بررسی روش‌های مختلف آلومینیوم زدایی زئولیت Y و تاثیر آن بر بلورینگی ساختار

مریم موسوی فر* و افسانه خانمحمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، کد پستی: 83111-55181 مراغه، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/3/9 تاریخ پذیرش: 1400/3/31)

این پژوهش با هدف بررسی ساختار زئولیت اصلاح شده Y با استفاده از روش‌های مختلف آلومینیوم زدایی و تأثیر هر یک از این روش‌ها بر چارچوب ساختاری زئولیت انجام شده است. فرآیند آلومینیوم زدایی توسط محلول EDTA (شکل اسیدی)، محلول آمونیوم کلراید، و هیدروکلریک‌اسید انجام می‌شود. برای بررسی اثر روش فرایند آلومینیوم زدایی بر پایداری ساختار، نمونه‌های اصلاح شده با استفاده از پراش پرتو X، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف-سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس بررسی می‌شود. با مقایسه سه روش می‌توان نتیجه گرفت که مناسب ترین روش EDTA است زیرا نه تنها ساختار کاملاً حفظ می‌شود، بلکه آلومینیوم خارج چارچوب نیز حذف می‌شود و نسبت Si/Al افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در روش کلریدریک اسید نیز، آلومینیوم خارج چارچوب نیز حذف می‌شود، اما در روش کلسینه‌کردن، آلومینیوم خارج چارچوب هنوز وجود دارد و بنابراین در این روش نسبت Si/Al کمتر از دو روش قبلی است.

کلید واژه‌ها: آلومینیوم زدایی، روش شیمیایی، روش آب گرمایی، زئولیت Y، کلسینه کردن

مقدمه

آب‌های سطحی و زیرزمینی و فاضلاب‌های خانگی و صنعتی دارای انواع مختلف آلودگی‌های آلی و معدنی هستند که برای موجودات زنده سمی و مضر می‌باشند [1 و 2]. اهمیت تصفیه و حذف آلودگي پساب‌ها، پژوهشگران را به بررسي و ابداع روش‌های کارآمد تشویق نموده است. استفاده از جاذب‌های جامد مانند زئولیت‌ها یکی از پر کاربرد-ترین روش‌ها در تصفیه فیزیکی است [3]. ار سوی دیگر، زئولیت‌ها با امکان اصلاح سطح و تمرکز بالای مکان‌های اسیدی فعال، پایداری حرارتی بالا و اندازه قطر حفره‌هایشان، کاتالیست‌های مطلوبی نیز به شمار می‌روند [4]. بیش از 90 درصد از تمام مواد شیمیایی صنعتی توسط فرآیندهای کاتالیستی تولید می‌شود و کاربردهای کاتالیستی بیشترین ارزش بازار را به ویژه در بخش تصفیه نفت به خود اختصاص داده است. از سوی دیگر، بیشتر فرآیندهای تجاری فعلی در مقیاس بزرگ با استفاده از کاتالیست‌های برپایه زئولیت‌های اصلاح شده در صنعت تصفیه نفت و پتروشیمی، صنایع شیمیایی، کاربردهای زیست محیطی، فرآیندهای تبدیل غیرمتعارف گاز، نفت و زغال سنگ انجام می‌شود، برای نمونه، یکی از مهم‌ترین کاربردهای زئولیت Y در صنایع شیمیایی به عنوان کاتالیست کراکینگ است [5-7]. بنابراین اصلاح کاتالیست‌های اسید جامد یک حوزه جالب در شیمی، مواد و صنعت می‌باشد. با تغییر نسبت Si/Al می‌توان برخی از ویژگی‌های زئولیت‌ها را اصلاح کرد که شامل پایداری حرارتی، گزینش‌پذیری سطح، اسیدیته و ساختار می‌باشد. هرچه این نسبت بیشتر باشد زئولیت پایدارتر خواهد بود. برای ایجاد ویژگی‌های مطلوب، روش‌های سنتز ثانویه مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل روش‌های آب گرمایی، روش‌های شیمیایی و ترکیب روش‌های آب‌گرمایی و شیمیایی می‌باشد [8]. در تمام این روش‌ها، دو پدیده‌ی عمده رخ می‌دهد که شامل اثر بر روی تعداد و قدرت موقعیت‌های اسیدی و تاثیر بر ساختار زئولیت می‌باشد.

طبق نظر کر سازوکار سنتز ثانوی به‌صورت زیر انجام می‌شود. اولین مرحله، جداشدن آلومینیوم از چارچوب و تولید قفس‌های هیدروکسیل می‌باشد و در این مرحله گونه‌های $Al(OH)_2^+$، $Al(OH)^{2+}$ و Al^{3+} تولید می‌شوند تا بار آلومینیوم داخل چارچوب را خنثی کنند. با خروج آلومینیوم خارج ساختاری، ساختار همچنان حفظ شده و لانه‌های هیدروکسیل تشکیل شده از طریق جهت‌گیری مجدد فضایی پیوندهای جدید Si-O تشکیل داده و ساختار زئولیت حفظ می‌شود. در اثر خروج آلومینیوم دو پدیده رخ می‌دهد که شامل کاهش بلورینگی جزئی که معمولا با کاهش شدت پیک‌های مربوط به XRD مشاهده می‌شود و مقدمه‌ای برای تشکیل ساختار میان‌حفره می‌باشد. کاهش در ابعاد سلول نیز به این دلیل است که سیلیسیم جایگزین آلومینیوم می‌شود که روش پراش پرتو ایکس هم نشان‌دهنده خروج آلومینیم از ساختار مي باشد [9 و 10]. بنابراین در فرآیند آلومینیوم زدایی نه تنها آلومینیوم از چارچوب زئولیت Y جدا می‌شود، بلکه نوآرایی ساختاری نیز اتفاق می‌افتد. هنگام نوآرایی ساختاری، جایگاه‌های ناقص باقی‌مانده از آلومینیوم زدایی، با سیلیکا جایگزین می‌شوند و در نتیجه، يك چارچوب سیلیکونی بسیار پایدار تشکیل می‌شود [11]. شکل 1 فرایند آلومینیوم‌زدایی چارچوب زئولیت و خروج آلومینیوم و تشکیل میان‌حفره را نشان می‌دهد [12].

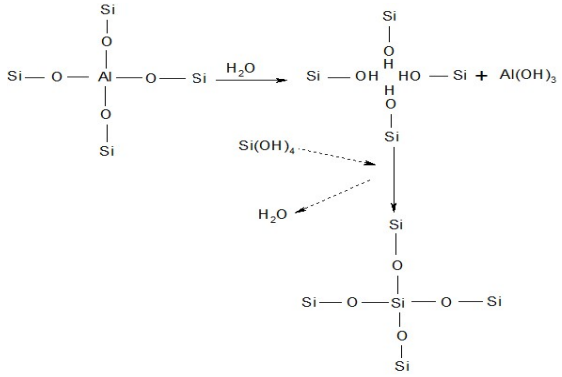
با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه تولید، اصلاح و پایداری زئولیت‌ها، ما نیز در پژوهش خود برای اصلاح سطح زئولیت Y، اثر سه روش EDTA (فرم اسیدی)، آمونیوم کلراید (NH_4Cl) و هیدروکلریک‌اسید(HCl) را در فرایند آلومینیوم‌زدایی مورد بررسی قرار می‌دهیم. به طور کلی مقدار آلومینیوم چارچوب زئولیت را می‌توان به صورت نسبت Al/Al+Si (جزء مولی چهاروجهی AlO_4 بر عده کل چهاروجهی‌های AlO_4 و SiO_4) و یا نسبت Si/Al بیان کرد [13]. با توجه به این‌که چارچوب نسبتا سخت زئولیت اجازه تغییر اساسی در اندازه کانال‌ها را نمی‌دهد ولی تغییرات اصلاحی در ترکیب چارچوب زئولیت‌ها (به عنوان نمونه، نسبت Si/Al) تأثیر بسیار عمیقی بر ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی زئولیت‌ها دارد، زئولیت‌های اصلاح‌شده با روش‌های XRD، FT-IR، FE-SEM و EDS شناسایی شدند. اثر روش آلومینیوم زدایی بر روی حفظ بلورینگی و همچنین نسبت Si/Al بررسی شد. همچنین، ریخت سطح در هر سه روش بررسی و بهترین روش از جنبه حفظ ساختار و نسبت بالای سیلیسیم تعیین شد.

ایمیل نویسنده مسئول:m.moosavifar90@gmail.com

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

دستگاه سانتریفیوژ مدل شیمیفان برای جداسازی مواد استفاده شد. آون خلاء مدل بایندر برای خشک کردن نمونه‌های تهیه شده به‌کار رفت. برای اندازه‌گیری مواد از ترازوی دیجیتالی آدامفا مدل 120LC استفاده شد. طیف‌های زیرقرمز با قرص KBr با استفاده از دستگاه شیمیادزو مدل 8400s محصول ژاپن، ثبت شده‌اند. برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت بروکر مدل D8 advance 6 با منبع تابش مس در طول موج 1.54 آنگستروم با ولتاژ 40 کیلوولت، شدت جریان 30 میلی‌آمپر در گستره زاویه پراش 60-5 درجه و در دمای محیط، استفاده شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس با دستگاه شرکت تسکن مدل MIRA3 کشور چک ثبت شده‌اند.



شکل 1. فرایند آلومینیوم‌زدایی چارچوب زئولیت و خروج آلومینیوم و تشکیل میان حفره.

انواع روش‌های آلومینیوم زدایی زئولیت Y

آلومینیوم زدایی روش مناسبی برای زئولیت‌های غنی از آلومینیم مانند زئولیت Y می‌باشدکه به تولید ساختار میان‌حفره منجر می‌شود و پایداری را افزایش داده و برخی ویژگی‌های فیزیکی را به زئولیت می‌بخشد. در این پژوهش، از سه روش آی‌گرمایی، روش شیمیایی، و روش عامل‌های کمپلکس‌دهنده برای تهیه زئولیت آلومینیوم‌زدایی استفاده شد.

آلومینیوم‌زدایی کردن زئولیت Y با EDTA (شکل اسیدی). ابتدا 0/02 گرم EDTA در 50 میلی‌لیتر آب مقطر حل و محلول در دمای 50 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 ساعت قرار داده شد در این مرحله محلول باید کاملا شفاف باشد. در مرحله بعد، در یک بالن ته‌گرد دودهانه، 2 گرم زئولیت NaY در 50 میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شد و سپس محلول EDTA تهیه شده، قطره قطره به سوسپانسیون زئولیت اضافه شد (در این حالت، سرعت و زمان و مقدار EDTA اضافه‌شده جهت جلوگیری از تخریب ساختار زئولیت خیلی مهم هست). سپس، مخلوط حاصل به مدت 4 ساعت در دمای 95 درجه سانتی‌گراد رفلاکس و در پایان صاف و با آب مقطر داغ شستشو داده شد. ماده به دست آمده در آون در دمای 100 درجه سانتی گراد به مدت 24 ساعت خشک شد.

آلومینیوم‌زدایی کردن زئولیتY با آمونیوم کلراید (NH_4Cl). در این روش، 2 گرم زئولیت NaY در 100 میلی‌لیتر محلول آمونیوم‌کلراید 0/5 مولار به‌صورت سوسپانسیون درآمده و به مدت 24 ساعت همزده شد. پس از آن، مخلوط صاف و با آب مقطر داغ چندین بار شست‌وشو داده شد. سپس در آون به مدت 24 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک و در کوره در دمای 600 درجه سانتی‌گراد به مدت 6 ساعت کلسینه شد.

آلومینیوم‌زدایی کردن زئولیت Y با هیدروکلریک‌اسید (HCl). در این روش، به سوسپانسیونی از 2 گرم زئولیت در 50 میلی‌لیتر آب مقطر، قطره قطره HCl رقیق اضافه شد تا pH مخلوط به 4 برسد. سرعت افزایش هیدروکلریک و مقدار آن در حفظ ساختار خیلی مهم است چون در pH های پایین‌تر ممکن است ساختار زئولیت تخریب شود. سپس، رسوب صاف و با آب مقطر داغ داغ شست و شو داده و در آون در دمای 100 درجه سانتی گراد به مدت 3 ساعت قرار گرفت و پس از آن، به مدت 3 ساعت در دمای 500 درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

بحث و نتیجه گیری

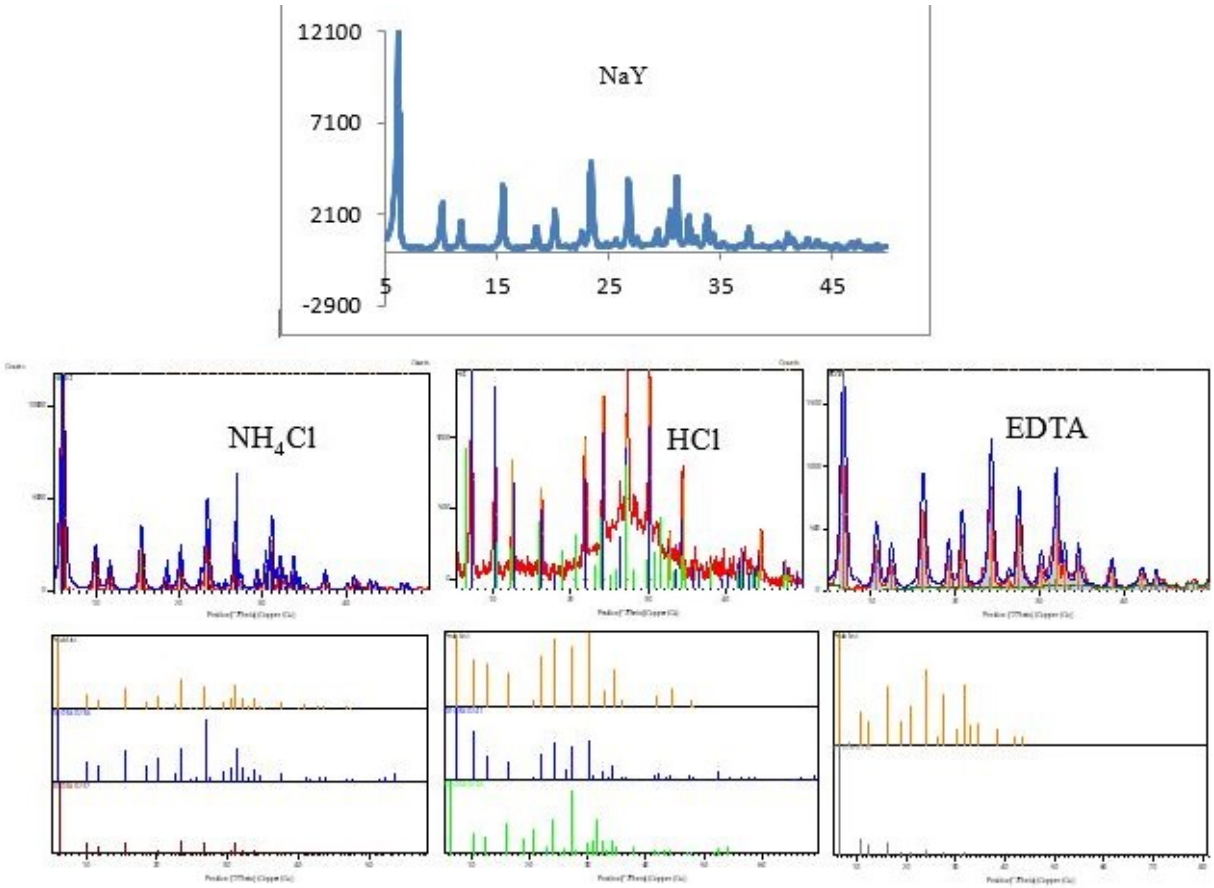
شناسایی زئولیت NaY آلومینیوم زدایی شده

زئولیت Y با استفاده از سه روش کلسینه‌کردن (آب گرمایی) با آمونیم کلراید، مبادله مستقیم یون با اسید معدنی HCl رقیق (عملیات شیمیایی و آب گرمایی زئولیت)، و به شیوه شیمیایی با استفاده از عامل‌های تشکیل‌دهنده حلقه مانند EDTA، آلومینیوم‌زدایی شد و اثر این سه روش مختلف بر روی ساختار و ریخت زئولیت بررسی شد.

الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت‌های آلومینوم‌زدایی شده، ساختار بلوری مشابه با زئولیت NaY مادر را نشان می‌دهدکه تایید کننده حفظ ساختار زئولیت در این فرآیندهاست. از طرفی، آلومینیوم‌زدایی منجر به خروج اتم‌های Al و تشکیل قفس‌های هیدروکسیل می‌شود و بدنبال آن در اثر نوآرایی، اتم سیلسیم جایگزین می‌شود. در اثر این عمل، ساختار به طور جزئی تخریب و ساختار میان‌حفره تشکیل می‌شود. این تغییرات به‌صورت تغییر در شدت و جابجایی در موقعیت پیک‌ها ظاهر می‌شود. به‌طوری‌که در آلومینیوم‌زدایی با HCl، تغییر شکل ساختار به‌مراتب بیشتر از دو روش کلسینه‌کردن (NH_4Cl) و روش شیمیایی (EDTA) است و بنابراین پهن شدن پیک که نشان‌دهنده بی‌شکل شدن جزئی می‌باشد نیز مشاهده شد. همچنین، جابجایی اندک در موقعیت پیک‌ها نسبت به پیک‌های زئولیت مادر NaY، را می‌توان به اندازه طول پیوند Si-O نسبت به Al-O ارتباط داد که باعث تغییر فاصله صفحه‌ها و درنتیجه مطابق با رابطه براگ، موجب تغییر زاویه‌ها می‌شود و جابجایی رخ می‌دهد.

الگوهای پراش پرتو ایکس سه نمونه آلومینیوم‌زدایی شده با سه روش در شکل 2 نشان داده شده است. در آلومینیوم‌زدایی با آمونیم کلراید که در پایان با کلسینه کردن و آزادسازی آمونیاک انجام می‌شود [14 و15]، آلومینیوم‌های خارج ساختاری حذف شده ولی هنوز در منافذ و حفره‌های زئولیت قرار دارند. در نتیجه، نسبت Si/Al در این روش تغییر چندانی نمی‌کند و بر اساس داده‌های EDS مقدار آن برابر 2/59 به‌دست آمد. بررسی فازها در این روش نشان داد که به مقدار جزئی زئولیت X هم تولید شده است.

در روش آلومینیوم‌زدایی با روش مستقیم مبادله یون با HCl، یون‌های آلومینیوم داخل ساختاری حذف و گونه‌های آلومینیوم خارج ساختاری بر



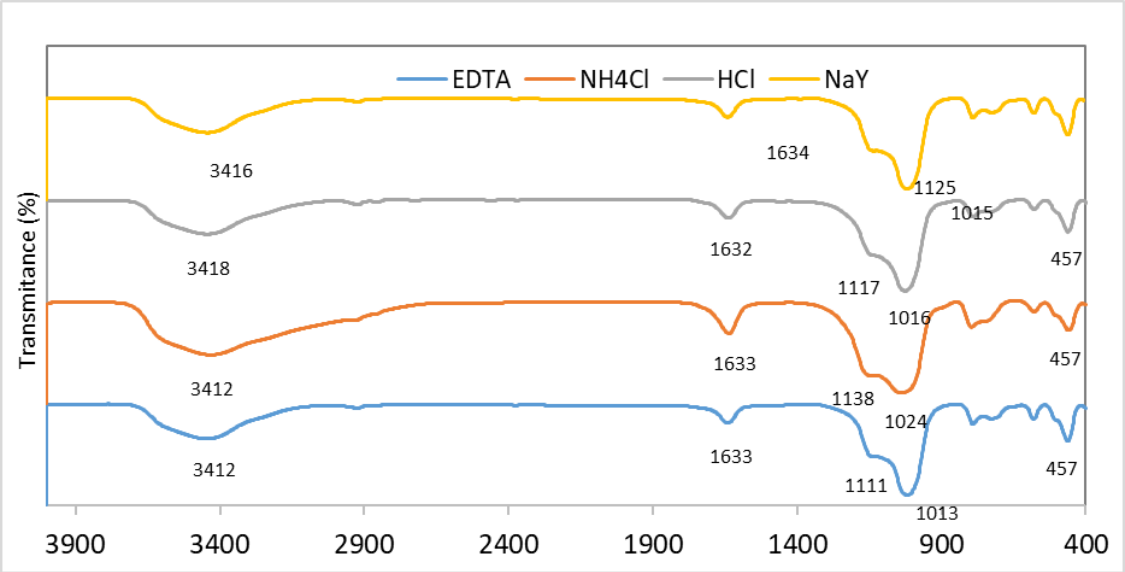
شکل 2. طیف XRD برای سه نمونه آلومینیوم زدایی شده با NH_4Cl، HCl و EDTA و زئولیت NaY.

اثر شستشو از محیط حذف می‌شوند [16]. این شرایط موجب بالا رفتن نسبت Si/Al می‌شود که بر اساس داده‌های EDS مقدار آن برابر 5/65 به دست آمد. در این روش مقدار کمی فاز زئولیت A تشکیل شده است. از سویی، الگوی داش پرتو ایکس نشان می‌دهد که فاز بی‌شکل نیز تشکیل شده است. در این روش غلظت اسید و مقدار آن برای حفظ ساختار خیلی مهم است.

در روش آلومینیم‌زدایی با EDTA سرعت و مقدار افزایش EDTA برای جلوگیری از بی‌شکل شدن سامانه خیلی مهم است. در این روش ساختار زئولیت حفظ شده و شامل یک فاز است [17]. نسبت Si/Al بر اساس داده‌های EDS برابر 6/05 می‌باشد.

نتایج در این حالت نشان داد که نه تنها آلومینیوم از ساختار خارج‌شده بلکه آلومینیوم خارج ساختاری نیز با تشکیل کمپلکس از محیط خارج شده و این امر سبب افزایش نسبت Si/Al شده است. در تمام این روش‌ها به‌دلیل تشکیل لانه‌های هیدروکسیل که در پایان منجر به جایگزینی Si با Al شده، مقداری بی‌شکل شدن رخ می‌دهد که سبب می‌شود شدت پیک‌ها به طور جزئی کاهش یابد [18 و 19]. تغییر جزئی مشاهده شده در موقعیت یا شدت پیک‌ها، به علت انقباض شبکه (چارچوب زئولیت) در نتیجه آلومینیوم‌زدایی است [20].

طیف سنجی زیر قرمز یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های مختلف و تعیین ساختار مولکولی و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک گونه می‌باشد. در این پژوهش برای تعیین ساختار زئولیت Y آلومینیوم‌زدایی شده با EDTA، NH_4Cl و HCl، طیف زیرقرمز این ترکیب‌ها در محدوده cm^{-1} 4000-200 ثبت شد. شکل 3 طیف زیرقرمز سه نمونه آلومینیوم زدایی شده را در مقایسه با زئولیت NaY نشان می‌دهد. در هر سه نمونه، نوارهای مشابه با زئولیت مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده حفظ ساختار بر اثر آلومینیوم زدایی می‌باشد. در تمام زئولیت‌ها دو گروه از بسامدهای ارتعاشی وجود دارد که شامل ارتعاش‌های داخلیT-O (T: Si یا Al) و ارتعاش‌های خمشی T-O داخل شبکه زئولیت که به ساختار غیر حساس بوده و در محدوده cm^{-1} 1200-450 ظاهر می‌شود. گروه‌های موجود در محدوده cm^{-1} 3600-3200 مربوط به مولکول‌های آب در شبکه زئولیت و گروه‌های هیدروکسیل سطح می‌باشد. ارتعاش‌های کششی T-O-T یا O-T-O در چارچوب زئولیت، در محدوده cm^{-1} 1000 می‌باشد. نوارهای موجود در 1050 و cm^{-1} 1138 که به ساختار محیط حساس هستند، به ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوندهای داخلی تتراهدرال و کششی نامتقارن پیوند خارجی برای T-O-T اختصاص دارند. ارتعاش در ناحیه 1600 تا cm^{-1} 3700 به ارتعاش خمشی ملکول‌های آب مربوط می باشد. از سویی، جابجایی اندک در موقعیت نوارها را



شکل 3. طیف زیر قرمز زئولیت NaY و سه نمونه آلومینیوم‌زدایی شده با استفاده از NH_4Cl، HCl و EDTA.

می‌توان به فرآیند آلومینیوم زدایی ارتباط داد که در اثر تشکیل لانه‌های هیدروکسیل، تغییرات اندکی در ساختار ایجاد شده که این می‌تواند روی موقعیت نوارها تاثیر بگذارد و باعث جابجایی آن شود [21-23].

میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مواد را اسکن می‌کند و تصویرهایی از ریخت سطح مواد را به ما می‌دهد. شکل 4 تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت‌های آلومینیوم‌زدایی شده را در مقایسه با زئولیت NaY نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت آلومینیوم‌زدایی با روش EDTA نشان می‌دهد که ریخت زئولیت حفظ شده است که این نتایج با نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس همخوانی دارد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به روش کلسینه‌کردن با NH_4Cl، ریخت زئولیت را نشان می‌دهد که حضور برخی ناخالصی‌ها بر روی سطح را می‌توان به تشکیل فاز دوم ارتباط داد. در مورد آلومینیوم‌زدایی با هیدروکلریک اسید در حالکه مورفولوژی زئولیت مشاهده می‌شود ولی برخی ناخالصی‌ها در سطح دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به تشکیل فاز زئولیت A باشد. همچنین، در این روش بی‌شکل شدن جزئی نیز مشاهده شد که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن را تایید می‌کند.

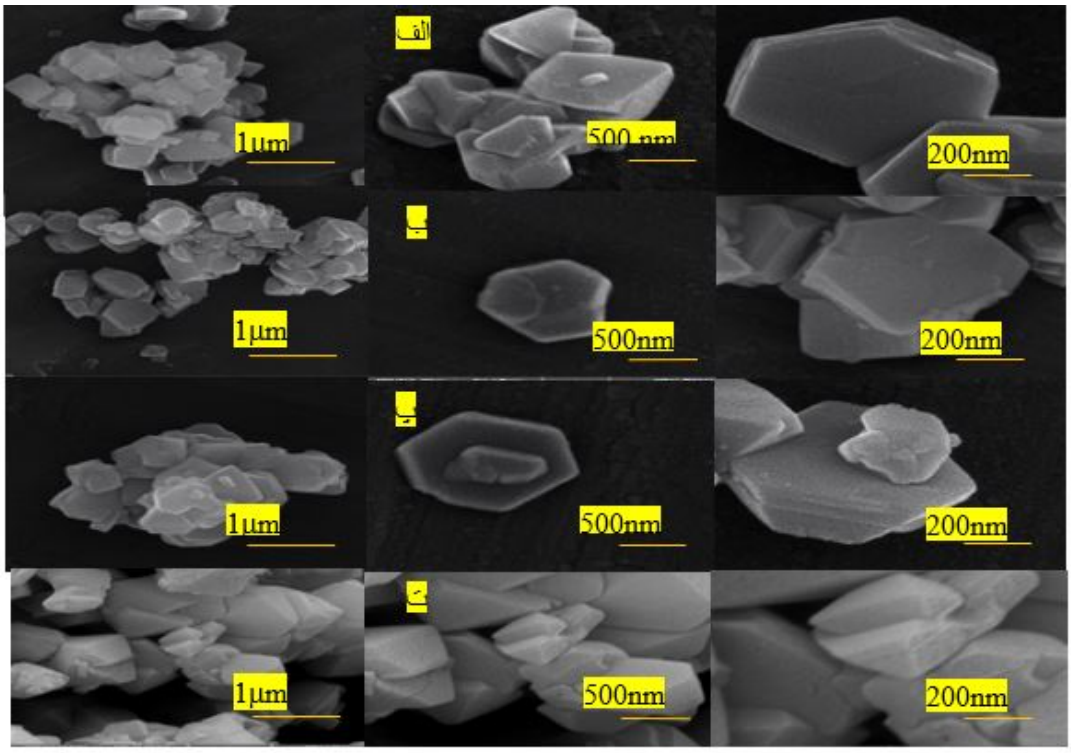
نتایج حاصل از طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس در شکل 5 آورده شده است. بر این اساس، در اثر فرایند آلومینیوم‌زدایی، نسبت Si/Al در مقایسه با زئولیت NaY افزایش و در نتیجه خصلت اسیدی افزایش می‌یابد. در روش آب گرمایی و آلومینیوم‌زدایی با روش آمونیم کلراید و کلسینه‌کردن، آلومینیوم داخل ساختاری خارج می‌شود ولی در منافذ زئولیت به صورت خارج ساختاری باقی می‌ماند بر همین اساس، داده EDS نیز این مطلب را تایید می‌کند و به‌عبارتی، پایین‌بودن نسبت Si/Al را می‌توان به حضور آلومینیوم خارج ساختاری نسبت داد. در دو روش استفاده از EDTA و HCl، علاوه بر این که آلومینیوم داخل ساختار خارج و آلومینیوم‌زدایی انجام می‌شود، آلومینیوم خارج ساختاری در اثر شستشوی اسیدی و در اثر کمپلکس شدن خارج می‌شود و این موضوع سبب افزایش نسبت Si/Al در هر دو روش می‌شود. این نسبت‌ها و مقایسه آن‌ها در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1. درصد وزنی عناصر Si و Al برای سه روش مختلف آلومینیوم‌زدایی و بررسی نسبت آن‌ها در مقایسه با زئولیت NaY

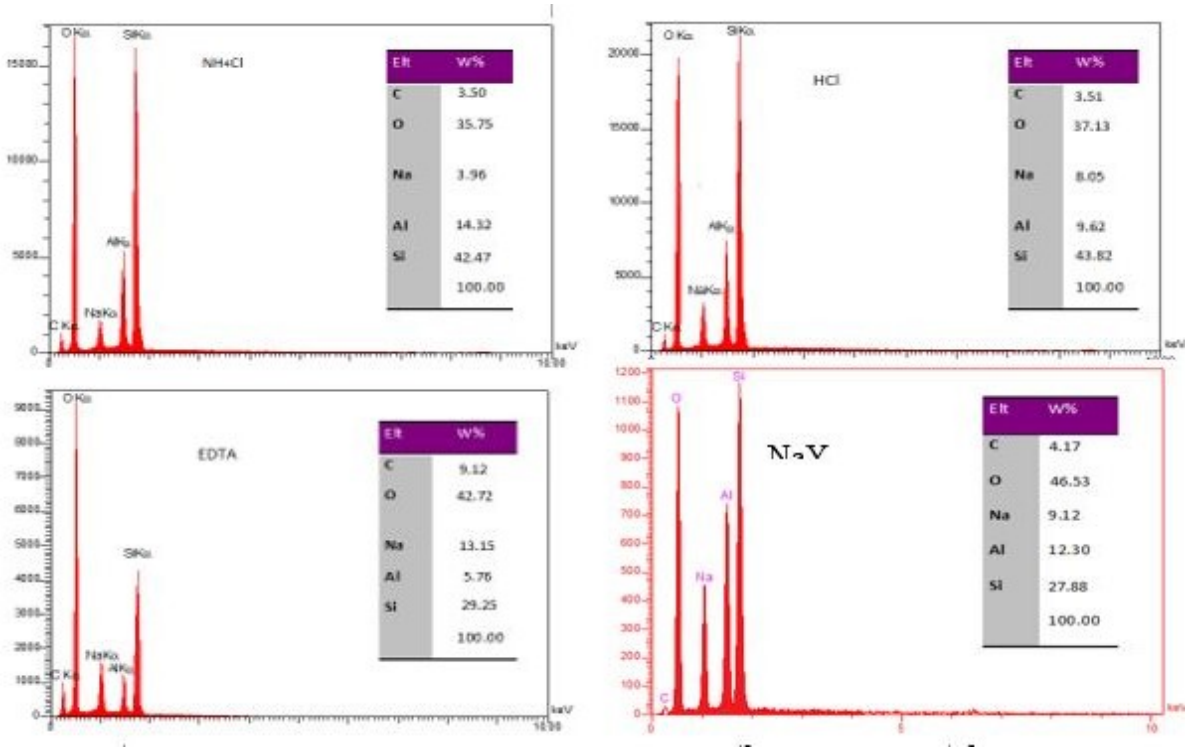
W%	Si	Al	Si/Al
NH_4Cl	42.47	14.32	2.96
HCl	43.82	9.62	4.55
EDTA	34.66	14.32	5.54
NaY	27.88	12.30	2.26

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله، سه روش مختلف آلومینیوم‌زدایی زئولیت NaY بررسی شد. برای این منظور از EDTA، HCl و NH_4Cl برای آلومینیوم‌زدایی استفاده شد و مواد حاصل با روش‌های XRD، FESEM، EDS و FT-IR مشخصه‌یابی شد. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که آلومینیوم‌زدایی با EDTA منجر به حفظ کامل ساختار زئولیت شده است و این در صورتی حاصل خواهد شد که سرعت افزودن و مقدار EDTA تنظیم شود. در روش عمل با NH_4Cl فاز زئولیت X به مقدار خیلی کم ایجاد شد. این در حالی است که در اثر عمل با HCl، علاوه بر این که مقداری فاز زئولیت A تشکیل شد، به مقدار کم بی‌شکل شدن هم اتفاق افتاد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی زیرقرمز نیز برای هر سه روش، حفظ ساختار با کمی تغییر را نشان داد.



شکل 4. تصویرهای FESEM نمونه‌های آلومینیوم‌زدایی شده با استفاده از الف- EDTA، ب-NH_4Cl ، پ- HCl و ت- زئولیت NaY با سه بزرگنمایی.



شکل 5. آنالیز EDS نمونه‌های آلومینیم زدایی‌شده با استفاده از NH_4Cl، HCl، و EDTA و زئولیت NaY.

نتایج طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس نیز افزایش نسبت Si/Al را در هر سه روش نشان داد. با این تفاوت که این نسبت برای آمونیم کلراید کمتر است که علت آن را می‌توان به حضور آلومینیوم خارج ساختاری نسبت داد. به‌عبارتی، در این روش آلومینیوم از ساختار خارج شده و به‌صورت کاتیون خارج ساختاری باقی می‌ماند. در حالی‌که در دو روش EDTA و HCl این نسبت به‌مراتب بیشتر بود و این نشان می‌دهد که در اثر فرایند آلومینیوم‌زدایی، نه تنها آلومینیوم از ساختار خارج شده بلکه آلومینیوم‌های خارج ساختاری نیز بر اثر شستشو با اسید و کمپلکس شدن از محیط خارج و سبب افزایش نسبت Si/Al می‌شوند. از مقایسه سه روش می‌توان نتیجه گرفت که روش EDTA مناسب‌ترین روش می‌باشد زیرا نه تنها ساختار به‌طور کامل حفظ می‌شود، بلکه آلومینیوم‌های خارج ساختاری از محیط حذف شده و باعث افزایش نسبت Si/Al می‌شود. در نتیجه باعث افزایش خاصیت اسیدی می‌شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از مدیریت پژوهش و فناوری و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه مراغه بابت انجام آزمایش‌ها تشکر و قدردانی می‌نماید.

مراجع

1) R. Rahimian, S. Zarinabadi, Prog. Chem. Biochem. Res. J. 3 (2020) 251.
2) P. Chowdhary, R.N. Bharagava, S. Mishra, N. Khan, Environ. Concerns Sustain. Dev. 1 (2020) 235.
3) M.A. Tony, Int. J. Environ. Sci. Technol. 17 (2020) 2485.
4) C. Wang, J. Wang, J. Wang, M. Shen, Front. Environ. Sci. Eng. 15 (2021) 1.
5) C. Martínez, A. Corma, Zeolites 5 (2013) 103.
6) J.H. Lopes, F.G. Nogueira, M. Gonçalves, L.C. Oliveira, Bull. Chem. React. Eng. Catal. 10 (2015) 237.
7) A. S. Kovo, O. Hernandez, S.M. Holmes, J. Mater. Chem. 19 (2009) 6207.
8) B. Sulikowski, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1420.
9) G.T. Kerr, J. Phys. Chem. 73 (1969) 2780.
10) G.T. Kerr, D.H. Olson, E. Dempsey, J. Catal. 18 (1970) 236.
11) M.G. Clerici, Top. Catal. 13 (2000) 373.
12) H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, (Ed.), Introduction to Zeolite and Practice, 2nd Completely Revised and Expanded Edition, 2001.
13) S. Kwon, H.J. Chae, K. Na, Catal. Today 352 (2020) 111.
14) C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, L. Nalbandian, N. P. Evmiridis, Micropor. Mesopor. Mater. 47 (2001) 369.
15) M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, R. Li, Chem. Eng. J. 359 (2019) 363.
16) A. Nock, R. Rudham, Zeolites 7 (1987) 481.
17) B. Sulikowski, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1420.
18) A.H. Alwash, A.Z. Abdullah, N. Ismail, Adv. Chem. Eng. Sci. 3 (2013) 113.
19) Q. Zhao, Y. Mao, L. Yan, L. Lu, T. Jiang, H. Yin, J. Asian Ceram. Soc. 2 (2014) 347.
20) T. Santhi, S. Manonmani, T. Smitha, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 178.
21) M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moosavifar, J. Mol. Catal. A: Chem. 302 (2009) 68.
22) M. Moosavifar, M. Nikkhoo, F. Mansouri, Res. Chem. Intermed. 42 (2016) 7417.
23) M. Moosavifar, A. Alemi, M.R. Marefat, N. Nouruzi, H. Mahmoodi, J. Iran. Chem. Soc. 11 (2014) 1561.