

## سنتز زئولیت Y با استفاده از خاکستر سبوس برنج به عنوان منبع سیلیکا به روش های هیدروترمال و هیدروترمال به کمک اولتراسوند و به کارگیری آن در کراکینگ هیدروکربن های مایع

مهسا عسکری<sup>۱</sup>، عرفان آقائی<sup>۲</sup> و رامین کریمزاده<sup>۳\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، mahsa.askari@modares.ac.ir

۲- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، e.aghaei@modares.ac.ir

۳- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramini@modares.ac.ir

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۲۲، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۸/۲/۲، پذیرش: ۹۸/۳/۱۳)

**چکیده:** در این پژوهش، زئولیت Y از منبع سیلیکای استخراج شده از سبوس برنج سنتز شده است. از روش هیدروترمال و هیدروترمال به کمک امواج اولتراسوند استفاده شده است. تاثیر اولتراسوند بر روی خواص فیزیکی- شیمیایی زئولیت سنتزی مورد بررسی قرار گرفته است. سنتز این نوع زئولیت به دو روش هیدروترمال و هیدروترمال به کمک اولتراسوند انجام شد. مشخصات زئولیت های سنتز شده با استفاده از تکنیک های XRD، FESEM، FTIR و BET تعیین شد و عملکرد نمونه های سنتزی در فرایند شکست کاتالیستی هیدروکربن های مایع در راکتور بستر ثابت مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص محصولات گازی و مایع با استفاده از آنالیزهای GC و SIMDIS مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، چگالی، شاخص انکسار و گرانیوی محصولات مایع اندازه گیری شد. نتایج آزمایش های راکتوری نشان داد که زئولیت سنتز شده به روش هیدروترمال به کمک اولتراسوند، به دلیل تاثیر این امواج بر بلورینگی زئولیت و شیاردار کردن سطح ذرات، از عملکرد بهتری برخوردار بوده است. با توجه به آنالیز XRD، بلورینگی زئولیت سنتز شده به روش هیدروترمال با کمک اولتراسوند ۲۱٪ بیشتر از میزان بلورینگی زئولیت سنتز شده به روش هیدروترمال بود. با استفاده از آنالیز FTIR پس از انجام آزمایش راکتوری نشان داده شد که ساختار زئولیت Y پس از انجام واکنش حفظ شده است.

**کلیدواژگان:** زئولیت Y، سبوس برنج، امواج اولتراسوند، شکست کاتالیستی

### مقدمه

نفت خام یکی از منابع اصلی انرژی در دنیا است [۱] و میزان ذخائر سبک آن رو به کاهش است. امروزه تقاضای سوخت در حال افزایش است و نیاز به استفاده از منابع سنگین برای تولید سوخت های مختلف از قبیل دیزل و بنزین بیش از قبل است. با کاهش تولید نفت خام سبک و جایگزین کردن آن با مواد اولیه سنگین مانند روغن های سنگین و قیر، نیاز به فرایندی برای تبدیل این مواد سنگین به مواد سبک تر است [۲]. برای پاسخگویی به این تقاضا، تکنیک های جدیدی مانند کراکینگ حرارتی، هیدروکراکینگ و کراکینگ کاتالیستی پیشنهاد شده است. با استفاده از این فرایندها هیدروکربن های سنگین به محصولات سبک تر تبدیل می شوند. با توجه به مشکلاتی مانند شرایط عملیاتی سخت (دمای بالا) و تجهیزات و هزینه های سنگین، که به ترتیب در استفاده از تکنیک های کراکینگ حرارتی و هیدروکراکینگ وجود دارد، روش کراکینگ کاتالیستی روش مناسبی برای تبدیل هیدروکربن های سنگین به هیدروکربن های سبک است [۱]. زئولیت Y از خانواده زئولیت های با ساختار فوجاسیت<sup>۱</sup> و

1. Faujasite

جزء ۵ ژئولیت مهم در فرایندهای کاتالیستی صنعتی است. این ژئولیت به عنوان یک کاتالیست پیشرو در فرایندهایی مانند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال، هیدروکراکینگ، آلکلیاسیون و همچنین به عنوان جاذب مواد آلی فرار از جریان‌های گازی مورد استفاده قرار گرفته است. ژئولیت Y نقش برجسته خود را مدیون ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، توزیع یکنواخت اندازه منافذ، منافذ نسبتاً بزرگ (۰/۷۴ نانومتر)، ماهیت اسیدی قوی، ساختار بلوری متشکل از میکروحفره‌هایی با قطر ۱/۲ نانومتر، پایداری حرارتی بالا و ارزان قیمت بودن است. اندازه ذرات و ظرفیت تبادل کاتیونی مناسب این نوع ژئولیت را تبدیل به یک جاذب مناسب برای جذب گونه‌هایی مانند مولکول‌ها، آنیون‌ها و نانوذرات فلزی کرده است. عملکرد کاتالیزوری دیگر ژئولیت‌ها نمی‌تواند به طور کامل با این ژئولیت رقابت کند، زیرا برخی از ویژگی‌های ذکر شده برای این نوع ژئولیت را ندارند [۳-۶]. سنتز ژئولیت Y معمولاً شامل مخلوط کردن محلول‌های سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات به منظور تشکیل ژل آلومینوسیلیکات است، که در انتها ژل به صورت هیدروترمال سنتز می‌شود تا محصول بلوری شکل حاصل شود. از آنجایی که یون‌های آلومینا تنها در pH بالا پایداری دارند، سنتز این ژئولیت همیشه در محلول‌های بازی اتفاق می‌افتد. فرایند کریستالیزاسیون آن تحت تاثیر دما، زمان، pH، منبع واکنشگر و زمان پیرسازی ترکیبات است. برای سنتز این ژئولیت استفاده از منابع سیلیس آمورف شده پیشنهاد شده است. کمیاب و ناخالص بودن ژئولیت‌های طبیعی و همچنین هزینه‌های بالای سنتز ژئولیت‌ها سبب شده است تا سنتز ژئولیت‌های مصنوعی با استفاده از منابع طبیعی ارزان قیمت مورد توجه قرار گیرد [۷].

در حال حاضر، سنتز ژئولیت Y از منبع سیلیکای ارزان قیمت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۸]. سیلیکا یکی از فراوان‌ترین مواد اکسیدی موجود در پوسته زمین است. با وجود این فراوانی، سیلیکا عمدتاً به روش سنتزی برای استفاده در کاربری‌های گوناگون تولید می‌شود [۹]. سیلیکا به صورت طبیعی نیز یافت می‌شود، مخصوصاً در پسماندهای کشاورزی که می‌توانند منبع جایگزین مقرون به صرفه‌ای در تولید این محصول در مقایسه با سیلیکای تجاری باشد. خاکستر سبوس برنج [۱۰] و ساقه‌ی نخود فرنگی [۱۱] در میان شمار انبوه پسماندهای بررسی شده، قابلیت تبدیل به محصول با ارزش در صنایع شیمیایی را دارند. خاکستر شست و شون نشده سبوس برنج حاوی ۹۶٪ وزنی سیلیکای آمورف است. در ایران، هر ساله حجم عظیمی از پسماندهای سبوس برنج تولید می‌شود. به کارگیری این ماده به عنوان یک منبع جذاب بالقوه برای تولید ژئولیت در مقیاس بزرگ از نظر زیست‌محیطی و اقتصادی حائز اهمیت است [۴].

خابون چالاد و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۰۸ ژئولیت Y را با استفاده از خاکستر سبوس برنج ترکیب شده با سدیم آلومینات تجاری در دمای ۱۰۰ °C تحت شرایط هیدروترمال در محیط قلیایی سنتز کردند. نتایج آنالیز XRD محصول به دست آمده حضور مقدار ناخالصی ناچیزی به همراه ژئولیت Y را نشان داد. یوسف و همکارانش [۱۳] در سال ۲۰۰۹ ژئولیت NaX، NaY و NaA را در شرایط هیدروترمال از خاکستر سبوس برنج تولید کردند. آن‌ها گزارش کردند که حالت آمورف سیلیکای موجود در خاکستر سبوس برنج می‌تواند به عنوان منبع اصلی و مهم در تولید ژئولیت‌های با ساختار فوجاسیت (NaX و NaY) و نوع NaA مورد بهره‌برداری قرار گیرد. رحمان و همکارانش [۱۴] در سال ۲۰۰۹ از سبوس برنج به عنوان منبع سیلیکا در سنتز ژئولیت Y استفاده کردند. این ژئولیت‌ها به روش‌های ژل دانه‌زا سنتز شدند که دارای بیشترین بازدهی در تولید ژئولیت با بلورینگی بالا و عاری از هرگونه ناخالصی بودند. چنگ تان و همکارانش [۱۵] در سال ۲۰۱۱ از خاکستر سبوس برنج به عنوان منبع تولید ژئولیت‌های NaA و NaY به روش متعارف هیدروترمال استفاده کردند. ژئولیت‌ها ابتدا با استفاده از مواد شیمیایی تجاری سنتز شد و سپس ژئولیت حاصل با ژئولیت تولید شده از سیلیکای مشتق شده از سبوس برنج مقایسه شد. ژئولیت NaY با به کارگیری مواد شیمیایی و ژل مواد اولیه مشتق شده از سبوس برنج با موفقیت سنتز شد. ساکدا و همکارانش [۱۶] در سال ۲۰۱۱ خواص سیلیکای مشتق شده از سبوس برنج در سنتز ژئولیت Y را مورد بررسی قرار دادند. در این کار، خواص سیلیکای استخراج شده از سبوس برنج و خاکستر سبوس برنج توسط دو روش اسیدشویی و هیدروترمال با هم

مقایسه شد. هر دو سیلیکای استخراج شده در سنتز ژئولیت NaY مورد استفاده قرار گرفتند. سبوس برنج برای سنتز ژئولیت به لحاظ بازدهی تولید و سادگی در بازیافت نتایج بهتری را نشان داد. محمد و همکارانش [۱۷] در سال ۲۰۱۵ از خاکستر سبوس برنج در تولید ژئولیت NaY استفاده کردند و مشخص شد که ژئولیت NaY به دست آمده از مسیر دو مرحله‌ای دارای درجه‌ی بلورینگی بالاتری بوده و می‌تواند برای استفاده در موارد مختلف صنعتی مناسب باشد. سالاما و همکارانش [۴] در سال ۲۰۱۶ ژئولیت NaY را با استفاده از خاکستر سبوس برنج از روش هیدروترمال، با روندی که ابتدا توسط گینتر و همکارانش [۱۸] پیشنهاد شد، سنتز کردند. در این پژوهش، ژئولیت Y با استفاده از ZnO و ZnS اصلاح شد. تاثیر نسبت‌های Si/Al و Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> و نیز مدت زمان کریستالیزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزها حاکی از آن بود که ZnS برهم‌کنش بیشتری با ژئولیت دارد.

به کارگیری اولتراسوند می‌تواند در اندازه و مورفولوژی کریستال‌ها، زمان کریستالیزاسیون و میزان بلورینگی ژئولیت‌ها تاثیر بگذارد. حضور اولتراسوند می‌تواند بلورینگی ژئولیت‌های سنتز شده را بهبود بخشد. علاوه بر این، استفاده از اولتراسوند، به دلیل تاثیر آن در فرایند رشد، کمک شایانی در تغییر شکل و اندازه ذرات می‌کند [۲۲، ۲۱]. سنتز سونوشیمیایی<sup>۱</sup> با استفاده از اعمال اولتراسوند، در محدوده بین ۲۰ kHz تا ۱۰ MHz [۲۱]، روشی جدید برای سنتز نانوذرات است. به کارگرفتن سونوکریستالیزاسیون باعث افزایش سرعت رشد کریستال‌ها می‌شود [۲۷-۲۴]. از این رو، زمان کریستالیزاسیون را کوتاه‌تر می‌کند. با افزایش توان اولتراسوند، متوسط اندازه کریستال‌ها کاهش می‌یابد [۲۶]. کومار و همکاران [۲۷] در سال ۲۰۰۷ تاثیر اولتراسوند را در روند سنتز ژئولیت‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند. به همین منظور، آن‌ها ژئولیت‌ها را با روش‌های مختلف سنتز کردند. نتایج نشان داد که اعمال امواج اولتراسوند باعث تولید ذرات کریستالی با اندازه خیلی کوچک‌تر در مقایسه با ذرات تولید شده بدون حضور اولتراسوند می‌شود. خوشبختانه و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۱۷ ژئولیت ZSM-5 را از سبوس برنج سنتز کردند و اثر امواج اولتراسوند را بر فعالیت ژئولیت تولیدی در کراکینگ نفتا نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج مربوط به آزمون‌های فعالیت کاتالیستی نشان دهنده آن بود که امواج اولتراسوند تاثیر شایانی در فعالیت ژئولیت داشته است. والری یو و همکارانش [۲۹] در سال ۲۰۱۸ اثرات اولتراسوند بر سنتز ژئولیت را مورد بررسی قرار دادند. استفاده از اولتراسوند با فرکانس ۲۲ kHz به منظور تشدید فرایندهای هتروفاز<sup>۲</sup> در مخلوط سوسپانسیون صورت گرفت. آن‌ها مشاهده کردند که استفاده از اولتراسوند منجر به تشکیل ذرات با اندازه کوچک‌تر و توزیع موضعی منسجم ابعاد ذرات می‌شود. همچنین، مشخص شد که استفاده از اولتراسوند باعث کاهش دماهای آبدایی از ۱۰ به ۳ درجه سانتی‌گراد شده است. از طرفی آن‌ها تعیین کردند که انرژی فعالسازی ظاهری مربوط به فرایند آبدایی در روند تولید ژئولیت‌ها ۵۰ تا ۱۰۰ kJ/mol کمتر از مقدار آن در حالت بدون به کارگیری اولتراسوند است.

در این پژوهش، ژئولیت Y با استفاده از سبوس برنج، به عنوان منبع سیلیکای ارزان قیمت، به دو روش هیدروترمال و هیدروترمال به کمک امواج اولتراسوند سنتز شده است. مشخصات ژئولیت‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای مختلف از قبیل XRD<sup>۳</sup>، FESEM<sup>۴</sup>، FTIR<sup>۵</sup> و BET<sup>۶</sup> تعیین شده‌اند. به منظور بررسی فعالیت و عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده، فرایند شکست کاتالیستی در فشار اتمسفری توسط یک راکتور بستر ثابت با خوراک هیدروکربن مایع صورت گرفته است. برای بررسی خواص محصولات به دست آمده ناشی از به کارگیری ژئولیت‌های سنتز شده، آنالیزهای SIMDIS<sup>۷</sup> برای محصولات مایع و آنالیز GC<sup>۸</sup> برای محصولات گازی به کار گرفته شد.

1. Sonochemical
2. Hetrophase
3. X-Ray Diffraction
4. Field Emission Scanning Electron Microscopy
5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy
6. Brunauer-Emmett-Teller
7. Simulated Distillation
8. Gas Chromatography

## آزمایش و روش‌ها

در این قسمت، ابتدا مواد لازم برای سنتز ژئولیت معرفی شده و سپس روند سنتز ژئولیت‌ها و تست راکتوری شرح داده شده است.

### مواد لازم

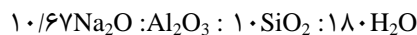
مواد اولیه استفاده شده این پژوهش شامل سبوس برنج، هیدروکلریک اسید (HCl, ۳۷٪) و سدیم هیدروکسید (NaOH, ۹۵٪) از شرکت مجلی، سدیم آلومینات (NaAlO<sub>2</sub>, ۵۴٪) از شرکت BDH و آمونیوم نیترات (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) از شرکت مرک آلمان است. ذکر این نکته لازم است که در انجام این آزمایش‌ها آب مقطر به‌عنوان حلال و محیط سنتز به‌کار گرفته شده است.

### استخراج سیلیس از سبوس برنج

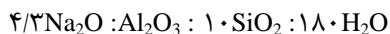
سبوس برنج به‌منظور از بین بردن گردوخاک و ناخالصی‌ها با آب شسته شد و سپس برای حذف فلزات احتمالی موجود در ساختار و افزایش خلوص سیلیس موجود و آمورف کردن ساختار آن تحت فرایند اسیدشویی قرار گرفت. این فرایند توسط هیدروکلریک اسید (۱ مولار) به مدت ۳ ساعت و در دمای ۸۰ °C انجام شد. محلول اسید استفاده شده، به‌ازای هر گرم سبوس برنج، ۱۰ میلی‌لیتر است. پس از اتمام فرایند اسیدشویی، برای تنظیم pH، سبوس با آب مقطر چندین مرتبه شست‌وشو داده شد تا به حالت خنثی برسد. پس از عملیات فیلتر کردن، سبوس اسیدشویی شده در آون در دمای ۱۰۰ °C خشک شد و سپس به‌منظور کلسیناسیون به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۷۰۰ °C درون کوره قرار داده شد. در این مرحله منبع سیلیس برای سنتز ژئولیت NaY به‌صورت ذرات سفیدرنگ به‌دست آمد.

### سنتز ژئولیت به روش هیدروترمال

سنتز ژئولیت Y به روش دومرحله‌ای با افزودن ژل دانه‌زا انجام گرفت. مرحله اول سنتز تهیه ژل دانه‌زا است. این ژل با اضافه کردن محلول سدیم آلومینات به محلول سدیم سیلیکات، با نسبت مولی بیان شده در زیر، به‌دست می‌آید.

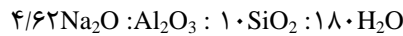


برای به‌دست آوردن محلول سدیم سیلیکات، ابتدا ۰/۴۳۴ گرم سدیم هیدروکسید به ۳/۳۴۷ میلی‌لیتر آب مقطر در شرایط همزده اضافه شد. هم‌زمان با هم‌زدن مخلوط، ۱/۰۶۸ گرم از سبوس کلسینه شده به‌آرامی به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زن قرار گرفت و محلول سدیم سیلیکات به‌دست آمد. برای به‌دست آوردن محلول سدیم آلومینات ۰/۹۷ گرم سدیم هیدروکسید در ۲/۳۳ میلی‌لیتر آب مقطر حل و تحت هم‌زدن قرار گرفت. به مخلوط تحت هم‌زدن به‌آرامی ۰/۳۶۱ گرم سدیم آلومینات اضافه شد. هم‌زدن مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه به‌طول انجامید و سرانجام محلولی شفاف‌رنگ به‌دست آمد. محلول سدیم آلومینات به‌آرامی به محلول سدیم سیلیکات اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت به‌منظور پیرسازی در دمای اتاق قرار داده شد. در مرحله بعدی سنتز، هدف تهیه ژل خوراک است. روند ساخت ژل خوراک نیز مانند ژل دانه‌زا با تهیه محلول‌های سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات آغاز شد. نسبت ترکیب مولی ژل خوراک به‌صورت زیر است.



برای به‌دست آوردن محلول سدیم سیلیکات، ۲/۱۱ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و هم‌زده شد. هم‌زمان با هم‌زدن مخلوط، ۶/۹۴ گرم از سبوس کلسینه شده به‌آرامی به آن اضافه شد. مخلوط نهایی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد و محلول سدیم سیلیکات به‌دست آمد. برای تهیه محلول سدیم آلومینات، ۰/۲۴ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۶/۶۸ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. به مخلوط تحت هم‌زدن به‌آرامی ۲/۱۴ گرم سدیم آلومینات اضافه شد. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد و محلولی شفاف رنگ حاصل شد. محلول سدیم آلومینات به‌آرامی به محلول سدیم سیلیکات اضافه شد.

محلول نهایی به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد. ۳ گرم از ژل دانه‌زا به ژل خوراک اضافه و به مدت ۲ ساعت همزده شد. ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. نسبت ترکیب مولی ژل حاصل به صورت زیر است.



پس از سپری شدن ۲۴ ساعت، ژل درون بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به همراه کندانسور متصل به دهانه بالن، به حمام روغن تحت دمای  $102^\circ\text{C}$  انتقال داده شد. مدت زمان سنتز ۲۴ ساعت بود. پس از گذشت این مدت، بالن از حمام روغن خارج شد و محصول جامد با آب مقطر گرم شست‌وشو داده شد. عملیات فیلتراسیون تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. جامد به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  در آون خشک شد.

### سنتز زئولیت به روش هیدروترمال به کمک امواج اولتراسوند

در این روش که مشابه روش هیدروترمال است، پس از سپری شدن زمان مخلوط شدن ژل دانه‌زا و ژل خوراک (۲ ساعت)، ژل به دست آمده، به مدت ۱ ساعت، تحت تاثیر امواج اولتراسوند با توان ۲۵۰W قرار گرفت و مرحله پیرسازی دوم به مدت ۲۴ ساعت حذف شد. ژل حاصل درون بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به همراه کندانسور متصل به دهانه بالن، به حمام روغن تحت دمای  $102^\circ\text{C}$  انتقال داده شد. مدت زمان سنتز ۲۴ ساعت بود. پس از سپری شدن این مدت، بالن از حمام روغن خارج شد و محصول جامد با آب مقطر گرم شست‌وشو داده شد. عملیات فیلتراسیون تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. جامد حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  در آون خشک شد.

عملیات تعویض یونی زئولیت‌های حاصل بدین صورت بود که ابتدا زئولیت وزن شده و در حجمی به اندازه ۱۰ برابر وزن زئولیت، در محلول ۰/۳ مولار  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  پراکنده شد. این محلول به مدت ۳ ساعت تحت دمای  $80^\circ\text{C}$  در شرایط همزده قرار گرفت. سپس عملیات فیلترکردن و شست‌وشو انجام شد. جامد به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. این مرحله ۳ مرتبه تکرار شد. پس از انجام تعویض یونی، نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت تحت دمای  $550^\circ\text{C}$  درون کوره قرار داده شدند. شکل‌دهی زئولیت‌ها با مخلوط کردن پودر نمونه‌ها با ۰/۰۵ گرم بنتونیت به ازای ۱ گرم زئولیت صورت گرفت. پس از شکل‌دهی، قرص‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک و پس از آن به مدت ۴ ساعت تحت دمای  $550^\circ\text{C}$  درون کوره قرار داده شدند. در این مرحله زئولیت‌ها برای انجام تست راکتوری آماده شدند. زئولیت‌های سنتز شده به روش‌های هیدروترمال و هیدروترمال با کمک امواج اولتراسوند، در متن به ترتیب الف و ب نامگذاری شده و در شکل‌ها و جدول‌ها به ترتیب با نمادهای PY و UY نمایش داده شده‌اند.

### مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده و محصولات به دست آمده از تست راکتوری

ساختار کریستالی و بلورینگی زئولیت‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW1730 کمپانی کشور هلند و تابش Cu-K $\alpha$  در محدوده ۲θ برابر ۵ تا ۸۰ درجه ارزیابی شد. مورفولوژی زئولیت‌های سنتز شده توسط دستگاه FESEM مدل S-416 کمپانی Hitachi کشور ژاپن و همچنین شناسایی گروه‌های عاملی موجود در زئولیت‌های سنتز شده توسط دستگاه FTIR مدل AVATAR کمپانی Thermo کشور آمریکا بررسی شده‌اند. آنالیز BET به منظور مشخص کردن مساحت سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه BELSORP Mini II به کار گرفته شد. حجم میکروحفره‌ها و سطح خارجی مزوحفره‌ها در نمونه‌ها با روش t-plot تخمین زده شد. برای مشخص کردن نحوه توزیع نقطه‌جوش هیدروکربن‌های خوراک و محصولات به دست آمده از تست راکتوری، آنالیز SIMDIS توسط دستگاه مدل 7890B کمپانی Aglient Technology GC System کشور آمریکا به روش ASTM D2887 به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری گرانشی، چگالی و شاخص انکسار خوراک و محصولات به ترتیب از دستگاه‌های ویسکومتر براساس استاندارد ASTM D445 در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، پیکنومتر بینگهام براساس استاندارد ASTM D1480 و رفرکتومتر براساس استاندارد ASTM B1218 استفاده شد.

## ارزیابی فعالیت و عملکرد کاتالیست

به منظور ارزیابی و مقایسه عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده از فرایند شکست کاتالیستی هیدروکربن‌های مایع در فشار اتمسفری استفاده شد. نحوه عملکرد و انجام تست‌های راکتوری به این صورت است که خوراک هیدروکربنی سنگین از طریق پمپ سرنگی وارد لوله پیش‌گرم‌کننده می‌شود. این خط پیش‌گرمایش دمای خوراک را تا  $320^{\circ}\text{C}$  بالا می‌برد. گاز نیتروژن به صورت هم‌زمان، برای تسهیل در حرکت بخارات حاصل از خوراک و همچنین رفع گرفتگی‌های ناشی از تجمع خوراک، به لوله پیش‌گرم‌کننده وارد می‌شود. دبی گاز نیتروژن قبل از ورود به داخل خطوط اندازه‌گیری و کنترل می‌شود. دبی نیتروژن ورودی  $50\text{ ml/min}$  تنظیم شده است. خوراک و گاز نیتروژن از قسمت بالایی وارد راکتور عمودی بستر ثابت می‌شوند. راکتور، در ابتدا، با مقداری شیشه کوارتز، به منظور اطمینان از پیش‌گرمایش خوراک، و سپس با قرص‌های کاتالیست مورد نظر پر شد. به وسیله یک ترموکوپل از نوع K دمای داخل بستر کاتالیستی گزارش شد. گاز تزریق شده به عنوان گاز حامل عمل می‌کند و به همراه محصولات حاصل از شکست پس از خارج شدن از راکتور وارد یک سامانه سرمایشی می‌شود. در این سامانه سرمایشی، که به صورت دو چگالنده متوالی است، محصولات قابل‌کندانس به مایع تبدیل می‌شوند. محصولات گازی از سیستم خارج شده و پس از اندازه‌گیری دبی آن و نمونه‌گیری برای آنالیز GC وارد مشعل می‌شوند. برای تفکیک و شناسایی هیدروکربن‌های گازی از دستگاه GC شرکت Agilent مدل 7890A مجهز به شناساگر FID و ستون plot-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-s استفاده شد.

## بحث و نتایج

### مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده و نتایج حاصل از تست راکتوری

الگوی XRD سبوس برنج در شکل ۱ آورده شده است. این الگو نشان می‌دهد که ساختار کریستالی در سبوس وجود ندارد و مواد ناخالصی آن با فرایند اسیدشویی از بین رفته است. همچنین، الگوی XRD سبوس فرآوری شده بیانگر ساختار آمورف سبوس برنج است. در تصویر ۱ مشاهده می‌شود که تنها یک پیک پهن در  $2\theta$  برابر با  $22^{\circ}$  درجه وجود دارد که نشان دهنده وجود سیلیکای آمورف است. این نوع سیلیکا برای سنتز زئولیت مناسب است، زیرا به راحتی در محلول سدیم‌هیدروکسید حل می‌شود تا به فرم سدیم‌سیلیکات تبدیل شود و در نهایت تشکیل ساختار کریستالی بدهد.

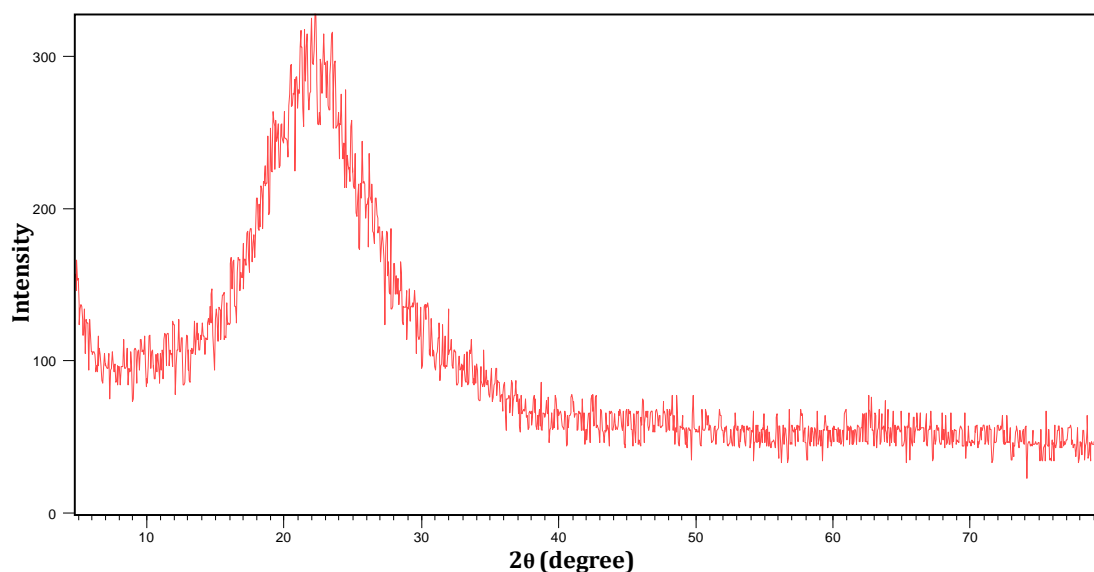


Figure 1- XRD pattern of the acid washed Rice Husk Ash  
شکل ۱- الگوی XRD خاکستر سبوس برنج اسیدشویی شده

تصاویر FESEM خاکستر سبوس برنج فرآوری شده در شکل ۲ آورده شده است. این شکل نشان دهنده مورفولوژی سبوس برنج فرآوری شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، ذرات سبوس فرآوری شده دارای ساختار منظمی نیستند و تجمع ذرات درشت و بی نظم اند. همچنین، در تصویر با مقیاس ۱ میکرون ذرات آمورف سیلیکا قابل مشاهده است. الگوی XRD نمونه های PY و UY در شکل ۳ نشان داده شده است. ژئولیت Y استاندارد، در ۲θهای ۶/۱۷۶، ۱۰/۱۵۹، ۱۱/۹۸۳، ۱۵/۶۴۴، ۲۳/۶۴۳، ۳۰/۴۸۵ و ۳۱/۸۲۰ دارای پیک است که همان طور که مشاهده می شود در الگوی XRD هر دو نمونه PY و UY این پیکها موجودند. ژئولیت P فاز رقابتی ژئولیت Y است که معمولاً به همراه این ژئولیت تشکیل می شود.

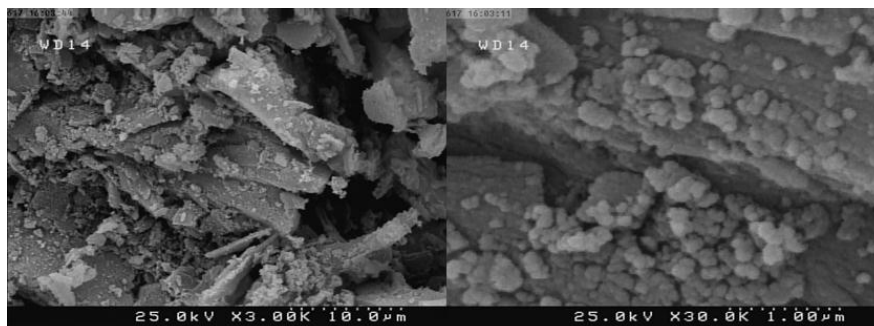


Figure 2- FESEM images of the acid washed Rice Husk Ash  
 شکل ۲- تصاویر آنالیز FESEM از خاکستر سبوس برنج اسیدشویی شده

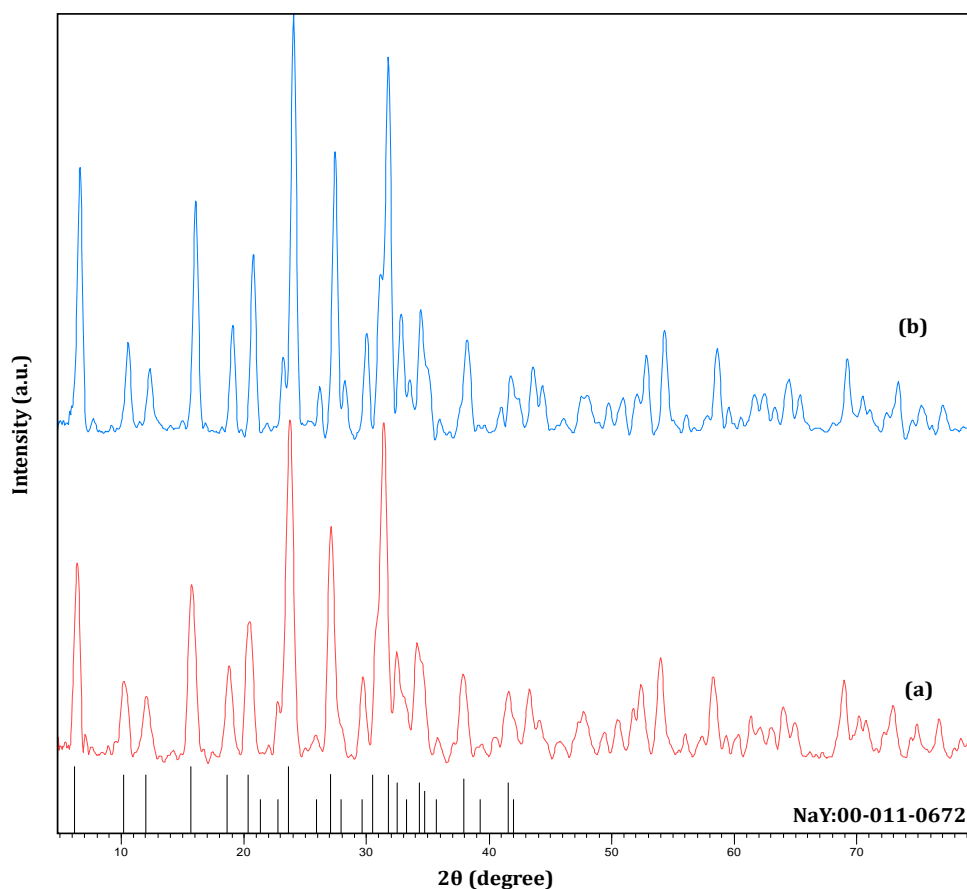


Figure 3- XRD patterns of (a) PY and (b) UY samples.  
 شکل ۳- الگوی XRD نمونه های (PY) a و (UY) b



همان طور که در الگوی XRD نمونه‌ها دیده می‌شود، فاز ناخالص زئولیت P تشکیل نشده است که می‌تواند نشان‌دهنده مناسب بودن سیلیکای سیوس برنج برای سنتز زئولیت Y با خلوص بالا باشد. نمونه PY دارای بلورینگی کمتری نسبت به نمونه UY است. این امر نشان‌دهنده تاثیر امواج اولتراسوند بر بهبود بلورینگی است. استفاده از امواج اولتراسوند در مرحله هسته‌زایی می‌تواند به تشکیل هسته‌ها و رشد هسته‌ها کمک کند که در نهایت منجر به بهبود بلورینگی زئولیت سنتزی می‌شود. مورفولوژی ذرات نمونه‌های PY و UY در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است، اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده توزیع تقریباً یکسانی دارند. همچنین، ظاهراً بعضی از کریستال‌ها درهم آمیخته شده‌اند و به صورت توده‌های مترکم درآمده‌اند که می‌تواند نشان‌دهنده رشد لایه‌ای کریستال‌ها بر روی هم باشد. با مشاهده شکل ۴ می‌توان دریافت که شیارهای بیشتری بر سطح نمونه UY وجود دارد که از نظر فرایندی می‌تواند دسترسی خوراک را به مکان‌های فعال کاتالیستی افزایش بدهد. همان طور که در شکل ۴ مشخص است، بلورهای زئولیت‌های سنتز شده در هر دو روش به شکل اکترهدرال درآمده‌اند که این خود تاییدی بر نتایج XRD و تشکیل زئولیت Y است.

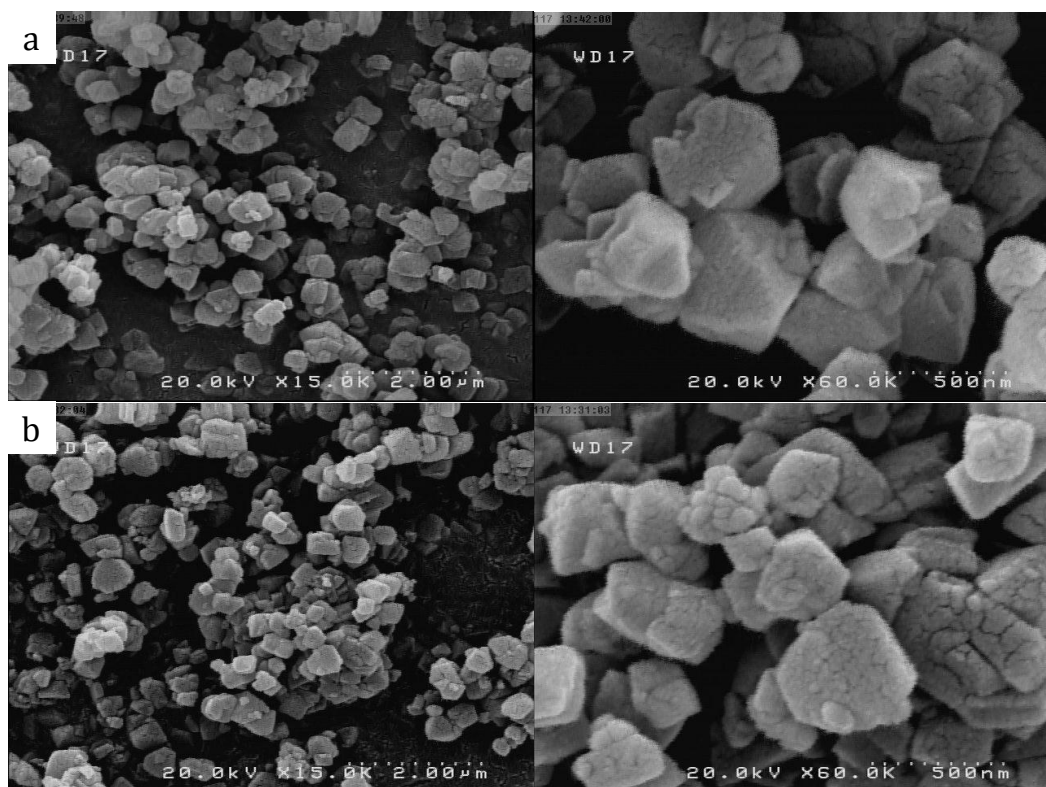


Figure 4- FESEM images of (a) PY and (b) UY samples  
شکل ۴- تصاویر FESEM نمونه‌های الف (PY) و ب (UY)

نتایج آنالیز BET، که بیانگر خواصی مانند حجم میکروحفره‌ها، مزوحفره‌ها و مساحت سطح آن‌ها و سطح کل است، در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، مساحت سطح BET نمونه‌های PY و UY به ترتیب  $785/5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $768/1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  است. این در حالی است که محمد و همکارانش [۱۹] و همچنین ویتایکن و همکارانش [۳۲] زئولیت Y را با به‌کارگیری خاکستر سیوس برنج، به‌عنوان منبع سیلیکا، در زمان کریستالیزاسیون متغیر (از ۱۲ تا ۴۸ ساعت) سنتز کردند و در نهایت در هر دو تحقیق، زئولیت سنتز شده با زمان کریستالیزاسیون ۲۴ ساعت بیشترین سطح BET را دارا بود که به ترتیب سطح BET زئولیت‌های سنتز شده آن‌ها  $716/6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $625/10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  بود. با مقایسه این اعداد و اعداد به‌دست‌آمده برای



سطح BET نمونه‌های PY و UY، می‌توان به بالاتر بودن سطح BET در نمونه‌های سنتز شده PY و UY پی برد. همان‌طور که در جدول ۱ گزارش شده است، حجم میکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها در نمونه UY کمی بیشتر از مقادیر همین پارامترها در نمونه PY است.

جدول ۱- خواص بافتی نمونه‌های PY و UY  
Table 1- The textural properties of the PY and UY samples

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$S_{Micro}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$S_{Meso}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$V_{Total}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>d</sup>	$V_{Micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>e</sup>	$V_{Meso}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>f</sup>
PY	785.5	748.6	36.9	0.3813	0.2948	0.08649
UY	768.1	736.5	31.6	0.3744	0.2992	0.08522

<sup>a</sup> The BET method using adsorption data were applied for determination of total surface areas in  $P/P_0$  ranging from 0.005 to 0.1.

<sup>b</sup> Micropore surface area evaluated by t-plot method.

<sup>c</sup> Mesopore surface area calculated using  $S_{BET} - S_{Micro}$ .

<sup>d</sup> Total pore volumes were estimated from the adsorbed amount at  $P/P_0 = 0.99$ .

<sup>e</sup> Micropore volume calculated by t-plot method.

<sup>f</sup> Mesopore volume calculated using  $V_{Total} - V_{Micro}$

شکل ۵ نشان‌دهنده ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن نمونه‌های الف (PY) و ب (UY) است. هر دو نمونه جذب نیتروژن را در فشار نسبی پایین نشان می‌دهند که مطابق با پرشدن میکرو حفره‌هاست. به‌طور کلی حضور حلقه‌های هیسترس در فشارهای نسبی بالاتر از ۰/۴ نشان‌دهنده حضور مزو حفره‌ها در نمونه است. حلقه‌های هیستریزیسی که در هر دو نمونه وجود دارد نشان‌دهنده پرشدن شکاف‌های مزو حفره بین کریستالی یا درون کریستالی در زئولیت است. منحنی توزیع اندازه حفرات در نمونه‌ها نشان‌دهنده ساختار متخلخل سلسله مراتبی است که شامل مزو حفره‌ها و میکرو حفره‌های به‌وجود آمده بر اثر تشکیل زئولیت Y است. با توجه به حضور میکرو حفره و مزو حفره در هر دو نمونه، ایزوترم جذبشان از نوع IV است که در این حالت ماده دارای منافذ باریک به‌صورت مویین است که باعث افزایش میزان جذب و تراکم ماده جذب‌شونده روی سطح می‌شود.

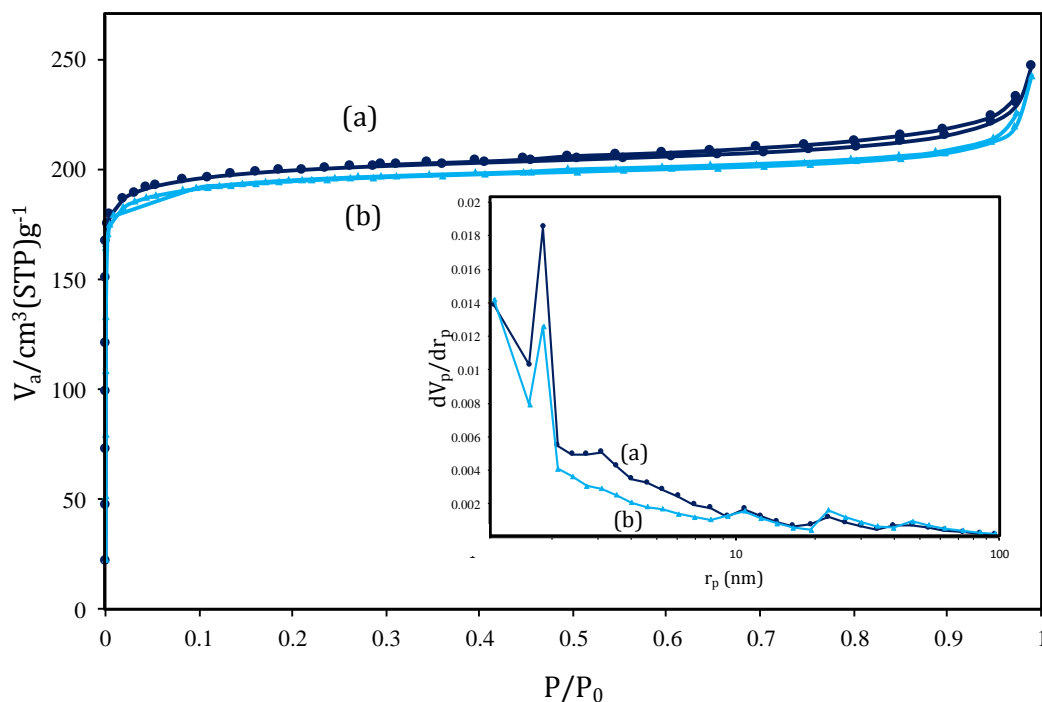


Figure 5-  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of a (PY) and b (UY) samples  
شکل ۵- ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن (A) و نحوه توزیع اندازه حفرات (B)، نمونه‌های a (PY) و b (UY)

شکل ۶ نشان‌دهنده طیف FTIR نمونه‌های PY (الف) و UY (ب) است. طیف‌های به‌دست‌آمده جذب در طول موج‌های ۴۶۴، ۵۶۵، ۷۴۰، ۷۹۴، ۱۰۲۲، ۱۱۵۱، ۱۶۴۵ و  $3446\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهند. پیک موجود در محدوده ۴۰۰ تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات شبکه زئولیت و در محدوده ۵۰۰ تا  $700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار زئولیت Y است. پیک مشاهده‌شده در محدوده ۳۲۰۰ تا  $3700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ساختاری [۳۱]، در  $464\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار داخلی غیرحساس  $[32]TO_4$  (T=Si or Al)، در  $1151\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای داخلی چهاروجهی ساختاری و در  $1645\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب فیزیکی آب است.

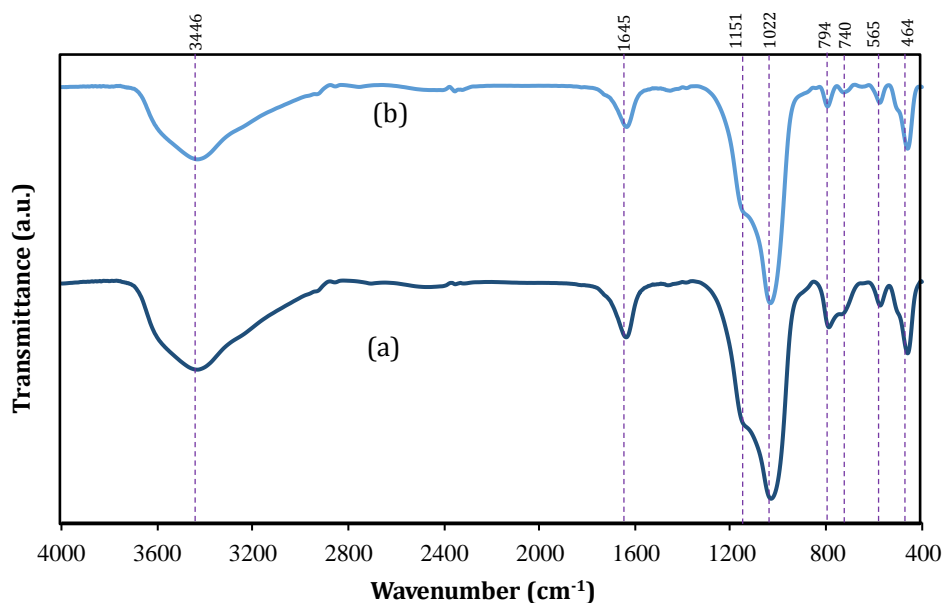


Figure 6- FTIR spectra of (a) PY and (b) UY samples

شکل ۶- طیف FTIR حاصل از نمونه‌های PY (a) و UY (b)

در ادامه، نتایج حاصل از تست راکتوری زئولیت‌های سنتز شده آورده شده است. در جدول ۲، مقادیر درصد ترکیبات هیدروکربنی موجود در خوراک و محصول واکنش کراکینگ کاتالیستی صورت گرفته با هر دو نوع زئولیت سنتز شده، براساس تقسیم‌بندی نقطه‌جوش، آورده شده است.

با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز می‌توان گفت که مقادیر هیدروکربن‌های C12 و کمتر، که مربوط به محدوده بنزین است، در محصولات به‌دست‌آمده از فرایند کراکینگ کاتالیستی در حضور نمونه‌های PY و UY به ترتیب ۵۰/۵۵۲ و ۴۹/۳۷۸ هستند. همان‌طور که در جدول ۲ ذکر شده است، نقطه‌جوش محصولات واکنش کراکینگ کاتالیستی نسبت به نقطه‌جوش خوراک بسیار کاهش یافته است و این به دلیل انجام واکنش‌های کراکینگ کاتالیستی است که هیدروکربن‌های سنگین بر روی سایت‌های اسیدی برونشند زئولیت شکسته می‌شوند و هیدروکربن‌های سبک‌تر شکل می‌گیرند. به طبع به دنبال آن مقادیر چگالی و گرانی‌وی محصولات نسبت به خوراک کاهش می‌یابند.

با توجه به اعداد گزارش شده در جدول ۳، چگالی خوراک تحت تاثیر هر دو نوع نمونه کمی کاهش یافته است. اما، با مقایسه دو محصول به‌دست‌آمده می‌توان دریافت که محصول به‌دست‌آمده از کراکینگ کاتالیستی در حضور نمونه UY دارای مقدار جزئی کاهش بیشتری در چگالی و گرانی‌وی نسبت به محصول به‌دست‌آمده از کراکینگ کاتالیستی در حضور نمونه PY است و این به دلیل تاثیرات امواج اولتراسوند و بلورینگی بیشتر و بهتر این نوع زئولیت است. کم‌بودن چگالی و گرانی‌وی تاثیر مثبتی بر محصول هیدروکربنی تولید شده خواهد گذاشت.

جدول ۲- آنالیز SIMDIS خوراک و محصولات به دست آمده از به کارگیری نمونه های PY و UY  
Table 2- SIMDIS analysis of the feed and the obtained products using PY and b UY samples

		Feed	Obtained product from PY sample	Obtained product from UY sample
Initial Boiling Point (°C)		115.7	29.6	29.2
Final Boiling Point (°C)		329.4	401.6	410.8
Components	Boiling Point of Components	Percentage in Feed	The weight percentage of each hydrocarbon cut in the product obtained using PY sample	The weight percentage of each hydrocarbon cut in the product obtained using UY sample
C5	36	-	0.609	0.642
C6	69	-	3.752	3.761
C7	98	-	7.523	7.507
C8	126	-	14.428	14.341
C9	151	4.294	23.252	23.127
C10	174	8.909	31.282	31.056
C11	196	16.539	39.340	38.802
C12	216	27.364	50.552	49.378
C14	254	56.85	75.369	74.133
C16	287	82.617	88.474	87.960
C18	316	95.812	95.239	95.153
C20	344	4.187	96.796	96.584
C24	391	-	99.410	98.98
C28	431	-	0.589	1.0122
Final	401.6	-	-	-

جدول ۳- نتایج حاصل از گرانی، چگالی و شاخص انکسار خوراک و محصولات به دست آمده از به کارگیری نمونه های PY و UY  
Table 3- Viscosity, Density and Refractive Index of the feed and products obtained from PY and UY samples

	Feed	Product obtained from PY sample	Product obtained from UY sample
Density (gr/cm <sup>3</sup> )	0.86886	0.8508	0.85005
Viscosity (cst)	1.85	1.13	1.08
Refractive Index	1.479	1.483	1.481

میزان گزینش پذیری محصولات گازی به دست آمده در طول واکنش کراکینگ هیدروکربن ها از تست های راکتوری انجام شده با به کارگیری دو نمونه PY (الف) و UY (ب) به ترتیب در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، میزان گزینش پذیری پروپیلن برای نمونه UY در تمامی زمان واکنش بیشتر از نمونه PY است. گزینش پذیری متان در طول واکنش برای نمونه سنتز شده در حضور امواج اولتراسوند حدود ۷ تا ۸٪ کمتر از نمونه سنتز شده بدون به کارگیری این امواج بوده است. به دلیل نامطلوب بودن این محصول، کاهش تولید متان در به کارگیری این نوع ژئولیت حائز اهمیت است. میزان گزینش پذیری پروپیلن در حین واکنش برای نمونه UY در حدود ۳۲/۵٪ است که این مقدار برای نمونه PY کمتر از ۳۰٪ است.

شکل ۸ نشان دهنده طیف FTIR نمونه های PY (الف) و UY (ب) پس از انجام تست راکتوری است. طیف های به دست آمده حضور گروه های عاملی در طول موج های ۴۴۱، ۵۷۲، ۷۸۸، ۱۰۱۵، ۱۱۴۸، ۱۶۱۵، ۲۳۲۷، ۲۳۵۸ و ۳۵۴۴ cm<sup>-1</sup> را نشان می دهند. پیک موجود در محدوده ۴۵۵-۵۰۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به ساختار چهاروجهی ژئولیت Y است که این پیک در طیف FTIR گزارش شده در شکل ۶ وجود دارد. این بدان معناست که ساختار ژئولیت Y در هر دو نمونه، پس از انجام تست راکتوری، حفظ شده است. پیک موجود در محدوده ۵۶۵-۵۷۲ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده حلقه پیوند دوگانه خارجی است که مشخص کننده ژئولیت Y هم است [۳۳، ۳۲]. پیک با طول موج ۷۸۸ cm<sup>-1</sup> بیانگر کششی متقارن درونی چهاروجهی، ۱۰۱۵ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده پیوند کششی متقارن خارجی ژئولیت، در محدوده ۱۳۰۰-۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ناشی از پیوند ارتعاشی C-O-C و در محدوده ۱۶۳۰-۱۵۳۰ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند C=C در گروه های آروماتیک است. پیک در طول موج ۱۶۱۵ cm<sup>-1</sup>

بیانگر رسوب‌های کربنی بسیار غیراشباع است که به کک سخت معروف‌اند. حضور این پیک یک شاخص قابل‌اعتماد از مقدار کک رسوب‌شده است. در محدوده  $3000-3400\text{ cm}^{-1}$  هیچ پیکی وجود ندارد و این نشان‌دهنده این است که محتوای هیدروژن در حلقه آروماتیک کم بوده است [۳۴]. همان‌طور که قبلاً گفته شد، پیک موجود در محدوده  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیلی است.

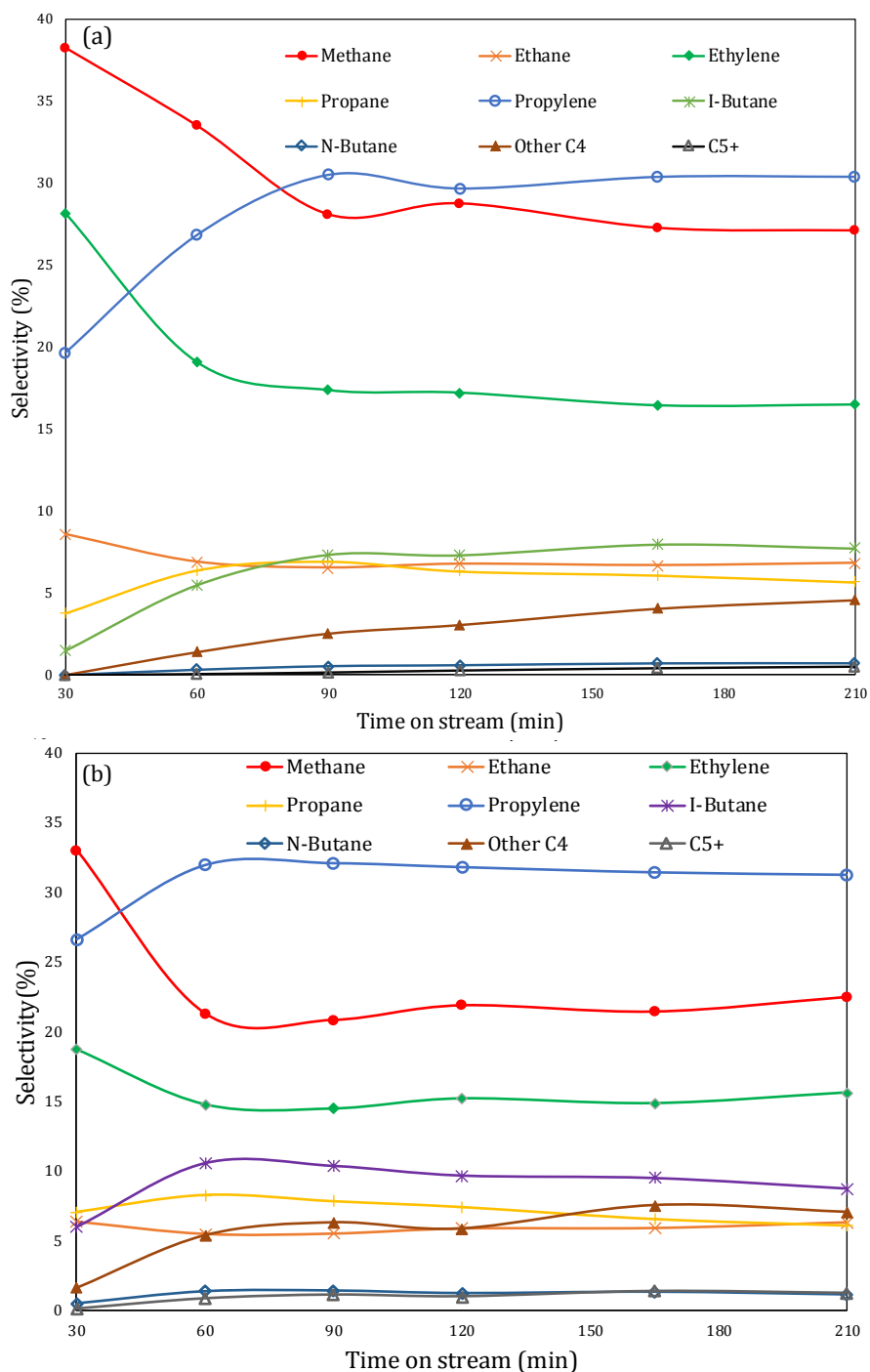


Figure 7- GC analysis of the gaseous products obtained from PY (a) and UY (b) samples  
 شکل ۷- آنالیز GC محصولات گازی به دست آمده از به‌کارگیری نمونه‌های PY (a) و UY (b)

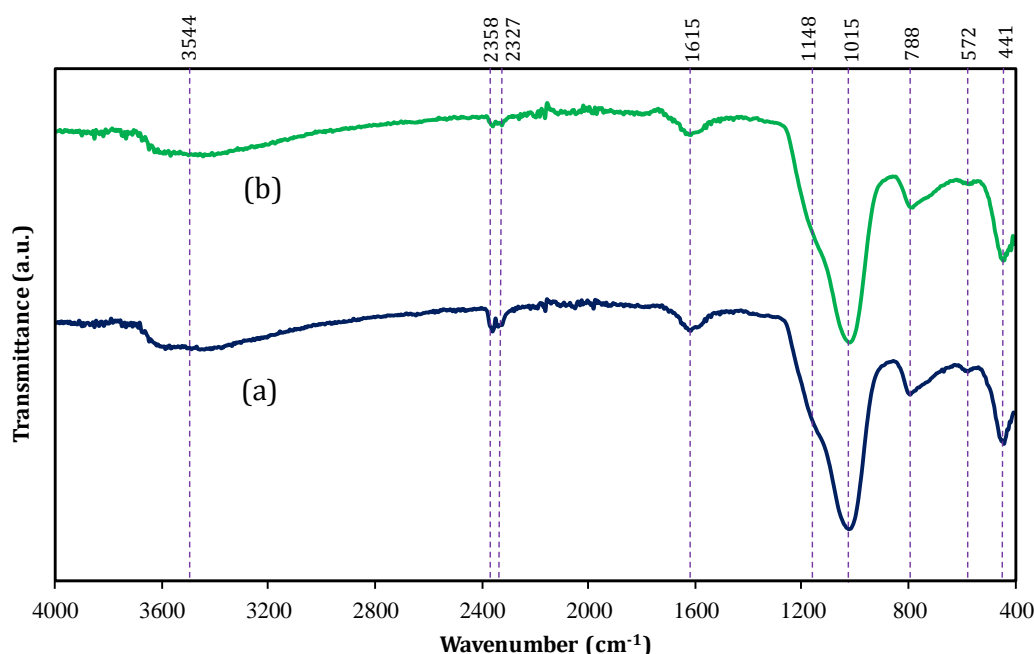


Figure 8- FTIR spectra of the PY (a) and UY (b) samples after reactor test  
 شکل ۸- طیف FTIR حاصل از نمونه‌های (a) PY و (b) UY پس از انجام تست راکتوری

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، زئولیت Y با استفاده از سیوس برنج فرآوری شده به‌عنوان منبع سیلیکای ارزان قیمت سنتز شده و نیز تاثیر امواج اولتراسوند در مرحله پیرسازی بر روی سنتز این زئولیت بررسی شده است. بلورینگی نمونه UY در حضور امواج اولتراسوند بهبود یافته است. شیارهای بیشتری بر سطح زئولیت UY وجود دارد که از نظر فرایندی می‌تواند دسترسی خوراک را به مکان‌های فعال کاتالیستی افزایش دهد. با مقایسه مساحت سطح BET نمونه‌های سنتز شده با خاکستر سیوس برنج که در مراجع گزارش شده است، می‌توان به بیشتر بودن مساحت سطح BET نمونه‌های PY و UY پی برد. زئولیت‌های سنتز شده پس از انجام تست راکتوری همچنان ساختار مربوط به زئولیت Y را حفظ کرده بودند که نشان‌دهنده پایداری ساختاری بالای زئولیت‌های سنتز شده است. محصول به‌دست‌آمده از کراکینگ کاتالیستی در حضور زئولیت UY دارای مقدار جزئی کاهش بیشتر در چگالی و گرانروی نسبت به محصول به‌دست‌آمده از زئولیت PY است و این به دلیل تاثیرات امواج اولتراسوند و بلورینگی بیشتر و بهتر این زئولیت است. در بین محصولات به‌دست‌آمده از به‌کارگیری نمونه UY، میزان متان کمتری تولید شده است و به دلیل نامطلوب بودن این محصول، کاهش تولید متان در به‌کارگیری این نوع زئولیت حائز اهمیت است. همچنین، در این نمونه محصول ارزشمند پروپیلن دارای گزینش‌پذیری بالاتری بوده است.

### منابع

1. C. Webster-Stratton, M. F. Gaspar, and M. J. Seabra-Santos, "Incredible Years® parent, teachers and children's series: Transportability to Portugal of early intervention programs for preventing conduct problems and promoting social and emotional competence," *Psychosoc Interv*, vol. 21, no. 2, pp. 157–169, 2012.
2. P. Danial-Fortain, T. Gauthier, I. Merdrignac, and H. Budzinski, "Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions," *Catal Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 255–263, 2010.
3. M. Tavasoli, H. Kazemian, S. Sadjadi, and M. Tamizifar, "Synthesis and characterization of zeolite NaY using kaolin with different synthesis methods," *Clays Clay Miner*, 62, No. 6, pp. 508–518, 2014.
4. T. M Salama and I. O Ali, "Novel Synthesis of Nay Zeolite from Rice Husk Silica: Modification with ZnO and ZnS for Antibacterial Application," *Chem Sci J*, vol. 07, no. 01, pp. 1–9, 2016.

5. J. García-Martínez, K. Li, and G. Krishnaiah, "A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst—from lab to refinery," *Chem Commun*, vol. 48, no. 97, pp. 11841–11843, 2012.
6. H. Ramezani, S. N. Azizi, and S. R. Hosseini, "NaY zeolite as a platform for preparation of Ag nanoparticles arrays in order to construction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor," *Sensors Actuators B Chem*, vol. 248, pp. 571–579, 2017.
7. D. S. Coombs, A. J. Ellis, W. S. Fyfe, and A. M. Taylor, "The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses," *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 17, no. 1–2, pp. 53–107, 1959.
8. [8] W. Bo and M. Hongzhu, "Factors affecting the synthesis of micro-sized NaY zeolite," *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 25, no. 1–3, pp. 131–136, 1998.
9. D. J. D. J. Londeree, "Silica-titania composites for water treatment," Master's Thesis, department of engineering, Florida University, 2002.
10. V. S. Mane and P. V. V. V. Babu, "Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 321–329, 2011.
11. S. G. Wi, B. Y. Chung, Y. G. Lee, D. J. Yang, and H.-J. J. Bae, "Enhanced enzymatic hydrolysis of rapeseed straw by popping pretreatment for bioethanol production," *Bioresource Technol*, vol. 102, no. 10, pp. 5788–5793, 2011.
12. S. Khabuanchalad, P. Khemthong, S. Prayoonpokarach, and J. Wittayakun, "Transformation of zeolite NaY synthesized from rice husk silica to NaP during hydrothermal synthesis," *Suranaree J Sci Technol*, vol. 15, pp. 225–231, 2008.
13. A. M. Yusof, N. A. Nizam, and N. A. A. Rashid, "Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites," *J Porous Mater*, vol. 17, no. 1, pp. 39–47, 2010.
14. M. M. M. Rahman, N. Hasnida, W. B. Wan Nik, W. Nik, and W. M. Norsani, "Preparation of zeolite Y using local Raw material rice husk as a silica source," *J Sci Res*, vol. 1, no. 2, pp. 285–291, 2009.
15. W. C. C. Tan, S. Y. Y. Yap, A. Matsumoto, R. Othman, and F.-Y. Y. Yeoh, "Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash," *Adsorption*, vol. 17, no. 5, pp. 863–868, 2011.
16. J. J. J. F. Saceda *et al.*, "Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite Y synthesis," *Quim Nova*, vol. 34, no. 8, pp. 1394–1397, 2011.
17. R. M. Mohamed, I. A. Mkhallid, and M. A. Barakat, "Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization," *Arab J Chem*, vol. 8, no. 1, pp. 48–53, 2015.
18. H. Robson, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2001.
19. S. Askari *et al.*, "Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review," *J Porous Mater*, vol. 20, no. 1, pp. 285–302, 2013.
20. H. H. Li, H. H. Li, Z. Guo, and Y. Liu, "The application of power ultrasound to reaction crystallization," *Ultrason Sonochem*, vol. 13, no. 4, pp. 359–363, 2006.
21. A. Gedanken, "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials," *Ultrason Sonochem*, 11, No. 2, pp. 47–55, 2004.
22. A. Abbas, M. Srour, P. Tang, H. Chiou, H.-K. K. Chan, and J. A. Romagnoli, "Sonocrystallisation of sodium chloride particles for inhalation," *Chem Eng Sci*, vol. 62, no. 9, pp. 2445–2453, 2007.
23. L. Boels, R. M. Wagterveld, M. J. Mayer, and G. J. Witkamp, "Seeded calcite sonocrystallization," *J Cryst Growth*, vol. 312, no. 7, pp. 961–966, 2010.
24. Z. Guo, M. Zhang, H. Li, J. Wang, and E. Kougoulos, "Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process," *J Cryst Growth*, vol. 273, no. 3–4, pp. 555–563, 2005.
25. C. Virone, H. J. M. M. Kramer, G. M. van Rosmalen, A. H. Stoop, and T. W. Bakker, "Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation," *J Cryst Growth*, vol. 294, no. 1, pp. 9–15, 2006.
26. K. Wohlgenuth, F. Ruether, and G. Schembecker, "Sonocrystallization and crystallization with gassing of adipic acid," *Chem Eng Sci*, vol. 65, no. 2, pp. 1016–1027, 2010.
27. N. Kumar, O. V. Masloboisichikova, L. M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, and D. Y. Murzin, "Synthesis of Pt modified ZSM-5 and beta zeolite catalysts: Influence of ultrasonic irradiation and preparation methods on physico-chemical and catalytic properties in pentane isomerization," *Ultrason Sonochem*, vol. 14, no. 2, pp. 122–130, 2007.
28. R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha," *Adv Powder Technol*, vol. 28, no. 8, pp. 1888–1897, 2017.
29. V. Y. Prokof'ev, N. E. Gordina, E. M. Konstantinova, V. V. Voynova, and T. N. Borisova, "Thermal treatment of a mixture for the NaP zeolite synthesis based on sodium metasilicate and alumina: Effect of ultrasound," *Mater Chem Phys*, vol. 213, pp. 76–82, 2018.
30. J. Wittayakun, P. Khemthong, and S. Prayoonpokarach, "Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica," *Korean J Chem Eng*, vol. 25, no. 4, pp. 861–864, 2008.
31. L. Hong and S. Benxian, "Characterization of coke deposited from cracking of cottonseed oil over zeolite catalyst and deactivation kinetics of coke deposition," *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff*, vol. 32, no. 12, pp. 1159–1166, 2010.
32. B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck, and Y. Yan, "Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide," *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 59, no. 1, pp. 13–28, 2003.
33. A. M. G. Pedrosa, M. J. B. Souza, A. O. S. Silva, D. M. A. Melo, and A. S. Araujo, "Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite," *Catal Commun*, vol. 7, no. 10, pp. 791–796, 2006.
34. C. Li, Y. W. Chen, S. J. Yang, and R. B. Yen, "In-situ FTIR investigation of coke formation on USY zeolite," *Appl Surf Sci*, vol. 81, no. 4, pp. 465–468, 1994.



English Abstract

## Zeolite Y synthesis from rice husk ash as Si source using hydrothermal and hydrothermal assisted ultrasound methods used in catalytic cracking of liquid hydrocarbons

Mahsa Askari<sup>1</sup>, Erfan Aghaei<sup>2</sup> and Ramin Karimzadeh<sup>3\*</sup>

1- Department of Chemical Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, mahsa.askari@modares.ac.ir

2- Department of Chemical Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, e.aghaei@modares.ac.ir

3- Department of Chemical Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

\*Corresponding author

(Received: 2019.1.12, Received in revised form 2019.4.22, Accepted: 2019.6.3)

In this research, zeolite Y was synthesized using extracted silica from rice husk ash as a silica source. Hydrothermal and hydrothermal assisted ultrasound methods were used for zeolite synthesis. Effect of ultrasound on physico-chemical properties of the synthesized sample has been investigated. The properties of the synthesized zeolites were determined using XRD, FESEM, FTIR and BET analysis and their performance were investigated in the catalytic cracking of liquid hydrocarbons in a fixed bed reactor. The gaseous and liquid products properties were determined using GC and SIMDIS analysis. Also density, viscosity and refractive index of the liquid products were ascertained. The results showed that the synthesized zeolite by ultrasound pretreatment prior hydrothermal method had approximately better catalytic performance because of the effect of ultrasound irradiations on the zeolite crystallinity and particles surface grooving. According to XRD results, the crystallinity of the synthesized zeolite by ultrasound pretreatment prior hydrothermal method was 21% greater than prepared sample using conventional hydrothermal method. By using the FTIR analysis after reaction test, it was shown that the structure of zeolite Y remained after reaction.

**Keywords:** Zeolite Y, Rice Husk Ash, Ultrasound Irradiation, Catalytic Cracking