جمهورية العراق
وزارة التخطيط والتعاون الانمائي
الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية
قسم الملكية الصناعية
Industrial Property Division

تحضير الزيولايت نوع 13X من مواد متوفرة محلياً

د. جليل رهيف عكال
د. مالك مصطفى محمد
علي عامر عبد الهادي

الخلاصة :

تم خلال هذا العمل تحضير وتشكيل الزيولايت نوع 13X من مواد متوفرة محلياً ، وقد كانت النتائج مطابقة للمواصفات العالمية من حيث كفاءة هذه المادة في خاصية الامدصاص والتبلور . فقد كانت سعة الامدصاص بين ١٩,٢ – ٢٣,٤ غم ماء / ١٠٠ غم زيولايت وكذلك خواصها الفيزيائية والميكانيكية مثل قوة السحق والنفاذية ومقاومة الاحتكاك .

Industrial Property Division

المقدمة :

تعتبر الزيولايت مواد متبلورة لأكاسيد الألمنيوم والسليكون (المينوسليكات) ذات مساحة سطحية عالية تتخللها مسامات دقيقة جداً وتمتاز بتركيب شبكي ذي شحنة سالبة تكون فيه الفجوات مشغولة بايونات كبيرة وجزيئات ماء لها القابلية على الحركة مما يجعلها قادرة على التبادل الايوني وفقدان الماء .

هناك أنواع من الزيولايت المعروف مثل نوع (A) وفيه 3A ، 4A و 5A ونوع (X) موضوع هذا البحث ، وهذان النوعان من أهم المناخل الجزيئية ذات التطبيقات الصناعية المهمة من حيث قابلية الامتزاز (Adsorption) اعتماداً على الفجوات الموجودة ضمن تركيبها ، والفجوات الرئيسية في نوع 13X كروية الشكل تقريباً وقطرها ($13A^{O}$) .

إن نوع 13X وبسبب تركيبه الشبكي السالب (High Aluminum Content) يمكن موازنته بعدد مناسب من الايونات الموجبة وهذا ما يساعد امدصاص جزيئات ذات عزم ثنائي القطب مثل (H_2O, NH_3, H_2S و SO_2) أو ذات عزم رباعي مثل (N_2, CO و CO_2) .

يستخدم زيولايت 13X في عمليات التجفيف لامدصاص جزيئات غير مرغوب بها ويجب ان يكون الزيولايت بشكل مكورات Agglomerates لها قوة شد فيزيائي ومقاومة جيدتان (High Physical Strength & Attrition Resistance) يتم الحصول على الأجسام المشكلة باستخدام بعض المواد الرابطة مثل أطيان الكاؤلين في مزيج رطب وبثق العجينة المتكونة بالشكل المطلوب : اسطواني ، حبيبي ، كروي ... الخ .

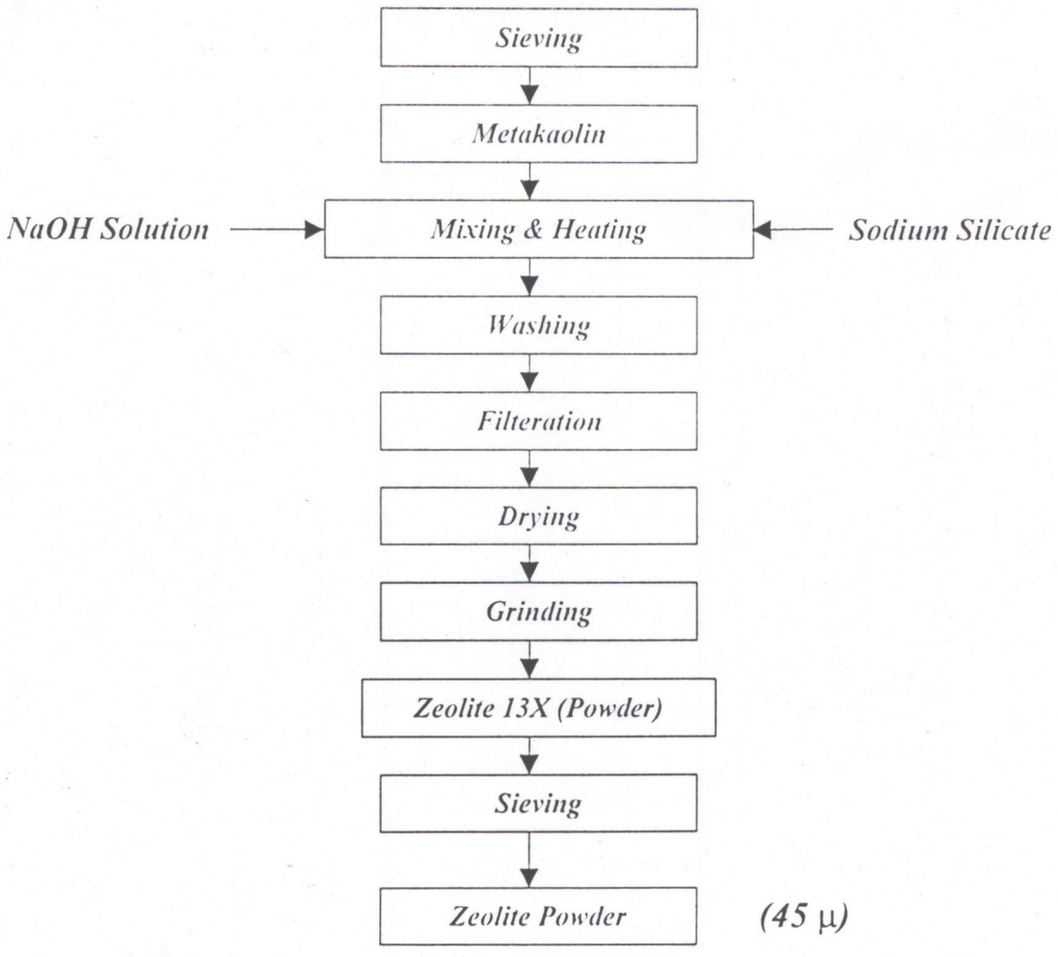
الجزء العملي :

تم في هذا العمل استخدام الكاؤلين المتوفر في منطقة دويخلة والكعـــرة فـــي محافظـــة الأنبار، سليكات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم وهذه المواد محلية . حضر الزيولايت نـــوع 13X (الصوديومي) بواسطة إضافة 9% وزناً من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلـــى مزيـــج الكاؤلين وسليكات الصوديوم .

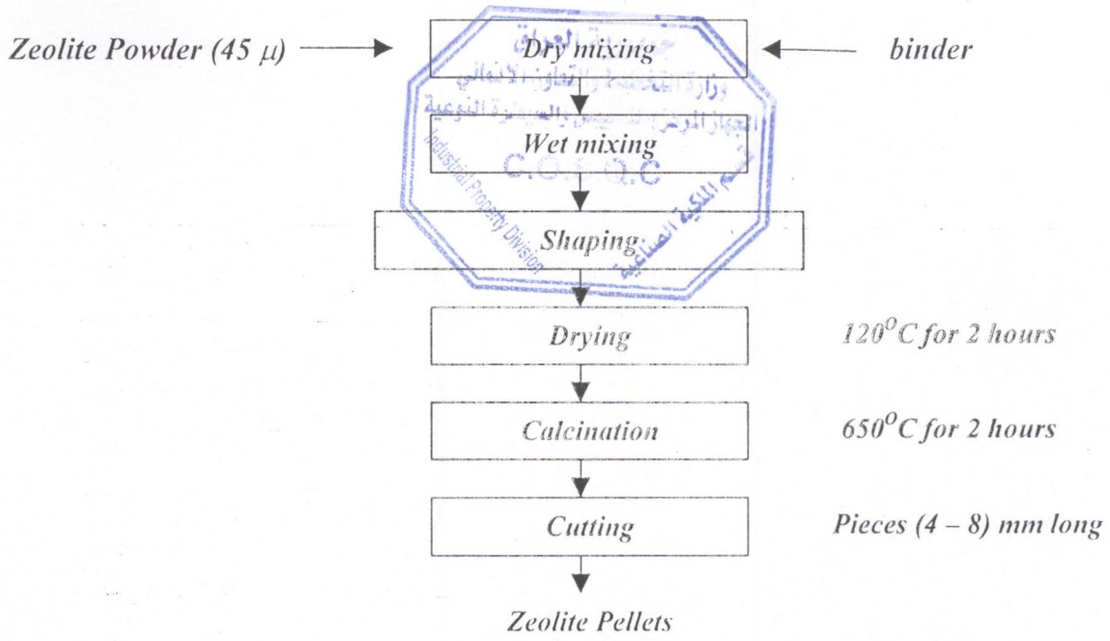
وزارة التخطيط والتعاون الانمائي
C.O.S.I.Q.S
Industrial Property Division
قسم الملكية الصناعية

كانت درجة حرارة التفاعل لتجارب عديدة هي 70, 80, 90 و 100م° وزمن الخلط كان من 8 – 24 ساعة بعد ذلك تم فصل المنتوج وغسله عدة مرات بالماء المقطـــر حتـــى تصـــل pH = 10 .

رشح الناتج وجفف عند درجة حرارة 120م° لمدة ١٢ ساعة بعد ذلك تم تحويلـــه إلـــى مسحوق ناعم جداً باستخدام طاحونة (Ball mill) ، ويمكن تلخيص خطـــوات التحضـــير فـــي المخطط رقم (١) .



بعد ذلك يتم تشكيل هذا المسحوق باستخدام مادة رابطة (الكاؤلين هنا) ، ويمكن توضيح خطوات التشكيل في المخطط رقم (٢) .



المناقشة :

لقد تم معرفة تركيب الزيولايت المحضر نوع 13X من خلال التحليل الكيميائي الدقيق ، والجدول الآتي يوضح ذلك .

Constituent	*Wt %*
Al_2O_3	*26.42*
SiO_2	*38.54*
Na_2O	*14.80*
CaO	*0.63*
Fe_2O_4	*1.74*
MgO	*0.08*
TiO_2	*3.02*
K_2O	*0.07*
L.O.I	*12.45*

كذلك تم دراسة تأثير زمن الخلط وحرارة التفاعل على محتوى الزيولايت 13X وكذلك تأثير نسبة المادة الرابطة على المنتوج حيث لوحظ أن المسامية والحجم المسامي يقلان بزيادة نسبة المادة الرابطة ، بينما تزداد الكثافة (Bulk Density) مع زيادة نسبة المادة الرابطة بسبب قوة الربط الناتجة بين الجزيئات والدقائق . في حين أن سعة الامدصاص تكون في أفضلها مع نقصان المادة الرابطة .

أما علاقة نسبة المادة الرابطة مع المساحة السطحية فهي عكسية ، وقد تم الحصول على النتائج التالية :

Binder Kaolin %	*Surface Area m^2/g*
10	*530.2*
25	*470.1*
35	*370.0*

لقد تم تشخيص الناتج من خلال حيود الأشعة السينية (XRD) ، وتم تقييس خواصه الفيزيائية والميكانيكية ، كالمسامية ، المساحة السطحية ، الكثافة الظاهرية ، قوة السحق وسعة الامدصاص وكانت النتائج جيدة تؤكد تكون المنتوج وكفاءته التي تؤهله للاستخدامات التطبيقية في الصناعة .

إن هذا البحث يكتسب أهمية من حيث كون هذه المادة (زيولايت 13 X) تحضر لأول مرة في القطر ويتم تشكيلها من مواد متوفرة محلياً وبإمكانيات عراقية في ظل ظروف صعبة وبخاصة أن هذه المادة ذات تطبيقات صناعية مهمة أبرزها قابلية الامتزاز وامدصاص جزيئات ذات عزم ثنائي القطب مثل H_2O ، NH_3 ، H_2S و SO_2 أو ذات عزم رباعي مثل N_2 ، CO و CO_2 وغيرها من الجزيئات غير المرغوب بها ، وأن قابلية الامدصاص لهذا النوع أفضل بكثير من الأنواع الأخرى مثل النوع A.

أهم تطبيقات هذه المادة هي:

١- تنقية الهواء قبل تسييله .

٢-تنقية الغاز الطبيعي .

٣-فصل المواد .

٤-استخدامها كحامل (Support) في تفاعلات الهدرجة .

٥-فصل الهيدروكربونات .

٦-كمواد مثبطة للهب والاشتعال (Flame Retardants) لقابليتها على التبريد .

٧-أزمرة ن – بيوتان .

لقد أظهرت الفحوصات والقياسات لخصائص هذه المادة أنها ذات كفاءة جيدة وتقارب كثيراً النماذج القياسية .

تمتاز المادة المحضرة هنا بالمميزات التالية :

١-التبادل الايوني وبما يؤدي إلى تحسين خواصها المساعدة (Catalytic) .

٢-خواص الامدصاص مع عدم حصول أي تغيير في بنيتها التركيبية عند التسخين .

٣-التبلورية حيث تقارب النماذج القياسية .

٤-السعة الامدصاصية : كانت جيدة بين ١٩,٦ – ٢٣,٤ غم ماء / ١٠٠غم زيولايت 13X اعتماداً على نوع ونسبة المادة الرابطة .

٥-الخصائص الفيزيائية والميكانيكية الأخرى مثل Crushing Strength ، Porosity ، Attrition resistance ، Pore Volume ... الخ . وكلها تؤكد جودة المنتوج .

المادة الرابطة وأهميتها في التشكيل :

في هذا البحث استخدمت عدة مواد رابطة كان أفضلها الكاؤلين وبنسبة مثلى ٢٥% وزناً حيث تعطي سعة امتزاز أكثر من ١٥% قياساً إلى أنواع أخرى قياسية (مع مراعاة اختلاف الأطيان والتقنيات) وهذا لا يعني قيمة متدنية ، بل أن نسبة المادة الرابطة كلما زادت فإن سعة الامتزاز تقل لكننا بالمقابل نحصل على مواصفات فيزيائية وميكانيكية جديدة فيمكن حسب طبيعة الاستخدام اختيار النسبة الملائمة بدءاً من ١٠% التي تعطي نسبة بين ٨٠ - ٨٥% سعة امتزاز حتى نصل إلى نسبة ٢٥% التي تعطي زيولايت 13X مشكلاً وذا مواصفات ميكانيكية أفضل .

لقد تم تشكيل المادة بواسطة الباثقة وذلك للحصول على مواصفات ميكانيكية تنسجم والاستخدام المطلوب حيث حصلنا على (Extrudates) .

الادعاءات :

إن الادعاءات المطلوب حمايتها هي :

١-طريقة التحضير : درجة حرارة التفاعل ٩٠م° وزمن الخلط ٢٤ ساعة .

٢-نسبة المواد الداخلة في التفاعل : الكاؤلين ، سليكات الصوديوم و ٩% وزناً هيدروكسيد الصوديوم .

٣-المادة الرابطة : الكاؤلين ونسبتها المثلى ٢٥% ، لأغراض التشكيل وإعطاء أفضل الخواص الفيزيائية والميكانيكية .

المصادر :

1- James, T. Richardson, "Principles of Catalyst Development", (1989).

2- Behrens, P., "Mesaporous Inorganic Solids", Advanced Materials. Vol. 15, 127, (1993).

3- Andersons, R.A. and Sherman, J.D., AICHE, Symposium Series, Vol. 80, (1984).

4- Clark, G.J., Industrial Minerals, 21, (1980).

5- Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use", chapts. 1, 2, 3, 4, 8, and 9, John Wiley and Sons, New York, (1974).

6- Kirk-Othemer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.21, John Wiley and Sons, New York, (1983).

7- Bosch, P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel., Vol. 22, 401, (1983).

8- Zeki, N.S., "Preparation of Zeolites 3A and 5A from Locally Available Raw Materials and Their Extrusion with Different Binders", M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (2000).

9- Majeed, N.S., "Rotary Disk Spherical Granulation of Prepared Zeolite and Experimental Study of the Factors Affecting Granules Size and Properties", M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (1999).

10- Flank, W.H.; Fethke, W.P.; and Peeksill, M., "Process for Producing Molecular Sieve Bodies", US Patent, 4, 818, 508, (1989).

11- Dart, J.C., "Standardization of Catalyst Test Methods", AICHE Symposium Series, Vol. 70, 143, (1974).

12- ASTM, "Annual Book of ASTM Standards", Catalysts, D4058-81 and D4179-82, (1986).

13- Rabo, J.A., "Zeolite Chemistry and Catalysis ", Chem. Soc., 34, (1976).