیزوری و خواص فیزیکی مهم دیگر می باشند. فرایند تبادل یون را می توان به شکل کلی زیر نشان داد:



که Z_A و Z_B بارهای الکتریکی کاتیون های A و B هستند و زیر نویس های Z و S به ترتیب به زئولیت و محلول مربوط می شوند [۱۷]. تماس زئولیت ها با محلول های رقیق نمک قابل حل حاوی کاتیون مورد نظر برای تبادل، معمولاً باعث تبادل بخش بزرگی از کاتیون ها خواهد شد. در بیشتر مواد تبادل سریع، و در دمای 80°C تا 20°C انجام می شود. اغلب عمل تبادل یون در محیط آبی انجام می شود [۱۲]. ظرفیت تبادل یون زئولیت بستگی به ترکیب شیمیایی آن دارد؛ به طوری که زئولیت های با نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ پائین تر ظرفیت تبادل یون بالاتری دارند.

۱-۷- کاربرد کاتالیزوری زئولیت ها

استفاده از زئولیت ها به عنوان کاتالیزور به طور روز افزونی در حال گسترش است. اکثر بنزین دنیا، از نفت خام به روش کراکینگ کاتالیزوری سیال شده^۱ (FCC) و با استفاده از کاتالیزورهای زئولیتی تولید می شود. سه عامل سبب می شود که زئولیت بتواند نقش کاتالیزوری ایفا کند: قدرت اسیدی زئولیت که مربوط تعداد مراکز اسید برونشند و لوئیس در شبکه زئولیت می باشد، و عامل دیگر گزینش پذیری مربوط به شکل مولکول ها^۲ می باشد.

گزینش پذیری، با توجه به شکل مولکول ها سه نوع می باشد:

۱- تشخیص بین اندازه مولکول های واکنش دهنده.

۲- تشخیص بین محصول های تشکیل شده در منافذ.

۳- گزینش پذیری مربوط به حالت گذار بیش از اندازه بزرگ، که در منافذ تشکیل می شود.

امروزه کاربردهای زیادی برای زئولیت ها در نقش کاتالیزوری پیدا شده است که از جمله می توان به کراکینگ، هیدروکراکینگ، ایزومریزاسیون، تبدیل متانول به بنزن، آلکیلاسیون، کراکینگ انتخابی، واکس زدایی^۳، تجزیه NO_x و واکنش های آلی مختلف از جمله اکسایش کاتالیزوری اشاره نمود [۱۷ و ۱۸].

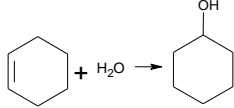
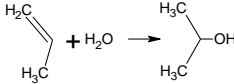
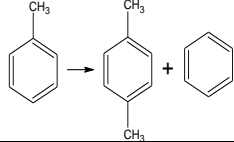
۱. Fluidized catalytic cracking (FCC)

۲. Transition state

۳. De-waxing

زئولیت ها علاوه بر نقش کاتالیزور اسیدی، می توانند به عنوان کاتالیزوری بازی نیز عمل کنند. زئولیت ها جایگاه بازبرونشده در ساختارشان ندارند، با این حال کارهای زیادی روی خواص بازی زئولیت ها انجام شده است. خواص بازی زئولیت به وسیله زئولیت های تبادل شده با فلزهای قلیایی ایجاد می شود که در آن کاتیون فلز قلیایی، که به عنوان جایگاه اسیدلویس ضعیف عمل می کند، با اتم های اکسیژن بازی شبکه برهم کنش می کند. از کاربردهای صنعتی کاتالیزور بازی، می توان به هیدروژن زدایی از الکل ها، ایزومریزاسیون اولفین ها، واکنش های تراکمی و آلکیل دار کردن زنجیر جانبی حلقه (برای مثال تولوئن) اشاره نمود [۱۲]. همچنین جایگزینی یون سدیم از زئولیت با کاتیون فلزهای قلیایی از جمله پتاسیم، روبیدیم یا سزیم باعث افزایش خصلت بازی زئولیت می شود. تعدادی از فرایندهای صنعتی با استفاده از کاتالیست ZSM-5 در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱. استفاده کاتالیستی از زئولیت ZSM-5 توسط تعدادی از کارخانه ها در مقیاس صنعتی [۲۰]

شماره	فرایند(واکنش)	کاتالیست	کارخانه تولید کننده	سال تولید	مقیاس تولید
۱		Siliceous H-ZSM-5 <math><1\mu\text{m}</math>	Asahi chem.	۱۹۹۰	سال/تن ۸۰/۰۰۰
۲		Acid Catalyst H-ZSM-5	Air products /DEO Mobil	-	-
۳	MeOH/DME → gasoline	ZSM-5	Mobil MTG-Process	۱۹۸۵	سال/تن ۱۴/۰۰۰
۴	MeOH → C ₃ ' + C ₄ ' + gasoline	Modified ZSM-5	Mobil MTO-Process	۱۹۸۵	سال/تن ۱۶۰
۵		ZSM-5	Mobil MSTDP-Process	۱۹۸۸-۹۰	نیمه صنعتی
۶	Xylene isomerization → p-Xylene	H-ZSM-5	Mobil Oil	۱۹۹۴	سال/تن ۲۷۵/۰۰۰