

ساخت و بررسی ساختاری و الکتریکی کاتالیست زئولیت Y

معصومه سادات صادقی^۱، وحید دادمهر*^۱، فائزه فرزانه^۲

^۱آزمایشگاه پژوهشی مغناطیس و ابررسانا، گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

^۲گروه شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق ضمن ساخت زئولیت Y از روش هیدروترمال و مشخصه‌یابی آن توسط XRD، SEM و FTIR، خواص دی‌الکتریکی زئولیت Y که یک ترکیب از دسته زئولیت‌های مصنوعی و دارای ساختار Faujasite است مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تحلیل الگوی پراش اشعه X با استفاده از نرم‌افزار X'Pert تشکیل زئولیت Y را تأیید کرد. ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه با اندازه‌گیری ضرایب دی‌الکتریک ϵ' و اتلاف ϵ'' بررسی شد و رفتارفرکانسی-دماهی رسانندگی الکتریکی و خواص کاتالیستی نمونه در محدوده فرکانس‌های ۱۰ تا ۲۰۰ KHz در دماهای ۲۴، ۱۲۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C تحقیق شد. بررسی نتایج حاصل نشان داد که رفتار دی‌الکتریکی ماده از معادلات دمای پیروی می‌کند.

کلیدواژگان: زئولیت Y، کاتالیست، ضرایب دی‌الکتریک.

مقدمه

کشف و شناسایی شده است [۳]. زئولیت‌ها دارای حفره‌ها و کانال‌هایی با قطرهای متفاوت نانویی می‌باشند این ویژگی آنها سبب کاربرد وسیع آنها در صنعت به‌عنوان مبدل یونی، غربال‌گر مولکولی و جاذب گردیده است، علاوه بر این آنها به‌طور وسیع به‌عنوان کاتالیست در پتروشیمی، پالایش نفت و شیمی تولید مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴].

زئولیت Y که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است یک زئولیت مصنوعی، از اعضای خانواده (FCC) گروه زئولیت‌هاست. زئولیت‌ها (FCC) شامل زئولیت X، زئولیت YNa، زئولیت Y و زئولیت NaX است [۵ و ۶]. از نظر تئوری در مواد همگن ایزوتروپیک، ناپاشنده خطی ارتباط بین E و D به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E$$

زئولیت‌ها دارای ابعاد میکرونی با ساختاری حفره‌ای هستند که اندازه حفره‌ها در این مواد نانویی است. فرمول عمومی زئولیت‌ها به‌صورت $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_3 \cdot yH_2O$ می‌باشد، که در آن M تعداد کاتیون‌های جبرانی با والانس n می‌باشد [۱]. زئولیت برای اولین بار توسط یک کانی‌شناس سوئدی به نام اکسل فدریک کروئستد در سال ۱۷۵۶ کشف شد. او متوجه شد که زئولیت در اثر حرارت به‌سرعت آب خود را از دست می‌دهد نام زئولیت از دو کلمه یونانی zeo به معنی جوش و lithos به‌معنای سنگ تشکیل شده است [۲]. زئولیت‌ها می‌توانند طبیعی باشند و یا به‌صورت مصنوعی با نسبت Si/Al متفاوت سنتز شوند، بیش از ۵۰ نوع زئولیت طبیعی و ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی تاکنون

*نویسنده مسئول: daadmehr@alzahra.ac.ir

فرکانس‌های مختلف بر روی زئولیت‌ها انجام نشده است [۱۰-۱۱-۱۲].

کارهای آزمایشگاهی

برای ساخت نمونه مورد نظر از روش هیدرو ترمال استفاده شد. مواد مصرفی شامل آلومینیم (مارک مرک ۹۹/۹)، سدیم سیلیکات، آب مقطر و سدیم هیدروکسید می‌باشد. ابتدا محلول آلومینات سدیم که به‌عنوان منبع آلومینیوم مورد نیاز برای سنتز به شمار می‌رود با افزودن مقادیر مورد نیاز از قرص آلومینیوم و هیدروکسید سدیم و آب مقطر تحت درجه حرارت 80°C و با هم‌زدن ملایم طی مدت زمان ۹۰ دقیقه ساخته شد، سپس ذرات معلق موجود در محلول آلومینات سدیم حاصل، به‌وسیله کاغذ صافی جدا شده و برای مرحله بعد آماده گردید. مقدار مورد نیاز از محلول سدیم سیلیکات توزین شده را درون بشر ریخته شد و محلول آلومینات سدیم به‌وسیله قطره‌چکان طی مدت زمان ۱۲ دقیقه با استفاده از هم‌زن تحت شرایط اختلاط ملایم ۷۰۰ دور بر دقیقه به محلول سدیم سیلیکات اضافه شد، محلول شفاف حاصل به درون اتو کلایو به حجم ۲۰۰ سی‌سی انتقال داده شد و به‌مدت ۲۲ ساعت در دمای محیط در مرحله زمان‌دهی قرار گرفت سپس اتو کلایو به‌مدت ۲۲ ساعت تحت درجه حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در مرحله بلوری شدن قرار داده شد بعد از گذشت این زمان با فرو بردن سریع آن به زیر آب دمای آن به سرعت کاهش داده شد. سپس نمونه ته‌نشین شده با استفاده از کاغذ صافی از مایع درون آن جدا گردید، آنقدر با آب مقطر شسته شد تا PH آن به ۷ رسید پودر حاصله به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه خشک شد. بعد از ساخت نمونه به‌منظور اطمینان از تشکیل نمونه مورد نظر از نمونه آنالیز XRD, FTIR, EDAX و SEM گرفته شد. در مرحله بعد برای بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه، با استفاده از دستگاه

که در آن ϵ_0 تراوایی فضای آزاد و $\epsilon'' - j\epsilon' = \epsilon_T$ تراوایی نسبی ماده را نشان می‌دهد.

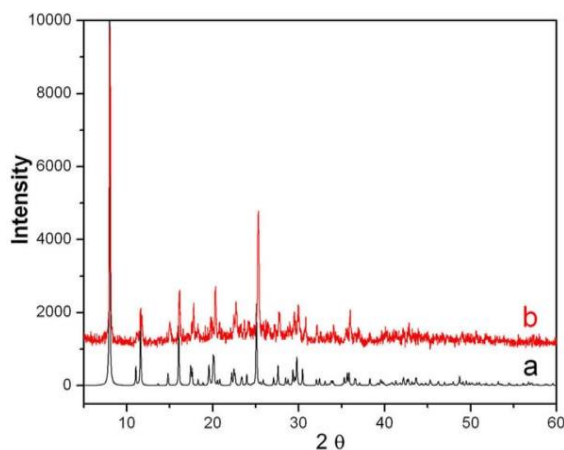
ϵ' نشان‌دهنده بخش حقیقی تراوایی نسبی، تراوایی نامیده می‌شود که از اندازه‌گیری انرژی ذخیره شده در اثر نوسات دوقطبی به‌دست می‌آید. ϵ'' اتلاف دی‌الکتریک یا فاکتور اتلاف نامیده می‌شود. چون کنش داخلی منجر به اتلاف بخشی از انرژی می‌شود. اتلاف دی‌الکتریک نماینده آن بخش از انرژی الکتریکی میدان است که در اثر حرارت در جسم هدر می‌رود. هدایت ظاهری آن معمولاً به‌صورت

$$Y = j(\epsilon'' - \epsilon')C_0\omega = G + jB$$

نمایش داده می‌شود بخش موهومی رسانش $G = \epsilon''\omega C_0$ و بخش حقیقی آن $B = \epsilon'\omega C_0$ است. که در آن C_0 ظرفیت خازنی است با صفحات موازی که بین صفحات آن هوا قرار گرفته است، $A, C_0 = \frac{A}{d}\epsilon_0$ مساحت صفحات خازن برحسب (m^2) ، d فاصله بین صفحات خازن برحسب (m) و ϵ_0 تراوایی خلاء $(8.85 * 10^{-12} \frac{F}{M})$ تانژانت اتلاف $(\tan\delta)$ یا ضریب تلفات به‌صورت $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ تعریف می‌شود و $\sigma_{ac} = \omega \epsilon''\epsilon_0$ و رسانندگی ac را ارائه می‌دهد.

خواص الکتریکی و دی‌الکتریکی آلومینوسیلیکات‌ها به‌منظور برقراری ارتباط با خواص کاتالیستی آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. مقالات متعددی در رابطه با ساز و کار انتقال بار در زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی منتشر شده که سهم عمده مقالات چاپ شده است. در این نشریات علاوه بر خواص دی‌الکتریکی آنها، بررسی جهت‌گیری، انتقال و قطبش‌های سطحی بار، تحرک مراکز جذب و تأثیر پذیری با ساختار ماتریسی و شرایط خاص آزمایشگاهی پرداخته شده است [۷]. اگر چه در طی سه دهه اخیر مطالعات زیادی بر روی خواص الکتریکی زئولیت‌ها صورت گرفته است [۸-۹]. ولی مطالعه دقیقی در رابطه با تأثیر دما بر روی ثابت دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف در

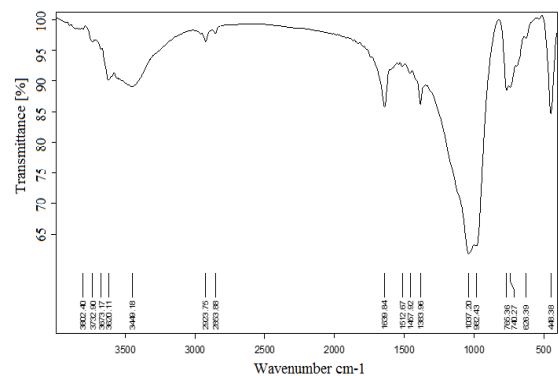
و باند جذبی در 448cm^{-1} به ارتعاشات پیوند T-O مربوط است. تمامی باندهای جذبی بالا ساختار زئولیت Y را تأیید می‌کند [۱۳]. بنابراین طبق شکل ۱ مطابقت خوبی بین باندهای جذبی در طیف FT-IR گرفته شده از نمونه و باندهای جذبی زئولیت Y وجود دارد.



شکل ۲. مقایسه طیف XRD گرفته شده از نمونه ساخته شده و طیف محاسباتی (a) طیف محاسباتی زئولیت Y (b) طیف نمونه تجربی.

شکل ۲، تطابق بسیار خوب پیک‌های طیف XRD نمونه تجربی و نمونه تئوری بر گرفته از فایل Cif ترکیب را نشان می‌دهد. شکل ۳ تصویر SEM نمونه زئولیت Y ساخته شده را نشان می‌دهد. در این تصویر مرز بین دانه‌ها و مرزدانه‌ها کاملاً مشخص می‌باشد و میانگین اندازه دانه‌ها تقریباً ۲ میکرون برآورد شده است دانه‌های زئولیت Y مکعبی شکل بوده و با توزیع نسبتاً یکنواختی در کنار هم قرار گرفته‌اند. آنالیز EDAX گرفته شده از نمونه نسبت Si/Al را که یک فاکتور مهم در تشخیص میزان خلوص و پایداری ترکیب است را ۲/۴ گزارش کرد.

پرس و تحت فشار ۵ تن بر متر مربع قرصی به قطر mm ۱۳/۸ و ضخامت ۱/۲۴mm از نمونه ساخته شده تهیه شد دو طرف قرص ساخته شده به چسب نقره آغشته گردید و با استفاده از دستگاه LCR Meter-820 High precision و کوره مکعبی ویژگی‌های دی‌الکتریکی زئولیت Y در دماها و فرکانس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

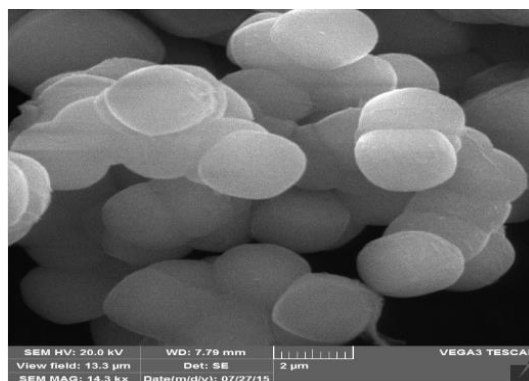


شکل ۱. طیف FTIR گرفته شده از نمونه زئولیت Y ساخته شده.

بحث و نتیجه‌گیری

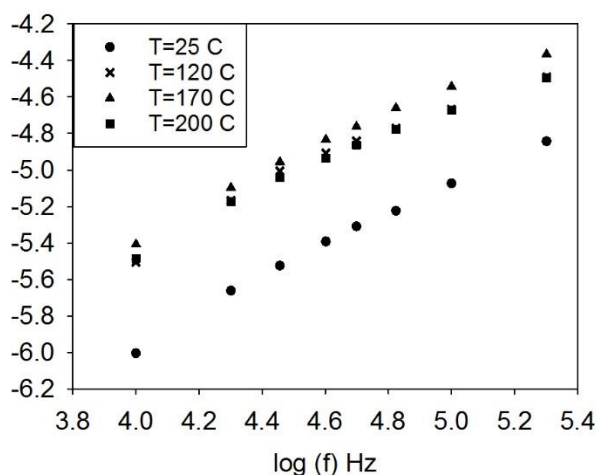
طبق شکل ۱ FTIR گرفته شده از نمونه نشان داد که باندهای جذبی در طول موج‌های حدودی 448cm^{-1} و 1639 ، 1639 ، 1383 ، 1037 ، 982 ، 765 ، 765 ، 626 ، 2853 ، 2923 که به علت پیوندهای خارجی ساختار فوجاسیت ایجاد می‌شود به طوری که باند جذبی در cm^{-1} به ارتعاشات پیوند کولانسی و باند جذبی در cm^{-1} به ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به 1037 به ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به 982cm^{-1} به ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به چهاروجهی‌های داخلی TO_4 و باند جذبی در 765cm^{-1} و 765cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات خارجی و چهار وجهی‌های داخلی مربوط به زئولیت Y است. باند جذبی در 626cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه دوتایی است

مرجع ۱۴ توجه شده است. کاهش ϵ' با افزایش فرکانس با مدل ماکسول واگنر، نظریه کوپ و مدل دبای مطابقت می‌کند، در مدل ماکسول واگنر و نظریه کوپ فرض بر این است که ماده دارای ساختار لایه‌ای است و اتصال ضعیف بین لایه‌ها و نواقص شبکه سبب بوجود آمدن حاملین بار موضعی می‌شود بنابراین قطبش از نوع فضای بار سطحی است.



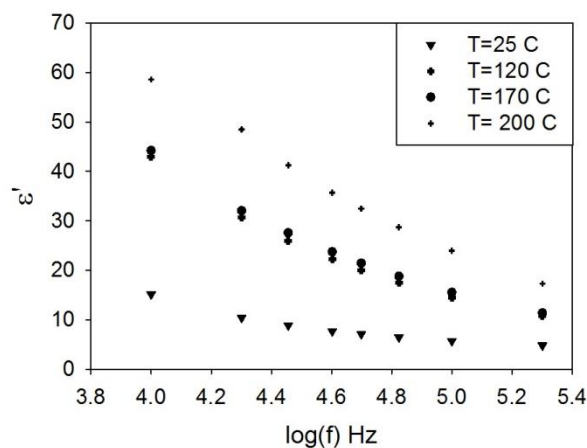
شکل ۳. تصویر SEM گرفته شده از نمونه ساخته شده.

برای نیل به اهداف، تأثیر دما و فرکانس بر روی خواص الکتریکی و دی‌الکتریکی زئولیت γ شامل ثابت دی‌الکتریک، تانژانت اتلاف، رسانندگی و همچنین رفتار دمایی آن بر اساس تئوری‌های ماکسول-واگنر و دبای و به کمک نمودار Col-Col بررسی‌های مورد نظر بر روی نمونه ساخته شده انجام شد.



شکل ۵. نمودار رسانندگی الکتریکی با فرکانس در دماهای مختلف.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش فرکانس تانژانت اتلاف در همه دماها افزایش پیدا می‌کند. این رخداد را می‌توان این گونه تفسیر کرد، در فرکانس‌های پایین وقتی که جهت همه قطبش‌های انجام شده عکس می‌شود، اتلاف انرژی میدان رخ می‌دهد. با افزایش فرکانس این اتفاق سریع‌تر رخ می‌دهد و بنابراین انرژی بیشتری از میدان تلف می‌شود و $\tan \delta$ به‌عنوان فاکتور نشان دهنده اتلاف افزایش می‌یابد فاکتور اتلاف شاخص مفیدی برای سنجش توانایی ماده در ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی در یک میدان الکترومغناطیسی می‌باشد. توانایی جذب حرارت در ماده بستگی به اتلاف دی‌الکتریک (انرژی الکتریکی جذب شده) برای رسیدن به دمای واکنش در میدان الکترومغناطیسی دارد.



شکل ۴. نمودار بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک برحسب فرکانس در دماهای مختلف.

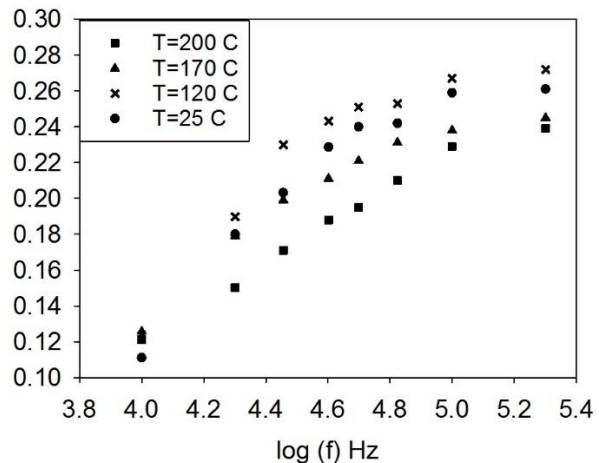
شکل ۴ نشان می‌دهد که تراوایی ϵ' با افزایش فرکانس در یک دمای مشخص کاهش پیدا می‌کند و تراوایی نسبی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار خود را دارد. در واقع افزایش دما باعث افزایش حرکت حامل‌ها شده که سبب مقادیر بالاتری از تراوایی می‌شود، به این مطلب در

بررسی نمودار تغییرات لگاریتم رسانندگی با توجه به رابطه زیر نشان می‌دهد:

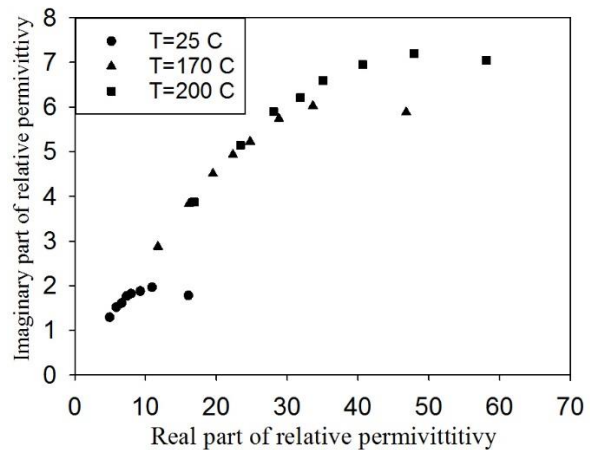
$$\sigma_{ac}(\omega, T) \approx A(T)\omega^{S(T)}$$

مقدار S شیب نمودار تغییرات لگاریتم رسانندگی با لگاریتم فرکانس می‌باشد در فرکانس‌های بالا، $0 < S < 1$ است. طبق بررسی‌های Funke اگر $0 < S < 1$ شود حرکت پرشی حاملان بار همراه با حرکت انتقالی یون هاست [۱۶]. این موضوع یعنی رسانش یونی را می‌توان به آب موجود در داخل کانال‌های زئولیت نسبت داد. آب موجود در داخل حفره‌های زئولیت تا دمای ۲۰۰ الی ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد موجب رسانندگی یونی در زئولیت Y می‌شود بنابراین حدس زده می‌شود در دماهای بالاتر از ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد با حذف آب موجود درون کانال‌های زئولیت Y رسانندگی یونی حذف شده، بنابراین رسانندگی زئولیت Y نیز کاهش یابد. شکل ۷ منحنی کول-کول، تراوایی را نشان می‌دهد. نیم‌دایره شدن منحنی ثابت می‌کند که بخش مربوط به اتلاف به خوبی از بخش مربوط به رسانندگی جدا عمل می‌کند و همچنین رفتار دی‌الکتریکی ماده از معادلات دبای پیروی می‌کند. از طریق وابستگی دمایی زمان واهلش $\tau = \exp(H/kT)$ که در آن τ_h ضریب تابع نمایی و H انرژی اکتیواسیون است و به کمک نمودار Col-Col، رفتار دمایی ماده مورد بررسی قرار می‌گیرد. از آنجایی که با افزایش دما اختلاف $\epsilon_{rs}^T - \epsilon_{r\infty}^T$ و ϵ_{rs}^T و $\epsilon_{r\infty}^T$ مقادیر ϵ_{rs}^T و $\epsilon_{r\infty}^T$ در دمای T زیاد می‌شود می‌توان نتیجه گرفت که ماده دارای قطبش فضایی بار شده، چرا که قطبیده شدن با حرکت بارها آسانتر می‌شود و بارهای مقید نیز به‌طور گرمایی فعال شده و در قطبش شرکت می‌کنند.

کاتالیست‌های مورد استفاده در میدان‌های RF باید اتلاف دی‌الکتریک مناسبی برای جذب انرژی از میدان الکترومغناطیسی را داشته باشند [۶]. بر طبق نتایج گزارش شده افزایش دمای نقطه کار نیاز به بهبود زئولیت‌ها از نظر ترکیب، عملیات حرارتی و تکنولوژی پخت دارد [۱۵].



شکل ۶. نمودار تغییرات $\tan(\delta)$ با فرکانس در دماهای مختلف.



شکل ۷. نمودار تغییرات بخش موهومی تراوایی بر حسب بخش حقیقی در دماهای مختلف.

شکل ۶ نشان دهنده تغییرات رسانندگی بر حسب فرکانس می‌باشد، رسانندگی ماده با افزایش فرکانس افزایش می‌یابد کمترین مقدار رسانندگی نمونه در دمای اتاق مشاهده می‌شود.

[8]. V. Krylov, *Catalysis by Non-Metals*, Academic Press, New York, (1970).

[9]. B. Hanna, F.H. Khalil, *Surface Technology* 17, (1982) 61-68.

[10]. A. Abdoulaye, J.V. Zanchetta, F.Di Renzo, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren and G. Chabanis, *Microporous and Mesoporous Materials* 34, (2000) 317-325.

[11]. A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, *Microporous Materials* 8 (1997) 63-68.

[12]. I. Mekaway, M.M. Mohamed, *Egyptian Journal of Solids* 25, (2002) 115- 123.

[13]. A.A.G. Tomlinson, *zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, (1998).

[14]. K.H. McPhee, *Ire Transactions on Component* (1959) Parts 3-33.

[15]. A. Motori, F. Patuelli, A. Sacconi, F. Andreola, F. Bondioli, C. Siligardi, A.M. Ferrari, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 4327-4333.

[16]. K. Funke, C. Cramer, B. Roling, T. Saatkamp, D. Wilmer, M.D. Ingram 1996 *Solid Stat Ionics* 85 293.

نتایج

۱-در بررسی رفتار دی الکتریکی مشاهده شد که مقدار ϵ' با افزایش فرکانس کاهش می یابد و تانژانت اتلاف با افزایش فرکانس افزایش می یابد.

۲-بررسی نمودار لگاریتم رسانندگی مقدار S که شیب نمودار لگاریتم رسانندگی با لگاریتم فرکانس می باشد در فرکانس های بالا، $1 < S < 10$ است. طبق بررسی های انجام شده توسط Funke اگر $1 < S < 10$ شود حرکت پرشی حاملان بار همراه با حرکت انتقالی یون هاست. این موضوع یعنی رسانش یونی را می توان به آب موجود در داخل کانال های زئولیت نسبت داد.

۳-براساس نمودار تابع دی الکتریک و همچنین بخش اتلاف دی الکتریک با فرکانس و نیم دایره شدن نمودار Col-Col نشان دهنده آن است که رفتار دی الکتریکی ماده از معادلات دبای پیروی می کند.

مراجع

- [1]. <http://materials.Binghamton.edu/abs/zeolite/zeolite.html>.
- [2]. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, (1974).
- [3]. M.B. Sayed, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 53 (1992)1041-1048.
- [4]. M. Urbiztondo, S. Irusta, R. Mallada, M.P. Pina, J. Santamaria, *Desalination* 200, (2006)601-603 .
- [5]. P. Qiu, Y. Huang, R.A. Secco, P.S. Balog, *Solid State Ionics* 118, (1999) 281-285.
- [6]. S.I. Al-Mayman, S.M. Al-Zahrani, *Catalysis Letters* 78, (2002) 331-337.
- [7]. I. M. Kalogeras, M.Sc. Thesis, Athens (1997).

Fabrication, structural and dielectrical investigation of zeolite y catalyst by using hydrothermal method

Masoumeh Sadeghi¹, Vahid Dadmehr^{1*}, Faezeh Farzane²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, AlzahraUniversity, Tehran, Iran

² Department of chemistry, Faculty of Science, AlzahraUniversity, Tehran, Iran

Abstract

In this investigation, we try to make Zeolite Y by using the hydrothermal method and also characterized by x-ray diffraction (XRD) and FTIR, SEM and EDAX and investigated dielectric properties of zeolite Y that it in an Artificial group with a faujasite structure. We measured dielectric permittivity ϵ' , and loss factor ϵ'' , and investigated about the conductivity and catalytic behaviour in a range of 10KHz and 200KHz frequency and at (24 °C, 120 °C, 170 °C, 200 °C) firing temperature. Results showed that research about electrical and dielectric properties is one of the best parameters to investigate about catalytic behaviour of sample. The results of the analysis of X-ray diffraction pattern sample confirmed formation of zeolite Y with using software X'Pert. Dielectric characteristics of the samples were measured using LCRmeter and the results showed that the dielectric material behavior follows the Debye equation.

Keywords: Zeolite; dielectric; conductivity; catalysis

* Corresponding Author: daadmehr@alzahra.ac.ir