

بهینه سازی شرایط سنتز نانوزئولیت ZSM-5 بدون قالب با استفاده از طراحی آزمایش

نیلوفر رحمانی، امیر باقری گرمارودی*⁺، محمدرضا خان محمدی خرمی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوزئولیت‌های ZSM-5 برای بررسی شرایط بهینه سنتز و شکل‌گیری، در شرایط گوناگون بر پایه طراحی آزمایش فاکتوریل دو سطحی، با روش هیدروترمال تهیه شدند. فرایند سنتز آن‌ها بر پایه یک روش بدون قالب‌ریزی و شرایط گوناگون ساخت از جمله ترکیب مولی ژل سنتزی و زمان واکنش در یک بازه گسترده بررسی شد. سپس این نمونه‌ها برای بررسی چگونگی شکل‌گیری ساختار ZSM-5 توسط روش پراش پرتو X ارزیابی و نتیجه‌ها برای به دست آوردن شرایط بهینه با یکدیگر مقایسه شد. هدف از بهینه نمودن روش، دستیابی به نانوذره‌های زئولیت ZSM-5 با کوچک‌ترین اندازه‌ها، ریخت شناسی و پایداری مناسب بود. ویژگی‌های نانوذره‌های تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه و آنالیز وزن سنجی گرمایی تعیین شد. مطابق طراحی آزمایش فاکتوریل دو سطحی، شرایط بهینه برای سنتز نانوزئولیت ZSM-5 عبارتند از: $Na_2O/SiO_2=0.2$, $H_2O/SiO_2=53$, $SiO_2/Al_2O_3=60$ و زمان پیرسازی=۷۲ ساعت. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که کوچک‌ترین و بهینه‌ترین اندازه ذره‌های زئولیت ZSM-5 حدود ۴۴ نانومتر است و طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه و نیز آنالیز وزن سنجی گرمایی، سنتز نانوزئولیت ZSM-5 را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوزئولیت؛ ZSM-5؛ بهینه‌سازی؛ طراحی آزمایش.

KEYWORDS: Nano Zeolite; ZSM-5; Optimization; Experimental design.

مقدمه

زئولیت‌ها با افزایش نسبت Si/Al می‌باید، از ویژگی‌های دیگر زئولیت‌ها که آن‌ها را از هم متفاوت می‌نماید، اندازه حفره‌های آن‌ها می‌باشد. ماهیت زئولیت‌ها از روی سامانه حفره‌های موجود در چارچوب آن‌ها مشخص می‌شود. به طوری که حجم این حفره‌ها مشخصه نوع زئولیت خواهد بود. این حفره‌ها توسط منافذی به هم مرتبط شده‌اند که قطر این روزنه‌ها نیز از دیگر ویژگی‌های تعیین کننده نوع زئولیت می‌باشد. ویژگی مهم دیگر، اندازه بلورهای زئولیت است. بلورهای بزرگ نفوذ محدودتری برای ورود به موقعیت‌های فعال واقع در حفره‌ها دارند. بلورهای کوچک زئولیت

زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی عناصر گروه اول و دوم اصلی (IA, IIA) به ویژه سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریم هستند که شبکه‌های سه بعدی متشکل از چهار وجهی‌های $[SiO_4]^{4-}$ و $[AlO_4]^{4-}$ دارند [۱]. این مواد به دلیل ساختار متخلخل از سه ویژگی تبادل یون، جذب و خاصیت کاتالیستی برخوردارند که به تقریب همه فرایندهای شیمیایی و حیاتی از یکی از این سه مسیر صورت می‌گیرد. از نظر شیمیایی زئولیت‌ها با نسبت Si/Al موجود در چارچوب یونی آن‌ها از یکدیگر متمایز می‌شوند [۲]. مقاومت اسیدی و پایداری گرمایی

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: bagheri@sci.ikiu.ac.ir

مدل EM-3200 شرکت KYKY ساخت کشور چین، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM-120 ساخت شرکت Philips، دستگاه آنالیز گرما وزن سنجی مدل Pyris Diamond شرکت PerkinElmer بود و فرایند تحلیل داده‌های شیمی‌سنجی با استفاده از نرم افزار Minitab نسخه 14 انجام شد.

روش سنتز نانو زئولیت ZSM-5

نانوزئولیت ZSM-5 بر اساس طراحی آزمایش فاکتوریل دوسطحی به روش هیدروترمال بدون استفاده از قالب تهیه شد. برای این کار ابتدا مقادیر مناسبی از سدیم هیدروکسید و سدیم آلومینات در مقدار مشخصی از آب دوبار تقطیر برای تشکیل یک محلول شفاف حل شدند. سپس مقدار مشخص از تترااتیل ارتو سیلیکات به طور آهسته در شرایط همزدن با سرعت بالا به آن افزوده شد. این محلول سنتزی به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس ژل سنتزی به دست آمده به اتوکلاو منتقل شد و در آن در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲-۲۴ ساعت قرار گرفت. علت انتخاب دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس این است که در این دما بیشترین کریستالینیتی صورت می‌گیرد. سپس پودر سفید رنگ صاف شده و به طور کامل با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

طراحی آزمایش

طراحی آزمایش یک راهکار علمی است که در طی آن با ایجاد تغییرهای هدفمند در عامل‌های مؤثر بر یک فرایند یا فرآورده و سپس بررسی تغییرهای صورت گرفته در خروجی، اطلاعات و درک وسیعی از فرایند و فرآورده و راجع به چگونگی اثر این عامل‌ها بر پاسخ به‌دست می‌آید. مرسوم‌ترین روش طراحی آزمایش‌ها، روش تعریف و بررسی همه شرایط ممکن در یک آزمایش شامل چند فاکتور است. در این روش اگر U تعداد فاکتورهای مورد بررسی باشد و K تعداد سطوح مد نظر هر فاکتور باشد، تعداد آزمایش‌های ممکن برابر با N خواهد بود ($N=K^U$). برتری‌های این روش از طراحی آزمایش عبارتند از امکان بررسی همه اثرهای متقابل عامل‌ها، امکان انجام آزمایش‌ها به صورت موازی و مستقل بودن نتیجه‌های آزمایش‌ها از یکدیگر است. در این پژوهش با استفاده از طراحی آزمایش با روش فاکتوریل دوسطحی پارامترهای مربوط به سنتز نانوزئولیت ZSM-5 با روش هیدروترمال بهینه‌سازی شده است. در سنتز نانوزئولیت ZSM-5 ترکیب ژلی

به دلیل افزایش سطح تماس، طول عمر و ویژگی تبادل یون و همچنین کاهش محدودیت نفوذ، خاصیت جذب سطحی و کاتالیستی مطلوب‌تری نسبت به زئولیت‌های اندازه بزرگ نشان می‌دهند و به همین دلیل توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. امروزه تلاش‌های زیادی برای سنتز نانو بلورهای زئولیت با اندازه‌های کمتر از ۲۰۰۰ نانومتر صورت می‌پذیرد [۳]. ویژگی‌های یگانه زئولیت‌ها مانند تبادل یون، تبعیض بین مولکول‌های با شکل و اندازه متفاوت، وجود سایت‌های اسیدی قوی و میزبان‌های فعال برای واکنش‌های کاتالیز شده، کارایی زئولیت‌ها را در فرایندهای گوناگون مانند تبادل یون، جذب و تجزیه افزایش می‌دهد. از مهم‌ترین و پرکاربردترین زئولیت‌های مصنوعی می‌توان به CHA, MFI, MEL, FER, AFI اشاره نمود. یکی از انواع زئولیت‌های MFI، زئولیت ZSM-5 می‌باشد که به عنوان کاتالیست کاربرد گسترده‌ای در فرایندهای شیمیایی و پتروشیمی دارد. این زئولیت از حلقه‌های ۵ عضوی تشکیل شده و به یکدیگر متصل می‌شوند. این ساختار به طور کامل انعطاف پذیر بوده و تقارن دقیق کریستالوگرافی آن به ترکیب، دما و مولکول‌های جذب شده بستگی دارد [۴]. از آنجایی که سنتز زئولیت با استفاده از قالب باعث بسیاری از مشکلات مانند حذف قالب بدون صدمه زدن به ساختار کریستالی، تولید سم و هزینه تولید بالا، آلودگی آب و پساب، آلودگی هوا ناشی از تجزیه گرمایی عامل قالب آلی می‌شود [۵]، در این پژوهش سعی شده است که نمونه‌ها بدون استفاده از قالب در شرایط گوناگون تهیه شوند و نیز هدف از این پژوهش، بررسی شرایط بهینه سنتز و شکل‌گیری زئولیت‌های ZSM-5 بر پایه طراحی آزمایش فاکتوریل دوسطحی با روش هیدروترمال است [۶].

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد به‌کار رفته در آزمایش‌ها از نوع تجزیه‌ای بوده و بدون هیچ گونه خالص‌سازی بیش‌تر استفاده شدند. سدیم هیدروکسید ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان، سدیم آلومینات (۵۶-۵۰٪) و تترااتیل ارتو سیلیکات (۹۹٪) از شرکت سیگما خریداری شدند.

دستگاه‌های شناسایی و اندازه‌گیری

تیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ مدل Tensor 27 شرکت Bruker ساخت کشور آلمان، پراش‌سنج پرتو X مدل wp1800 ساخت شرکت Philips و میکروسکوپ الکترونی روبشی

جدول ۱- متغیرها و سطوح منتخب برای هر پارامتر.

پارامترها	سطوح	
	سطح کمینه	سطح بیشینه
X ₁ : Na ₂ O/SiO ₂	۰/۱۲	۰/۲
X ₂ : SiO ₂ /Al ₂ O ₃	۲۰	۶۰
X ₃ : H ₂ O/SiO ₂	۲۵	۵۳
X ₄ : Aging time	۲۴	۷۲

جدول ۲- چگونگی طراحی آزمایش با استفاده از روش فاکتوریل دو سطحی.

نمونه	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
۱	۱	-۱	۱	-۱
۲	-۱	۱	۱	-۱
۳	۱	-۱	-۱	۱
۴	-۱	۱	۱	-۱
۵	۱	۱	۱	۱
۶	-۱	-۱	-۱	-۱
۷	-۱	-۱	۱	۱
۸	۱	-۱	۱	-۱
۹	-۱	۱	-۱	۱
۱۰	۱	۱	۱	۱
۱۱	-۱	-۱	۱	۱
۱۲	-۱	-۱	-۱	-۱
۱۳	-۱	۱	-۱	۱
۱۴	۱	۱	-۱	-۱
۱۵	۱	۱	-۱	-۱
۱۶	۱	-۱	-۱	۱

بنابراین به منظور بررسی اثر ۴ پارامتر و میزان تاثیر هر یک از پارامترها بر اساس مدل اولیه طراحی آزمایش تعداد ۱۶ فرایند سنتز نانو زئولیت طراحی شد که ۸ آزمایش به طور تصادفی تکراری بودند، بنابراین ۸ فرایند در فاز آزمایشگاهی تهیه شدند. در جدول ۲ جزئیات فرایندهای سنتز نشان داده شده است. سطحهای بیشینه و کمینه با +۱ و -۱ کد گذاری شده‌اند که در ستون‌های دوم تا پنجم در جدول ۲ قابل مشاهده است. در این مطالعه تعیین ترکیب ژلی بهینه و همچنین بازده تشکیل زئولیت ZSM-5 مهم است. برای به دست آوردن این اطلاعات، از یک مدل ریاضی که رابطه بین پاسخ و پارامترها ایجاد می‌کند، استفاده شده است. در این مدل همه پارامترها و برهم‌کنش‌های آن‌ها در نظر گرفته شده است.

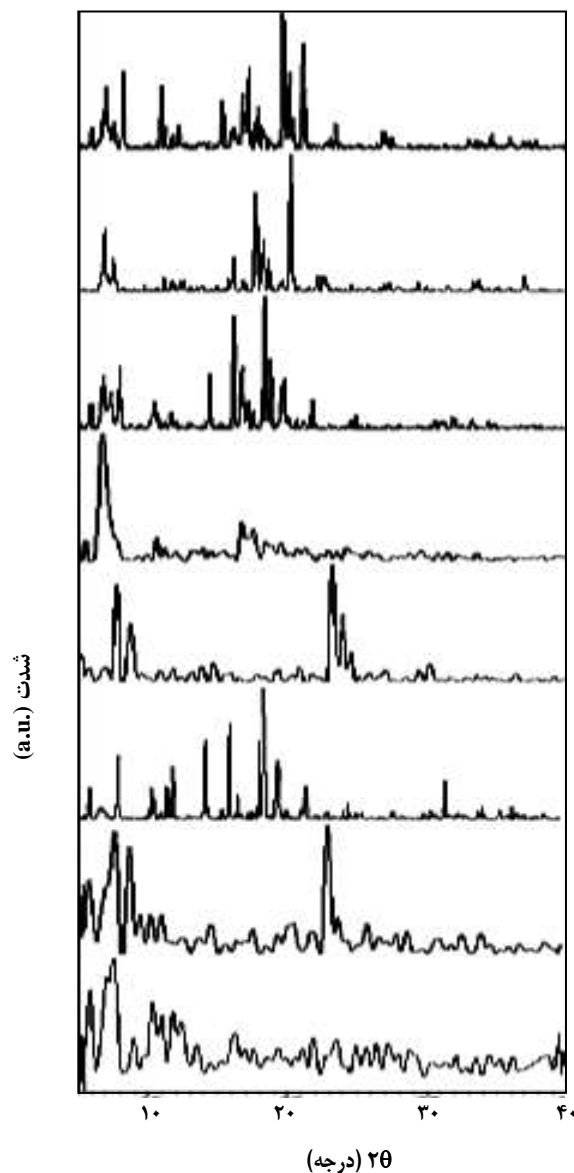
سامانه نیز نقش مهمی در نتیجه فرایند و ساختار زئولیت سنتز شده دارد. بنابراین برای مطالعه تاثیر ترکیب ژلی روی سنتز نانوزئولیت ZSM-5 باید پارامترهای آن را مورد بررسی قرار داد. به همین دلیل تاثیر پارامترهای Na₂O/SiO₂، SiO₂/Al₂O₃، H₂O/SiO₂ و زمان پیرسازی، با روش طراحی آزمایش بررسی شد. برای انجام طراحی آزمایش با استفاده از این روش ۴ عامل در نظر گرفته شد که شامل نسبت‌های مولی SiO₂/Al₂O₃ و Na₂O/SiO₂ و H₂O/SiO₂ و همچنین زمان پیرسازی بود. برای هر یک از این پارامترها یک مقدار کمینه و یک مقدار بیشینه در نظر گرفته شد. در جدول ۱ پارامترها و سطحهای آن‌ها نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

نتایج مطالعات XRD

نمونه‌های سنتز شده برای بررسی شکل‌گیری نانو زئولیت ZSM-5 توسط پراش پرتو X بررسی شدند و نتیجه‌ها برای به‌دست آوردن شرایط بهینه با یکدیگر مقایسه گردید (شکل ۱). به طور کلی زئولیت ZSM-5 داده‌های طیفی مشخصی را در موقعیت ۲θ در محدوده‌های ۷-۹° و ۲۳-۲۵° نشان می‌دهد [۷،۸]. برای به‌دست آوردن بالاترین بازده تشکیل نانو زئولیت ZSM-5 طیف‌های XRD با یکدیگر مقایسه شدند و نتیجه‌های طراحی آزمایش مطابق نتایج طیف‌های XRD تهیه شد.

نمونه (۱) داده‌های طیفی در موقعیت‌های ۱۰/۴، ۷/۵، ۶ = ۲θ نشان می‌دهد. بنابراین در شرایط مربوط به نمونه (۱) زئولیت ZSM-5 تشکیل نشده است. این الگو با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت با ساختار فاجاستی مقایسه شد [۹] و ممکن است این الگو مربوط به زئولیت با ساختار فاجاستی (FAU) باشد. نمونه (۲) داده‌های طیفی در موقعیت‌های ۲۳/۷، ۸/۸، ۷/۸ = ۲θ نشان می‌دهد. این الگو با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت با ساختار ZSM-5 مقایسه شد [۱۰] و به نظر می‌رسد این الگو مربوط به زئولیت ZSM-5 باشد. نمونه (۳) در موقعیت‌های ۲۶/۲، ۵۱/۴۲، ۱۳/۲۲، ۹/۷، ۶/۷ = ۲θ دارای داده‌های طیفی مشخصی است و با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت با ساختار موردنیت (MOR) مقایسه شد [۱۱] و حدس براین است که این الگو مربوط به زئولیت با ساختار موردنیت می‌باشد. نمونه (۵) داده‌های طیفی مشخصی در موقعیت‌های ۲۳/۸، ۲۳/۱، ۸/۷، ۷/۷ = ۲θ نشان می‌دهد. این الگو با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت ZSM-5 مقایسه شد و مشخص شد که این الگو مربوط به زئولیت ZSM-5 است. نمونه (۶) داده‌های طیفی در موقعیت‌های ۲۳/۲، ۲۴، ۸/۴ = ۲θ نشان می‌دهد و پیشنهاد می‌شود که این الگو مربوط به زئولیت با ساختار فاجاستی می‌باشد. نمونه (۷) داده‌های طیفی در موقعیت‌های ۲۵/۷-۲۲/۳، ۹/۸، ۷/۹ = ۲θ نشان می‌دهد و این الگو شاید مربوط به زئولیت با ساختار موردنیت باشد. نمونه (۹) داده‌های طیفی در موقعیت‌های ۲۶/۵-۲۲/۹، ۸/۷، ۷/۹ = ۲θ نشان می‌دهد. این الگو با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت ZSM-5 و موردنیت مقایسه شد و نظر براین است که این الگو مربوط به مخلوطی از زئولیت ZSM-5 و موردنیت است. نمونه (۱۴) داده‌های طیفی در ۲۷/۷-۲۲/۴، ۱۳/۴، ۹/۸-۷/۹ = ۲θ نشان می‌دهد. این الگو



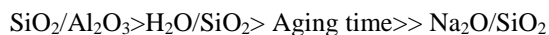
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X، (a) نمونه شماره ۱، (b) نمونه شماره ۲، (c) نمونه شماره ۳، (d) نمونه شماره ۵، (e) نمونه شماره ۶، (f) نمونه شماره ۷، (g) نمونه شماره ۹، (h) نمونه شماره ۱۴.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_K X_K + \beta_{K+1} X_{K+1}^2 + \dots + \beta_{KK} X_K^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \dots + \beta_{K-1} X_{K-1} X_K + \varepsilon \quad (1)$$

معادله (۱) معادله کلی برازش است که در آن Y پاسخ، β_0 ثابت معادله، β_1 و β_2 ... ضریب فاکتورهای اصلی X_1 و X_2 و ...، β_{12} و β_{13} و ... ضریب برهم کنش‌های دوتایی هستند. X_1^2 اثر درجه دوم پارامتر X_1 است و ε خطای تصادفی می‌باشد.

نمودار پارتو

در شکل ۲ نمودار پارتو، اثرهای استاندارد را برای هر فاکتور نشان می‌دهد. از این نمودار می‌توان ترتیب اهمیت پارامترها را مشخص کرد. ترتیب اهمیت به صورت زیر است:



برهم‌کنش‌های دوتایی نیز دارای اثر مهم روی سنتز زئولیت ZSM-5 هستند. در برهم‌کنش‌های دوتایی، برهم‌کنش X_1X_3 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) از مهم‌ترین برهم‌کنش‌هاست. مقداری که با استفاده از روش محاسباتی بهینه سازی برای خط مرجع استفاده می‌شود به این امر بستگی دارد که چه جمله خطایی وجود دارد: اگر هیچ خطایی وجود نداشته باشد، مدل نرم افزاری از خطای شبه استاندارد^(۱) استفاده می‌کند. خطای شبه استاندارد بر اساس مفهوم اثرات پراکنده است که فرض می‌کند تغییر در کمترین اثرات به دلیل خطای تصادفی است. اگر جمله خطا وجود داشته باشد، T مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد، که برابر است با $(1 - \alpha/2)$ ربع توزیع t با درجه آزادی برابر با درجه آزادی جمله خطا. در این‌جا از مقدار از پیش تعریف شده 0.05 استفاده می‌شود. از نمودار پارتو نیز مشخص است که متغیرهای X_1X_2 ، X_1X_3 و X_1X_4 که دارای اثرهای پایین‌تر از مقدار مرجع 2.306 هستند، اثر آماری معنادار روی پاسخ (بازده تشکیل زئولیت) ندارند.

تأثیر فاکتورهای اصلی

شکل ۳ نمودارهای روند تغییر فاکتورهای اصلی را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که چه فاکتورهایی در کدام سطح خود موثر هستند. میانگین در این شکل با میانگین گرفتن پاسخ همه آزمون‌ها به دست آمده است. این شکل نشان می‌دهد که بالاترین بازده تشکیل زئولیت ZSM-5 زمانی به دست می‌آید که $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (X_1)، $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (X_2)، $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (X_3) و زمان پیرسازی (X_4) در بالاترین سطح خود باشند.

ضریب‌های برازش برآورد شد برای پاسخ Y

جدول ۵ ضرایب برازش برآورد شده را برای پاسخ نشان می‌دهد. همانطور که در این جدول دیده می‌شود مقدار P برای فاکتورهای اصلی X_1 ، X_2 ، X_3 ، X_4 کم‌تر از 0.05 است. اما برای

جدول ۳- نتیجه‌های بازده تشکیل زئولیت ZSM-5.

نمونه	بازده تشکیل زئولیت ZSM-5 (%)
۱	۵۳٫۵
۲	۵۱٫۲
۳	۱۰
۴	۵۱٫۲
۵	۱۰۰
۶	۳۱٫۹
۷	۴۵٫۶
۸	۵۳٫۵
۹	۶۶٫۳
۱۰	۱۰۰
۱۱	۴۵٫۶
۱۲	۳۱٫۹
۱۳	۶۶٫۳
۱۴	۴۱٫۳
۱۵	۴۱٫۳
۱۶	۱۰

با الگوی پراش پرتو X مربوط به زئولیت با ساختار موردنیت مقایسه شد. این الگو شاید مربوط به زئولیت با ساختار موردنیت باشد. برای به‌دست آوردن بالاترین بازده تشکیل نانو زئولیت ZSM-5 بدون قالب، طیف‌های XRD با یکدیگر مقایسه شد و بازده تشکیل زئولیت ZSM-5 براساس بالاترین شدت در $2\theta = 23.1$ محاسبه شد و نتیجه‌ها در جدول ۳ خلاصه شده است.

نتیجه‌های طراحی آزمایش

آنالیز واریانس

آنالیز واریانس برای بررسی تاثیر فاکتورهای آزمایش روی بازده تشکیل نانوزئولیت ZSM-5 استفاده شد. نتیجه‌های مربوط به آنالیز واریانس در جدول ۴ قابل دیدن می‌باشد. در این جدول مقدار P تعیین می‌کند که چه فاکتورهایی از نظر آماری مؤثرتر هستند. اگر مقدار P کم‌تر از 0.05 باشد آن فاکتور مؤثر است. همان‌گونه که در جدول ۴ مشخص است، پارامترهای اصلی و برهم‌کنش آن‌ها در فرآیند سنتز نانو زئولیت ZSM-5 تأثیر گذار هستند.

(1) Pseudo-Standard Error (PSE)

جدول ۴- جدول Anova، تحلیل واریانس پارامترها.

مقدار P	آزمون F	میانگین مربع‌های تنظیم شده	مجموع مربع‌های تنظیم شده	مجموع مربع‌ها	درجه آزادی	منبع
۰/۰۰۲	۱۲/۳۶	۱۴۳۹/۲	۵۷۵۶/۷	۶۴۵۳/۲	۴	پارامترهای اصلی
۰/۰۱۶	۶/۳۶	۷۳۹/۹	۲۲۱۹/۶	۲۲۱۹/۶	۳	برهم‌کنش‌های دوتایی
		۱۱۶/۴	۹۳۱/۲	۹۳۱/۲	۸	خطای باقیمانده
		۹۳۱/۲	۹۳۱/۲	۹۳۱/۲	۱	عدم تناسب
		۰/۰	۰/۰	۰/۰	۷	خطای خالص
				۹۶۰۴/۱	۱۵	جمع کل

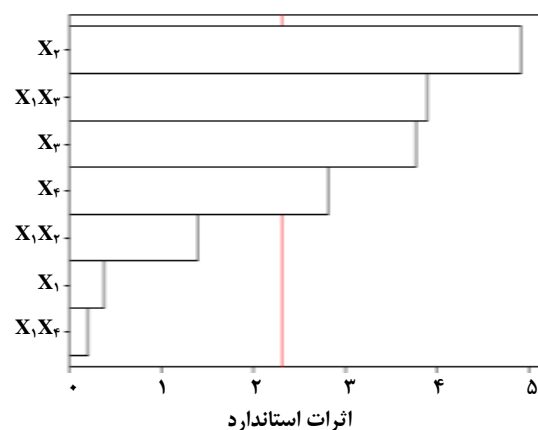
آزمایش‌ها نشان داده می‌شود در حالی که متغیرهای دیگر در سطح ثابتی قرار دارند. در نمودارهای سطح پاسخ شکل ۴ متغیرهایی که در نمودارها نیستند در سطح پایین تنظیم شده‌اند و در نمودارهای سطح پاسخ شکل ۵ متغیرهایی که در نمودارها نیستند در سطح بالا تنظیم شده‌اند. با توجه به نمودارهای شکل ۴ بالاترین پاسخ زمانی به دست می‌آید که نسبت‌های $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ و زمان پیرسازی در سطح بالای خود قرار داشته باشند و همچنین مطابق نمودارهای شکل ۵، زمانی که نسبت‌های $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ، $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ و زمان پیرسازی در سطح بالا باشند بالاترین پاسخ نتیجه خواهد شد. با توجه به فاکتورهای موثر در روش سنتز نانوزئولیت ZSM-5 و با توجه به مدل انتخاب شده بهترین شرایط جهت سنتز نانوزئولیت ZSM-5 بهینه از نظر بالاترین بازده تشکیل زئولیت مطابق جدول ۶ است.

نتیجه‌های مطالعه‌های FT-IR

شکل ۶ طیف FT-IR نانوزئولیت ZSM-5 سنتز شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. نوار جذبی در 547 cm^{-1} مربوط به حلقه پنج عضوی ساختار زئولیت و نوار جذبی در بازه‌ی عدد موجی 1225 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند T-O (T=Si or Al) می‌باشد و نوار جذبی در 791 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن خارجی و 1094 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن داخلی و نوار جذبی در 453 cm^{-1} مربوط به خمش پیوند T-O می‌باشد. بنابراین سنتز نانوزئولیت ZSM-5 توسط تحلیل طیف سنجی فروسرخ تأیید شده است [۱۲].

نتیجه‌های مطالعه‌های SEM و TEM

یکی از راه‌های بررسی ریز ساختار یک ماده از جمله شکل ظاهری، ساختار سطحی، اندازه ذره‌ها، وجود ناخالصی و نسبت ترکیب ماده،



شکل ۲- نمودار پارتو.

مقدار P بیش‌تر از ۰/۰۵ است و این نتیجه با نتایج به دست آمده از نمودار پارتو و جدول آنالیز واریانس تطابق دارد و X_1 یک فاکتور کم اثر شناخته می‌شود که می‌توان آن را از معادله برازش حذف کرد. برای درجه آزادی ۴ و سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار T برابر ۲/۷۸ است، که در معادله برازش با آزمون T نیز مطابق جدول ۵ متغیرهایی که دارای مقادیر T کم‌تر از مقدار بحرانی هستند، حذف می‌شوند. برای برهم‌کنش‌های دوتایی X_1X_3 نیز مقدار P کم‌تر از ۰/۰۵ به دست آمده و مقدار P برای X_1X_2 و X_1X_4 بالاتر از ۰/۰۵ است پس این برهم‌کنش‌ها روی پاسخ بی‌تأثیر هستند و از معادله حذف می‌شوند. بنابراین معادله برازش به صورت زیر تعریف می‌شود.

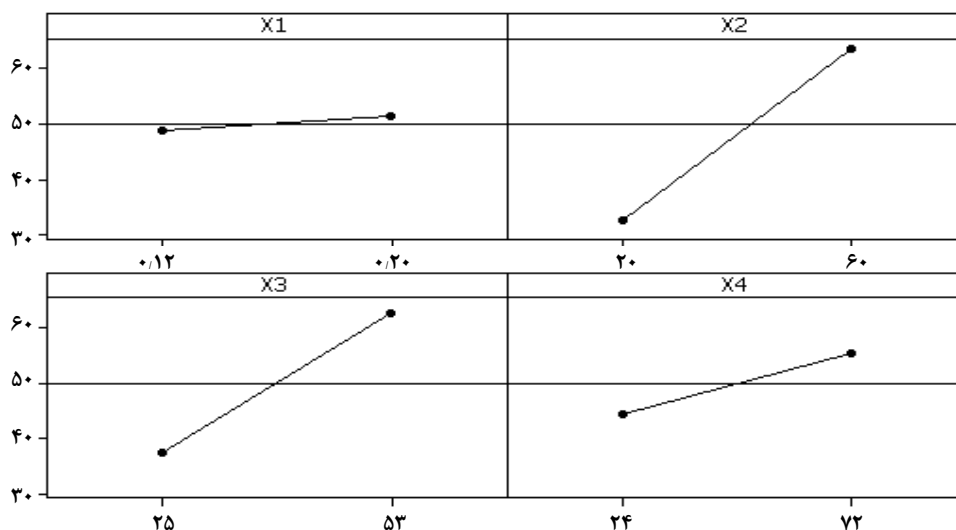
$$Y = 47.731 + 13.977X_2 + 10.356X_3 + 7.744X_4 + 10.706X_1X_3$$

پاسخ بهینه

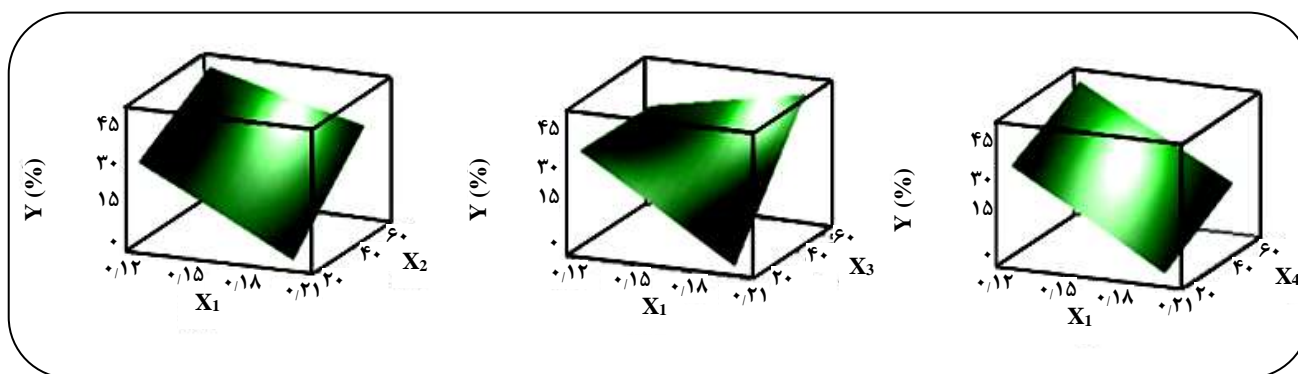
نمودارهای سطح پاسخ، نمودارهای سه بعدی هستند که پاسخ پیش بینی شده به عنوان تابعی از دو متغیر مستقل در دامنه

جدول ۵ - ضریب‌های برازش برآورد شده برای پاسخ Y.

متغیرها	تاثیر	ضریب	خطای استاندارد ضریب	آزمون T	مقدار P
ثابت		۴۷٫۷۳۱	۲٫۷۴۹	۱۷٫۳۷	۰٫۰۰۰
X ₁	-۲٫۰۳۸	-۱٫۰۱۹	۲٫۷۴۹	-۰٫۳۷	۰٫۷۲۰
X ₂	۲۷٫۹۵۴	۱۳٫۹۷۷	۲٫۸۴۹	۴٫۹۱	۰٫۰۰۱
X ₃	۲۰٫۷۱۲	۱۰٫۳۵۶	۲٫۷۴۹	۳٫۷۷	۰٫۰۰۵
X ₄	۱۵٫۴۸۸	۷٫۷۴۴	۲٫۷۴۹	۲٫۸۲	۰٫۰۲۳
X ₁ *X ₂	۷٫۹۵۴	۳٫۹۷۷	۲٫۸۴۹	۱٫۴۰	۰٫۲۰۰
X ₁ *X ₃	۲۱٫۴۱۲	۱۰٫۷۰۶	۲٫۷۴۹	۳٫۸۹	۰٫۰۰۵
X ₁ *X ₄	۱٫۰۸۸	۰٫۵۴۴	۲٫۷۴۹	۰٫۲۰	۰٫۸۴۸



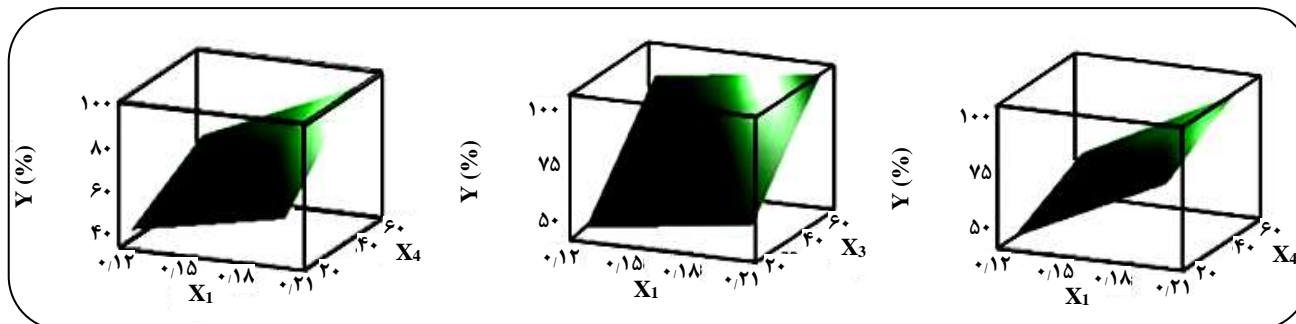
شکل ۳- نمودار فاکتورهای اصلی برای پاسخ.



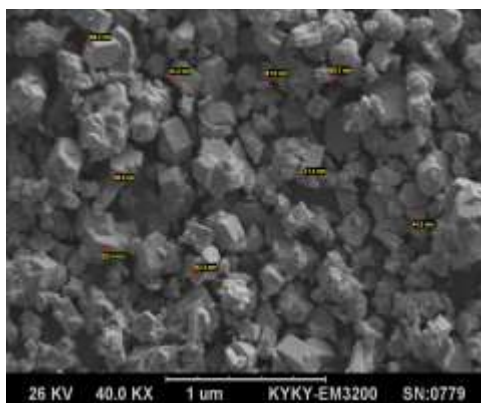
شکل ۴- نمودارهای سطح پاسخ (متغیرهایی که در نمودارها نیستند در سطح پایین هستند).

جدول ۶ - مقدارهای شرایط بهینه محاسبه شده توسط روش RSM.

پارامتر	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/SiO ₂	زمان پیرسازی (h)
سطح	۰/۲	۶۰	۵۳	۷۲



شکل ۵ - نمودارهای سطح پاسخ (متغیرهایی که در نمودارها نیستند در سطح بالا هستند).

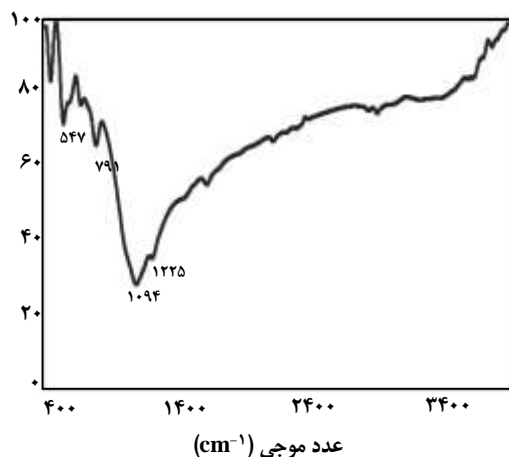


شکل ۷ - تصویر SEM نانوذرات زئولیت ZSM-5 سنتز شده در شرایط بهینه.

با توجه به این منحنی، نمونه بین ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس حدود ۱۰٪ کاهش وزن نشان می‌دهد. به دلیل این که در نانوزئولیت سنتز شده بدون قالب آلی، تجزیه آلی در فرایند گرمایش وجود ندارد، بنابراین افت وزنی کم است و میزان وزن ازدست رفته مربوط به رطوبت نمونه و وجود ناخالصی است [۱۲].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان سنجی سنتز نانوزئولیت ZSM-5 بدون استفاده از قالب، بررسی پارامترهای موثر بر آن و تعیین شرایط بهینه سنتز با استفاده از روش طراحی آزمایش فاکتوریل دو سطحی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که روش



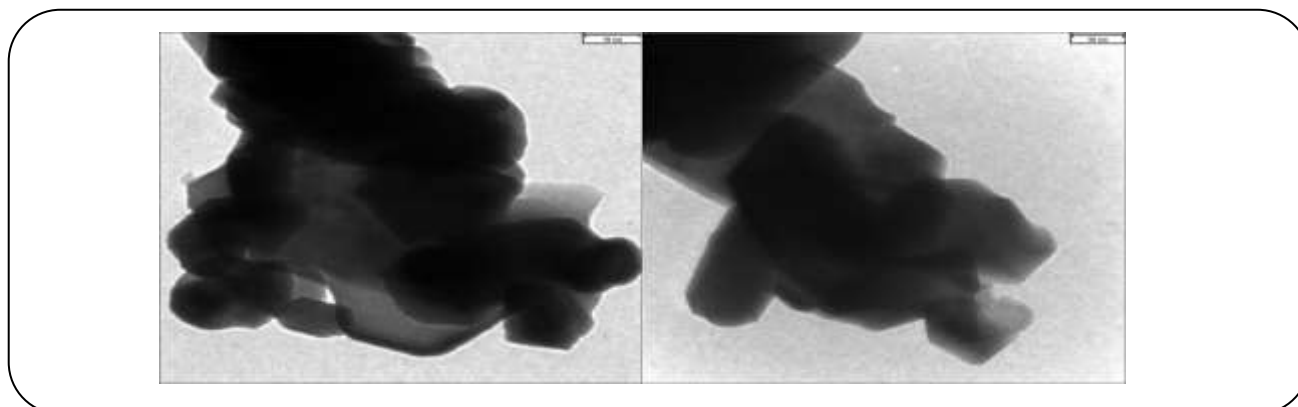
شکل ۶ - طیف FT-IR نانو زئولیت ZSM-5.

استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) است. شکل ۷ تصویر SEM مربوط به نانوزئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ذره‌های سنتز شده دارای اندازه‌های نانومتری هستند و اندازه و شکل ذره‌ها به تقریب همگن است و کوچک‌ترین ذره دارای اندازه ۴۴٫۵ نانومتر است.

همچنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی ساختار بلوری نمونه بهینه استفاده شد که تصویرهای آن در شکل ۸ آمده است.

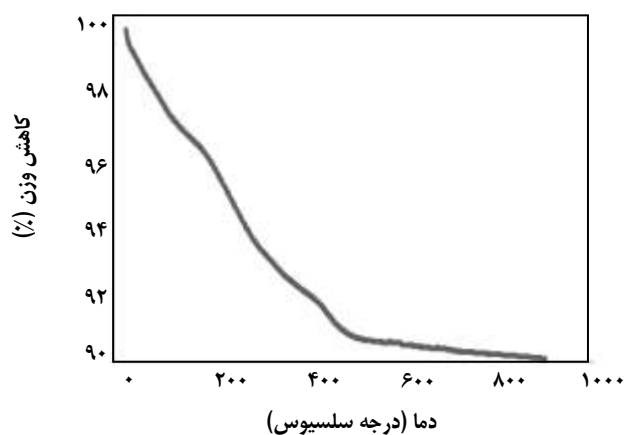
نتیجه‌های مطالعه‌های TGA

شکل ۹ منحنی وزن‌سنجی گرمایی نانوزئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد.



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه زئولیت بهینه شده.

مشخص کرد که با استفاده از این فناوری می‌توان شرایطی را پیش بینی کرد که براساس آن به بهترین پاسخ دست یافت و پارامترهای مؤثر و نامؤثر را در سامانه شناسایی کرد. ترتیب اهمیت ۴ پارامتر مورد بررسی به صورت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > \text{Aging time} > \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ است. از بین برهم‌کنش پارامترها، برهم‌کنش $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ و $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ بر روی سنتز زئولیت بسیار مؤثر بود. به طوری که با افزایش $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ بازده تشکیل زئولیت افزایش می‌یابد و بهینه ترین اندازه نانوذرات زئولیت ZSM-5 حدود ۴۴ نانومتر تعیین شد. این کار ایده جدیدی برای بهینه سازی شرایط سنتز نانو زئولیت بدون قالب است که در مطالعه‌های پیشین انجام نشده است.



شکل ۹ - ترموگرام نانوذرات زئولیت ZSM-5 سنتز شده در شرایط بهینه.

طراحی آزمایش، یک روش بسیار مناسب برای بهینه کردن فرایند تهیه نانوذره‌های زئولیت ZSM-5 است. نتیجه‌ها در این پژوهش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

مراجع

- [1] Luo W., Yang X., Wang Z., Huang W., Chen J., Jiang W., Wang L., Cheng X., Deng Y., Zhao D., *Synthesis of ZSM-5 Aggregates Mde of Zeolite Nanocrystals through a Simple Solvent-Free Method*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **243**:112-118(2017).
- [2] Petushko A., Yoon S., Larsen SC., *Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 with Controlled Particle Size and Mesoporosity*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **137**(1-3): 92-100(2011).
- [3] Jesudoss SK., Vijaya JJ., Grace AA., Kennedy LJ., Sivasanker S., Kathirgamanathan P., *Hierarchical ZSM-5 Zeolite Nanosurfaces with High Porosity—Structural, Morphological and Textural Investigations*, *Recent Trends in Materials Science and Applications*, **189**: 109-118 (2017).

- [4] Xu D., Liu D., Zhang X., Asahina S., [Synthesise of Self-Pillared Zeolite Nanosheet by Repetitive Branching](#), *Science*, **336**(6089): 1684-1687 (2012).
- [5] Yin ZH., Chen Y., Wang ZW., Xing Y., Tian X., Yu Q., Meng C., [Synthesis of ZSM-5 Zeolite without Organic Template](#), *Advanced Materials Research*, **1096**: 176-180 (2015).
- [6] Balbasi M., [Application of Full Factorial Design Method to Silicalite Synthesis](#), *Materials Research Bulletin*, **48**(8): 2908-2914(2013).
- [۷] فیروزی، محمد؛ بقالها، مرتضی؛ اسدی، موسی؛ سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [8] Kazemzadeh A., Bayati B., Kalantari N., Babaluo A., [Tubular MFI Zeolite Membranes Made by In-Situ Crystallization](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **31**(2): 37-44(2012).
- [9] Thuadaj P., Nuntiya A., [Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash](#), *Procedia Engineering*, **32**: 1026-1032(2012).
- [10] Dey K.P., Ghosh S., Naskar M.K., [Organic Template-Free Synthesis of ZSM-5 Zeolite Particles Using Rice Husk Ash as Silica Source](#), *Ceramics International*, **39**(2): 2153–2157(2013).
- [11] Aly H.M., Moustafa M.E., Abdelrahman E.A., [Synthesis of Mordenite Zeolite in Absence of Organic Template](#), *Advanced Powder Technology*, **23**(6): 757-760(2012).
- [12] Sari ZGLV., Younesi H., Kazemian H., [Synthesis of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Extracted Silica from Rice Husk without Adding Any Alumina Source](#), *Applied Nanoscience*, **5**(6): 737-745 (2015).