



## دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی - مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش: طراحی فرایندهای نفت

عنوان:

طراحی و ساخت نانوکاتالیست ZSM-5 برای ساخت کاتالیست FCC و RFCC

استاد راهنما:

دکتر محمود ترابی انگجی

استاد مشاور:

دکتر مهدی گوهرخی

نگارش:

فرید فرزانگان قره بالاغ

تابستان ۹۱



## دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد."MsC."

گرایش: طراحی فرایند نفت

عنوان:

طراحی و ساخت نانوکاتالیست ZSM-5 برای ساخت کاتالیست FCC و RFCC

نگارش: فرید فرزانگان

تابستان ۱۳۹۱

۱. دکتر محمود ترابی انگجی - استاد راهنما

۲. دکتر مهدی گوهرخی - استاد مشاور هیأت داوران:

۳. دکتر محمد علی موسویان - استاد داور

## تقدیم به

به پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم  
و به مادرم، دریای بی کران فدایکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و به:

**همسرم**، اسطوره زندگیم، پناه خستگیم و امید بودنم.

## سپاسگزاری

الهی شکر تو را زبان نیست و فضل تو را کران نیست.

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش رهنمونمان

شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را

روزیمان ساخت.

از تمامی کسانی که من را در انجام این پایان نامه یاری رساندند، کمال تشکر را دارم.

## فهرست

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	فصل اول: فصل اول
۳	۱-۱- مقدمه
۴	۱-۲- زئولیت چیست
۷	۱-۳- تقسیم بندی زئولیتها بر اساس واحد ساختمانی
۱۱	۱-۳-۱- زئولیت های A (3A , 4A , 5A)
۱۴	۱-۳-۲- زئولیت های X (10X , 13X)
۱۵	۱-۳-۲-۳-۱- زئولیت های 10X
۱۵	۱-۳-۲-۲-۳-۱- زئولیت های 13X
۱۵	۱-۳-۳-۱- زئولیت های Y
۱۶	۱-۳-۴- ZSM-5- زئولیت های ZSM-5
۱۷	۱-۴- روش های نامگذاری زئولیت
۱۸	۱-۵- تاریخچه اولیه زئولیت
۲۱	فصل دوم: زئولیت های طبیعی و مصنوعی
۲۱	زئولیت های طبیعی و مصنوعی

۲۲.....	۱-۲- زئولیت های طبیعی
۲۳.....	۲-۲- زئولیت های آلومینو سیلیکاتی و غربال های مولکولی سیلیسی
۲۵.....	۲-۳- زئولیت های آلومینو فسفاتی
۲۸.....	۲-۴- غربال های مولکولی متالوسیلیکاتی
۳۱.....	۲-۵- موارد کاربری زئولیت
۳۲.....	۲-۶- کاربردهای صنعتی زئولیت
۳۵.....	۲-۷- میزان فروش جهانی زئولیت
۳۷.....	فصل سوم:
۳۷.....	ستنتر زئولیت ZSM-5
۳۸.....	۳-۱- ستنتر زئولیت
۳۹.....	۳-۲- فاکتورهای مهم در ستنتر زئولیت ها
۴۰.....	۳-۳- زئولیت ZSM-5
۴۰.....	۳-۳-۱- تاریخچه ZSM-5
۴۲.....	۳-۳-۲- ویژگیهای زئولیت ZSM-5
۴۳.....	۳-۳-۳-۱- اندازه سلول واحد
۴۴.....	۳-۳-۳-۲- میزان عناصر کمیاب
۴۵.....	۳-۳-۳-۳- میزان سدیم
۴۸.....	۳-۴- ماتریکس
۴۹.....	۳-۵- پرکننده و اتصال دهنده

۴۹	..... ZSM-5-۳-۶- برخی موارد کاربری
۵۱	..... ۳-۶-۱- کراینگ کاتالیستی
۵۳	..... ZSM-5-۳-۷- مزایای ادتیو
۵۴	..... ۳-۸- برخی آزمایشات و تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز برای تولید کاتالیست ZSM-5
۵۴	..... ۳-۸-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۷	..... ۳-۸-۲- پراش (تفرق) اشعه ایکس
۵۸	..... ۳-۸-۳- آنالیز وزنی- گرمایی
۶۰	..... ۳-۸-۴- تبدیل فوریه مادون قرمز
۶۲	..... ۳-۸-۵- خصوصیات فیزیکی
۶۳	..... ۳-۸-۶- خصوصیات شیمیایی
۶۷	..... ۳-۹- نمونه آزمایش انجام شده برای تولید کاتالیست ZSM-5
۶۸	..... ۳-۹-۱- دستورالعمل سنتز
۶۹	..... ۳-۹-۲- تبدیل H-ZSM-5 به NA-ZSM-5
۷۹	..... ۳-۹-۳- مشخصات محصول ZSM-5
۷۰	..... ۳-۹-۴- تاثیر نسبت ZSM-5/AL در زوئولیت MORPHOLOGY (شکل)، اسیدیته و سایز کریستالهای آن
۷۳	..... ۳-۹-۵- تبدیل چهارم (FOURIER) طیف سنجی مادون قرمز نمونه
۷۶	..... ۳-۹-۶- آنالیز توزیع حرارتی نمونه TGA
۷۷	..... ۳-۹-۷- اسیدیته نمونه

۷۸	۳-۹-۸- تحلیل نتایج این آزمایش جهت مقایسه با نتایج این پایان نامه
۷۹	فصل چهارم:
۷۹	ستتر نانو زئولیت ZSM-5
۸۰	۴-۱- آزمایش ها
۸۱	۴-۲- تعویض یونی آمونیوم
۸۵	۴-۳- فرمولاسیون ZSM-5
۸۵	۴-۴- بررسی شرایط بهینه شده فرایند
۸۵	۴-۴-۱- اثر PH بر درجه کریستالیزاسیون
۸۹	۴-۴-۲- اثر دمای واکنش بر کریستالیزاسیون
۹۲	۴-۴-۳- اثر نسبت SIO2/AL2O3
۹۸	۴-۴-۴- اثر زمان واکنش
۹۹	۴-۵- جمع بندی و نتایج
۱۰۰	پیشنهادات
۱۰۲	منابع و مراجع

## چکیده

در این پژوهش، طراحی و ساخت نانو کاتالیست ZSM-5 برای ساخت کاتالیست FCC<sup>۱</sup> و RFCC<sup>۲</sup> برای اولین بار در ایران مورد بررسی قرار گرفته است که تعیین شرایط بهینه برای تولید زئولیت ZSM-5 در رسیدن به این هدف، از جایگاه ویژه ای برخوردار است.

به این منظور، تحت شرایط بهینه شده فرایند، جهت تشکیل کریستال نانو زئولیت ZSM-5، تعداد ۴۲ نمونه زئولیت ZSM-5 سنتر شد. نمونه ها در شرایط مختلف فرایند مانند pH ژل (۱۱/۵-۹)، دمای واکنش (۱۴۰-۲۰ °C)، نسبت SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۲۰-۹۰) و زمان واکنش (۳۰ hr-۰) در یک راکتور ۵ لیتری استیل ۳۱۶ لهستانی، ساخته شد. سپس این نمونه ها برای بررسی شکل گیری زئولیت ZSM-5 و تعیین درجه کریستالیزاسیون توسط روش پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۳</sup> و تبدیل فوریه مادون قرمz (FT-IR)<sup>۴</sup> بررسی شد و نتایج برای به دست آوردن شرایط بهینه با یکدیگر مقایسه گردید. برای به دست آوردن درجه کریستالیزاسیون با XRD، روش های محاسباتی مختلفی به کار گرفته شد و نتایج به دست آمده از هر روش با دستگاه های دیگر مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM<sup>۵</sup>)، سطح ویژه و حجم تخلخل مقایسه شد و در نهایت یک روش دقیق و نسبتاً سریع برای تعیین درجه کریستالیزاسیون با XRD پیشنهاد شده است.

از بررسی ها و مقایسه به عمل آمده می توان چنین نتیجه گرفت که شرایط بهینه برای ساخت زئولیت های ZSM-5 به عنوان ماده افزودنی به کاتالیست FCC عبارت است از:

$$\text{PH} = ۱۰ \quad (۱)$$

$$\text{دما} = ۱۷۰^{\circ}\text{C} \quad (۲)$$

$$\text{نسبت} = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = ۶۰-۵۰ \quad (۳)$$

$$\text{حداقل زمان واکنش} = ۲۴ \text{ ساعت} \quad (۴)$$

<sup>۱</sup> Fluid Catalytic Cracking

<sup>۲</sup> Residue Fluid Catalytic Cracking

<sup>۳</sup> X-ray Diffraction

<sup>۴</sup> Fourier Transform Infrared

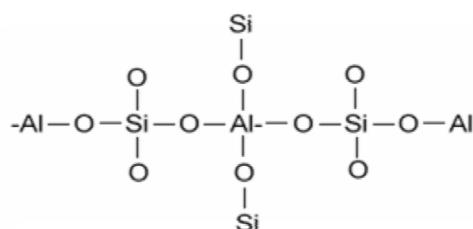
<sup>۵</sup> Scanning Electron Microscope

فصل اول:

## مقدمة

## ۱-۱ - مقدمه

نزدیک به شش دهه است که پیشرفت های تاریخی و سلسله وار در مواد غربال کننده ای مولکولی<sup>۱</sup> اتفاق افتاده است. این پیشرفت ها از زئولیت های آلومینو سیلیکاتی شروع شده و به مواد آمورف سیلیسی با تخلخل های میکروونی، پلی مورفی های بر پایه آلومینوفسفات، کامپوزیت های متالوسیلیکات و متالو فسفات، چارچوب های اکتاهدرال - تتراهدرال، غربال های مولکولی مزوپورس و اخیراً به چارچوب های آلی فلزی - هیبریدی<sup>۲</sup> رسیده است.



شكل ۱-۱ ساختار خطی زئولیت های آلومینو سیلیکاتی [۱]

خلاصه ای از مباحث تاریخی و پیشرفت های انجام گرفته در این زمینه در ادامه آورده شده است. غربال های مولکولی و زئولیت ها، ترکیباتی متخلف با تخلخل هایی در اندازه ای مولکولی هستند که قطر این تخلخل ها در گستره ای ۰,۲ تا ۰,۳۰ نانومتر می باشد. مثال هایی از این غربال های مولکولی عبارتند از:

(۱) زئولیت ها<sup>۳</sup> (۲) مواد کربنی<sup>۴</sup> (۳) شیشه ها<sup>۵</sup> (۴) اکسیدها<sup>۶</sup>

<sup>1</sup> Materials molecular Sieve

<sup>2</sup> MOF

<sup>3</sup> Zeolites

<sup>4</sup> Carbons

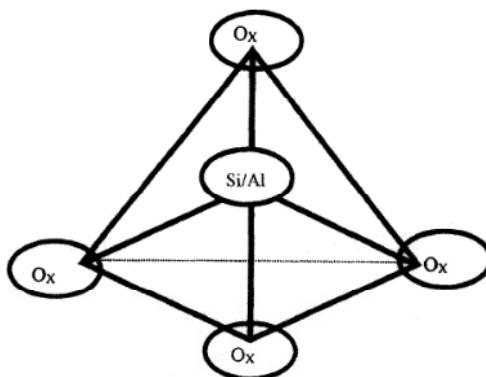
<sup>5</sup> Glasses

<sup>6</sup> Oxides

برخی از این غربال های ملکولی حالت کریستالی داشته و اندازه‌ی تخلخل ها، در آنها یکسان است (این اندازه‌ی یکنواخت تخلخل به خاطر ساختار کریستالی آنها پدید آمده است). زئولیت ها مثالی از این گونه مواد هستند. اکثر غربال های مولکولی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند، از جنس زئولیت می‌باشند[۱].

## ۲-۱- زئولیت چیست

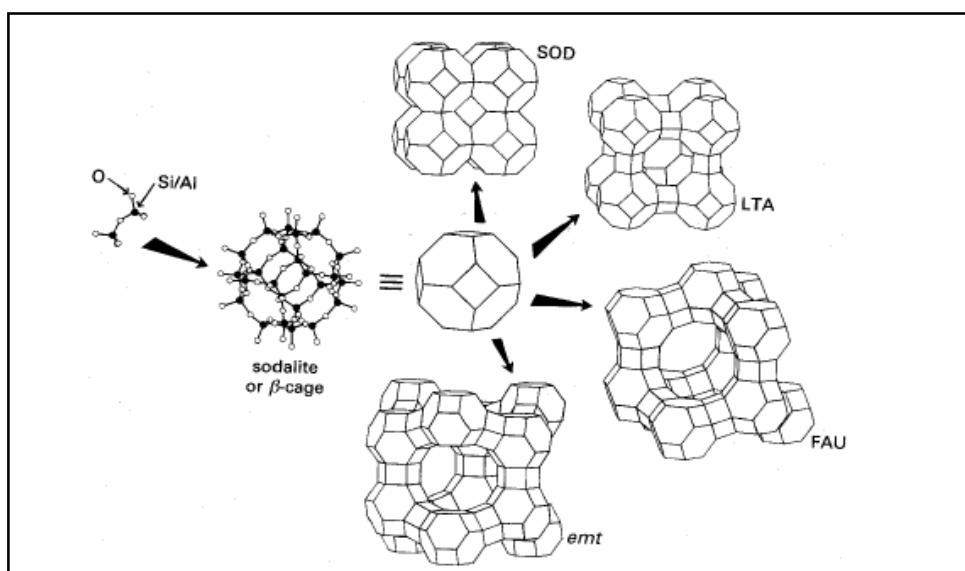
زئولیت ها آلومینو سیلیکات های کریستالی از عناصر گروه اول و دوم اصلی (IIA, IIA) مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم هستند. از لحاظ شیمیایی این مواد بوسیله‌ی فرمول تجربی  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  بیان می‌شوند. در این فرمول:  $7 \leq n \leq 200$  و  $w$  ظرفیت کاتیون و  $Al$  موجود در تخلخل های زئولیت از لحاظ ساختاری، می‌باشد. این مواد از شبکه‌ی سه بعدی تتراهرال های  $AlO_4$  و  $SiO_4$  تشکیل شده‌اند. که این تتراهرال ها بوسیله‌ی اشتراک گذاشتن یون اکسیژن به همدیگر متصل گشته‌اند [۱, ۲, ۶, ۷].



شکل ۱-۲ ساختار زئولیت های آلومینو سیلیکاتی از عناصر گروه اول و دوم اصلی [۱]

هر تتراهرال ( $AlO_4$ ) در شبکه دارای بار منفی است، که این بار بوسیله‌ی کاتیون های وارد شده به شبکه خنثی می‌شود. این ساختار شبکه‌ای دارای کانال ها یا تخلخل های متصل به هم است که بوسیله‌ی مولکول های آب و کاتیون اشغال می‌شود. این کاتیون ها دارای قابلیت تحرک هستند. معمولاً قابلیت تبادل یونی نیز وجود دارد. آب موجود در این تخلخل ها نیز ممکن است به صورت خود بخود (و یا معمولاً بوسیله‌ی استفاده از حرارت) تبخیر و زدوده شود. نتیجه‌ی حاصل از زدایش آب این تخلخل ها، پدید آمدن ساختاری با تخلخل ها و کانال های دست نخورده است. که درصد آنها ممکن است به ۵۰٪ حجمی کریستال ها نیز برسد. کانال های داخل کریستالی و تخلخل ها می‌توانند یک، دو یا سه

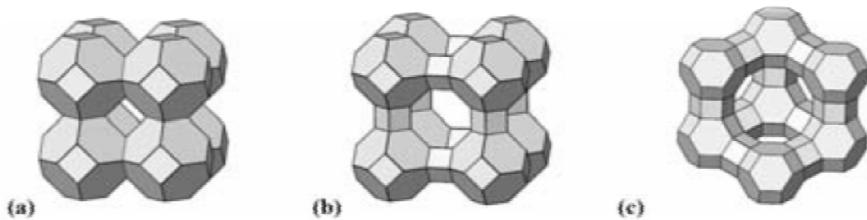
بعدی باشند. معمولاً نوع دو یا سه بعدی برای استفاده شدن در کاربردهای جاذب و کاتالیزورها ترجیح داده می‌شوند. در اکثر ساختارهای زئولیتی واحدهای سازنده‌ی اولیه (تراهرال‌های  $\text{AlO}_4$ ) یا  $(\text{SiO}_4)$  به صورت واحدهای ساختاری ثانویه در کنار هم قرار می‌گیرند. این واحدهای ساختاری ثانویه می‌توانند ساختارهای مکعبی، هگزاگونال و یا مکعبی-هشت وجهی باشند. ساختار شبکه‌ای پایانی از تجمع واحدهای ساختاری ثانویه بدست می‌آید [۷، ۶، ۵، ۱] (توضیحات بیشتر در بخش ۳-۱).



شکل ۱-۳ واحدهای ساختاری ثانویه [۱]

بیش از هفتاد نوع ساختار شبکه‌ای متفاوت و جدید از زئولیت‌ها شناخته شده است. این ساختارها دارای اندازهٔ تخلخل‌هایی در گسترهٔ  $10-100 \text{ nm}$  هستند. حجم تخلخل‌ها در کنار هم در حدود  $10-35 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. اندازهٔ تخلخل‌های زئولیت‌ها به صورت نمونه وار عبارتند از:

۱. زئولیت‌های با تخلخل‌های کوچک و تخلخل‌های هشت حلقه با قطر آزاد  $40-45 \text{ nm}$  مانند زئولیت A
۲. زئولیت‌های با تخلخل‌های متوسط و تخلخل‌های ده حلقه و قطر آزاد  $45-60 \text{ nm}$  مانند ZSM-5
۳. زئولیت‌های با تخلخل‌های بزرگ و تخلخل‌های دوازده حلقه با قطر آزاد  $60-80 \text{ nm}$  مانند زئولیت UTD-1
۴. زئولیت‌های با تخلخل‌های بسیار بزرگ و چهارده حلقه مانند Y,X



شکل ۴-۱ واحدهای ساختاری ثانویه [۱, ۹]

چهارچوب زئولیتی را باید به عنوان یک جسم انعطاف پذیر درنظر گرفت که اندازه و شکل چهار چوب و تخلخل ها با دما و نوع ماده ای همراه با زئولیت تغییر می کند. برای مثال ZSM-5 که برای نئونپتان استفاده می شود دارای تخلخل های شبیه کروی با اندازه ای  $0.62\text{ nm}$  هستند. ولی هنگامی که نوع ماده ای همراه با این زئولیت (نئونپتان) را تغییر دهیم و از یک ماده ای آروماتیک استفاده کنیم شکل تخلخل ها به صورت بیضوی در آمده و اندازه ای آنها در گستردگی  $0.45\text{ nm}$  إلی  $0.7\text{ nm}$  نانومتر می شود. برخی از انواع مهم زئولیت ها (بیشتر آنها یکی که به صورت تجاری در صنعت وجود دارند) عبارتند از زئولیت های معروفی مانند موردنیت<sup>۱</sup>، چابازیت<sup>۲</sup>، ارونیت<sup>۳</sup> و کلینو پتیلویلت<sup>۴</sup> و زئولیت های مصنوعی مانند زئولیت های نوع  $\text{X}, \text{A}, \text{L}, \text{Y}$  موردنیت زئولن<sup>۵</sup>، ZSM-5، بتا و MCM-22 و زئولیت های  $\text{W}, \text{F}$ .

تقسیم بندی زئولیتها بر اساس نسبت $\text{Al}/\text{Si}$	
X, A	زئولیت با نسبت $\text{Al}/\text{Si}$ کم (۱ تا ۱.۵):
A	زئولیت با نسبت $\text{Al}/\text{Si}$ متوسط (۲ تا ۵): زئولیت های طبیعی: اریونیت، کلینوپتیلویلت، موردنیت زئولیت های مصنوعی: L، M، موردنیت منافذ بزرگ، Amaka
B	زئولیت با نسبت $\text{Al}/\text{Si}$ بالا (۱۰ تا ۱۰۰): اصلاح چارچوب ترموشیمیابی: انواع بسیار سیلیسی $\text{Y}$ ، موردنیت، اریونیت ZSM-5، بتا
	غربال های مولکولی سیلیسی ( $\text{AL}/\text{Si} < 100$ ): سیلیکالیت

جدول ۱-۱ تقسیم بندی زئولیتها بر اساس نسبت  $\text{Al}/\text{Si}$

<sup>1</sup> Mordenite

<sup>2</sup> Chabazite

<sup>3</sup> Eronite

<sup>4</sup> Clinoptilolite

<sup>5</sup> Zeolon mordenite

جز ابتدایی ساختمان کریستال زئولیت را سلول واحد<sup>۱</sup> می نامند. سایز سلول واحد<sup>۲</sup> فاصله میان سلولهای تکرارشونده در ساختار زئولیت است. یک سلول واحد در شبکه زئولیت ۷ شامل ۱۹۲ موقعیت اتمی است، ۵۵ اتم آلومینیوم و ۱۳۷ اتم سیلیکون. این نتیجه با توجه به نسبت مولی سیلیس به آلومینا که حدود ۵ است حاصل می شود. UCS پارامتر مهمی در تعیین ویژگی ساختاری زئولیت می باشد.

نوع زئولیت	سایز اندازه	نسبت	کاربرد
	$\text{A}^0$ حفرات	Silica/Alumina	
زئولیت A	4.1	2-5	تولید شوینده
فوجاسیت	7.4	3-6	کاتالیستهای کراکینگ و هیدروکراکینگ
ZSM-5	5.2 X 5.8	30-200	کاتالیستهای کراکینگ و هیدروکراکینگ، ایزومریزاسیون زایلن، آکیلاسیون بنزن، موم زدایی کاتالیستی و تبدیل متانول
موردنیت	6.7 X 7.0	10-12	هیدرو ایزومریزاسیون-موم زدایی

جدول-۲ کاربردهای غربالهای مولکولی(زئولیتها) بر اساس نسبت Si به Al

علاوه بر تقسیم بندی های ارائه شده در بخش ۱-۲، با توجه به فراوانی زئولیتها، تقسیم بندی های دیگری را برای این مواد می توان در نظر گرفت. در ادامه تقسیم بندی زئولیتها بر اساس واحد ساختمانی، شرح داده می شود [۱, ۵, ۶, ۷].

### ۱-۳- تقسیم بندی زئولیت ها بر اساس واحد ساختمانی

زئولیتها را بر مبنای واحد ساختمانی به سه نوع اولیه، ثانویه و پلی هدرال طبقه بندی می کنند.

<sup>1</sup> Unit cell

<sup>2</sup> Unit cell size(UCS)

واحدهای ساختمانی اولیه با آرایش‌های گوناگون در اشکال هندسی متفاوتی کنار هم قرار گرفته واحدهای ساختمانی ثانویه را تشکیل می‌دهند. اگر چند واحد ثانویه کنار هم قرار گیرند، اشکال فضایی متنوعی بنام پلی هدرال را تشکیل می‌دهند که از ترکیب چند پلی هدرال، بلورهای زئولیتی تشکیل می‌شوند. نحوه قرار گرفتن و شکل پلی هدرال سبب ایجاد کانالهایی در درون شبکه بلور زئولیت می‌شود، که ساختمان کریستال زئولیت در قطر این کانالها و ارتباط میان آنها موثر است.



شکل ۱-۵ قفس سودالیت (قفس  $\beta$ ) [۱]

دهانه منفذ زئولیت‌ها بوسیله حفرات ۶-۸-۱۰-۱۲ حلقه‌ای شکل گرفته اند (زئولیت‌های با منفذ کوچک، متوسط، بزرگ). یک دسته از زئولیت‌ها مانند واحدهای ساختاری سه گانه، از پلی هدرال تشکیل شده اند. این دسته شامل اکتاهدرال کوتاه (سودالیت یا قفس  $\beta$ ، شکل ۱-۵) می‌باشدند، که شامل حلقه‌های ۴ و ۶ تایی هستند که می‌توانند به روش‌های مختلفی در تماس باشند تا ساختارهای بنیادی زئولیت را شکل بدهند. قفس سودالیت که از ۲۴ تتراء هدرال تشکیل شده است، از نظر شماتیکی به شکل یک پلیگون نشان داده می‌شود که بوسیله اتصال مراکز تتراء هدرای همسایه (مجاور هم) در یک ردیف تولید می‌گردد. هر سر این پلی هدرال یک اتم سیلیکون یا آلمینیوم و نقطه میانی یا نزدیک به مرکز هر گوشه یک اتم اکسیژن را نشان میدهد [۱, ۷].

قفس  $\beta$  به عنوان یک واحد ساختمانی ثانویه می‌تواند با اتصالات گوناگونی، زئولیت‌های مختلفی همچون زئولیت A، سودالیت<sup>۱</sup> و فوجاسیت<sup>۲</sup> را بوجود آورد (شکل ۱-۳).

عوامل موثر در نفوذ مولکولها به اسکلت زئولیت عبارتند از:

<sup>1</sup> Sodalite

<sup>2</sup> Faujasite

- اندازه و شکل دریچه‌های ورودی کانالها و حفرات زئولیت
- اندازه و شکل مولکولهای میهمان
- تعداد، محل و اندازه کاتیونهای قابل تعویض
- وجود یا عدم وجود نقص در ساختار کریستالی که معمولاً در اثر جابجاشدگی توده ماده و بسته شدن یا باریک شدن بعضی از راههای نفوذ به شبکه اتفاق می‌افتد.
- حضور یا عدم حضور مولکولهای میهمان دیگر که قویاً بوسیله شبکه نگهداری می‌شوند، مانند آب، آمونیاک و نمکها که در فرآیند جذب موثرند.

بطور کلی سه عامل در کاربرد تجاری و صنعتی زئولیت‌ها مهم می‌باشد که عبارتند از:

شیمی ساختمانی، فراوانی و قابلیت دسترسی و ارزش اقتصادی.

یک تفاوت مهم بین زئولیت طبیعی و مصنوعی این است که، زئولیت طبیعی می‌تواند ناخالصی و ناهمانگی‌هایی داشته باشد ولی نوع مصنوعی با درجه خلوص بالا برای کاربردهای مشخص طراحی و تولید می‌شود. نوع مصنوعی بیشتر برای غربال کردن و به عنوان کاتالیزور بکار می‌رود ولی نوع طبیعی به عنوان جذب‌کننده یا تبادل یونی در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نسبت Si به Al تاثیر بزرگ دیگری بر اسیدیت زئولیت‌ها می‌باشد. زئولیت‌ها می‌توانند بر حسب افزایش نسبت Si به Al و خصوصیات مربوط به اسیدی/بازی نیز طبقه‌بندی شوند که در جدول ۳-۱ آمده است.

از آنجاییکه ظرفیت تعویض یونی به میزان  $\text{Al}_3^+$  زئولیت‌ها مربوط می‌شود، گونه‌هایی که نسبت Si به Al پایین تری دارند، تجمع بالاتری از مراکز فعال دارند. زئولیت‌های با تجمع بالای پروتونها آب دوست می‌باشند و میل پیوندی زیادی به مولکولهای کوچک که می‌توانند وارد حفرات شوند، دارند. زئولیت‌هایی با تجمع پایین  $\text{H}^+$ ، مانند سیلیکات، آب گریز می‌باشند و می‌توانند ترکیبات آلی (برای مثال اتانول) را از محلول مائی جمع نمایند. حد در نسبت Si به Al در حدود ۱۰ قرار دارد. پایداری شبکه بلوری نیز با افزایش نسبت Si به Al افزایش می‌یابد. دمای تجزیه زئولیت‌ها در محدوده  $700-1300^\circ\text{C}$  قرار دارد. زئولیت‌های با مقدار کم آلومینیوم بوسیله آلومینیوم زدایی با معرف هایی مانند

که با تشکیل  $\text{AlCl}_3$  آلومینیوم را از ساختمان زئولیت حذف می نمایند، تولید می شوند. زئولیت ۷ که با این روش یا تریتمنت هیدروگرمایی با بخار در دمای  $600^\circ\text{C}$  تولید می شود، به عنوان یک زئولیت بسیار پایدار مورد توجه قرار گرفته و در کراکینگ کاتالیزورها به کار گرفته می شود.

نسبت Si / Al	زئولیت	خصوصیات اسیدی/بازی
پایین (۱/۵)	A , X	پایداری نسبتاً پایین شبکه پایداری کم در اسیدها پایداری بالا در بازها غلظت بالای گروه های اسیدی با قدرت متوسط
متوسط (۲-۵)	اریونیت چابازیت چینوپتیولیت موردنیت	پایداری پایین شبکه پایداری کم در اسیدها پایداری در بازها
بالا (۱۰ تا $\infty$ )	ZSM-5 اریونیت آلومینیوم زدایی شده موردنیت	پایداری نسبتاً بالای شبکه پایداری بالا در اسیدها پایداری کم در بازها غلظت کم گروه های اسیدی با قدرت بالا

جدول ۱-۳ طبقه بندی زئولیت های اسیدی با افزایش نسبت Si به Al

بیشترین قدرت دهنگی پروتون در زئولیت هایی با کمترین تجمع  $\text{AlO}_4^-$  چهاروجهی مانند ZSM-5 و زئولیت بسیار پایدار HY نشان داده می شود. این نمونه ها سوپر اسیدها می باشند که در دماهای بالا ( $500^\circ\text{C}$ ) می توانند حتی آلkanها را پروتون دار نمایند. قدرت اسیدی به تعداد اتم های آلومینیومی که در مجاورت یک گروه سیلانول قرار دارند، بستگی دارد. از آنجاییکه توزیع آلومینیوم غیر یکنواخت است، نتیجه آن، وجود گستره وسیعی از قدرتهای اسیدی می باشد [۱, ۵, ۶, ۷].

طبقه بندی زئولیت های سنتری بر حسب ساختار به صورت زیر می باشد:

(3A , 4A , 5A) A ۱-۳-۱-زئولیت های A

(10X , 13X) X ۱-۳-۲-زئولیت های X

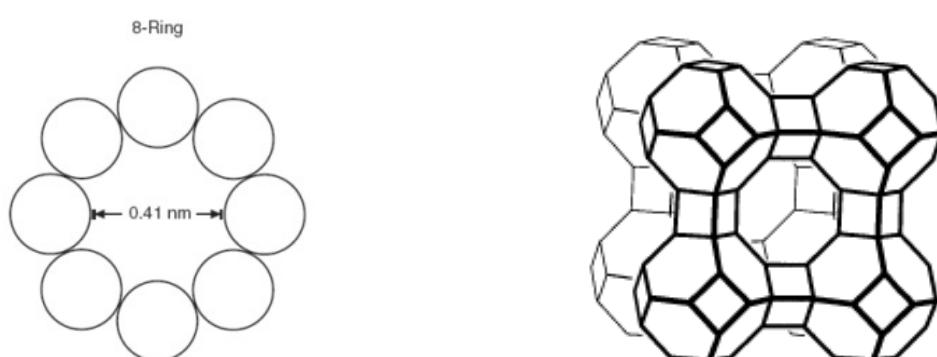
۷ ۱-۳-۳-زئولیت های ۷

ZSM-5 ۱-۳-۴-زئولیت های ۵

اصل کلی در مورد زئولیت ها اینست که اندازهٔ حفرهٔ زئولیت ها به صورت غربال عمل می نماید، ملکول های کوچکتر را به دام می اندازد و بقیه عبور می نمایند، بنابراین کوچکترین و قطبی ترین ملکول ها اولین ملکول هایی هستند که جذب می شوند. به همین دلیل است که در صورت وجود آب در خوارک لایهٔ غربال ملکولی قبل از حذف دیگر ناخالصی ها به آن اختصاص پیدا می کند. بسته به نوع خوارک و گونه های حذفی انتخاب زئولیت صورت می گیرد. در زیر انواع مختلف زئولیت ها به همراه مشخصات آن ها آورده شده است.

### ۱-۳-۱-زئولیت های A

ترکیبات اصلی در غربال های ملکولی نوع A آلمینوسیلیکات ها هستند. هنگامیکه قطر حفره ۴ آنگستروم باشد غربال ملکولی 4A یا NaA می باشد. وقتی که یون  $\text{Na}^+$  در زئولیت 4A جانشین  $\text{Ca}^{2+}$  شود قطر حفرات به ۵ آنگستروم می رسد در این صورت غربال ملکولی را 5A یا CaA می نامند.



شکل ۱-۶ زئولیت های نوع A [۱,۳]