تعیین وضعیت قرارگیری $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_n\text{-}Al$ در شبکه نانوکریستالی کاتالیست NaZSM-5 با استفاده از طیف نمایی UV-Visible بازتابی

عباسی زاده ، سعید[۱] ؛ کریم زاده، رامین[۱]

[۱] دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق، ابتدا زئولیت NaZSM-5 با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. زئولیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهایطیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی مکانیزم بلورینگی مشخصه‌یابی شد. الگوی پراش XRD زئولیت سنتز شده نشان‌دهنده تشکیل ساختار با بلورینگی بسیار خوب است. اندازه متوسط کریستال که با استفاده از معادله دبای-شرر تعیین شده است، ۲۰/۳ نانومتر به دست آمد. غلظت آلومینیوم close (مجموع آلومینیوم pair و un-pair) و آلومینیوم single توسط آنالیز شیمیایی XRF و طیف UV-visible بازتابی حالت جامد، تعیین شده است. پیدایش آلومینیوم‌های pair در شبکه NaZSM-5 و توزیع فضایی آن‌ها در زئولیت با استفاده از تبادل یون با کبالت تخمین زده شد. میزان آلومینیوم کل، آلومینیوم single و آلومینیوم close در شبکه نانوکریستالی NaZSM-5 به ترتیب برابر با ۱/۰۶۰، ۰/۸۶۹ و ۰/۱۹۱ میلی مول بر گرم بوده است.

Determination of the $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_n\text{-}Al$ position in the nano-crystalline framework of NaZSM-5 catalyst using UV-Vis reflectance spectroscopy

Abbasizadeh, Saeed[1]; Karimzadeh, Ramin[1]

[1] *Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14155-4838, Tehran, Iran*

Abstract

Nano-crystalline NaZSM-5 catalyst was synthesized by hydrothermal method. The synthesized catalyst was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and X- ray diffraction (XRD) analyses in order to investigate the crystallization mechanism. The XRD pattern of synthesized NaZSM5 indicated the formation of well crystalline structure. The average crystal size, as determined by Debye-Scherrer equation was found to be 20.3 nm. The concentration of single Al atoms and close Al atoms (sum of Al pair and Al un-pair) was determined by UV visible spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF). The occurrence of Al pairs in the framework of NaZSM-5 and their spatial distribution in zeolite was estimated by using exchanged Co2+ ions as probes for Al pairs. Total aluminum, single Al and close Al concentrations in the framework of nano-crystalline NaZSM-5 catalyst were found to be 1.060, 0.869 and 0.191 mmol. g^{-1}, respectively.

PACS No. 81.00, 81.05

مقدمه

توزیع آلومینیوم در شبکه زئولیت، خواص کاتالیستی که به اسیدیته پروتون و رفتار اکسایش-کاهشی گونه‌های فلزی مربوط می‌شود را کنترل می‌کند [۱-۳]. بنابراین، روی ساختار و مراکز فعال کاتالیستی اثر می‌گذارد [۱-۳]. برای مثال، ایزمریزاسیون نرمال بوتن به ایزوبوتن توسط کاتالیست‌های زئولیتی Ferrierite سنتز شده با قالب‌های مختلف، در یک راکتور بستر ثابت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار اتمسفری انجام شد. نتایج نشان داد که زئولیت سنتز شده بدون عامل هدایت (FER1) دارای ۵۲ درصد سایت اسیدی برونشتد نزدیک به هم که بعد از ۷۲۰ دقیقه

میزان تبدیل نرمال بوتن به ایزوبوتن ۱۲/۵۴ درصد و میزان انتخابپذیری ۳۸/۱۶ می‌باشد، برای زئولیت سنتز شده به همراه عامل هدایت ۱–بنزیل، ۱–متیل، پیرولیدیوم (bmp) و قالب تترا متیل آمونیوم (TMA) بعد از ۲۰روز کریستالیزاسیون، دارای ۳۶ درصد سایت اسیدی برونشتد با فاصله بیشتری نسبت به هم می-باشند که بعد از ۷۲۰ دقیقه میزان تبدیل نرمال بوتن به ایزوبوتن ۹/۶۶ درصد و میزان انتخابپذیری ۸۸/۸۸ خواهد شد [۴]. در شبکه زئولیت سه نوع پیوند بین آلومینیوم و سیلیکای شبکه وجود دارد: اتم‌های آلومینیوم close که به صورت Al-O-Si-O-Al می‌باشند، اتم‌های آلومینیوم close که به صورت $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_2\text{-}Al$ می-باشند و نوع دیگر قرارگیری اتم‌های آلومینیوم single می‌باشد که به صورت $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_{n>=2}\text{-}Al$ می‌باشند. اتم‌های آلومینیوم close دو نوع وضعیت قرارگیری در شبکه زئولیت ZSM5 دارد: (۱) اتم‌های آلومینیوم موجود در $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_2\text{-}Al$ که در آن، دو اتم آلومینیوم در یک حلقه شش ضلعی از شبکه زئولیت ZSM5 قرار دارد که به این حالت آلومینیوم pair گویند. (۲) اتم‌های آلومینیوم موجود در $Al\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O)_2\text{-}Al$ که دو اتم آلومینیوم در حلقه‌های مختلف از شبکه زئولیت ZSM5 قرار دارد که به این حالت آلومینیوم un-pair گویند [۵، ۶].

در این تحقیق، ابتدا زئولیت NaZSM5 با با روش هیدروترمال سنتز شد و هدف اصلی تعیین توزیع آلومینیوم شبکه در نانوکریستال‌های زئولیت سنتز شده می‌باشد. برای به دست آوردن وضعیت قرارگیری آلومینیوم close و single و همچنین آلومینیوم‌های pair و un-pair از آنالیز شیمیایی XRF و آنالیز UV-Visible بازتابی حالت جامد استفاده شده است.

آزمایشات

مواد مورد نیاز

آلومینیوم سولفات ۱۸ آبه ($Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$)، نیترات کبالت شش آبه ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) و اتیلن دی آمین (EDA) که از شرکت مرک خریداری شده‌اند. سدیم سیلیکا با فرمول Na_2SiO_3 که از شرکت کره‌ای DAEJUNG خریداری شده است. در طول آزمایشات از آب دیونیزه استفاده شده است.

سنتز زئولیت NaZSM-5 و تبادل یون کبالت

ابتدا ۱/۳۳ گرم از آلومینیوم سولفات ۱۸ آبه را درون ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل نموده و به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم (محلول الف). سپس، ۱/۲ میلی لیتر اتیلن دی آمین، ۱۲/۲۰۶ گرم از سدیم سیلیکا را به ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه کرده و محلول ب تشکیل می‌گردد. محلول الف تحت همزدن و قطره قطره به محلول ب اضافه می‌شود. به ژل تشکیل شده اولیه ۲۴ ساعت زمان می‌دهیم تا نطفه هسته زمان کافی برای تشکیل را داشته باشد. لازم به ذکر است که نطفه هسته در ابتدا غیر فعال است که در مرحله حرارت دهی فعال می‌شود. پس از مرحله زمان دهی، ژل اولیه را درون اتوکلاو از جنس PTFE با بدنه فولاد ضد زنگ قرار داده و پس از بستن درب اتوکلاو آن را درون آون با دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت وارد می‌کنیم. سپس زئولیت سنتز شده را با آب مقطر شسته و فیلتر می‌نماییم و به مدت یک شب آن را در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار می‌دهیم. بعد از خشک شدن زئولیت برای اینکه اتیلن دی آمین از ساختار زئولیت خارج شود نمونه را در جریانی از هوا در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌نماییم. برای تبادل یون سدیم با کبالت، از نیترات کبالت شش آبه استفاده گردید. در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، یک گرم کاتالیست برداشته و به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار کبالت نیترات شش آبه اضافه می‌کنیم و نمونه به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تحت دور همزن مغناطیسی، قرار داده می‌شود. پس از این مرحله، نمونه را با استفاده از کاغذ صافی و پمپ خلأ از محلول جدا نموده و بلافاصله نمونه را با آب مقطر می‌شوییم و پس از آن نمونه را در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک می‌کنیم. این فرایند را به مدت سه بار تکرار می‌کنیم.

تعیین توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت سنتز شده

برای به دست آوردن آلومینیوم‌های close و single و همچنین آلومینیوم‌های pair و un-pair از روابط زیر استفاده شده است [۵]:

$$\left[Al_{pair}\right] = 2\times\left([Co]_{\alpha}+[Co]_{\beta}+[Co]_{\gamma}\right) \qquad (۱)$$

$$[Co_i] = k_i A_i \ (i = \alpha, \beta, \gamma) \quad (۲)$$

$$[Al_{close}] = [Al_{pair}] + [Al_{unpair}] = 2 \times [Co]_{\max} \quad (۳)$$

$$[Al_{\text{single}}] = [Al_{total}] - [Al_{Close}] \quad (۴)$$

که $[Co]_{\max}$ از آنالیزهای شیمیایی XRF به دست می‌آید. که در رابطه بالا $[Co_i]$ غلظت کبالت در زئولیت و در جایگاه i، k_i ثابت جذب است که برای زئولیت ZSM5 مقادیر آن برای سایت-های α، β و γ له ترتیب برابر ۰/۰۰۳۱، ۰/۰۰۲۱ و ۰/۰۰۰۹ سانتیمتر.میلی مول بر گرم می‌باشد و A_i مساحت زیر پیک مربوط به جایگاه i می‌باشد [۵].

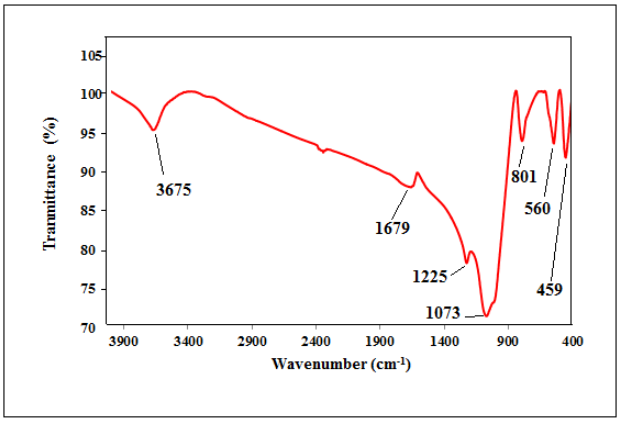
مشخصه‌یابی کاتالیست سنتز شده

بلورینگی زئولیت سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD شرکت Philips PW 1730 با استفاده از تابش Cu-Kα در محدوده ۲θ برابر ۵ تا ۵۰ درجه بررسی شد. آنالیز FTIR در ماتریس پتاسیم برمید در محدوده ۴۰۰۰–۴۰۰ بر سانتیمتر انجام گردید. آنالیز XRF با استفاده از دستگاه Philips PW 2404 انجام شد.

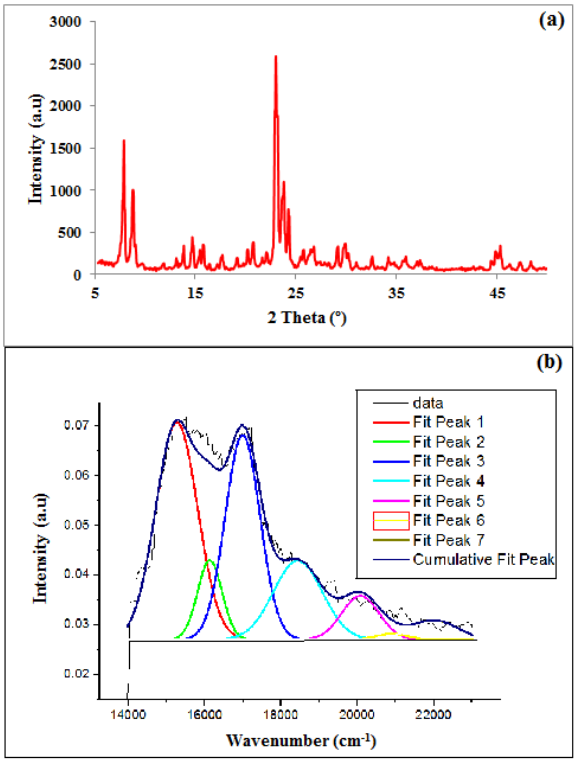
بحث و نتایج

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پیک موجود در محدوده ۴۵۹ cm^{-1} مربوط به پیوند T-O است. پیک موجود در ۵۶۰ cm^{-1} مربوط به وجود حلقه‌های پنتاسیل در شبکه زئولیت ZSM5 است (pentasil, S_5R, SBU). پیک موجود در ۸۰۱ cm^{-1} مربوط به کشش متقارن خارج شبکه است. پیک موجود در ۱۰۷۳ cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن داخلی شبکه است. پیک موجود در محدوده ۱۲۲۵ cm^{-1} مربوط به باند T-O (بین تتراهدرال‌های TO_4 به صورت کشش نامتقارن خارج شبکه). پیک موجود در محدوده ۱۶۷۹ cm^{-1} مربوط به آب جذب شده می‌باشد. پیک موجود در ۳۶۷۵ cm^{-1} مربوط به OH موجود در پل Al-OH-Si می‌باشد که نشان دهنده سایت اسیدی برونشتد می‌باشد [۷].

الگوی پراش XRD در شکل a۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ساختار کریستالی به خوبی تشکیل شده است. اندازه متوسط کریستال با استفاده از معادله دبای–شرر ۲۰/۳ نانومتر به دست آمد. دو پیک در محدوده ۷ تا ۱۰ درجه و سه پیک در محدوده ۲۳ تا ۲۵ درجه مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۱، ۲۰۰، ۵۰۱، ۱۵۱ و ۳۰۳ می‌باشند. تجزیه الگوهای UV-Vis به باندهای گاوسین با استفاده از نرم افزار originpro 8.6 انجام گردید که در شکل b۲ نشان داده شده است. با استفاده از روابط (۱) تا (٤) و آنالیزهای XRF و UV-Visible بازتابی حالت جامد، میزان آلومینیوم‌های close و single و همچنین آلومینیوم‌های pair و un-pair به دست آمده است. پیک موجود در ۱۵۱۰۰cm^{-1} مربوط به سایت کاتیونی α، پیک‌های موجود در ۲۰۸۰۰، ۱۸۵۰۰، ۱۷۱۵۰ و ۱۶۱۰۰ بر سانتیمتر، مربوط به سایت کاتیونی β و پیک موجود در ۲۲۰۰۰ و ۲۰۱۰۰ بر سانتیمتر مربوط به سایت کاتیونی γ می‌باشد. . میزان آلومینیوم کل، آلومینیوم single و آلومینیوم close در شبکه نانوکریستالی NaZSM-5 به ترتیب برابر با ۱/۰۶۰، ۰/۸۶۹ و ۰/۱۹۱ میلی مول بر گرم بوده است که از این مقدار ۸۲ درصد سهم آلومینیوم single و ۱۸ درصد سهم آلومینیوم close بوده است. که از این میزان آلومینیوم close میزان ۰/۱۸۷۲ میلی مول بر گرم مربوط به آلومینیوم pair و میزان ۰/۰۰۳۸ مربوط به آلومینیوم un-pair می‌باشد.



شکل ۱. آنالیز FTIR برای نمونه کاتالیست سنتز شده NaZSM-5



شکل ۲: a. الگوی پراش XRD نمونه زئولیت سنتز شده، b. تجزیه طیف مرئی- فرابنفش به باندهای گاوسین

نتیجه گیری

در این تحقیق، ابتدا زئولیت NaZSM-5 با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. نتایج آنالیز FTIR و XRD نشان دهنده تشکیل فاز زئولیت NaZSM-5 می‌باشد. . اندازه متوسط کریستال که با استفاده از معادله دبای-شرر تعیین شده است، ۲۰/۳ نانومتر به دست آمد. میزان آلومینیوم کل، آلومینیوم single و آلومینیوم close در شبکه نانوکریستالی NaZSM-5 به ترتیب برابر با ۱/۰۶۰، ۰/۸۶۹ و ۰/۱۹۱ میلی مول بر گرم بوده است که از این مقدار ۸۲ درصد سهم آلومینیوم single و ۱۸ درصد سهم آلومینیوم close بوده است. که از این میزان آلومینیوم close میزان ۰/۱۸۷۲ میلی مول بر گرم مربوط به آلومینیوم pair و میزان ۰/۰۰۳۸ مربوط به آلومینیوم un-pair می‌باشد.

مرجع‌ها

[۱] J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, "Al distribution in ZSM-5 zeolites: an experimental study", *Chemical Communications* (2001) 970-971.

[۲] J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, O. Gonsiorova, "Co^{2+} ions as probes of Al distribution in the framework of zeolites. ZSM-5 study", *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 5406-5413.

[۳] A.R. Ruiz-Salvador, R. Grau-Crespo, A.E. Gray, D.W. Lewis, "Aluminium distribution in ZSM-5 revisited: The role of Al–Al interactions", *Journal of Solid State Chemistry* **198** (2013) 330-336.

[٤] Ma´rquez-Alvarez, C., Pinar, A. B, Garcıa, R., Grande-Casas, M. and Pe´rez-Pariente, J., "Influence of Al Distribution and Defects Concentration of Ferrierite Catalysts Synthesized From Na-Free Gels in the Skeletal Isomerization of n-Butene" *Top Catalysis* **52** (2009)1281–1291.

[٥] J. Dedecek, V. Balgová, V. Pashkova, P. Klein, B. Wichterlová, "Synthesis of ZSM-5 Zeolites with Defined Distribution of Al Atoms in the Framework and Multinuclear MAS NMR Analysis of the Control of Al Distribution", *Chemistry of Materials* **24** (2012) 3231-3239.

[٦] V. Gabova, J. Dedecek, J. Cejka, "Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis, *Chemical Communications* (2003) 1196-1197.

[٧] O. Mazaheri, R.J. Kalbasi, "Preparation and characterization of Ni/mZSM-5 zeolite with a hierarchical pore structure by using KIT-6 as silica template: an efficient bi-functional catalyst for the reduction of nitro aromatic compounds", *RSC Advances* **5** (2015) 34398-34414.

Email:
s.abbasizadeh87@gmail.com (Abbasizadeh, Saeed)
Ramin@modares.ac.ir (Karimzadeh, Ramin)