

## بررسی سینتیکی کلسیناسیون زئولیت ZSM-5

محمد ادریسی  
استاد

کاوس فلامکی  
استادیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

پژوهشگاه مواد و انرژی

مرتضی سهرابی  
استاد

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

### چکیده

زئولیت ZSM-5 با بکارگیری ۱، ۶- هگزان دی ال به عنوان عامل نقش دهنده ساختار (Structure directing agent) سنتز شد. کلسیناسیون نمونه های خشک شده با استفاده از روش ترموگراویمتری غیر همدمما در اتمسفر هلیوم بررسی گردید. اثر وزن اولیه نمونه ها، سرعت حرارت دهی و دبی جریان گاز حاصل بر روی فرآیند کلسیناسیون مورد بررسی قرار گرفت. اسپکترومتری جرمی محصولات گازی نشان داد که فرآیند کلسیناسیون مشتمل بر سه مرحله است: دفع رطوبت، آب گیری و تجزیه ماده آلی محبوس بین حفرات (پیرولیز). مشخص شد که جهت تعیین ترکیب سلول واحد زئولیت، باید کاهش وزن مربوط به مرحله آب گیری از کاهش وزن مربوط به مرحله پیرولیز مجزا گردد. درجه واکنش و انرژی اکتیواسیون ظاهری مرحله پیرولیز به ترتیب برابر با ۹۱۱/۰ و ۱۱۷/۶۴۳ کیلوژول بر مول محاسبه شدند.

## *Kinetic Investigation of ZSM-5 Zeolite Calcination*

Cavus Falamaki  
Assistant Professor

Mohammad Edrisi  
Professor

Materials and Energy Research Center

Chem. Eng. Dept. Amirkabir Univ. Tech.

Morteza Sohrabi  
Professor

Chem. Eng. Dept. Amirkabir Univ. Tech.

## Abstract

*Zeolite ZSM-5 was synthesized using 1, 6-hexanediol as a structure directing agent. The calcination of the washed and dried samples were studied under the helium atmosphere using non-isothermal thermogravimetric methods. The effect of sample weight, heating rate and carrier gas flowrate on the calcination process were investigated. Mass spectrometry of the gas products revealed that three distinct processes were involved in the calcination process: loss of moisture water, dehydration, and decomposition of the entrapped organic matter. To determine the unit cell composition it was found essential to distinguish between the weight loss due to dehydration and that due to pyrolysis step which are usually combined in a single step. The reaction order and apparent activation energy for the pyrolysis process were found to be 0.91 and 117.64  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectively.*

## کلمات کلیدی

کلسیناسیون، ترموگراویمتری، سینتیک، ZSM-5، اسپکترومتری جرمی

## مقدمه

ژئولیت‌ها تکتوآلومینو سیلیکات‌های بلورین هستند که قابلیت تبادل یون و جذب و دفع برگشت پذیر ملکول‌های آب را دارا هستند. ساختار منظم با حفرات یکنواخت خواص منحصر به فردی از قبیل قابلیت تبادل یون، قابلیت دارا بودن مراکز فعال اسیدی و پایداری حرارتی بالا را به این گونه مواد داده است. ژئولیت‌ها به صورت طبیعی و سنتزی وجود دارند. امروزه ژئولیت‌های سنتزی بیشترین کاربرد را در صنایع پتروشیمی پیدا کرده‌اند و از میان آنها ژئولیت ZSM-5 جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. فرآیند تولید ژئولیت ZSM-5 مشتمل بر سه مرحله اصلی تولید هیدروژل اولیه، سنتز هیدروترمال و کلسیناسیون نهایی می‌باشد. در مرحله تولید هیدروژل، معمولاً از ترکیبات گران قیمت آلی آلومینیوم نوع چهارم (quaternary ammonium) به عنوان عامل نقش دهنده (templating agent) استفاده می‌شود. این گونه ترکیبات نسبت Si/Al در ژئولیت نهایی را، به دلیل تولید احتمالی فازهای ناخواسته ژئولیتی یا غیرژئولیتی، بین ۶۰ تا ۱۰۰ محدود می‌کنند [۱]. عدم استفاده از مواد آلی نیز سرعت تبلور را بسیار کند می‌کند و بهره را پایین می‌آورد [۲]. در مرحله کلسیناسیون، ترکیبات آلی آلومینیوم نوع چهارم در محدوده ۴۰۰ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس از ژئولیت دفع می‌شوند. در صورت استفاده از ماده نسبتاً ارزان ۱، ۶

– هگزان دی ال در مرحله اول، جداسازی مواد آلی باقی مانده در حفرات درونی ژئولیت سهل تر خواهد بود و در محدوده دمایی ۲۴۰–۴۸۰ درجه سلسیوس خارج می‌گردند.

در این گزارش، ژئولیت ZSM-5 با استفاده از ۱، ۶– هگزان دی ال (HX) تهیه گردیده و مرحله کلسیناسیون آن مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای سینتیکی با استفاده از روش [۳] Freeman and Carrol محاسبه شده‌اند.

## سیستم آزمایشگاهی و نتایج عملی

آنالیز ترموگراویمتری توسط دستگاه TGA-50 (SHIMADZU) انجام شد. حداقل اختلاف وزن قابل اندازه گیری ۰/۰۰۱ میلی گرم بوده است. دمای داخل کوره دستگاه TG توسط یک مدار بسته PID کنترل گردید. نمونه‌های ژئولیت به صورت غیر متراکم در یک کفه استوانه‌ای از جنس پلاتین به شعاع ۲/۵ و ارتفاع ۳ میلی‌متر قرار داده شدند. ترموکوپل در ارتفاع ۱ میلی‌متری زیر کفه قرار گرفته بود. از هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد وزنی به عنوان گاز حامل با فشار نسبی ۰/۱۶ بار و دبی ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه استفاده گردید. منحنی دیفرانسیل، کاهش وزن با زمان، به صورت خودکار توسط کامپیوتر تولید می‌شد. اسپکترومتری جرمی توسط دستگاه QP-2000 (SHIMADZU) در محدوده ۱۰۰۰–۰ واحد جرم اتمی انجام گرفت. محدوده مربوطه هر دو ثانیه یک بار اسکن می‌شد. سنتز ژئولیت Na-HX-ZSM-5 طبق روش [4] Casci et al.

انجام شد. آزمایش اشعه ایکس ( $\text{CuK}\alpha$  radiation, PHILLIPS) و اسپکتروسکوپی FTIR (BRUKER ISS48) نشان دادند که فاز جامد نهایی به طور کامل زئولیت ZSM-5 می باشد.

جهت انجام آزمایش های اشعه ایکس، نمونه ها به ترتیب صاف و شستشو و خشک شده و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. برای اسپکتروسکوپی FTIR، نمونه ها ابتدا به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند. نمودار FTIR در تصویر (۱) نشان داده شده است. توزیع اندازه بلورهای نهایی توسط دستگاه FRITTSCH ANALYSETTE 22 اندازه گیری شد. اندازه متوسط ذرات ۲/۹۲ میکرون و انحراف استاندارد ۱/۴۵ میکرون اندازه گیری شد. عوامل متعددی، از قبیل وزن نمونه، سرعت حرارت دهی، دبی گاز حاصل، فشار و نوع گاز می تواند بر روی بررسی های سینتیکی در روش های ترموگراویمتری تأثیر بگذارد.

وزن نمونه می تواند تأثیر قابل توجهی در دمای شروع تجزیه شیمیایی داشته باشد. هرچه وزن نمونه کمتر باشد، دفع گازهای تولید شده آسانتر صورت می گیرد. به علاوه آثار حرارتی واکنش نیز کاهش می یابند. میزان کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۵۰-۶۵۰ درجه سلسیوس و سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه برای نمونه هایی با اوزان اولیه مختلف اندازه گیری شد. در تصویر (۲) مشاهده می شود که برای اوزان زیر ۱۰ میلی گرم، اثر وزن اولیه نمونه بر روی کاهش وزن کلی نامحسوس است. برای نمونه هایی با وزن بیش از ۱۰ میلی گرم، کاهش وزن کلی به دلیل محسوس بودن مقاومت در برابر نفوذ از بستر جامد کاهش می یابد.

سرعت حرارت اثر مستقیم بر روی بررسی های سینتیکی در روش های غیر همدمما دارد. سرعت های حرارتی بالا ممکن است سبب ایجاد گرادیان حرارتی محسوس بین ترموکوپل و مرکز نمونه شود. مقادیر پارامترهای سینتیکی برای سرعت های حرارتی ۵، ۱۰ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه اندازه گیری شدند. سرعت های زیر ۲/۵ درجه سلسیوس در دقیقه با نویز زیاد در منحنی DTG همراه بود و مورد بررسی قرار نگرفت. گاز هلیوم جهت ایجاد یک اتمسفر خنثی به کار گرفته شد. برای از بین بردن مقاومت نفوذ فیلمی در فاز گاز، دبی ۵۰ میلی لیتر در دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده شد که برای یک نمونه به وزن ۹ میلی گرم و سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه، افزایش دبی

گاز اثری بر کاهش وزن کل در محدوده دمایی ۱۵۰-۶۵۰ درجه سلسیوس ندارد. در صورت حرارت دهی یک نمونه از پیش کلسینه شده با دبی مذکور، کاهش وزن مختصری قابل مشاهده است (تصویر (۳)). با این حال خطای اندازه گیری میزان کاهش وزن در محدوده دمایی مورد نظر کمتر از ۰/۳ درصد وزنی بوده است.

باتوجه به یک ترموگرام و طیف جرمی نمونه، مشاهدات زیر برای سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه صورت گرفت. از دمای محیط تا حدود ۱۵۰ درجه سلسیوس صرفاً رطوبت زئولیت از طریق فرآیند خشک کردن خارج می شود. باتوجه به تصویر (۴)، مرحله دومی پس از ۱۵۰ درجه سلسیوس آغاز می شود. قله اصلی در طیف جرمی این مرحله مربوط به جرمی اتمی ۱۸ (آب) می باشد. به نظر می رسد در این مرحله ملکول های آب تبلور در زئولیت آبدار دفع می شوند. [5] Araya and Lowe ترکیب سلول واحد زئولیت Na-HX-ZSM-5 را با فرض اینکه کل کاهش وزن در محدوده دمایی بالای ۲۰۰ درجه سلسیوس متعلق به مواد آلی است محاسبه نمودند. البته آنها بدین مورد اشاره کردند که به این ترتیب ممکن است میزان آب موجود در زئولیت کمتر از مقدار واقعی اندازه گیری شود. آنالیز TG-MS نشان داد که حدود ۴ درصد وزنی از زئولیت فاقد رطوبت مربوط به مولکول های آب تبلور است که در محدوده دمایی ۲۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس دفع می گردند. مرحله سوم موجود در ترموگرام از حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس آغاز و تا حدود ۴۸۰ درجه سلسیوس ادامه می یابد. مواد آلی دفع شده در این مرحله ۳ درصد وزنی زئولیت فاقد رطوبت را تشکیل می دهند. قله های اصلی مشاهده شده در طیف جرمی نشان می دهد که HX به میزان قابل توجهی تجزیه شده است. مرحله سوم را پیرولیز نامگذاری می کنیم.

### بررسی سینتیکی

در مرحله پیرولیز یک سری واکنش تجزیه ای حالت جامد (solid state decomposition reactions) صورت می گیرد که می توان آنها را به صورت کلی زیر نشان داد:



[3] Freeman and Carroll رابطه زیر را جهت بررسی سینتیکی اینگونه واکنش ها ارائه داده اند:

بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که در محدوده دمایی ۱۵۰-۳۰۰ درجه سلسیوس فقط ملکول های آب تبلور دفع می گردند. این مورد جهت محاسبه ترکیب سلول واحد بلور از طریق آنالیز ترموگراویمتری باید در نظر گرفته شود. دفع مواد آلی در دماهای بیش از ۳۰۰ درجه سلسیوس نشان می دهد که HX توسط شبکه زئولیت جذب شیمیایی شده است.

عوامل متعددی بر سینتیک واکنش های مرحله پیرولیز اثر می گذارند که میزان سرعت حرارت دهی بیشترین تأثیر را دارد. نشان داده شد که درجه واکنش و میزان انرژی اکتیواسیون ظاهری هر دو با افزایش میزان حرارت دهی، افزایش می یابند. درجه واکنش به دست آمده از طریق برون یابی بیان کننده این واقعیت است که در مرحله پیرولیز، سینتیک واکنش کنترل کننده است.

### علائم به کار برده شده

E انرژی اکتیواسیون ظاهری کیلوژول بر مول  
n درجه واکنش  
R ثابت گازها، کیلوژول بر مول بر کلوین  
t زمان، دقیقه  
T درجه حرارت، درجه سلسیوس  
w میزان کاهش وزن تا زمان t، میلی گرم  
w<sub>c</sub> میزان کاهش وزن تا زمان خاتمه واکنش، میلی گرم  
w<sub>c</sub>-w W<sub>r</sub>

$$\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln W_r} \quad X$$

$$\frac{\Delta \ln (dw/dt)}{\Delta \ln W_r} \quad Y$$

$$\frac{-E/R \Delta (1/T)}{\Delta \ln W_r} = -n + \frac{\Delta \ln (dw/dt)}{\Delta \ln W_r}$$

نمودارهای  $\frac{\Delta \ln (dw/dt)}{\Delta \ln W_r}$  برحسب  $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln W_r}$

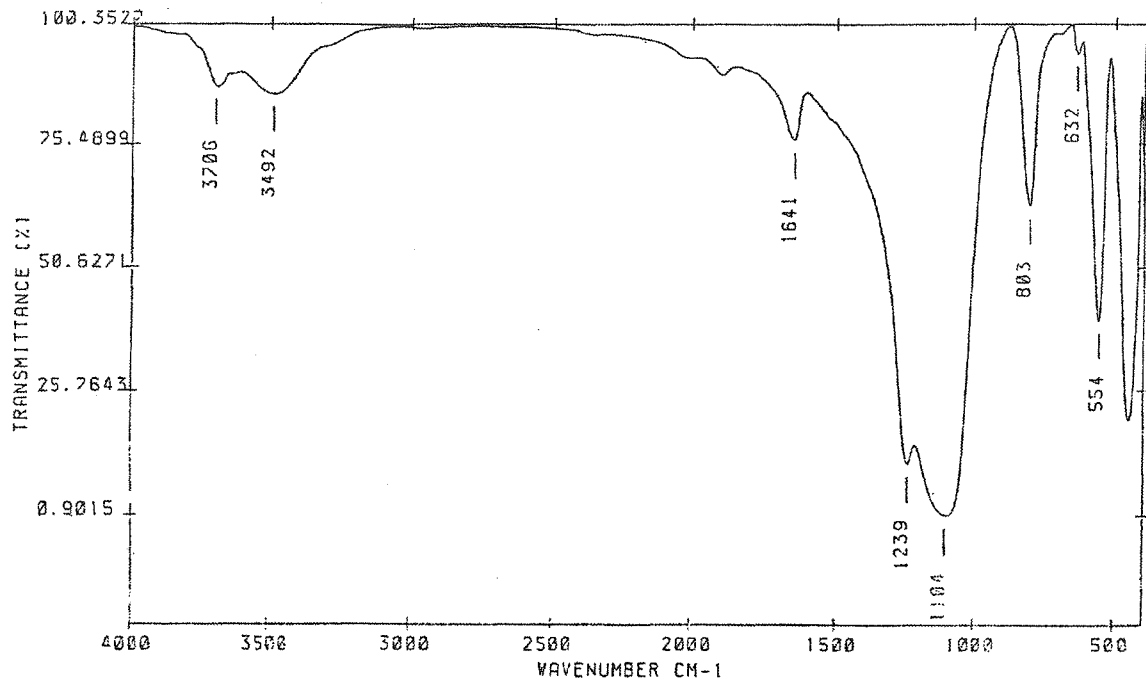
برای سرعت های حرارتی مختلف در تصاویر ۵ تا ۸ رسم شده اند. نقاط مورد استفاده برای مرحله سوم، برای منطقه هم پوشانی مرحله اول و دوم در دیاگرام های DTG بوده است. نتایج در جدول ۱ آورده شده اند. مشاهده می گردد سرعت حرارت دهی اثر قابل توجهی بر مقادیر پارامترهای سینتیکی اندازه گیری شده دارد. مشاهده می شود که با کاهش سرعت حرارت دهی، تطابق میان داده ها و منحنی های رگرسیون بیشتر می گردد و حالت S شکل منحنی ها برای سرعت ۲/۵ درجه سلسیوس بر دقیقه کمترین میزان است. (ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۸۳). به نظر می رسد که استفاده از سرعت های حرارت دهی بالا از برقراری تعادل حرارتی در درون بستر جامد جلوگیری می کند. نمودار درجه واکنش و انرژی اکتیواسیون ظاهری برحسب سرعت حرارت دهی در اشکال ۹ و ۱۰ آورده شده اند. با حذف سرعت حرارت دهی ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و اعمال رگرسیون خطی، درجه واکنش و انرژی اکتیواسیون ظاهری برای سرعت حرارت دهی صفر به ترتیب ۰/۹۱۱ و ۱۱۷/۶۴۳ کیلوژول بر مول محاسبه می شود.

### نتیجه گیری

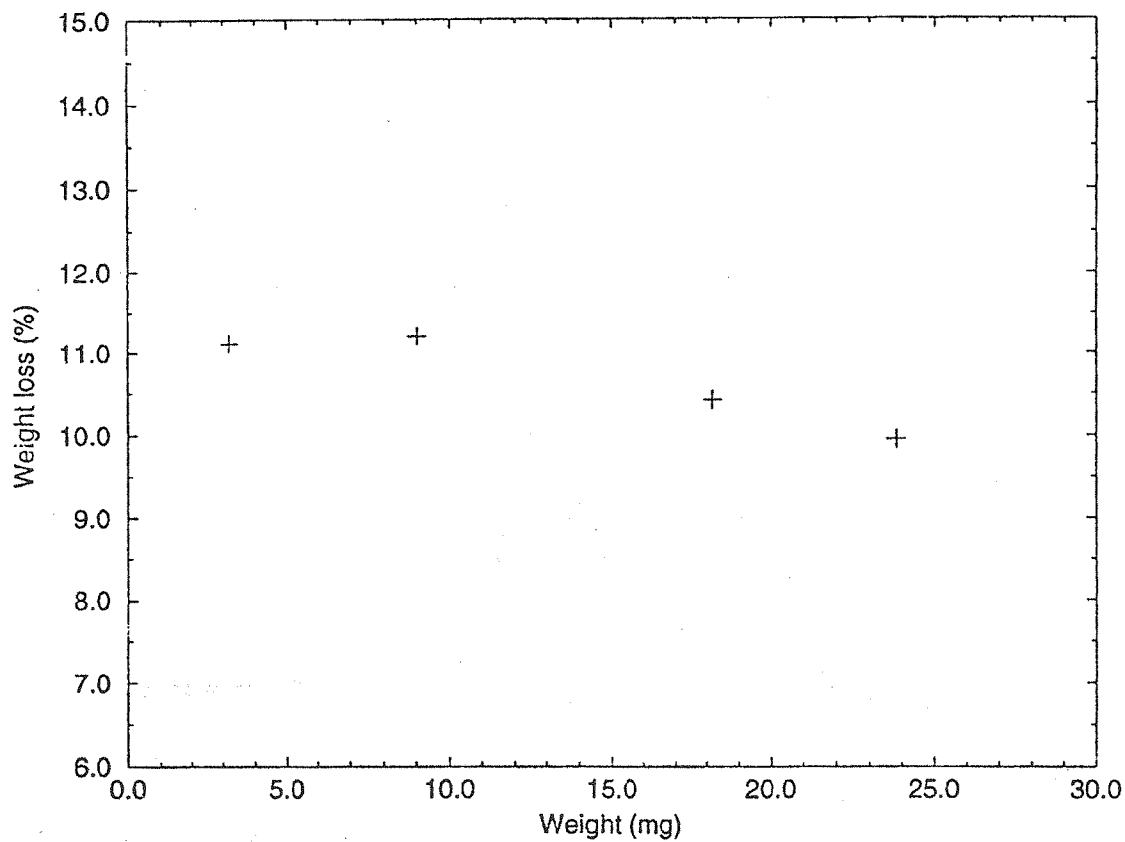
فرآیند کلسیناسیون زئولیت Na-HX-ZSM-5 مورد

جدول (۱)

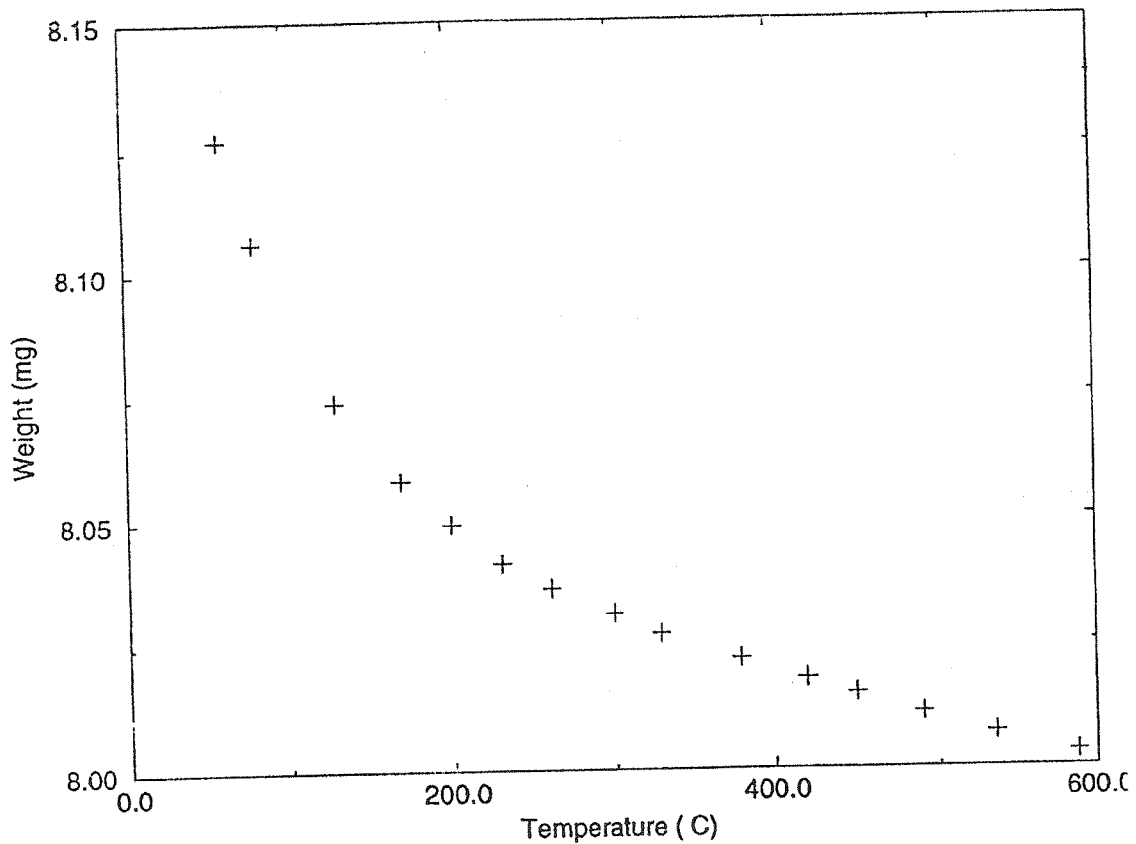
تعداد نقاط بکار برده شده	ضریب همبستگی	انرژی اکتیواسیون ظاهری (کیلوژول بر مول)	درجه واکنش	سرعت حرارت دهی (درجه سلسیوس بر دقیقه)
۳۲	۰/۸۹۷	۱۵۸/۰۷۷	۱/۱۸۲	۲۰/۰
۲۴	۰/۹۳۶	۱۴۵/۰۳۱	۱/۰۰۰	۱۰/۰
۲۸	۰/۹۲۲	۱۳۴/۷۴۹	۰/۹۷۱	۵/۰
۳۱	۰/۹۸۳	۱۲۲/۷۸۴	۰/۹۲۶	۲/۵



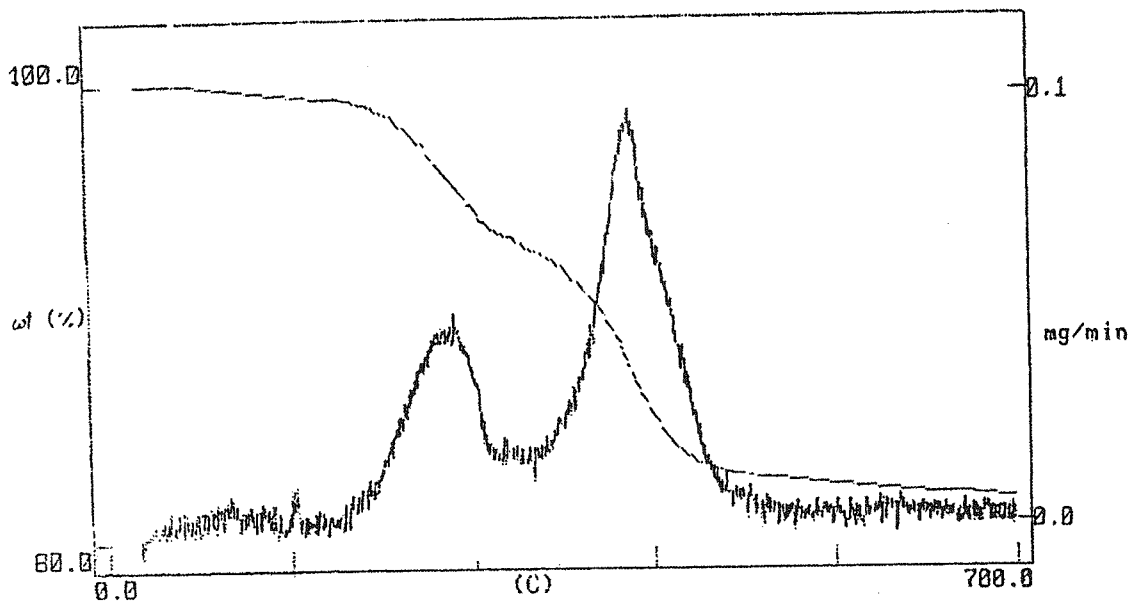
شکل (۱) نمودار FTIR مربوط به نمونه سنتزی Na - HX - ZSM-5



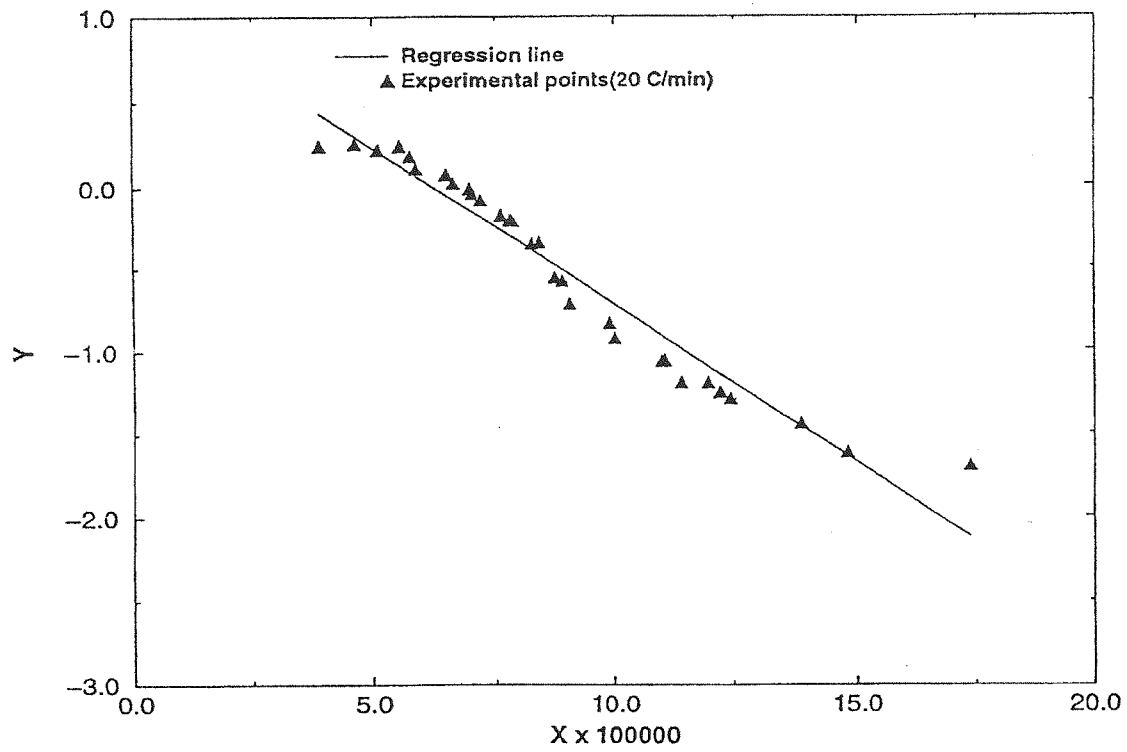
شکل (۲) اثر وزن اولیه نمونه بر روی میزان کل کاهش وزن



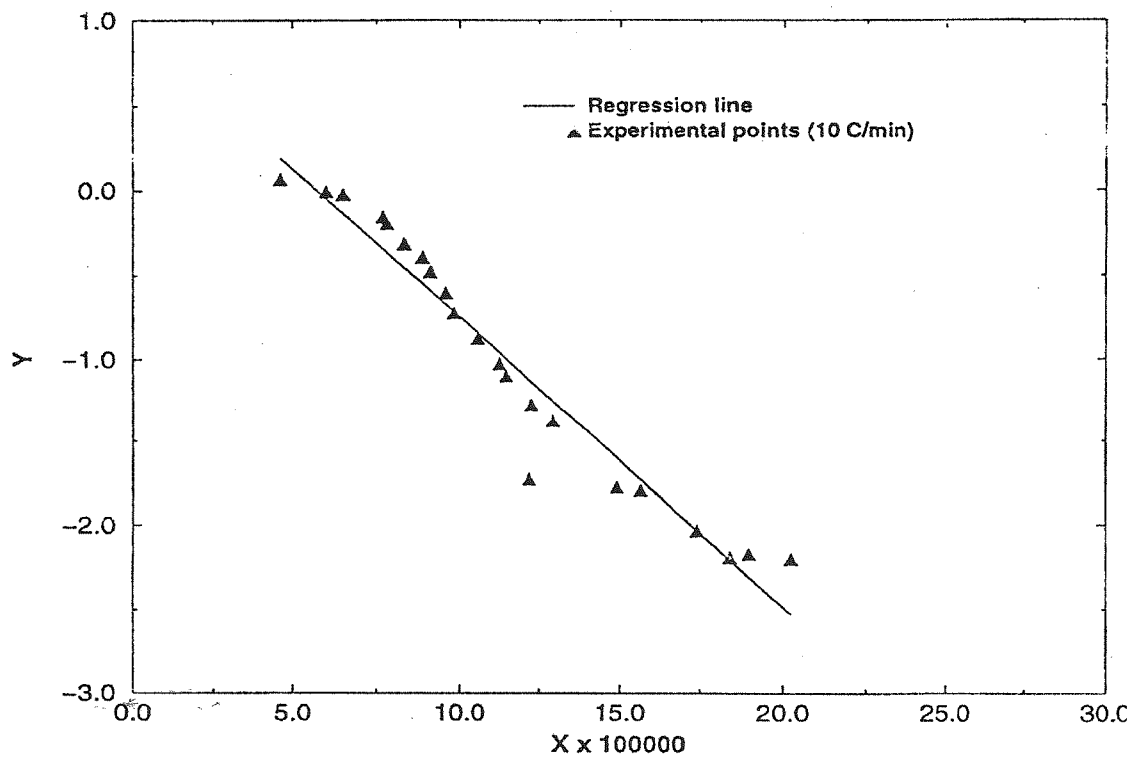
شکل (۳) اثر دمای کوره بر وزن اولیه یک نمونه از پیش کلسینه شده



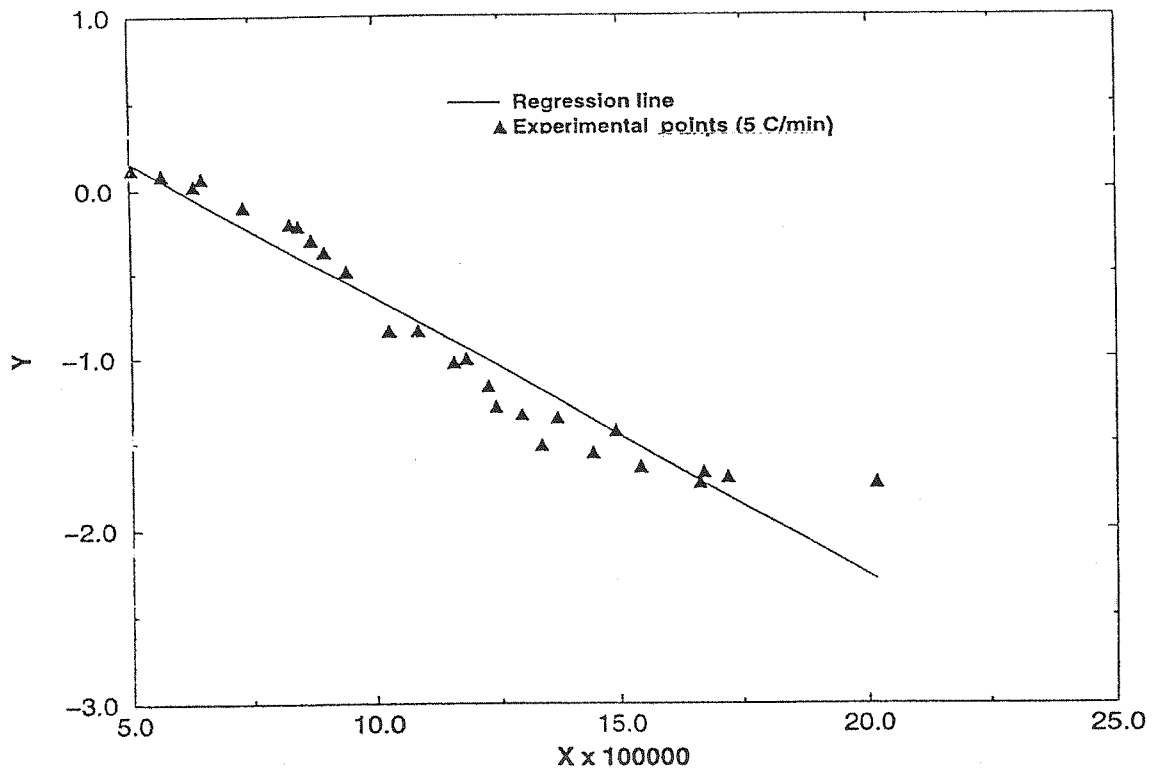
شکل (۴) یک ترموگرام نمونه: سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، وزن اولیه ۹ میلی گرم و دبی هلیوم ۵۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه



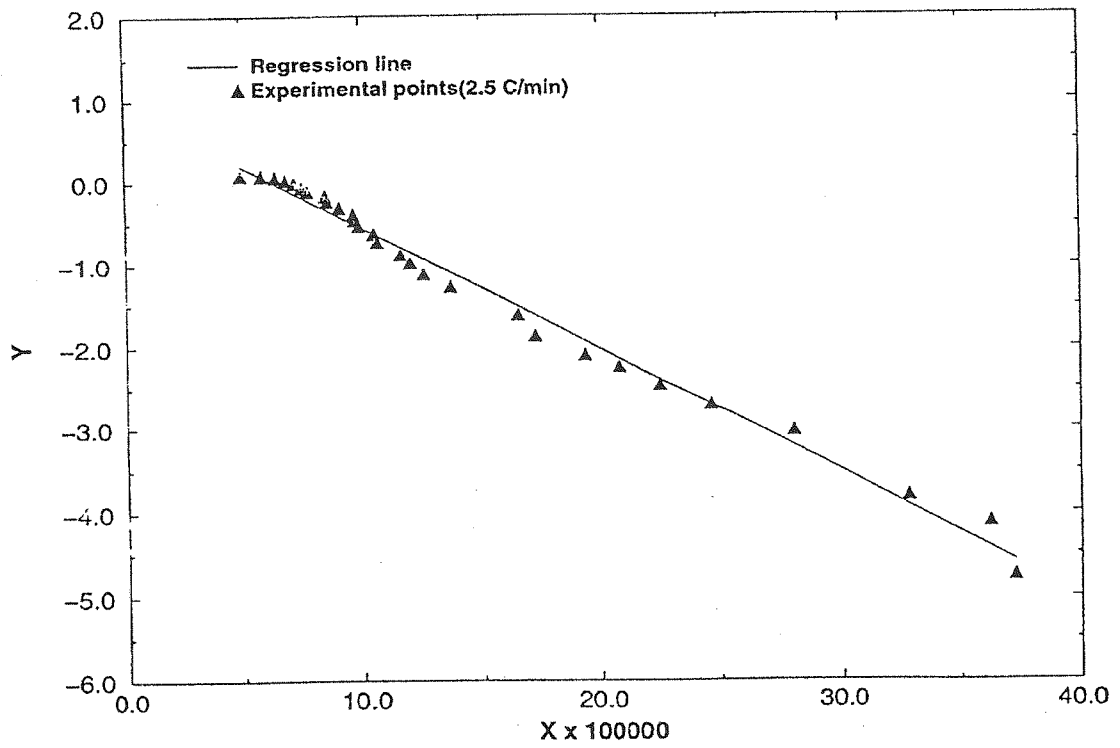
شکل (۵)



شکل (۶)

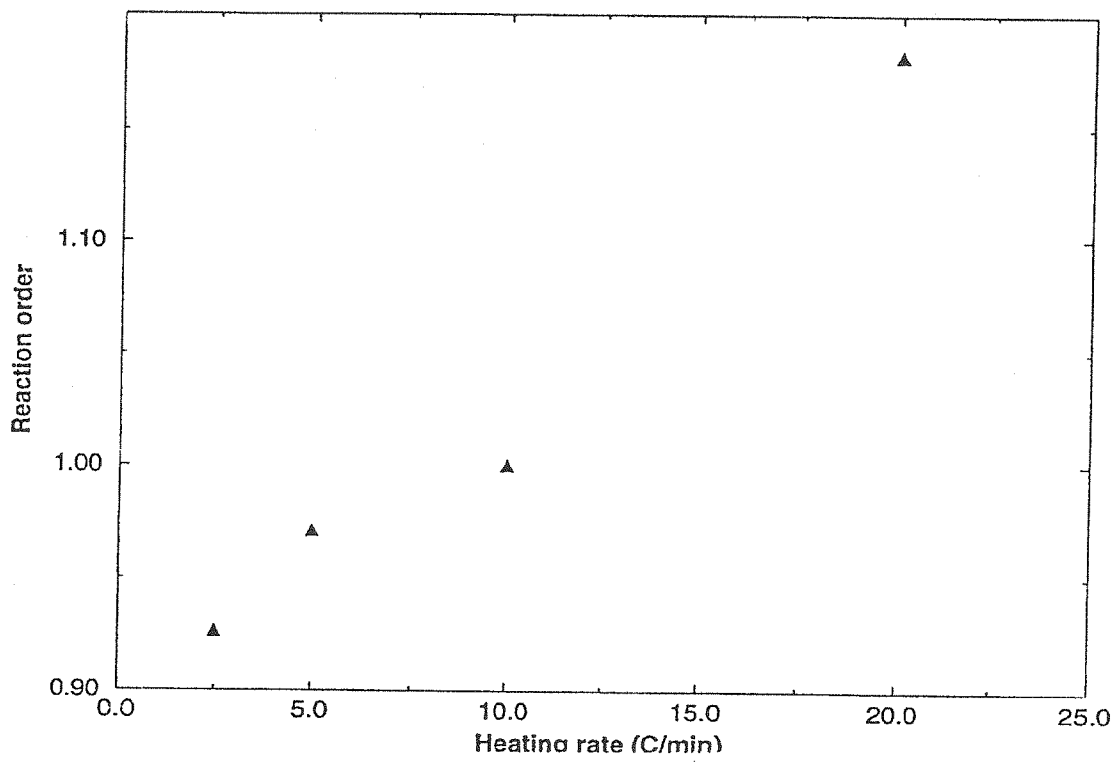


شکل (۷)

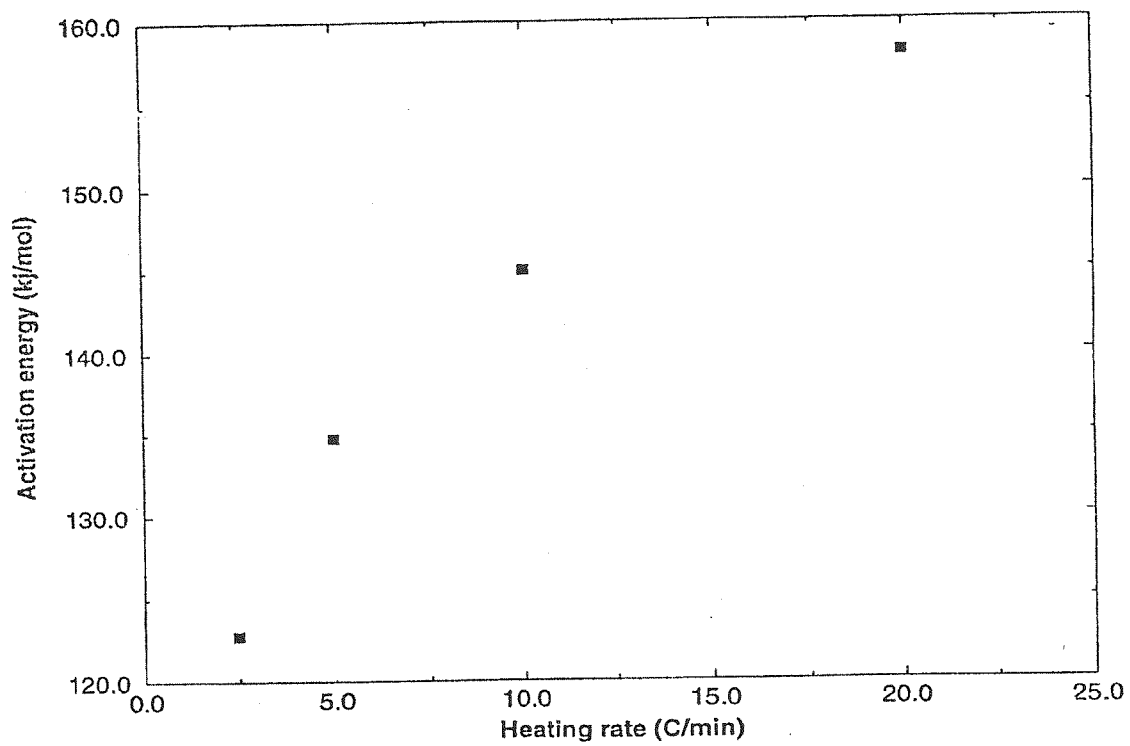


شکل (۸)





شکل (۹) اثر سرعت حرارت دهی بر درجه واکنش



شکل (۱۰) اثر سرعت حرارت دهی بر انرژی اکتیواسیون ظاهری

- [1] R. Szostak, Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, *Catalysis Series*, Van Nostrand Reinhold, 1989, p. 104.
- [2] A. Nastro, C. Colella and R. Aiello, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 24 (1985) 39.
- [3] E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1985) 394.
- [4] J. L. Casci, B. M. Lowe and T.V. Wittam, *European Patent Application*, 42 (1981) 225.
- [5] A. Araya and B. M. Lowe, *Zeolites*, 6 (1986) 111.