

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

ستتز بلور زئولیت نوع A به روش های هیدروژل و نانوامولسیون و بررسی سینتیک تبلور آن

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پیشرفته

سید مسعود رهنمایی یحیی آبادی

اساتید راهنما

دکتر کیقباد شمس اسحاقی

دکتر رحمت الله عمادی


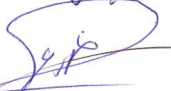





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پیشرفته آقای سید مسعود رهنمایی یحیی آبادی
تحت عنوان

سنتز بلور ژئولیت نوع A به روش های هیدروژل و نانوامولسیون
و بررسی سینتیک تبلور آن

در تاریخ ۹۳/۹/۲۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

	دکتر کیقباد شمس اسحاقی	۱. استاد راهنمای پایان نامه
	دکتر رحمت الله عمادی	۲. استاد راهنمای پایان نامه
	دکتر سید محمد فرشچی	۳. استاد داور
	دکتر اکبر ملکپور	۴. استاد داور
	دکتر مرزئی صادقی	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پیشرفته آقای سید مسعود رهنمایی یحیی آبادی
تحت عنوان

**سنتز بلور زئولیت نوع A به روش های هیدروژل و نانوامولسیون
و بررسی سینتیک تبلور آن**

در تاریخ ۹۳/۹/۲۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| ۱. استاد راهنمای پایان نامه | دکتر کیقباد شمس اسحاقی |
| ۲. استاد راهنمای پایان نامه | دکتر رحمت الله عمادی |
| ۳. استاد داور | دکتر سید محمد قریشی |
| ۴. استاد داور | دکتر اکبر ملک پور |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر مرتضی صادقی |

تشر و قدردانی

بر خود لازم می دانم از زحمات استاد ارجمندم دکتر کیقباد شمس که با راهنمایی ها و پیشنهادهای خود مرا در تمامی مراحل انجام این پژوهش یاری دادند، سپاسگذاری نمایم.

از جناب آقای دکتر رحمت الله عمادی و ستاد نانو به خاطر همکاری در این پروژه تشکر می نمایم.

در پایان از خانواده و تمامی دوستانم به ویژه آقای مهندس مهدی نقش که در طول انجام این پژوهش اینجانب را یاری دادند کمال تشکر را دارم.

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

تقدیم به پدر و مادرم
اسطوره‌های استقامت و فداکاری

و خواهر مهربانم

و تقدیم به همه‌ی معلمانی که روح معرفت و دانش را در پیکره‌ی بشر
می‌دمند

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۴	۱-۲- طبقه بندی و تاریخچه ی زئولیت ها
۴	۱-۲-۱- زئولیت های طبیعی
۴	۱-۲-۲- زئولیت های مصنوعی
۵	۱-۳- کاربرد زئولیت ها
۵	۱-۳-۱- کاربردهای مربوط به خاصیت جذب
۷	۱-۳-۲- کاربردهای مربوط به خاصیت تعویض یونی
۷	۱-۳-۳- کاربردهای کاتالیزوری زئولیت ها
۸	۱-۴- اهداف تحقیق
۹	۱-۵- ساختار این پایان نامه
	فصل دوم: زئولیت ها
۱۰	۱-۲- مقدمه
۱۱	۲-۲- ساختار زئولیت ها
۱۲	۳-۲- سنتز زئولیت
۱۳	۱-۳-۲- روش هیدروژل
۱۴	۲-۳-۲- سنتز به روش محیط های محدود
	فصل سوم: میکروامولسیون ها
۱۹	۱-۳- مقدمه
۲۰	۲-۳- دیاگرام فازی میکروامولسیون ها
۲۰	۳-۳- مواد فعال سطحی
۲۳	۴-۳- ماده ی فعال سطحی کمکی
	فصل چهارم: مفاهیم تبلور و سینتیک آن
۲۴	۱-۴- مقدمه
۲۴	۲-۴- تبلور

۲۵	۳-۴- فوق اشباعیت
۲۶	۴-۴- هسته زایی
۲۶	۱-۴-۴- هسته زایی اولیه
۲۹	۲-۴-۴- هسته زایی ثانویه
۲۹	۵-۴- رشد بلور
۳۰	۱-۵-۴- مدل نفوذ-واکنش
۳۱	۲-۵-۴- نرخ رشد بلور
۳۲	۳-۵-۴- سازوکارهای رشد بلور
۳۴	۶-۴- دوره ی القاء
۳۴	۷-۴- توزیع اندازه ی ذرات
۳۶	۸-۴- اندازه گیری توزیع اندازه ی ذرات
۳۶	۱-۸-۴- پراکندگی نور
۳۶	۲-۸-۴- آنالیز تصویری
۳۷	۹-۴- مدل سازی فرآیندهای تبلور
۳۷	۱-۹-۴- مدل آورامی
۳۷	۲-۹-۴- مدل تراز جمعیت
	فصل پنجم: تبلور زئولیت ها
۴۱	۱-۵- مقدمه
۴۱	۲-۵- مکانیزم تبلور زئولیت ها
۴۴	۳-۵- دوره ی القاء
۴۴	۴-۵- هسته زایی زئولیت ها
۴۶	۵-۵- اندازه گیری نرخ هسته زایی
۴۷	۶-۵- نوع هسته زایی زئولیت ها (اولیه یا ثانویه)
۴۸	۷-۵- رشد بلور در زئولیت ها
۵۱	۸-۵- عوامل موثر بر اندازه ی بلورهای زئولیت
۵۲	۱-۸-۵- دما و زمان تبلور
۵۲	۲-۸-۵- زمان ماند
۵۳	۳-۸-۵- قلیائیت
۵۳	۴-۸-۵- غلظت ژل آلومیناسیلیکات
۵۳	۵-۸-۵- منبع مواد اولیه

۵۴	۵-۸-۶-اختلاط
۵۴	۵-۹-شبه‌سازی تبلور زئولیت‌ها
۵۵	۵-۹-۱-مدل‌های تجربی
۵۶	۵-۹-۲-مدل‌های واکنشی
۵۷	۵-۹-۳-مدل آورامی
۵۷	۵-۹-۴-مدل تراز جمعیت
	فصل ششم: مدل‌سازی
۵۹	۶-۱-مقدمه
۶۰	۶-۲-تبدیل ممانی معادله‌ی تراز جمعیت
۶۱	۶-۳-نرخ رشد بلور
۶۲	۶-۴-نرخ هسته‌زایی
۶۳	۶-۵-حل معادله‌ی تراز جمعیت
۶۴	۶-۶-بهینه‌سازی
	فصل هفتم: مواد و روش‌ها
۶۵	۷-۱-مقدمه
۶۵	۷-۲-تجهیزات
۶۶	۷-۳-مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده
۶۶	۷-۴-شرح روش کار
۶۷	۷-۴-۱-مرحله‌ی ۱: تولید سدیم آلومینات محلول از آلومینیوم تری هیدروکسید
۶۷	۷-۴-۲-مرحله‌ی ۲: تولید زئولیت 4A به روش هیدروژل در دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در زمان‌های مختلف
۶۷	۷-۴-۳-مرحله‌ی ۳: تولید زئولیت 5A به روش میکروامولسیون در دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در زمان‌های مختلف
۶۹	
۷۲	۷-۵-آنالیزهای صورت گرفته
۷۲	۷-۵-۱-آنالیز میکروسکوپی
۷۳	۷-۵-۲-پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)
	فصل هشتم: نتایج و تحلیل‌ها
۷۴	۸-۱-مقدمه
۷۴	۸-۲-نتایج آنالیز XRD
۷۸	۸-۳-نتایج حاصل از تبلور زئولیت در دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه‌ی سلسیوس به روش هیدروژل
۷۹	۸-۴-نتایج حاصل از تبلور زئولیت در دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه‌ی سلسیوس به روش میکروامولسیون

۸۱	۵-۸- نتایج آنالیز تصویری
۸۱	۱-۵-۸- نتایج آنالیز تصویری صورت گرفته بر نمونه های سنتز شده به روش هیدروژل
۸۳	۲-۵-۸- نتایج آنالیز تصویری صورت گرفته بر نمونه های سنتز شده به روش میکروامولسیون
۸۵	۶-۸- بررسی شکل و مرفولوژی ذرات
۸۶	۷-۸- نتایج حاصل از شبیه سازی
۹۳	۸-۸- نمودارهای هسته زایی
۹۵	۹-۸- جمع بندی نتایج
۹۶	۱۰-۸- پیشنهادات
۹۷	مراجع

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- چهار وجهی های سازندهی زئولیت ها (راست) پیوند بین چهاروجهی های آلومینیوم و سیلیسیم (چپ) [۴]..... ۳
- شکل ۲-۱- برآورد مصرف سالیانه زئولیت ها در سال ۲۰۰۷ (بر اساس مقدار ۱/۸ میلیون تن در سال) با توجه به کاربردهای عمدهی آن ها [۵]..... ۶
- شکل ۳-۱- حالت های مختلف گزینش پذیری مولکول ها توسط منافذ زئولیت [۱۱]..... ۸
- شکل ۱-۲- واحد های ساختار ثانویه مختلف [۱۱]..... ۱۱
- شکل ۲-۲- ساختار شبکه ای زئولیت A [۲]..... ۱۲
- شکل ۳-۲- شمایی از سنتز زئولیت ZSM-5 در محیط کربن سیاه [۱۴]..... ۱۵
- شکل ۴-۲- شمایی از سنتز نانو زئولیت درون هیدروژل پلیمری [۱۹]..... ۱۶
- شکل ۵-۲- شمایی از سنتز زئولیت A به روش شمس-آهی [۲۵]..... ۱۸
- شکل ۱-۳- نمونه ای از نمودار فازی میکروامولسیون ها [۲۷]..... ۲۰
- شکل ۲-۳- افزایش اندازهی مایسل معکوس در اثر افزایش نسبت آب به مادهی فعال سطحی [۲۷]..... ۲۱
- شکل ۳-۳- ساختار ماده فعال سطحی [۱۲]..... ۲۱
- شکل ۴-۳- شمایی از مایسل (سمت چپ) مایسل معکوس (سمت راست) [۲۹]..... ۲۲
- شکل ۵-۳- تقسیم بندی مواد فعال سطحی بر اساس سر آبدوست آن ها: غیر یونی، آنیونی، کاتیونی، دو قطبی [۲۸]..... ۲۲
- شکل ۶-۳- ساختار مولکولی سدیم دودسیل سولفات [۱۳]..... ۲۲
- شکل ۷-۳- اثر مادهی فعال سطحی کمکی بر نمودار فازی میکروامولسیون ها [۲۷]..... ۲۳
- شکل ۱-۴- نمودار انحلال پذیری [۳۱]..... ۲۵
- شکل ۲-۴- نمودار انرژی آزاد گیس ایجاد هسته ی پایدار را نشان می دهد [۱۰]..... ۲۷
- شکل ۳-۴- نمودار انرژی آزاد گیس در درجه های متفاوت درجهی فوق اشباعیت [۳۲]..... ۲۸
- شکل ۴-۴- شمایی از توزیع غلظت پیرامون بلور [۳۱]..... ۳۰
- شکل ۵-۴- شمایی از رشد لایه ای و شرکت واحد سازنده در ساختمان بلور از متصل شدن در کنج..... ۳۲
- شکل ۶-۴- شمایی از رشد بلور طبق نظریه ی تولد و گسترش [۳۱]..... ۳۳
- شکل ۷-۴- شمایی از رشد حلزونی [۱۰]..... ۳۳
- شکل ۸-۴- نمودارهای توزیع اندازهی ذرات [۳۴]..... ۳۵
- شکل ۱-۵- شمایی از مکانیزم تبدیل در فاز جامد [۵]..... ۴۲
- شکل ۲-۵- شمایی از مکانیزم تبدیل در فاز جامد [۵]..... ۴۳
- شکل ۳-۵- شمایی از تبدیل ژل اولیه (الف) به ژل ثانویه (ب) و در نهایت تبدیل آن به بلورهای زئولیت (ج) [۶]..... ۴۴
- شکل ۴-۵- نحوه ی عملکرد کاتیون ها به عنوان هدایت کننده ی واحدهای سازنده [۷]..... ۴۵
- شکل ۵-۵- تعیین پروفایل نرخ هسته زایی با استفاده از روش ژادنو و سامولویچ (بالا سمت چپ)..... ۴۶

- شکل ۵-۶- نمودار اندازه ی بلورها (خط ممتد)، نمودار مقدار تبلور (خط شکسته) [۴۰]..... ۴۸
- شکل ۵-۷- هسته‌زایی از طریق واحدهای ثانویه و رشد آن از طریق واحدهای SiO_2 [۷]..... ۵۰
- شکل ۵-۸- نمایی از فرآیند تبلور بنا به مدل اجتماع ذرات [۲]..... ۵۰
- شکل ۵-۹- تصویر AFM از سطح بلور زئولیت A (مساحت عکس 6×6 میکرو متر مربع) [۷]..... ۵۱
- شکل ۵-۱۰- اثر دمای تبلور بر اندازه‌ی ذرات. بلورهای زئولیت..... ۵۲
- شکل ۵-۱۱- اثر زمان ماند بر روی تبلور سیلیکلایت-۱ در دمای 60°C درجه سانتیگراد [۴۵]..... ۵۲
- شکل ۵-۱۲- الف) اثر کلیت بر سرعت تبلور زئولیت A ب) اثر کلیت بر توزیع ذرات زئولیت A [۷]..... ۵۳
- شکل ۵-۱۳- اثر غلظت ژل آلومینوسیلیکات (a) $100 = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ (b) $250 = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ [۴۳]..... ۵۳
- شکل ۵-۱۴- اثر منبع سیلیسیم بر اندازه‌ی ذرات. سدیم سیلیکات (سمت چپ) فیوم سیلیکا (سمت راست) [۴۶]..... ۵۴
- شکل ۵-۱۵- اثر همزن فراصوت روی اندازه‌ی ذرات الف) بدون همزن فراصوت ب) در حضور همزن فراصوت..... ۵۴
- شکل ۵-۱۶- نحوه‌ی تقسیم منحنی تبلور به دوره‌ی رشد و القاء..... ۵۶
- شکل ۵-۱۷- مقایسه‌ی انطباق هسته‌زایی ناهمگن K_{ht} و هسته‌زایی ثانویه K_a با داده‌های تجربی [۶۰]..... ۵۸
- شکل ۷-۱- نمایی از پراش اشعه‌ی ایکس..... ۷۳
- شکل ۸-۱- طیف استاندارد پراش اشعه‌ی ایکس زئولیت A..... ۷۴
- شکل ۸-۱- طیف پراش اشعه‌ی ایکس متعلق به نمونه‌ی سنتز شده به روش هیدروژل..... ۷۵
- شکل ۸-۳- مقایسه‌ی طیف XRD زئولیت سنتز شده به روش هیدروژل (بالا) و طیف استاندارد (پایین)..... ۷۶
- شکل ۸-۴- طیف پراش اشعه‌ی ایکس متعلق به نمونه‌ی سنتز شده به روش میکرومولسیون..... ۷۷
- شکل ۸-۵- مقایسه‌ی طیف XRD زئولیت سنتز شده به روش میکرومولسیون (بالا) و طیف استاندارد (پایین)..... ۷۷
- شکل ۸-۶- جرم زئولیت به دست آمده در طول زمان فرآیند تبلور به روش هیدروژل..... ۷۸
- شکل ۸-۷- جرم زئولیت به دست آمده در طول زمان فرآیند تبلور به روش میکرومولسیون و روش میکرومولسیون..... ۷۹
- شکل ۸-۸- نمایی از ایجاد کانال بین دو قطره [۲۶]..... ۸۰
- شکل ۸-۹- تصاویر ذرات زئولیت سنتز شده به روش هیدروژل در نمونه‌های پایانی تبلور..... ۸۱
- شکل ۸-۱۰- نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات به روش هیدروژل در دماهای مختلف..... ۸۲
- شکل ۸-۱۱- تصاویر ذرات زئولیت سنتز شده به روش میکرومولسیون در نمونه‌های پایانی تبلور..... ۸۴
- شکل ۸-۱۲- نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات به روش میکرومولسیون در دماهای مختلف..... ۸۵
- شکل ۸-۱۳- تصاویر SEM از نمونه‌های پایانی تبلور در دمای تبلور 70°C درجه سانتی گراد..... ۸۶
- شکل ۸-۱۴- نتایج ناشی از تطابق داده‌های مدل‌سازی بر داده‌های آزمایشگاهی در سنتز به روش هیدروژل..... ۸۷
- شکل ۸-۱۵- نتایج ناشی از تطابق داده‌های مدل‌سازی بر داده‌های آزمایشگاهی در سنتز به روش میکرومولسیون..... ۸۸
- شکل ۸-۱۶- تغییرات نرخ رشد بلور در برابر زمان در روش هیدروژل..... ۸۹
- شکل ۸-۱۷- تغییرات نرخ رشد بلور در برابر زمان در روش میکرومولسیون..... ۹۰

- شکل ۸-۱۸- نمودار $\ln(Q)$ در برابر $1/T$ که T دمای تبلور بر حسب کلوین)..... ۹۱
- شکل ۸-۱۹- اندازه‌ی طول مشخصه‌ی بزرگترین ذره‌ی ژئولیت در طول زمان تبلور در سنتز به روش هیدروژل در
دماهای مختلف..... ۹۲
- شکل ۸-۲۰- اندازه‌ی طول مشخصه‌ی بزرگترین ذره‌ی ژئولیت در طول زمان تبلور در سنتز به روش میکروامولسیون
در دماهای مختلف..... ۹۲
- شکل ۸-۲۱- نمودار نرخ هسته‌زایی در برابر زمان تبلور در سنتز به روش هیدروژل در دماهای مختلف ۹۳
- شکل ۸-۲۲- نمودار نرخ هسته‌زایی در برابر زمان تبلور در سنتز به روش میکروامولسیون در دماهای مختلف..... ۹۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- اندازه‌ی حفره‌های زئولیت‌ها بر اساس نسبت سیلیسیم به آلومینیوم و کاتیون آن‌ها [۹]..... ۶
- جدول ۱-۲- طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس نسبت سیلیسیم به آلومینیوم [۲]..... ۱۱
- جدول ۱-۴- ضریب شکلی برای اجسام هندسی مختلف [۳۰]..... ۳۶
- جدول ۱-۷- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش..... ۶۶
- جدول ۲-۷- شرایط سنتز نمونه‌ها به روش هیدروژل..... ۶۸
- جدول ۳-۷- شرایط سنتز نمونه‌ها به روش میکروامولسیون..... ۷۱
- جدول ۱-۸- ثوابت رابطه‌ی آورامی منطبق شده بر داده‌های تجربی در روش هیدروژل در شکل ۳-۸..... ۷۹
- جدول ۲-۸- ثوابت رابطه‌ی آورامی منطبق شده بر داده‌های تجربی در روش میکروامولسیون در شکل ۴-۸..... ۸۰
- جدول ۳-۸- مقادیر میانگین اندازه‌ی ذرات و تعداد دانه‌های موجود در یک گرم از پودر سنتز شده به روش هیدروژل..... ۸۳
- جدول ۴-۸- مقادیر میانگین اندازه‌ی ذرات و تعداد دانه‌های موجود در یک گرم از پودر سنتز شده به روش میکروامولسیون..... ۸۳
- جدول ۵-۸- مقدار خطا در حالت کمینه..... ۸۹
- جدول ۶-۸- پارامترهای معادله‌ی نرخ رشد بلور..... ۸۹
- جدول ۷-۸- مقدار میانگین نرخ رشد بلور..... ۹۰

چکیده

زئولیت‌ها بلورهای آلومینوسیلیکاتی هستند که به دلیل داشتن خاصیت کاتالیستی، تعویض یونی و غربال مولکولی کاربرد گسترده‌ای در صنایع شیمیایی دارند. در سال‌های اخیر سنتز زئولیت با اندازه‌ی بلوری کوچکتر به دلیل بهبود خواص اشاره شده، اهمیت زیادی پیدا کرده است. استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس به منظور تولید زئولیت‌ها همواره مورد توجه بوده است. در این پژوهش از سدیم آلومینات سنتز شده از آلومینیوم هیدروکساید به عنوان منبع آلومینیوم استفاده شد. در فرآیند تولید زئولیت‌ها کم کردن زمان سنتز، کاهش مصرف انرژی و افزایش تبدیل مواد اولیه به بلورهای زئولیت موجب کاهش قیمت نهایی محصول می‌شود لذا دانستن سینتیک تبلور زئولیت‌ها به منظور طراحی متبلور کننده‌ها و بهینه کردن فرآیند تولید اهمیت زیادی دارد. دو پارامتر سینتیکی که اندازه‌ی ذرات و زمان تبلور را تحت تأثیر قرار می‌دهد، نرخ هسته‌زایی و نرخ رشد بلور می‌باشند. افزایش نرخ هسته‌زایی موجب کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش نرخ تبلور می‌شود اما افزایش نرخ رشد بلور موجب افزایش اندازه‌ی ذرات و افزایش نرخ تبلور می‌شود. رابطه‌ای که پارامترهای سینتیکی را به اندازه‌ی بلورها مربوط می‌کند تحت عنوان معادله‌ی تراز جمعیت شناخته می‌شود. در این پژوهش زئولیت نوع A توسط روش‌های هیدروژل و میکروامولسیون سنتز شد و اثر دمای تبلور بر نرخ تبلور و پارامترهای سینتیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نشان داد سنتز زئولیت نوع A توسط سدیم آلومینات به روش‌های هیدروژل و میکروامولسیون موفقیت آمیز بوده است. نتایج نشان داد استفاده از روش میکروامولسیون سبب کاهش زمان تبلور نسبت به روش هیدروژل می‌شود؛ همچنین افزایش دمای تبلور سبب افزایش نرخ تبلور در هر دو روش می‌شود. کمترین زمان تبلور، در دمای ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در روش هیدروژل و میکروامولسیون به ترتیب ۳۰۰ و ۱۶۰ دقیقه گزارش شد. افزایش دمای تبلور سبب کاهش مقدار زئولیت سنتز شده در پایان فرآیند تبلور در روش هیدروژل می‌شود اما در روش سنتز به روش میکروامولسیون دمای تبلور اثر ناچیزی بر این مقدار دارد. آنالیز تصویری صورت گرفته بر نمونه‌های پایانی تبلور نشان داد که ذرات زئولیت به دست آمده توسط روش میکروامولسیون یکنواخت تر و کوچکتر از روش هیدروژل است همچنین افزایش دمای تبلور موجب افزایش میانگین اندازه‌ی ذرات سنتز شده می‌شود، اما تأثیر دمای تبلور بر اندازه‌ی ذرات در روش معمولی بیش‌تر از روش میکروامولسیون است. کوچکترین میانگین اندازه‌ی ذرات در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در روش هیدروژل و میکروامولسیون به ترتیب ۱/۷۵ و ۰/۷۱۶ میکرومتر به دست آمد. در ادامه داده‌های به دست آمده از شبیه‌سازی به وسیله‌ی معادله‌ی تراز جمعیت با داده‌های آزمایشگاهی تطبیق داده شده و تغییرات نرخ هسته‌زایی و نرخ رشد بلور بر حسب زمان به دست آمد و اثر دما بر پارامترهای سینتیکی تبلور مورد بررسی قرار گرفت و نرخ رشد بلور به دمای تبلور توسط رابطه‌ی آرنیوس به یکدیگر مرتبط شد. نتایج نشان داد که افزایش دمای تبلور سبب افزایش نرخ رشد بلور می‌شود همچنین میانگین نرخ رشد بلور در روش میکروامولسیون کمتر از روش هیدروژل است. بزرگ بودن انرژی فعال‌سازی نشان دهنده‌ی این واقعیت است که واکنش شیمیایی بر روی سطح بلور، کنترل کننده‌ی رشد بلور است همچنین انرژی فعال‌سازی در روش میکروامولسیون کمتر از روش هیدروژل است. نمودارهای نرخ هسته‌زایی نشان داد متوسط نرخ هسته‌زایی در روش میکروامولسیون بیش‌تر از روش هیدروژل است. افزایش نرخ هسته‌زایی در روش میکروامولسیون ناشی از کاهش کشش سطحی محتوای درون نانو راکتور تشکیل شده توسط میکروامولسیون به وسیله‌ی مواد فعال سطحی شرکت کننده در میکروامولسیون است.

کلمات کلیدی: زئولیت، تبلور، هسته‌زایی، سینتیک تبلور، نرخ رشد بلور، میکروامولسیون

فصل اول

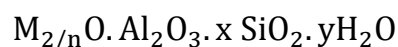
مقدمه

۱-۱- مقدمه

کلمه‌ی زئولیت^۱ مشتق از دو کلمه‌ی یونانی زین به معنای جوشیدن و لیتوس به معنای سنگ است که با هم معنی سنگ جوشان می‌دهد. این نام مبتنی بر این واقعیت است که هنگام حرارت دادن زئولیت‌ها مقدار زیادی آب از آن‌ها به صورت بخار خارج می‌شود [۱].

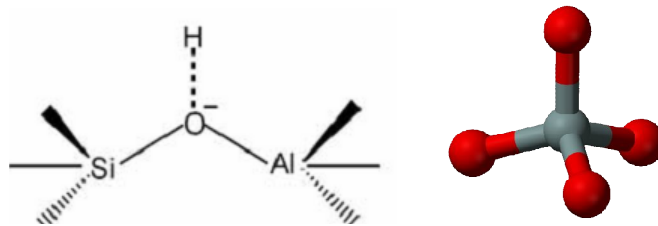
زئولیت‌ها در اصل آلومینوهیدرات‌های بلوری متخلخل گروه یک و دو جدول تناوبی می‌باشند. زئولیت دارای یک شبکه‌ی سه بعدی بی پایان از چهار وجهی‌های TO_4 (T = Si یا Al) است که با اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱-۱). از آن جا که اتم Si چهار ظرفیتی است، SiO_4 دارای بار خنثی است ولی چون اتم Al سه ظرفیتی است، AlO_4 از نظر بار الکتریکی منفی است، بنابراین شبکه‌ی زئولیت دارای بار منفی است؛ این بار منفی می‌تواند از طریق جاگیری یک کاتیون در ساختار زئولیت خنثی شود [۲].

زئولیت‌ها را به صورت فرمول تجربی زیر نشان می‌دهند:



^۱ Zeolite

در فرمول بالا، M نشان‌دهنده‌ی یک یا چند کاتیون n ظرفیتی و X معمولاً مساوی یا بزرگتر از دو است زیرا چهار وجهی AlO_4 تنها می‌تواند به چهار وجهی SiO_4 متصل شود [۳].



شکل ۱-۱- چهار وجهی‌های سازنده‌ی زئولیت‌ها (راست) پیوند بین چهاروجهی‌های آلومینیوم و سیلیسیم (چپ) [۴].

به دلایل تاریخی نام‌گذاری زئولیت‌ها و ساختارهای آن‌ها از یک پروتکل سازمان یافته پیروی نمی‌کند و نام‌های مختلف گیج‌کننده‌ای برای آن‌ها استفاده می‌شود [۲]. نوع چهارچوب ساختاری زئولیت‌ها توسط نحوه‌ی اتصال چهار وجهی‌های سازنده‌ی زئولیت تعیین می‌شود. کمیسیون ساختارشناسی انجمن بین‌المللی زئولیت (IZA)^۱ به صورت دوره‌ای نشریه‌هایی را انتشار می‌دهد که در آن ساختارهای جدید با یک شناسه‌ی سه حرفی معرفی می‌شوند. تا سال ۲۰۰۷، ۱۷۶ نوع ساختار متفاوت شناخته شده و توسط شناسه‌های سه حرفی نام‌گذاری شده‌است. برای اولین بار مایر^۲ و السن^۳ در سال ۱۹۷۰ طبقه‌بندی زئولیت‌ها را بر اساس نوع چهارچوب ساختاریشان پیشنهاد دادند. در این روش طبقه‌بندی امکان دارد چندین نوع زئولیت در یک گروه قرار بگیرند. به عنوان مثال زئولیت‌های SAPO-43، Na-P2، Na-P1، گارونایت^۴،

گابینسایت^۵ و امیسایت^۶ همگی دارای چارچوب ساختاری GIS هستند. این کد سه حرفی (به عنوان مثال GIS) از نام زئولیت یا ماده‌ی معدنی مشتق می‌شود که برای اولین بار این ساختار در آن کشف شده است برای مثال FAU از

¹ International Zeolite Association

² Meier

³ Olson

⁴ Garronite

⁵ Gobbinsite

⁶ Amicite

ماده‌ی معدنی **faujasite** و LTA از **Linde Type A**، MFI از زئولیت **ZSM-5** (Zeolite Socony Mobil-) و **five** و KFI از زئولیت **ZK-5** (Zeolite **Kerr-five**) مشتق شده‌اند [۵].

۱-۲- طبقه‌بندی و تاریخچه‌ی زئولیت‌ها

به طور کلی زئولیت‌ها به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود

- زئولیت‌های طبیعی^۱
- زئولیت‌های مصنوعی

در ادامه موارد بالا به طور خلاصه توضیح داده می‌شود.

۱-۲-۱- زئولیت‌های طبیعی

زئولیت‌های طبیعی برای اولین بار توسط یک معدن‌شناس سوئدی به نام کرونشتد^۲ در سال ۱۷۵۶ کشف شدند. او زئولیت‌ها را به عنوان دسته‌ای از مواد معدنی آلومیناسیلیکاتی بدون آب طبقه‌بندی کرد. از سال ۱۷۷۷ تا سال ۱۸۰۰ محققین مختلفی، ویژگی‌های زئولیت‌ها را نظیر خاصیت تبادل یونی^۳ و جذب آب را تشریح کردند [۳]. تاکنون بیش از چهار نوع زئولیت طبیعی شناخته شده است که فراوانترین آنها کلینوپتیلولایت^۴ و موردینایت^۵ است که از آن‌ها برای جذب و کاربردهای کشاورزی استفاده می‌شود. زئولیت‌های طبیعی نسبت سیلیسیم به آلومینیوم پایینی دارند [۶].

۱-۲-۲- زئولیت‌های مصنوعی

از آن‌جا که زئولیت‌های طبیعی دارای ناخالصی و مساحت سطح کمی هستند و با توجه به نیاز فراوان آن‌ها در صنعت، تولید زئولیت‌ها به روش مصنوعی بسیار ضروری به نظر می‌رسد.

در سال ۱۸۶۲ کلاری دوویل^۶ توانست برای اولین بار زئولیت لوینایت^۷ را در محیط آزمایشگاه سنتز کند. اما سنتز زئولیت به شکل امروزی توسط ریچارد برر^۸ و روبرت میلتن^۹ از اواخر دهه‌ی ۱۹۴۰ آغاز شد. برای اولین بار

^۱ Natural zeolite

^۲ Cronsted

^۳ Cation exchange

^۴ Clinoptilolite

^۵ Mordenite

^۶ Clarie Deville

^۷ Levinite

^۸ Richard Barrer

^۹ Robert Milton

برر در امپریال کالج لندن سنتز زئولیت‌ها را از فاز مواد معدنی شناخته‌شده و تحت محلول نمکی غلیظ و در دمای بالای (۱۷۰ تا ۲۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) آغاز کرد. اکثر زئولیت‌هایی که او سنتز کرد، دارای قالب بندی KFI بود. روبرت میلتن در شرکت یونیون کارباید^۱ از کارهای برر ایده گرفت و برای اولین بار از مواد فعال تر (ژل آلومینوسیلیکات ته نشین شده) و شرایط ملایم تر برای سنتز زئولیت استفاده کرد و توانست زئولیت‌های A و X را معرفی کند. تا سال ۱۹۵۳ میلتن و همکارانش توانستند ۲۰ نوع زئولیت که ۱۴ نوع از آنها در طبیعت وجود نداشتند را سنتز کنند. تا قبل از سال ۱۹۵۰ از مواد معدنی به منظور مواد واکنشگر برای سنتز زئولیت استفاده می‌شد. از سال ۱۹۵۰ به بعد استفاد از مواد ارگانیک به عنوان مواد واکنشگر اولیه موجب پیدایش زئولیت‌های سیلیس بالا شد. در سال‌های ۱۹۶۷ تا ۱۹۷۴ شرکت نفتی موبیل^۲ زئولیت‌های سیلیس بالا نظیر بتا و ZSM-5 را به بازار عرضه کرد [۷].

۱-۳- کاربرد زئولیت‌ها

با توجه به خواص کاتالیستی، تعویض یونی و جذب و غربال‌گری زئولیت‌ها امروزه سالانه میلیون‌ها تن زئولیت در صنایع نفت، پتروشیمی، صنایع شوینده و کشاورزی استفاده می‌شود. شکل ۱-۲ میزان مصرف زئولیت‌ها بر اساس کاربرد آن‌ها را نشان می‌دهد. در ادامه خواص کاربردی زئولیت‌ها به اختصار توضیح داده می‌شود.

۱-۳-۱- کاربردهای مربوط به خاصیت جذب^۳

استفاده از زئولیت‌ها در صنایع شیمیایی به منظور خالص‌سازی و جداسازی ترکیبات یکی از شناخته‌ترین کاربردهای زئولیت‌ها است. از موارد استفاده از زئولیت‌ها در خالص‌سازی می‌توان به حذف آب، کربن‌دی‌اکسید و اکسیدهای گوگردی از گاز طبیعی اشاره کرد.

فرآیند خالص‌سازی توسط زئولیت‌ها بر اساس خاصیت جذب انتخابی زئولیت‌ها است. زئولیت‌ها بیش‌تر تمایل دارند مولکول‌های قطبی و یون‌های شناور را جذب کنند.

^۱ Union Carbide

^۲ Mobil

^۳ Adsorption