

ساخت و ارزیابی عملکرد نانوزئولیت H-Beta در جذب ترکیبات تیوفنی

سعیدسلطانعلی، زینب حجار

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فن آوری های پالایش

چکیده

نانو زئولیت بتا با نسبت مولی $Si/Al = 20$ در دمای $438 K$ و زمان کریستالیزاسیون 24 ساعت به روش هیدروترمال سنتز شد. ساختار نانو زئولیت های ساخته شده توسط آنالیزهای $FE-SEM$, BET , XRD و TEM مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت فرآیند گوگردزایی جذبی، نانوزئولیت سنتز شده مورد ارزیابی عملکرد قرار گرفت. دو نوع ترکیب گوگردی تیوفن و بنزوتیوفن در دو حالت همراه و بدون حضور گونه رقیب تولوئن جهت گوگردزایی در نظر گرفته شدند. بررسی های انجام شده نشان دهنده ظرفیت مناسب جذب ترکیبات گوگردی، به خصوص ترکیبات با اندازه مولکولی کوچک، توسط نانوزئولیت بتا می باشد

واژه های کلیدی: نانوزئولیت، زئولیت بتا، روش هیدروترمال، تیوفن، بنزوتیوفن

soltanalis@ri pi.ir

۱- مقدمه

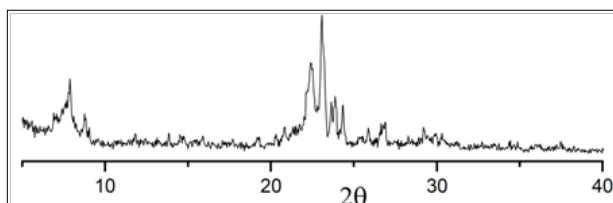
آب، به 0.85 گرم سدیم آلومینات مخلوط شده و محلول به مدت 10 دقیقه همزده می شود تا اینکه سدیم آلومینات بطور کامل حل شود. سپس، $21/1$ گرم تترا اتیل آمونیم برماید به عنوان قالبساز ثانویه به محلول در حال هم خوردن اضافه می شود. اختلاط تا انحلال کامل قالبساز دوم ادامه می یابد. در انتها، $31/9$ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات به محلول فوق اضافه و مخلوط حاصله مدت $16-14$ ساعت به شدت همزده می شود.

ژل بدست آمده در درون گرمکن دوار در $338 K$ حرارت داده می شود تا 80% حجم اولیه آن تبخیر شود. سپس، مخلوط توسط آب دیونیزه تا حجم اولیه رقیق می شود. ژل مربوطه در اتوکلاو دارای پوشش تفلونی ریخته شده و با آب بندی کامل به کمک محافظ فولادی در درون گرمکن دوار با سرعت 250 دور بر دقیقه در دمای $438 K$ به مدت 24 ساعت قرار گرفت.

برای اختتام مرحله واکنش بلوری شدن زئولیت، اتوکلاو در درون آب سرد قرار گرفت. با استفاده از دستگاه گریز از مرکز (سانتریفوژ) در 14000 دور بر دقیقه ذرات زئولیتی سنتز شده از محلول پایان واکنش جدا شد و در ادامه، برای کاهش pH شستشو با اتانول برای چندین بار تکرار شد. پودر زئولیتی حاصله به مدت یک شب در دمای $343 K$ قرار گرفت تا از تخریب شبکه در دمای زئولیتی در هنگام تکلیس جلوگیری شود. عمل تکلیس نیز در $850 K$ ، با جریان هوای داغ و به مدت 6 ساعت انجام می شود. جهت پروتونه کردن نانو زئولیت سنتز شده، از محلول یک مولار آمونیم نیترات به مدت 3 ساعت استفاده شد. این کار 3 بار تکرار شد.

۲-۳ روش های تعیین مشخصات

از الگوی پراش اشعه ایکس برای شناسایی زئولیت های سنتز شده استفاده می شود (شکل ۱). از مقایسه الگوهای فوق با الگوی استاندارد زئولیت بتا، تشکیل زئولیت بتا با روش مذکور در بخش سنتز زئولیت تایید می شود. دو پیک عمده این زئولیت در $7/8$ و $22/5$ تشکیل می شود.



شکل ۱: الگوی XRD نمونه سنتزی کلستینه شده.

بخش اعظمی از نفت خام به عنوان سوخت های حمل و نقل مثل بنزین، گازوئیل و سوخت جت استفاده می شود. مقدار گوگرد و درجه API دو خاصیتی هستند که تأثیر زیادی روی مقادیر نفت خام دارند [۱]. ترکیبات گوگردی چندین گروه اصلی تقسیم می شوند: مرکاپتان ها، سولفیدها و تیوفن ها. ترکیبات گوگردی در فرآیندهای پالایش نامطلوب هستند چون آن ها به غیرفعال کردن بعضی از کاتالیست های مورد استفاده در فرآیندهای نفت خام تمایل دارند و باعث مسایل خوردگی می شوند [۲-۴].

آلومینوسیلیکات ها هم به عنوان کاتالیست و هم به عنوان جاذب، نقش بسزایی در فرآیندهای تصفیه و پالایش سوخت های فسیلی، مانند گوگردزایی، دارند دارند [۵]. شبکه زئولیت بتا، دارای کانال های 12 حلقه ای مستقیم با ابعاد $5/5 \times 5/5$ آنگستروم و کانال های سینوسی 12 حلقه ای با ابعاد $7/6 \times 6/4$ آنگستروم می باشد. این زئولیت به دلیل داشتن اندازه حفرات مناسب و خاصیت اسیدی، قابلیت انواع جذب ها و واکنش های کاتالیستی را دارد. هر قدر ذرات، کوچکتر شوند، سطح ویژه بیشتری خواهد داشت و در نتیجه دسترسی مولکول جذب شونده و یا واکنش دهنده به سایت های فعال بیشتر خواهد شد [۶]. از اینرو، ساخت نانو زئولیت H-Beta مهمترین هدف این تحقیق می باشد.

۲- هدف اصلی

هدف از این مقاله، ساخت نانو زئولیت H-Beta به روش هیدروترمال و تعیین مشخصات فیزیکی این نانو زئولیت توسط آنالیزهای $FE-SEM$, BET , XRD و TEM است. جهت بررسی عملکرد این نانو زئولیت، از آن در فرآیند گوگردزایی از سوخت های مدل در یک راکتور ناپیوسته استفاده شد. آزمایشات در فشار اتمسفریک و دمای $408 K$ انجام شد.

۳- مواد و روش ها

۳-۱ ساخت نانو جاذب H-Beta

نانو زئولیت های سنتز شده در این مطالعه به روش هیدروترمال و با استفاده از قالبساز تترا اتیل آمونیم هیدروکساید و تترا اتیل آمونیم برماید تهیه شده اند. $14/7$ گرم محلول تترا اتیل آمونیم هیدروکساید (40% وزنی در

۴- ارزیابی عملکرد

معیار اصلی انتخاب جاذب مناسب، میزان فعالیت و بازده آن در یک سیستم جذب می‌باشد. جهت ارزیابی عملکرد نانوجاذب سنتز شده، دونوع ترکیب گوگردی تیوفن و بنزوتیوفن به عنوان ترکیبات گوگردی محلول در سیکلوهاگزان در نظر گرفته شد. یک ترکیب آروماتیکی، مانند تولوئن نیز برای ایجاد مدلی شبیه سوخت واقعی و به جهت، گونه رقابت در جذب به محلول اضافه شد. نسبت تولوئن به ترکیب گوگردی ۱۰۰ در نظر گرفته شد. جزییات ترکیبات در نظر گرفته شده به عنوان مدل در جدول ۲ آمده است.

آزمایشات جذب بانانوجاذب بتا، در یک سیستم ناپیوسته همزن دار در دمای ۴۰۸ K و فشار اتمسفریک انجام می‌شود. ۰/۵ گرم نانوجاذب به ۱۰ میلی لیتر محلول مدل اضافه شده و کل مخلوط با سرعت بسیار زیاد هم می‌خورد. زمان اختلاط ۴ ساعت می‌باشد. پس از اتمام زمان اختلاط، محلول مدل گوگردزدایی شده توسط عمل فیلتراسیون به کمک دستگاه سانتریفیوژ از نانو جاذب سولفید شده جدا می‌شود. میزان گوگرد پس از جذب توسط دستگاه آنالیز گوگرد (AnalytikJena; Multi EA ۵۰۰۰) مشخص می‌شود. درصد حذف گوگرد از محلول مدل طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Y(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

که در آن، C_i و C_e به ترتیب، مقادیر گوگرد در قبل و بعد از گوگردزدایی در نمونه محلول مدل هستند. شکل ۳ میزان حذف گوگرد از محلول‌های (تیوفن + سیکلوهاگزان) و (بنزوتیوفن + سیکلوهاگزان) را در شرایط عدم حضور تولوئن و حذف گوگرد از محلول‌های (تیوفن + تولوئن + سیکلوهاگزان) و (بنزوتیوفن + تولوئن + سیکلوهاگزان) را در شرایط حضور تولوئن نشان می‌دهد. در هر دو حالت حضور و عدم حضور تولوئن به عنوان یک گونه رقیب، میزان جذب تیوفن نسبت به بنزوتیوفن بیشتر است و آن هم به دلیل کوچکتر بودن سایز مولکول تیوفن است که به راحتی وارد حفرات نانو ژئولیت شده و عمل جذب به خوبی انجام پذیرفته است. به هر حال، با توجه به میزان جذب قابل توجه ترکیبات تیوفنی بر روی نانو ژئولیت بتا، می‌توان این نانو ژئولیت را به عنوان یک جاذب موفق در فرآیندهای گوگردزدایی در نظر گرفت.

۵- نتیجه گیری

نانو ژئولیت بتا با نسبت مولی $Si/Al = 20$ در دمای ۴۳۸ K و زمان کریستالیزاسیون ۲۴ ساعت به روش هیدروترمال و با استفاده همزمان از مخلوط قالبسازهای TEAOH و TEABr سنتز شد. نتایج XRD حکایت از فاز کریستالی در ساختار بلورین دارد و پهن بودن پیک ها دلالت بر ریز بودن ذرات سنتز شده دارد. تصاویر حاصل از FE-SEM و TEM صحت دست یابی به نانو ژئولیت بتا را تصدیق می‌کند. اندازه متوسط ذرات سنتز شده ۴۸ نانومتر است. ذرات بصورت آگلومره بهم‌دیگر چسبیده و سایز تقریبی ذرات آگلومره شده کمتر از ۵۰۰ نانومتر است. آنالیز BET نیز وجود حفرات و سطوح مناسب را نشان می‌دهند.

ارزیابی عملکرد نانو ژئولیت سنتز شده در فرآیند گوگردزدایی، نشان می‌دهد که جذب ترکیبات تیوفنی بر روی نانو ژئولیت بتا هم امکان پذیر و هم میزان قابل توجهی دارد. هر چند این میزان جذب برای ترکیبات گوگردی با اندازه مولکولی کوچک بیشتر است.

به منظور تعیین مساحت سطوح خارجی و حجم حفرات از ایزوترم‌های جذب نیتروژن استفاده می‌شود. ایزوترم‌های جذب نیتروژن وجود مزوحفرات را تایید می‌کند. مقدار سطح ویژه کل (Stot) نانوذره سنتز شده ۵۶۳ مترمربع بر گرم می‌باشد. معمولاً، ژئولیت‌هایی با اندازه کوچکتر مساحت سطح کلی بیشتری نسبت به ژئولیت‌های بزرگتر دارند. سطح خارجی نمونه ژئولیت بتا وابستگی زیادی به شرایط واکنش دارد. دماهای پایین تر و زمان سنتز کوتاهتر منجر به افزایش مقدار Sext می‌شود. این وابستگی با رابطه بین اندازه کریستال و مساحت سطح خارجی (Sext) مرتبط می‌شود. متوسط اندازه ذرات کریستال‌های ژئولیت بتا را می‌توان از مقدار Sext تخمین زد:

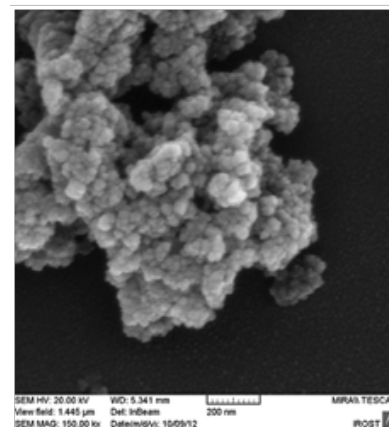
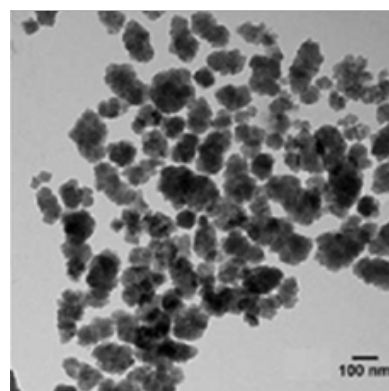
$$S_{ext} = \frac{3252}{x}$$

که x متوسط اندازه کریستال ها بر حسب نانومتر می‌باشد. مشخصات نانو ژئولیت‌های سنتز شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه نانو ژئولیت سنتز شده.

اندازه nm	درصد کریستالیتی	V_{micro} cc/g	V_{total} cc/g	S_{total} m ² /g	S_{ext} m ² /g
۴۸	۹۶	۰/۲۶	۰/۶۲	۵۶۳	۶۸

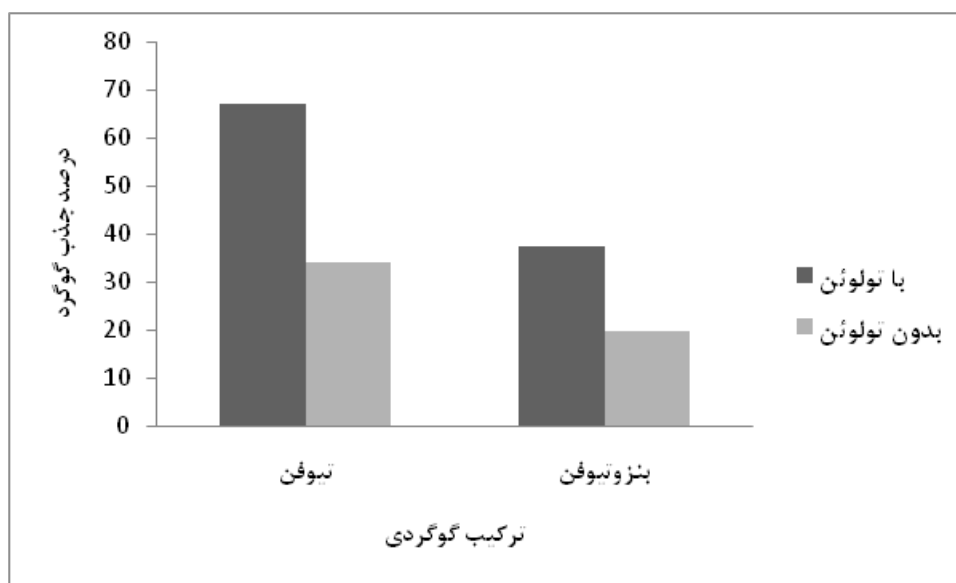
همانطوریکه از تصاویر FE-SEM و TEM در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، ذرات سنتز شده در ابعاد نانومتری می‌باشند. ذرات بصورت آگلومره بهم‌دیگر چسبیده اند و سایز تقریبی ذرات آگلومره شده کمتر از ۵۰۰ نانومتر است.



شکل ۲: تصاویر FE-SEM و TEM نمونه سنتزی کلسینه شده.

جدول ۲: مشخصات محلول های مدل.

شماره محلول	ترکیبات تشکیل دهنده محلول	میزان گوگرد (ppm)	نسبت تولوئن به ترکیب تیوفنی
۱	تیوفن + سیکلو هگزان	۱۰۰	۰
۲	بنزوتیوفن + سیکلو هگزان	۱۰۰	۰
۳	تیوفن + تولوئن + سیکلو هگزان	۱۰۵	۱۰۰
۴	بنزوتیوفن + تولوئن + سیکلو هگزان	۹۵	۱۰۰



شکل ۳: مقادیر ترکیبات گوگردی جذب شده در حضور و عدم حضور تولوئن.

۶- مراجع

1. B. Zhang, Z. Jiang, J. Li, Y. Zhang, F. Lina, Y. Liu, C. Li, Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels, J. Catal. 287(2012) 5–12.
2. S. Y. Yu, T. Waku, E. Iglesia, Catalytic desulfurization of thiophene on H-ZSM5 using alkanes as co-reactants, Appl. Catal., A., 242(2003) 111–121.
3. Y. Shi, X. Yang, F. Tian, C. Ji, Y. Chen, Effects of toluene on thiophene adsorption over NaY and Ce(IV)Y zeolites, J. Nat. Gas Chem., 21(2012) 421–425.
4. D. Yi, H. Huang, X. Meng, L. Shi, Adsorption-desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites, Appl. Catal., B., 27(2014) 377–386.
5. S. Soltanali, R. Halladj, A. Rashidi, M. Bazmi, Application of D-optimal experimental design in nano-sized ZSM-5 synthesis for obtaining higher crystallinity, Cryst. Res. Technol. 49 (2014) 366–375.
6. S. Soltanali, R. Halladj, F. Ektefa, A computational exploration into isomorphously substituted effects on hydrogen electric field gradient and chemical shielding tensors in the H-ZSM-5 zeolite Asia-Pac. J. Chem. Eng. (2014) DOI: 10.1002/apj.1786.