

فصل ۱

مقدمه و کلیات

۱-۱- مقدمه

فناوری نانو^۱ توانایی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطح مولکولی و اتمی و استفاده از خواصی است که در آن سطوح ظاهر می‌شود (Ying, ۲۰۰۵). فناوری نانو حوزه‌ای جدید و مهم در علوم مختلف بوده و آخرین پیشرفت‌ها در این حوزه، سبب تولید مواد و تجهیزاتی با خصوصیات کاملاً جدید شده است (Klabund, ۲۰۰۱). در واقع فناوری نانو یک رشته جدید نیست بلکه رویکردی است جدید در تمامی رشته‌ها که نویدبخش تغییر در جهت‌گیری توسعه فن‌آوری در گستره وسیعی از کاربردها می‌باشد. نقش این فناوری در آینده، بی‌شک تداعی کننده یک انقلاب نوین در دنیای صنعتی امروز می‌باشد (Poole و Owens, ۲۰۰۳). کاهش اندازه ذره از مقیاس میکرومتر به نانومتر تغییرات اساسی در خواص مواد ایجاد کرده، به طوری که نانومواد کلوییدی^۲ در مقایسه با مواد میکرومتر مشابه، ویژگی‌های متفاوتی را در کاربردهایی نظیر خواص مغناطیسی، نوری، الکتریکی و کاتالیستی از خود نشان می‌دهند؛ از این رو در سال‌های اخیر توجه زیادی به سوسپانسیون‌های کلوییدی ژئولیت با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۲۰۰ nm شده است (Fricke و همکاران، ۲۰۰۰).

۱-۲- نقش کاتالیست‌های نانوساختار در حذف آلاینده‌های زیست محیطی

مواد کاتالیتیکی جزء قدیمی‌ترین مواد نانوساختار به‌شمار می‌روند که بسیار قبل‌تر از مطرح شدن علم و فناوری نانو شناخته شده‌اند. کاربرد کاتالیست‌ها در حوزه‌های گوناگونی مطرح می‌باشد که یکی از کاربردهای مهم آنها حذف آلاینده‌های زیست محیطی است. کاربرد موفق پروسه‌های کاتالیستی به موثر

¹ Nanotechnology

² Colloidal

بودن کاتالیست بستگی دارد که خود متاثر از سه فاکتور فعالیت، گزینش و پایداری می‌باشد (Dioos و همکاران، ۲۰۰۷). کاتالیست‌های پیشرفته امروزی در شکل مواد نانوکریستالی و نانومنفذی طراحی می‌شوند. با کنترل دقیق اندازه کریستال، مساحت سطوح، مواد تشکیل دهنده، انتشار اجزاء، ساختار و اندازه منافذ می‌توان فعالیت، گزینش و پایداری این کاتالیست‌ها را تا حد زیادی بهینه و آنها را تبدیل به کاتالیست‌هایی موثر برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی نمود (Reding و همکاران، ۲۰۰۳؛ Ying، ۲۰۰۵).

۱-۳- تاریخچه زئولیت‌ها

زئولیت‌ها خانواده بزرگی از کانی‌های آلومینوسیلیکاته را تشکیل می‌دهند که از قرن ۱۸ میلادی برای دانشمندان و معدن‌شناسان شناخته شده بودند ولی تا حدود ۷۰ سال پیش تحقیق قابل توجهی بر روی آنها انجام نشده بود. بعدها و پس از شناخت خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد آنها، توجه بسیاری از محققان به این رشته علمی جلب گردید به گونه ای که طی ۳۰ سال گذشته گسترش فوق‌العاده‌ای در زمینه علوم زئولیت‌ها پدید آمده است (Holmberg و همکاران، ۲۰۰۳).

اصطلاح زئولیت به وسیله یک معدن‌شناس سوئدی به نام کرانستد در سال ۱۷۵۶ میلادی پیشنهاد شد که در اصل از واژه‌های یونانی "زین"^۱ به معنی جوشان و "لیتوس"^۲ به معنی سنگ تشکیل شده است و برای این دسته از کانی‌ها که در اثر افزایش دما جوشان به نظر رسیده و بخار آب تولید می‌کردند، به کار گرفته شده است (Breck، ۱۹۸۴). کشف خاصیت دهیدراسیون بدون تخریب ساختمان کریستالی زئولیت‌ها توسط دامور در سال ۱۸۵۷، و عدم عبور برخی از مایعات مانند بنزین، الکل، کلروفرم و جیوه از زئولیت‌های دهیدراته توسط فریدل در سال ۱۸۹۶، شیمیدان‌ها را به مطالعه این نوع کانی‌ها ترغیب نمود. علی‌رغم اینکه "سنگ‌های جوشان" بیش از ۲۵۰ سال پیش کشف گردیده‌اند، زئولیت‌ها فقط در دهه‌های اخیر توجه شایانی دریافت کرده‌اند و امروزه جزء مواد تجاری ضروری شده‌اند (Tanabe و

¹ Zein (to boil)

² Lithos (Stone)

Holderich, ۱۹۹۹؛ Thomas و Thomas, ۱۹۹۷). طی چندین دهه گذشته، زئولیت‌ها به وفور در سنگ‌های آتشفشانی یافت می‌شدند اما به دلیل عدم دستیابی به روش‌های اقتصادی جهت استخراج آنها، تولیدشان بسیار اندک بود. از این رو شیمیدان‌ها به تولید نمونه‌های ترکیبی و مصنوعی روی آوردند. این زئولیت‌ها به دلایلی چون درجه خلوص بالا، تشکیل شدن از یک نوع خاص و نه مخلوطی از چند نوع، آسانی دسترسی به آنها در مقیاس صنعتی و تجاری و مهمتر از همه داشتن اندازه حفره‌های ثابت و قابل کنترل، برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به انواع طبیعی خود یافته‌اند.

۱-۴- ویژگی‌ها و موارد استفاده زئولیت‌ها

چهار خاصیت مهم زئولیت‌ها شامل استفاده از تبادل یونی، پایداری بالای حرارتی، مکانیکی و شیمیایی، ظرفیت بالا در انجام واکنش‌های کاتالیستی و توانایی جذب گازها، بخارات و مایعات می‌باشد. ویژگی زئولیت‌ها باعث شده است تا موادی مناسب برای کاربردهای مختلف شوند. جدول ۱-۱ برخی از کاربردهای زئولیت‌ها را نشان می‌دهد (Caro و همکاران، ۲۰۰۰). زئولیت‌ها می‌توانند به عنوان جاذب و کاتالیست به کار رفته و همچنین جداسازی اجزاء مخلوط را انجام دهند. کاربرد زئولیت‌ها در زمینه‌هایی مانند ساخت حسگرهای شیمیایی، فیلم‌ها و غشاهای کامپوزیتی زئولیت-پلیمر روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب می‌کند. علاوه بر این زئولیت می‌تواند به عنوان شبکه‌ای که مولکول‌های فعال مهمان را در خود جای می‌دهد به کار رود و مواد ترکیبی نانوساختار را تولید نماید که خاصیت استفاده به عنوان مواد مغناطیسی، الکتریکی و نوری را دارند.

جدول ۱-۱- برخی از کاربردهای زئولیت‌ها در زمینه‌های مختلف (Caro و همکاران، ۲۰۰۰)

جذب	تبادل یون	کاتالیست
جداسازی بر اساس غربال مولکولی و بر اساس انتخاب پذیری	جذب NH_4^+ و فلزات از فاضلاب‌ها	آلکیلاسیون، کراکینگ، ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ
خالص سازی	جذب و ذخیره سازی رادیو ایزوتوپ‌ها	هیدروژناسیون و دهیدروژناسیون
خشک کننده	صنایع شوینده	هیدروآلکیلاسیون
Cryosorption	حاصلخیز کننده خاک بر اساس پدیده تبادل یون	کاتالیست واکنش‌های آلی

۱-۵- کاربردهای صنعتی زئولیت

در فرایند پالایش نفت خام برای تولید سوخت، زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیست کراکینگ در بستر سیال^۱ و هیدروکراکینگ^۲ (Bridge, ۱۹۹۷) و همچنین به‌عنوان کاتالیست واکسزدا (Miller, ۱۹۹۴) به‌کار می‌روند. علاوه بر این زئولیت‌ها در فرایندهای پتروشیمی برای تولید آروماتیک‌ها و مشتقات آن، سنتز اتیل‌بنزن^۳، سنتز ایزوپروپان تولوئن، تولید پارازیلین‌ها از آروماتیک‌های C₈، جداسازی N₂ هوا به-وسیله فرایند جذب (John و Sherman, ۱۹۹۹)، جداسازی هیدروکربن‌ها (Ruthven, ۱۹۸۸)، برداشت ناخالصی‌ها از گازها و مایعات و فرایند اولیه بر روی گازها قبل از عملیات جدایش برودتی (تقطیر) (Genis, ۱۹۹۷) کاربرد دارند.

۱-۶- کاربردهای زیست محیطی

۱-۶-۱- ساخت پودرهای شوینده بدون فسفات

از سال ۱۹۶۰ افزایش اطلاعات در مورد آب‌های طبیعی که دارای مواد مغذی فراوان ولی کم اکسیژن هستند، باعث ایجاد تلاش‌هایی در جهت کاهش ورود مواد مغذی موجود در شوینده‌ها به ویژه فسفات، آمونیاک و نیترات‌ها به درون آب‌های طبیعی شده است. زیرا که این مواد باعث رشد بیش از حد جلبک‌ها می‌شوند که این خود عامل کاهش میزان اکسیژن موجود در آب است (Genis, ۱۹۹۷). وظیفه فسفات‌ها در پودرهای شوینده خارج ساختن یون‌های سنگین Mg^{2+} و Ca^{2+} از آب شوینده، به‌وسیله تشکیل کمپلکس‌های فسفات‌هاست که آب را سبک کرده و آب سبک شده برای شستشو آماده می‌شود. به‌دلیل خاصیت تعویض یونی در زئولیت، با استفاده از آن به شکل پودری، این عملکرد می‌تواند به‌وسیله خارج کردن یون‌های Mg^{2+} و Ca^{2+} از محلول و جایگزینی آن‌ها به‌وسیله یون‌های سبک‌تر مثل Na^+ انجام گیرد. زئولیت NaA دارای ظرفیت و انتخابگری بالایی جهت خروج یون Ca^{2+} است و علاوه بر آن ذرات ریز و کروی زئولیت NaA، از بین منافذ پارچه عبور می‌کنند (Sherman, ۱۹۹۹).

¹ Fluid Catalytic Cracking

² Hydrocracking

³ Ethyl Benzene

۱-۶-۲- استفاده در صنایع هسته‌ای

زئولیت‌ها به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند در صنایع هسته‌ای دارای اهمیت فراوانی هستند. حذف یون‌های فلزی و ترکیبات آلی از پساب‌های رادیواکتیو یکی از کاربردهای این مواد می‌باشد. جذب سزیم و استرانسیم یکی از فرایندهای مهم در پسمانداری هسته‌ای است که این رادیونوکلوئیدها را می‌توان به وسیله زئولیت سنتزی مانند X و Y و یا زئولیت‌های طبیعی مانند کلینوپتیولیت جذب نمود. زئولیت‌ها دارای مزایای بسیاری نسبت به رزین‌های تبادل یون آلی می‌باشند چراکه در برابر تشعشعات یونیزه کننده، پایداری زیادی از خود نشان می‌دهند، حلالیت آن‌ها کم بوده و نیز پایداری ساختمانی بالایی دارند (کاظمیان، ۱۳۸۳).

۱-۶-۳- کنترل آلودگی مربوط به وسایل نقلیه

یکی از مسائل خیلی مهم در کنترل آلودگی‌های وسایل نقلیه، مربوط به کنترل نیتروژن اکسید (NO_x) است، که انتشار آن از سوخت موتور ماشین حاصل می‌شود. امروزه زئولیت‌هایی مثل زئولیت Y در مقیاس تجاری در موتور اتومبیل‌های جدید برای اکسایش هیدروکربن‌ها و کاهش NO_x مورد استفاده قرار می‌گیرند. چهار هدف اصلی این کاتالیست‌ها در این مسیر رو به پیشرفت شامل کاهش دادن میزان NO_x، اکسایش هیدروکربن‌ها، اکسایش CO و کنترل غبار است.

۱-۶-۴- حذف ترکیبات آلی فرار از هوای شهری

حذف ترکیبات آلی فرار به دلیل حضور در محیط‌های بسته که برای سلامتی انسان مضر است توجه زیادی را به خود جلب نموده است. زئولیت‌ها کاندید خوبی برای حذف ترکیبات آلی فرار از هوای شهری می‌باشند. مشخص گردیده است که کارایی حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از زئولیت سنتزی ۱۵-۲۰ درصد بهتر از کربن فعال در محیط آزمایشگاهی می‌باشد. همچنین در مقایسه با کربن فعال، حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از زئولیت بسیار سریع‌تر می‌باشد (Asghari و همکاران، ۲۰۰۸).

۱-۶-۵- حذف یون های فلزی سمی و آلاینده های زیست محیطی از پساب های صنعتی و کشاورزی

خصوصیات شیمیایی و اشکال ساختمانی زئولیتها منجر به کارایی بالای آنها برای حذف یون های فلزی سمی نظیر سرب، نیکل، مس، کادمیم، کروم و همچنین نیتروژن آمونیاکی از پساب های صنعتی و کشاورزی می شود (Letho و Leinonen، ۲۰۰۱). علاوه بر این زئولیتها قادرند آلاینده های آلی نظیر بنزن، تولوئن و فنل را به طور موثری از پساب های آلوده حذف نمایند (Xu و همکاران، ۱۹۹۷).

۱-۷- پوسته برنج

امروزه تکنولوژی سبز یا فرایندهای شیمیایی دوستدار محیط زیست به جهت تقاضای مصرف کنندگان و قوانین سخت محیط زیست محبوبیت بیشتری یافته است. پوسته برنج محصول جانبی و عمده در صنعت عمل آوری برنج است و مانند اکثر مواد بیومس شهری (برگ نیشکر، برگ ذرت) به عنوان منبعی برای تولید انرژی در نتیجه فرایند سوزاندن شناخته شده است (Lataye و همکاران، ۲۰۰۷؛ Mane و همکاران، ۲۰۰۷). ترکیب عمومی پوسته برنج در جدول ۱-۲ لیست شده است (Guo و همکاران، ۲۰۰۲).

جدول ۱-۲- ترکیب عمومی پوسته برنج (Guo و همکاران، ۲۰۰۲)

ترکیبات اصلی	مقدار (درصد وزنی)
SiO ₂	۲۲/۳-۱۸/۸
لیگنین	۲۰/۰-۹/۰
سلولز	۳۸/۰-۲۸/۰
پروتئین	۳/۰-۱/۹
چربی	۰/۸-۰/۳
مواد مغذی بعد از هضم کامل	۹/۵-۹/۳

سوزاندن پوسته برنج منجر به تشکیل خاکستر پوسته برنج با محتوای SiO₂ می گردد که از ۸۵٪ تا ۹۸٪ بسته به شرایط سوزاندن، نوع کوره، انواع برنج، محتوای رطوبتی پوسته برنج، اقلیم و منطقه جغرافیایی متغیر است (Chou و همکاران، ۲۰۰۱؛ El-Bahy و همکاران، ۲۰۰۸). مقادیر کمی از

اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی مانند Na_2O ، CaO و MgO نیز در خاکستر پوسته برنج وجود دارند. بنابراین، استفاده از خاکستر پوسته برنج به عنوان منبع ارزان قیمت SiO_2 جهت تهیه مواد ارزشمند دوستدار طبیعت از جمله زئولیت‌ها موجب کاهش هزینه‌ها و مقرون به صرفه بودن سنتز آنها می‌گردد. همچنین مصرف مفید این مواد کشاورزی منجر به افزایش درآمد برای تولیدکنندگان برنج می‌گردد (Vempati و همکاران، ۲۰۰۶).

۱-۸- بیان مسئله

کشاورزی یکی از مهمترین بخشهای تاثیر گذار در اقتصاد هر کشور است که نقش مهمی در استقلال سیاسی و اقتصادی ایفا می‌نماید. محور قرار دادن صنایع تکمیلی و جانبی مرتبط با کشاورزی در اقتصاد کشور، از الزامات اساسی در برنامه توسعه اقتصادی پایدار محسوب می‌شود. با توجه به شرایط اقلیمی و نظر به اینکه محصول برنج به عنوان محصول اول کشاورزی استان گیلان و مازندران محسوب می‌شود، ایجاد صنایع تکمیلی مرتبط با آن جهت بهره برداری اقتصادی از پسماندها و محصولات فرعی در راستای تولید فرآورده‌هایی با ارزش افزوده بالا، از اولویت بالایی در سرمایه‌گذاری برخوردار است.

پوسته برنج پسماند کشاورزی است که حدود یک پنجم تولید سالانه ناخالص برنج (۵۴۵ میلیون تن) جهان را تشکیل می‌دهد (Feng و همکاران، ۲۰۰۴). در کشور ایران نیز تولید نسبتاً بالای سالانه برنج خصوصاً در شمال کشور، سبب جمع آوری مقدار زیادی پوسته برنج با درجه بالایی از سیلیکای بی‌شکل می‌گردد. این سیلیکا که انتظار می‌رود منبع خوبی از پودرهای سیلیس خالص، کربید سیلیس و نیتريد - سیلیس باشد، می‌تواند از خاکستر پوسته برنج به وسیله محلول قلیایی مناسب استخراج شده و برای سنتز مواد با بنیان سیلیکون مثل برخی از زئولیت‌ها به کار رود (Mohamed و همکاران، ۲۰۰۸). بنابراین تحقیقاتی بر روی پوسته برنج جهت استخراج سیلیکا و استفاده از این منبع ارزان قیمت برای سنتز مواد ارزشمند زئولیتی ضروری است. با در نظر گرفتن عملکرد و کارایی بهتر زئولیت‌های با ساختار نانو جهت مصارف صنعتی از قبیل فرایندهای پتروشیمیایی و کاتالیتیکی و همچنین فرایندهای جداسازی و رفع آلاینده‌های زیست محیطی از جمله ترکیبات آلی فرار، توجه بیشتر در این تحقیق معطوف به کاهش

اندازه ذرات زئولیت‌های سنتز شده از منبع سیلیکای حاصل از خاکستر پوسته برنج تا حد نانومتر می‌باشد.

۹-۱- سؤالات تحقیق

با توجه به موارد ذکر شده در خصوص اهمیت استفاده از پوسته برنج به‌عنوان منبع سیلیکا

جهت سنتز نانوزئولیت، تحقیق حاضر درصدد یافتن پاسخ مناسب برای سؤالات ذیل می‌باشد:

۱- آیا سیلیکای استخراج شده از خاکستر پوسته برنج منبع سیلیکای جایگزین مناسبی برای سنتز

نانوزئولیت‌ها می‌باشد؟

۲- روش بهینه سنتز نانوزئولیت X از نظر دما و زمان مناسب بلوری شدن چگونه است؟

۳- آیا سنتز نانوزئولیت X با منبع سیلیکای استخراج شده از خاکستر پوسته برنج بدون استفاده از ماده

طاق‌ساز امکان‌پذیر می‌باشد؟

۱۰-۱- اهداف تحقیق

۱- استفاده از منبع ارزان قیمت سیلیکای حاصل از خاکستر پوسته برنج در راستای صرفه اقتصادی

سنتز نانوزئولیت.

۲- بررسی دما و زمان بهینه روی بلوری شدن نانوزئولیت.

۳- به‌کارگیری دانش فناوری نانو برای بالا بردن کارایی زئولیت.

۱۱-۱- فرضیه های تحقیق

۱- خاکستر پوسته برنج منبع سیلیکای جایگزین مناسبی برای سنتز نانوزئولیت‌ها است.

۲- دمای مناسب برای سنتز اندازه نانومتر زئولیت X، 60°C می‌باشد.

۳- بیشترین ذرات نانوزئولیت X در طی ۴۸ ساعت تشکیل می‌شود.

۴- سنتز نانوزئولیت‌ها بدون استفاده از ماده طاق‌ساز امکان‌پذیر می‌باشد.

فصل ۲

مروری بر منابع تحقیق

۲-۱- مقدمه

یکی از راههای مؤثر در افزایش کارایی کاتالیست‌های نانو ساختار، افزایش مساحت سطح یک ماده با کوچک نمودن اندازه ذرات و همچنین ایجاد منافذ و فضاهای خالی زیاد در ماده می‌باشد (Poole و Owens, ۲۰۰۳). زئولیت‌ها از جمله مواد میکروپور با منافذ کمتر از ۲nm و دارای خصوصیات غربال مولکولی^۱ و مساحت سطح داخلی فوق‌العاده بالا می‌باشند (Ying, ۲۰۰۵). زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های هیدراته کریستالی عناصر گروه ۱ و ۲ اصلی جدول تناوبی می‌باشند. این عناصر عموماً شامل سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم هستند.

۲-۲- انواع زئولیت‌ها

زئولیت‌ها به‌طور کلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. تاکنون حداقل ۴۰ نوع زئولیت مختلف از طبیعت کشف شده است (Dyer, ۱۹۸۸). زئولیت‌های طبیعی به وفور در سنگ‌های آتشفشانی یافت می‌شدند اما به دلیل عدم دستیابی به روش‌های اقتصادی جهت استخراج آنها، دارای تولید بسیار اندک بودند. از این رو شیمیدان‌ها به تولید نمونه‌های ترکیبی و مصنوعی روی آوردند (Caro و همکاران, ۲۰۰۰). امروزه بالغ بر ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی سنتز شده است که معروف‌ترین آنها شامل A, X, Y Sodalite و ZSM-5 می‌باشند (Bekum, ۱۹۹۱).

^۱ Molecular Sieve

زئولیت‌های سنتزی یا مصنوعی به دلایلی چون درجه خلوص بالا، تشکیل شدن از یک نوع خاص و نه مخلوطی از چند نوع، آسانی دسترسی به آنها در مقیاس سنتزی و تجاری و مهمتر از همه داشتن اندازه حفره‌های ثابت و قابل کنترل با تغییر شرایط سنتز، برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به انواع طبیعی خود دارند (کاظمیان، ۱۳۸۳). در زئولیت‌های سنتزی، کاهش اندازه ذرات از میکرومتر به نانومتر منجر به تغییرات اساسی در خصوصیات این مواد می‌گردد که بر عملکرد زئولیت‌ها در کاربردهای کاتالیستی و جداسازی بسیار مؤثر است. با کاهش اندازه ذرات، نسبت تعداد اتم‌های خارج به داخل ماده سریعاً افزایش یافته و در نتیجه در نانوذرات زئولیت مساحت سطح خارجی زیاد بوده و فعالیت سطحی قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهند. (Roohi و همکاران، ۲۰۰۷؛ Tosheva و Valtchev، ۲۰۰۵).

۲-۳- ساختار شیمیایی زئولیت

خصوصیات سحرآمیز مواد زئولیتی در اصل ناشی از ساختار آنها است. زئولیت‌ها را می‌توان به کمک فرمول تجربی زیر نمایش داد:



در این فرمول که اصطلاحاً فرمول اکسید نامیده می‌شود n نشان دهنده ظرفیت کاتیون و y تعداد مولکول آب است. شبکه بی‌پایان زئولیت‌ها شامل یک‌سری کانال‌ها و حفره‌های متصل به هم است که به‌وسیله کاتیون‌ها و مولکول‌های آب پر شده‌اند. این کاتیون‌ها متحرک می‌باشند و معمولاً می‌توانند با سایر کاتیون‌ها تعویض شوند و مولکول‌های آب موجود در شبکه زئولیت‌ها نیز قابلیت خروج از شبکه را دارند. از نظر شیمیایی زئولیت‌ها با نسبت Si/Al موجود در چارچوب یونی آنها از یکدیگر متمایز می‌شوند. این نسبت بین ۱، در زئولیت نوع A و بینهایت در ZSM-5 متغیر است (Breck، ۱۹۷۴؛ Vempati و همکاران، ۲۰۰۶). خواص مهم زئولیت‌ها به کمک ویژگی‌ها و مشخصات ساختمانی آنها تفسیر می‌شوند. برخی از این خواص عبارت‌اند از:

الف- درجه آبدار شدن^۱ بالا

ب- چگالی پایین و حجم بالای حفرات شبکه‌های ژئولیتی پس از آبدزایی

ج- پایداری ساختمان بلوری بسیاری از ژئولیت‌ها پس از آبدزایی

د- خواص ویژه تبادل یون

ه- خواص فیزیکی مانند هدایت الکتریکی

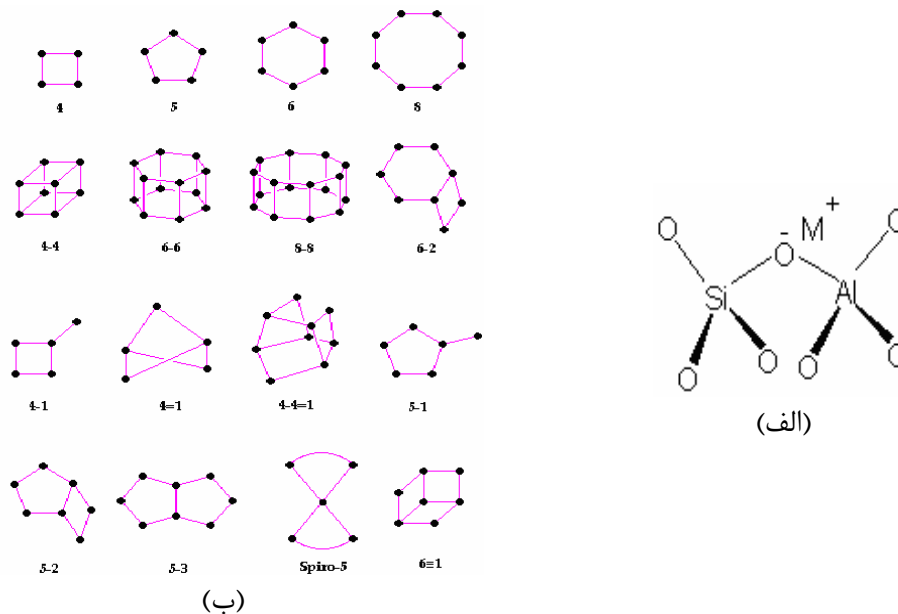
و- خاصیت جذب گازها و بخارات

ز- خواص کاتالیستی

در ژئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی، جانشینی Si^{4+} به وسیله Al^{3+} منجر به بار منفی این شبکه می‌گردد که توسط کاتیون‌های یک ظرفیتی یا دوظرفیتی مستقر در کانال‌های ساختاری به همراه مولکول‌های آب جبران می‌شود. معمولاً این یون، یک فلز قلیایی M^+ و یا قلیایی خاکی M^{2+} است. شبکه ژئولیت از نقطه نظر ساختمانی چارچوبی آلومینوسیلیکاتی است که تشکیل دهنده یک شبکه سه بعدی بی‌پایان از چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4^- می‌باشد، این چهاروجهی‌ها به وسیله اکسیژن‌هایشان به هم متصل شده‌اند و باعث ایجاد واحدهای ساختمانی ثانویه^۲ می‌شوند. شکل ۲-۱ الف و ب به ترتیب چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4^- و مجموعه‌ای از واحدهای ساختمانی ثانویه را نشان می‌دهد.

¹ Hydration

² Secondary Building Units (SBU)

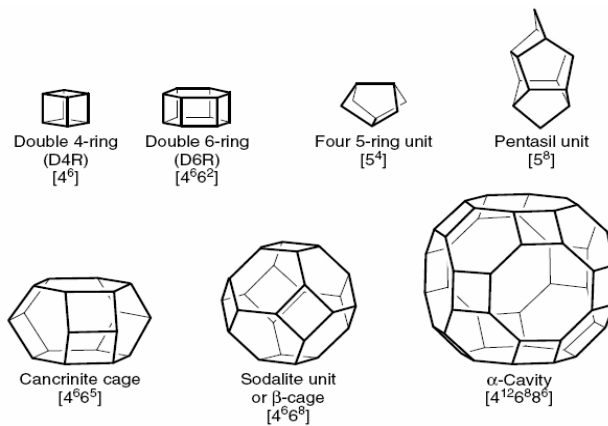


شکل ۲-۱- نمایش چهار وجهی های SiO_4 و AlO_4^- در زئولیت‌ها (واحدهای ساختاری اولیه) (الف) و مجموعه‌ای از واحدهای ساختمانی ثانویه (ب)

این واحدها در واقع کوچکترین واحدهای تکرار شونده در ساختمان کلی زئولیت‌ها هستند. بنابراین در زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی واحد اولیه ساختار زئولیت، چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4^- هستند که به فرم واحدهای ساختمانی ثانویه در کنار هم قرار گرفته‌اند. واحدهای ساختمانی ثانویه نیز به یکدیگر متصل شده و چندوجهی‌هایی^۱ مانند مکعب، منشورهای شش وجهی و یا هشت وجهی و دوازده وجهی تشکیل می‌دهند که به صورت مجموعه‌های قفس مانند^۲ هستند و با حروف یونانی α ، β و γ نام‌گذاری می‌شوند. شکل ۲-۲ تعدادی از چند وجهی‌های سازندهی زئولیت‌ها را نشان می‌دهد. از اتصال این چند وجهی‌ها انواع ساختمان‌های زئولیتی به‌وجود می‌آید.

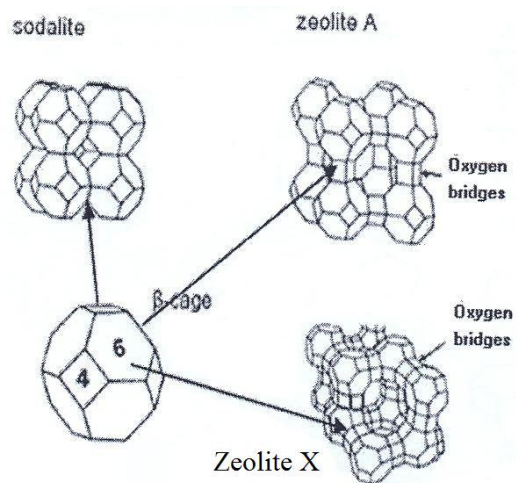
¹ Polyhedral's

² Cagelike



شکل ۲-۲- مجموعه‌ای از انواع چندوجهی‌های تشکیل دهنده ساختمان زئولیت

شکل ۲-۳ ساختار سودالایت و زئولیت‌های نوع A و X را نشان می‌دهد. زئولیت A و زئولیت X همانند ساختار سودالایت از یک چند وجهی به نام قفس بتا^۱ یا سودالایت^۲ تشکیل شده‌اند. قفس بتا دارای ۸ سطح شش وجهی و ۶ سطح مربعی است. زئولیت A هنگامی شکل می‌گیرد که اتصال پل مانند بین شش سطح مربعی ایجاد گردد، درحالی‌که زئولیت X زمانی تشکیل می‌شود که نیمی از سطوح هشت‌تایی به حالت منشور هگزاگونال به هم متصل شوند (Breck, ۱۹۸۴).



شکل ۲-۳- تشکیل زئولیت A و X به وسیله حالت‌های مختلف اتصال چند وجهی سودالیت (قفس بتا)

¹ β cage
² Sodalite

کمبود تکنیک‌های مناسب شناسایی برای مدت طولانی از تعیین ساختار زئولیت‌ها ممانعت کرد. اختراع پراش اشعه X (XRD)^۱ در آغاز قرن بیستم برای بررسی خصوصیات ساختاری مواد، نخستین قدم برای مطالعات سیستماتیک روی شناسایی زئولیت بود. اولین مطالعات تعیین ساختمان زئولیت‌ها به کمک پراش سنجی اشعه ایکس در سال ۱۹۳۰ گزارش شد که در آن ابعاد حفرات و کانال‌های موجود در شبکه زئولیت‌ها در حد ابعاد مولکولی و بین ۳-۱۰ آنگستروم تعیین گردید (Pauling, ۱۹۳۰). ابعاد حفرات و کانال‌ها برای یک زئولیت خاص، ثابت و از خصوصیات مشخص آن گونه است. کمیسیون ساختار انجمن بین‌المللی زئولیت (IZA)^۲ طبقه بندی به‌روزی را براساس نوع ساختار فراهم کرده است. انواع ساختارها روی سایت اینترنتی IZA یا در کتاب اطلس انواع ساختار زئولیت موجود است (Baerlocher و همکاران، ۲۰۰۱).

۲-۴- سیستم کانال‌ها در ساختمان زئولیت

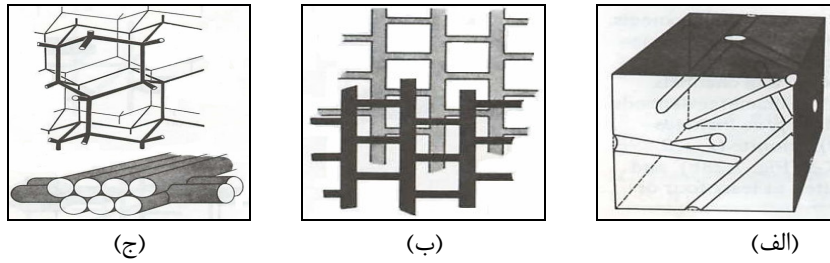
فضاهای خالی و کانال‌های داخلی در زئولیت‌ها در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی آنها بسیار مهم هستند (Breck, ۱۹۸۴). سیستم کانال‌های موجود در شبکه زئولیت‌ها را می‌توان به‌صورت سیستم کانال‌های یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی تقسیم بندی نمود. شکل ۲-۴ الف سیستم کانال‌های یک بعدی بدون برخورد با سایر کانال‌ها مانند سیستم مشاهده شده در زئولیت آنالسیم را نشان می‌دهد. سیستم کانال‌های دو بعدی مانند زئولیت موردنیت و ZSM-5 در شکل ۲-۴ ب نشان داده شده است. شکل ۲-۴ ج سیستم کانال‌های سه بعدی را نشان می‌دهد که به‌صورت نوع اول، با ابعاد یکسان یعنی قطر آزاد همه کانال‌ها با هم برابر است، مانند انواع X, Y و فوجاسیت و نوع دوم، با ابعاد نامساوی یعنی یک یا دو کانال با ابعاد مساوی کانال دیگر را با ابعاد کوچک‌تر قطع می‌کنند، مانند زئولیت‌های ملینیت^۳ و آفرتیت^۴ طبقه بندی می‌گردد (Hutson و همکاران، ۱۹۹۹).

^۱ X-ray Diffraction

^۲ International Zeolite Association

^۳ Melinite

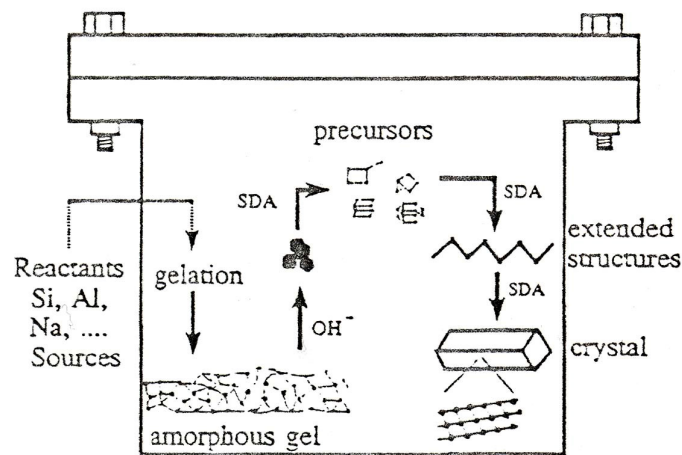
^۴ Offretite



شکل ۲-۴ سیستم کانال‌های تک بعدی (الف)، دو بعدی (ب) و سه بعدی (ج)

۲-۵- سنتز ژئولیت

سنتز هیدروترمال ژئولیت به میزان تبدیل مخلوطی از ترکیبات سیلیسیمی و آلومینیومی، کاتیون‌های فلزات قلیایی، مولکول‌های آلی و آب از طریق تبدیل محلول فوق اشباع قلیایی به ساختار ریزمتخلخل کریستالی آلومینوسیلیکاتی بستگی دارد. این فرایند شیمیایی ژئولیت سازی^۱ نامیده می‌شود که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است (Jacobs, ۱۹۹۲).



شکل ۲-۵- طرح شماتیکی از فرایند تشکیل ژئولیت از مواد واکنش‌گر به محصول بلورین نهایی

به عبارت دیگر، سنتز ژئولیت، کریستالیزاسیون هیدروترمال ژل یا محلول فعال آلومینوسیلیکات هیدراته در یک محیط بازی می‌باشد. ژل، آلومینوسیلیکات آبداری است که از محلول‌های آبی، جامدات

^۱ Zeolitazion

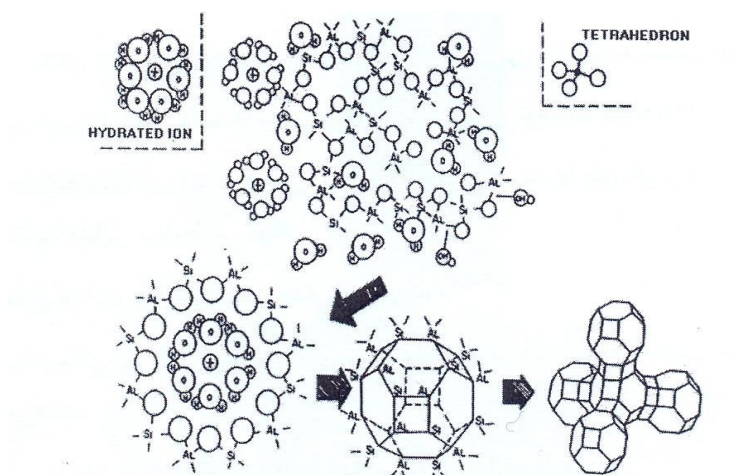
واکنش‌پذیر، محلول‌های کلوییدی و یا آلومینوسیلیکات‌های فعال مانند باقیمانده متاکائولن و شیشه تهیه می‌گردد. ژل در سیستم هیدروترمال در دماهایی بین دمای محیط تا حدود ۱۷۵ درجه سانتیگراد بلوری می‌شود. در برخی موارد دمای بالاتر تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد نیز به کار می‌رود. فشار ممکن است اتمسفریک و یا فشار خودبخودی^۱ معادل فشار بخار اشباع آب در دمای واکنش باشد. مدت زمان بلورینه شدن از چند روز تا چند ساعت متغیر است. منبع سیلیس می‌تواند از سیلیکات‌های هیدراته، پودر سیلیس، محلول کلوییدی سیلیس، خاکستر پوسته برنج (Prasetyoko و همکاران، ۲۰۰۶) و یا ترکیبات آلی سیلیس‌دار مانند تترااتیل‌اورتوسیلیکات انتخاب شود. منبع آلومینیوم از طریق نمک‌های آلومینیومی، اکسید آلومینیوم، هیدروکسید آلومینیوم، آلومینات‌های فلزی و یا ترکیبات آلی آلومینیوم‌دار تأمین می‌گردد. محیط بازی مناسب، توسط هیدروکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی، بازهای آلی و یا ترکیبی ایجاد می‌شود (Jeong و همکاران، ۲۰۰۲). به طور کلی فرایند سنتز هیدروترمال زئولیت‌ها را می‌توان به صورت زیر توصیف نمود (Breck, ۱۹۸۴):

واکنش‌دهنده‌های بی‌شکل که شامل سیلیسیم و آلومینیوم هستند با یکدیگر و با کاتیون مورد نظر در یک محیط قلیایی مخلوط می‌شوند و مخلوط آبدار واکنشی، تحت فشار گرم می‌گردد. برای مدتی پس از رسیدن به دمای سنتز، واکنش‌دهنده‌ها همچنان در حالت بی‌شکل باقی می‌مانند. پس از طی مدت زمان معین، بلورهای زئولیت نمایان می‌شوند و به تدریج مواد بی‌شکل با مقادیر نسبتاً برابر از بلورهای زئولیت جایگزین می‌گردند (سپس بلورها جمع‌آوری، شسته و خشک می‌گردند). هنگامیکه واکنش‌دهنده‌ها با هم مخلوط می‌شوند، به سرعت یک ژل آلومینوسیلیکاتی به وجود می‌آید. پس از نقطه ژل شدن، ژل آبدار به دست آمده در دمای اتاق یا دمایی کمی بیشتر تا شروع مرحله بلوری شدن نگهداری می‌شود. این عملیات بر روی ژل را "عمردهی"^۲ می‌نامند. عمردهی برای ایجاد یک فاز بلوری مطلوب بسیار حائز اهمیت است و به تبلور سرعت می‌بخشد. پس از مرحله عمردهی، ژل جهت رسیدن به دمای مطلوب برای تبلور حرارت داده می‌شود. بالا رفتن درجه حرارت موجب بیشتر شدن تبلور در یک محدوده

¹ Autogenous

² Ageing

زمانی قابل قبول می‌شود. فرایند تبلوری که در دمایی بیشتر از دمای جوش آب انجام می‌شود، نیازمند سیستم بسته‌ای است که امکان ایجاد فشار بخار بالای آب را فراهم سازد (Jacobs, ۱۹۹۲). شکل ۲-۶ نشان دهنده سیستم تبلور در ژئولیت‌ها است.



شکل ۲-۶- سیستم تبلور در ژئولیت‌ها

۲-۶- پارامترهای مؤثر بر سنتز ژئولیت

سنتز ژئولیت به پارامترهایی از قبیل ترکیب مولی، میزان قلیائیت، درجه حرارت، زمان، استفاده از ماده طاق‌ساز و منابع سیلیکا و آلومینا بستگی دارد.

۲-۶-۱- ترکیب مولی

هر نوع ژئولیتی فرمول ژل سنتزی خود را دارا می‌باشد که به صورت اکسید عناصر متشکله آن

نشان داده می‌شود (Li, ۲۰۰۲). فرمول مولی (۲-۲) ترکیب مولی عمومی ژئولیت را نشان می‌دهد:



(۲-۲)

اگرچه ترکیب مولی یک پارامتر مستقل نیست، اما هر ژئولیت یک ترکیب مولی خاص دارد که اغلب به طور گرافیکی در دیاگرام فاز ترکیبی سه گانه نمایش داده می شود (Houssin و همکاران، ۲۰۰۳). ترکیب مولی، اغلب بر سایر پارامترها مثلاً بر میزان قلیائیت هیدروژل به طور غیر مستقیم اثر می گذارد.

۲-۶-۲- میزان قلیائیت

pH محلول قلیایی سنتزی که معمولا بین ۹-۱۳ است، اهمیت کلیدی دارد. سرعت هسته‌زایی و تبلور تحت تاثیر میزان pH محلول است. به طور کلی مقدار pH بالا، میزان رشد کریستال را افزایش داده و دوره هسته‌زایی را می‌کاهد. علاوه بر این، میزان قلیائیت بر نسبت Si/Al ژئولیت تشکیل شده و حتی بر نسبت اضلاع بلورهای ژئولیت اثر دارد (Ertl و همکاران، ۱۹۹۹). غلظت یون هیدروکسیل همچنین روی شکل کریستال، محصول کریستال و ساختار نهایی ژئولیت تأثیرگذار است (Houssin و همکاران، ۲۰۰۳).

۲-۶-۳- درجه حرارت

درجه حرارت انرژی فعال سازی برای سنتز ژئولیت را فراهم نموده و در هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها تأثیر بسزایی دارد. به طوریکه در دماهای پایین‌تر مرحله هسته‌زایی غالب می‌شود و در دماهای بالاتر رشد کریستال‌ها تسریع می‌یابد (Li، ۲۰۰۲). افزایش درجه حرارت، باعث افزایش شیب منحنی‌های تبلور می‌شود و منحنی را به سمت زمان‌های تبلور کوتاه‌تر انتقال می‌دهد. همچنین درجه حرارت، بر نوع ژئولیت متبلور شده نیز اثر می‌گذارد. افزایش درجه حرارت باعث ایجاد فازهای فشرده‌تر می‌گردد، چون سهم آب در فاز مایع که به واسطه پرکردن منافذ باعث ثبات خلل و فرج می‌شود تحت شرایط هیدروترمال کاهش می‌یابد.

۲-۶-۴- زمان

درحین فرایند تبلور، دادن زمان بیشتر، باعث افزایش بلورینگی محصول در مورد مخلوطی از

زئولیت و جامدات بی‌شکلی می‌شود که در واکنش شرکت نکرده‌اند. در هر صورت زئولیت‌ها فازهای نیمه پایدار هستند و تبلور زئولیت‌ها تحت تبدیلات فازی متوالی قرار می‌گیرد. در ابتدا فازهای ناپایدار از لحاظ ترمودینامیکی متبلور می‌شوند و با گذشت زمان‌های بیشتر، فازهای پایدارتر (اغلب متراکم‌تر) جایگزین می‌گردند که در این خصوص می‌توان به توالی تبلور Na-Y به Na-P یا Na-Y به ZSM-4 اشاره کرد.

۲-۶-۵- استفاده از طاق‌سازها

این مواد عموماً مولکول‌های آلی ترکیبات آمین نوع چهارم نظیر یون تترامتیل‌آمونیم^۱ و یا یون تتراپروپیل‌آمونیم^۲ و یا مواد فعال سطحی^۳ می‌باشند که به‌عنوان ماده شکل‌دهنده به کار می‌روند. این مواد به‌عنوان مولکول‌های مهمان به تناسب اندازه و شکل خود در حفرات و کانال‌های کریستال زئولیت جای می‌گیرند و تشکیل زئولیت مربوطه را شتاب می‌بخشند. در پایان سنتز، این مواد باید از ساختار خارج شوند که این عمل معمولاً با کلسیناسیون-اکسیداسیون مولکول‌های آلی در دمای بالا صورت می‌پذیرد. در زئولیت‌هایی با حفرات بزرگ مانند زئولیت‌های خانواده فوجاسیت، مولکول‌های آلی می‌توانند به کمک تعویض یون خارج شوند (Donald و Breck، ۱۹۸۴).

۲-۶-۶- منابع سیلیکا و آلومینا

هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها به میزان فعالیت و انحلال مواد اولیه بستگی دارد. منابع معمول مورد استفاده برای سیلیکا، سیلیکای کلوئیدی، تترآورتوسیلیکات، اسید سیلیسیک یا سیلیکای رسوبی و سدیم سیلیکات هستند. برای آلومینیوم نیز می‌توان به آلومینیوم‌هیدروکسید، سدیم‌آلومینات و یا ترکیبات آلی آلومینیوم‌دار مانند آلومینوم‌ایزوپروپوکساید اشاره نمود (Li، ۲۰۰۲). ناخالصی موجود در منابع سیلیکا یا آلومینا، می‌تواند بلوری شدن و ترکیب ساختار را تحت تأثیر قرار دهد (Houssin و همکاران، ۲۰۰۳).

^۱ TMA

^۲ TPA

^۳ Surfactants

۷-۲- نانو زئولیت‌های کلوییدی

کنترل ساختار مواد در سطح مولکولی و فرامولکولی^۱ منجر به ساخت مواد نانو ساختار می شود که در این مواد اندازه ذرات عموماً کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر و به طور مشخص کمتر از ۲۰۰ نانومتر می باشد. کاهش اندازه ذرات زئولیت از مقیاس میکرومتر به نانومتر تغییرات اساسی در خواص این مواد ایجاد می کند. به طوریکه نانومواد کلوییدی در مقایسه با مواد میکرومتر مشابه، ویژگیهای متفاوتی را در کاربردهایی نظیر خواص مغناطیسی، نوری، الکتریکی و کاتالیستی از خود نشان می دهند. بنابراین در سالهای اخیر توجه زیادی به سوسپانسیون‌های کلوییدی زئولیت با اندازه ذرات کوچکتر از ۲۰۰ nm شده است (Fricke و همکاران، ۲۰۰۰). با کاهش اندازه ذرات، نانوزئولیت‌ها از سطح بیرونی بیشتر و در نتیجه فعالیت سطحی بالاتری برخوردار می شوند. کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانومتر می تواند مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت را در فرایندهای جذب و کاتالیستی تغییر دهد و لذا انتخاب پذیری را در برخی واکنش‌های شیمیایی بهبود بخشد. علاوه بر این، بلورهای زئولیتی در اندازه نانومتر می توانند برای تهیه لایه‌های نازک متراکم و پیوسته به کار روند. تاکنون این لایه‌های نازک به عنوان غشا، حسگرهای شیمیایی و کاتالیست به کار گرفته شده اند.

۸-۲- سنتز نانوبلورهای زئولیت

امروزه دو روش برای تهیه زئولیت در مقیاس نانومتر به کار می رود: استفاده از ژل یا محلول شفاف^۲ و محبوس کردن ذرات زئولیت در شبکه کربنی.

۸-۱-۱- سنتز نانوبلورهای زئولیت با استفاده از ژل و محلول شفاف

¹ Supramolecular
² Clear Solution