

دانشگاه یزد

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی خواص ساختاری، مکانیکی و الکترونی زئولیت ABW و
زئولیت‌های Li-ABW آبدار و بدون آب با استفاده از محاسبات
کوانتومی

استاد راهنما:

دکتر حسین محمدی منش

استاد مشاور:

دکتر محمد کمالوند

پژوهش و نگارش:

علیرضا عباسپور

مهر ۹۲

چکیده

زئولیت‌ها، کاربردهای تجاری فراوانی در عرصه‌های مختلف کاتالیزوری، جذبی و تبادل یونی پیدا کرده‌اند. با وجود این، خواص مکانیکی زئولیت‌ها هنوز به خوبی مطالعه نشده است. با افزایش کاربرد زئولیت‌ها در دیگر حوزه‌ها، از این پس خواص مقاومتی و سختی آن‌ها نیز جزء پارامترهای مهم محسوب می‌شود. نظریه‌ی تابعی چگالی بستر نظری ارزشمندی را برای مطالعه گسترده‌ی وسیعی از مواد با ویژگی‌های متنوع فراهم آورده است. دسته معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم از مهم‌ترین راهکارهای موجود برای بروز توانمندی‌های این نظریه است. در این پایان‌نامه کلیه محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با کد PWscf که مبتنی بر روش شبه پتانسیل و استفاده از امواج تخت به عنوان توابع پایه است، انجام می‌شود. همچنین با تغییر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم و حضور مولکول آب و عدم حضور مولکول آب به عنوان مولکول مهمان در زئولیت ABW و Li-ABW تأثیرات مولکول مهمان و کاتیون‌های غیر چارچوبی را بر مدول حجمی و انرژی همدوسی بررسی کردیم. انرژی‌های چسبندگی زئولیت‌های مختلف به میزان قابل ملاحظه‌ای مستقل از ساختار اتمی محلی و به‌ویژه توزیع زاویه‌ی Si-O-Si است. در این پروژه، گزارشی در مورد پیش‌بینی‌های ثابت‌های کشسانی زئولیت Li-ABW ارائه شده است. این ماده شدیداً ناهمسانگرد است، و در جهت [۱۰۰] سخت‌ترین است. یکی از پارامترهایی که در کاربرد مواد مختلف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، ساختار الکترونی نواری است. همچنین با رسم ساختار الکترونی نواری زئولیت Li-ABW با حضور مولکول آب و بدون حضور مولکول آب، اثر مولکول مهمان را بر خواص الکترونی بررسی و مشاهده شد شکاف نواری با حضور مولکول آب کاهش می‌یابد. محاسبات توپولوژی توسط کد TECD که از چگالی بار الکترونی به دست آمده از PWscf استفاده می‌کند، انجام شد.

فهرست مطالب

فصل اول: زئولیت

۱-۱ تاریخچه	۳
۲-۱ مشخصات زئولیت‌ها	۴
۱-۲-۱ مشخصات بلور شناسی زئولیت‌ها	۵
۲-۲-۱ مشخصات شیمیایی زئولیت‌ها	۷
۳-۲-۱ مشخصات فیزیکی و مکانیکی زئولیت‌ها	۹
۳-۱ طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس سیلیسیم به آلومینیوم	۱۰
۱-۳-۱ زئولیت‌های غنی از آلومینیوم یا سیلیس کم	۱۰
۲-۳-۱ زئولیت‌های سیلیس متوسط	۱۰
۳-۳-۱ زئولیت‌های با سیلیس بالا	۱۱
۴-۱ کاربردها و ویژگی‌های زئولیت‌ها	۱۱
۱-۴-۱ تبادل کاتیون	۱۲
۲-۴-۱ فیلتر مولکولی	۱۲
۳-۴-۱ جاذب و دافع	۱۳
۴-۴-۱ کاربرد زئولیت‌ها بعنوان کاتالیزور	۱۴
۵-۴-۱ کاربردهای زئولیت‌ها در کشاورزی	۱۵
۶-۴-۱ استفاده زئولیت‌ها در دامپروری	۱۷
۷-۴-۱ تصفیه آب و فاضلاب‌ها	۱۸
۸-۴-۱ خالص‌سازی گازها	۱۹
۹-۴-۱ کاربرد در صنایع هسته‌ای	۲۰
۵-۱ زئولیت Li-ABW	۲۱
۱-۵-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی زئولیت Li-ABW	۲۲
۲-۵-۱ مقایسه زئولیت Li-ABW با زئولیت بیکیتایت	۲۶
۳-۵-۱ کاربردهای زئولیت Li-ABW	۲۸

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی به عنوان راهی برای حل مسئله بس ذره‌ای کوانتومی

۳۲	۱-۲ مقدمه
۳۳	۱-۱-۲ تقریب بورن اوپنهایمر
۳۵	۲-۲ نظریه تابعی چگالی
۳۵	۱-۲-۲ قضایای هوهنبرگ و کوهن
۳۶	۲-۲-۲ روش کوهن شم
۴۰	۲-۲-۲ انرژی تبادل همبستگی
۴۲	۳-۲ حل معادلات
۴۲	۱-۳-۲ انتخاب امواج تخت به عنوان توابع پایه
۴۳	۴-۲ روش شبه پتانسیل
۴۵	۱-۴-۲ شرایط لازم برای یک شبه پتانسیل مرغوب
۴۶	۲-۴-۲ روش تولید شبه پتانسیل
۴۸	۳-۴-۲ شبه پتانسیل‌های نرم - پایسته و فوق نرم
۵۵	۴-۴-۲ انتخاب شبه پتانسیل
۵۵	۵-۲ توصیف کوانتومی پیوند شیمیایی
۵۵	۱-۵-۲ مقدمه
۵۶	۲-۵-۲ بررسی توپولوژیکی چگالی بار الکترونی

فصل سوم: مطالعه ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ژئولیت ABW

۶۰	۱-۳ مقدمه
۶۱	۲-۳ خواص تقارنی ژئولیت ABW
۶۳	۳-۳ انتخاب شبه پتانسیل
۶۵	۴-۳ بهینه‌سازی پارامترهای محاسباتی
۶۵	۱-۴-۳ تعداد نقاط k
۶۷	۲-۴-۳ انرژی قطع
۷۲	۵-۳ بررسی خواص ساختاری
۷۲	۱-۵-۳ محاسبه‌ی ثابت‌های شبکه
۷۹	۲-۵-۳ آسایش

۸۲ محاسبه‌ی مدول حجمی
۸۳ بررسی خواص مکانیکی
۸۴ کرنش
۸۵ تنش
۸۶ منحنی تنش-کرنش
۸۸ محاسبه ضرایب الاستیک
۸۹ محاسبه توپولوژی چگالی بار الکترونی
۸۹ اهمیت چگالی الکترونی
۹۰ نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی
۹۰ چگالی نقطه بحرانی پیوند
۹۱ خواص الکترونی
۹۸ تأثیرات مولکول هیدروژن به عنوان مولکول مهمان در زئولیت‌ها بر خواص الکترونی
۹۸ مقدمه
۹۹ تأثیر مولکول هیدروژن بر خواص الکترونی
۱۰۲ نتیجه‌گیری
۱۰۴ مراجع

فهرست جداول

- جدول (۱-۳) نشانه گذاری بین المللی برای سه گروه نقطه‌ای اورتورومبیک ۶۲
- جدول (۲-۳) مختصات جزئی کارتیزین اتم‌های موضع ۱ (۱۰ اتم پایه) سلول واحد ژئولیت Li-ABW ۶۳
- جدول (۳-۳) پارامترهای شبکه بهینه شده برای ژئولیت ABW با شبه پتانسیل‌های متفاوت (ثابت‌های شبکه و طول پیوند بر حسب Å، زاویه O-Si-O بر حسب deg) ۶۴
- جدول (۴-۳) مقادیر محاسبه شده انرژی کل بهینه بر حسب Ryd، حجم بهینه بر حسب a.u.^3 ۷۸
- جدول (۵-۳) ستون‌های جدول به ترتیب نشان‌دهنده انرژی هم‌دوسی بر حسب Ryd، طول پیوند Si-O بر حسب Å، زاویه T-O-T و زاویه O-Si-O و زاویه O-Al-O بر حسب deg ۸۰
- جدول (۶-۳) مقادیر محاسبه شده پارامترهای شبکه‌ی بر حسب Å، مدول حجمی بر حسب GPa و مشتق مدول حجمی ۸۳
- جدول (۷-۳) ضرایب الاستیکی محاسبه شده برای ژئولیت Li-ABW بر حسب GPa ۸۹

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) تصویر SEM از زئولیت‌های NaX و Na-LEV ۵
- شکل (۲-۱) واحدهای ساختاری ثانویه در زئولیت‌ها ۶
- شکل (۳-۱) واحدهای ساختاری ترکیبی زئولیت‌ها ۷
- شکل (۴-۱) نمایش شماتیک از یک ابرسل زئولیت Li-ABW ۲۱
- شکل (۵-۱) تصویری از زئولیت Li-ABW در جهت محور c ۲۲
- شکل (۶-۱) نمایش زنجیره‌های آب در سه زئولیت (الف) Na-ABW (ب) Li-ABW (ج) Bikitaite ۲۳
- شکل (۷-۱) تصویر گوی و میله‌ای از ساختار زئولیت Li-ABW در راستای محور a ۲۴
- شکل (۸-۱) تصویر SEM زئولیت Li-ABW ۲۶
- شکل (۹-۱) قطر کانال تک بعدی زئولیت Li-ABW ۲۷
- شکل (۱۰-۱) نمایش زئولیت‌ها در طول کانال‌های حلقه ۸ عضوی (الف) Bikitaite (ب) Li-ABW ۲۷
- شکل (۱-۲) نمایشی از شبه پتانسیل و شبه تابع موج در مقایسه با پتانسیل و تابع موج اصلی الکترون‌ها ۴۴
- شکل (۲-۲) نمونه ای از نقاط بحرانی مختلف ۵۷
- شکل (۱-۳) صفحات سیستم اورتورومبیک در راستاهای [۰۰۱]، [۰۱۰]، [۱۰۰] ۶۱
- شکل (۲-۳) انرژی کل زئولیت Li-ABW آبدار برحسب تعداد نقاط k ۶۶
- شکل (۳-۳) انرژی کل زئولیت ABW برحسب تعداد نقاط k ۶۷
- شکل (۴-۳) تفاوت انرژی کل زئولیت ABW بازای دو حجم متفاوت بر حسب انرژی قطع ۶۹
- شکل (۵-۳) تفاوت انرژی کل زئولیت Li-ABW آبدار بازای دو حجم متفاوت بر حسب انرژی قطع ۶۹
- شکل (۶-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت ABW جهت بهینه کردن ثابت شبکه a ۷۴
- شکل (۷-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW بدون آب جهت بهینه کردن ثابت شبکه a ۷۴
- شکل (۸-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW آبدار جهت بهینه کردن ثابت شبکه a ۷۵
- شکل (۹-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت ABW جهت بهینه کردن ثابت شبکه b ۷۵
- شکل (۱۰-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW بدون آب جهت بهینه کردن ثابت شبکه b ۷۶
- شکل (۱۱-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW آبدار جهت بهینه کردن ثابت شبکه b ۷۶
- شکل (۱۲-۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت ABW جهت بهینه کردن ثابت شبکه c ۷۷

- شکل (۳-۱۳) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW بدون آب جهت بهینه کردن ثابت شبکه c ۷۷
- شکل (۳-۱۴) منحنی انرژی کل برحسب حجم کل زئولیت Li-ABW آبدار جهت بهینه کردن ثابت شبکه c ۷۸
- شکل (۳-۱۵) تصویر زئولیت ABW در راستای محور [۰۰۱] ۸۱
- شکل (۳-۱۶) تصویر زئولیت Li-ABW بدون آب در جهت [۰۰۱] ۸۱
- شکل (۳-۱۷) تصویر زئولیت Li-ABW آبدار در جهت [۰۰۱] ۸۲
- شکل (۳-۱۸) نمودار طرح وار تنش- کرنش یک ماده چکش خوار ۸۶
- شکل (۳-۱۹) نمودار طرح وار تنش- کرنش یک ماده ترد ۸۷
- شکل (۳-۲۰) نمودار محاسبه شده تنش برحسب کرنش در جهت [۱۰۰] برای زئولیت Li-ABW آبدار ۸۷
- شکل (۳-۲۱) توزیع نقاط بحرانی پیوندی در زئولیت ABW (نماد B نشان دهنده نقاط پیوندی هستند) ۹۱
- شکل (۳-۲۲) نمودار ساختار نواری زئولیت Li-ABW بدون آب ۹۳
- شکل (۳-۲۳) نمودار ساختار نواری زئولیت Li-ABW آبدار ۹۳
- شکل (۳-۲۴) نمودار ساختار نواری زئولیت ABW ۹۴
- شکل (۳-۲۵) نمودار چگالی حالت‌های الکترونی زئولیت Li-ABW آبدار ۹۶
- شکل (۳-۲۶) نمودار چگالی حالت‌های الکترونی زئولیت ABW ۹۶
- شکل (۳-۲۷) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای اوربیتال p اتم اکسیژن زئولیت Li-ABW آبدار ۹۷
- شکل (۳-۲۸) نمودار چگالی حالت‌ها الکترونی جزئی اوربیتال ۲s اتم لیتیم ۹۸
- شکل (۳-۲۹) ساختار نواری زئولیت Li-ABW در حضور مولکول هیدروژن به عنوان مهمان ۱۰۰
- شکل (۳-۳۰) ساختار نواری زئولیت Na-ABW در حضور مولکول آب ۱۰۱
- شکل (۳-۳۱) ساختار نواری زئولیت Na-ABW بدون آب ۱۰۱

فصل اول

زئولیت

در این فصل ابتدا به طور مختصر به معرفی ژئولیت‌ها، طبقه‌بندی آن‌ها، انواع واحدهای ساختاری، بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربرد آن‌ها پرداخته شده است. سپس با توجه به بررسی خواص ساختاری، مکانیکی و الکترونی ژئولیت با توپولوژی ABW در این پایان‌نامه، توضیحاتی در مورد ویژگی‌ها و کاربردهای ژئولیت Li-ABW ارائه شده است.

۱-۱ تاریخچه

کرونستد^۱، کانی شناس سوئدی در سال ۱۷۵۶، همزمان با کشف ژئولیت استیلیت^۲، ژئولیت‌ها را به عنوان گروهی از کانی‌ها معرفی کرد. واژه ژئولیت از واژه‌های یونانی $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$ و $\delta\epsilon\omicron\sigma$ به معنی سنگ جوشان گرفته شده است، زیرا هنگامی که در برابر فوتک کانی شناسی قرار می‌گیرد و گرم می‌شود، آب آن به صورت بخار بیرون می‌رود و منظره‌ای همانند جوشیدن پدید می‌آورد. در حال حاضر واژه ژئولیت به هر نوع آلومینیوسیلیکاتی که ویژگی‌های خاصی را نشان دهند، اطلاق می‌شود [۱]. دامور^۳ (۱۸۷۵) دریافت، بی‌آنکه شبکه ژئولیت‌ها از هم بپاشند و ویران شود، می‌توانند آب خود را از دست بدهند یا آگیری کنند. مطالعات فریدل^۴ (۱۸۹۶) نشان می‌دهد مایعات گوناگون مانند بنزین، الکل، کلروفرم و جیوه به وسیله ژئولیت‌هایی که آب خود را از دست داده‌اند، جذب می‌شوند. جین^۵ (۱۹۰۹) نشان داد که بعضی از ژئولیت‌ها نظیر شابازیت^۶ دارای خاصیت جذب بعضی از گازها نظیر هیدروژن، آمونیاک و غیره هستند. جانسن^۷ (۱۹۱۴)، برادلی^۸ (۱۹۲۸) و کر^۹ (۱۹۳۱) به وجود ژئولیت‌ها در توف‌ها و رسوب‌های دریاچه‌های شور اشاره کرده‌اند. رینارد^{۱۰} و مری^{۱۱} (۱۸۹۱) در جریان انجام تحقیقات زمین‌شناسی چالنجر وجود

¹ Cronstedt

² Stilbite

³ Damour

⁴ Feriedel

⁵ Jean

⁶ Chabazite

⁷ A.Johannsen

⁸ W.H.Bradley

⁹ Kerr

¹⁰ Renard

¹¹ Murray

ژئولیت‌هایی از نوع فیلیپسیت^۱ و کلینوپتیلولیت^۲ را در رسوب‌های ژرف دریا گزارش کردند. در بررسی‌های آغازین، تنها بلورهای ژئولیتی با خاستگاه هیدرو ترمال موجود در سنگ‌های آذرین به عنوان ژئولیت شناخته می‌شدند و از آنجایی که این‌گونه ژئولیت‌ها، انباشته‌ها یا کانی‌هایی اقتصادی و مطلوب نبودند، لذا شیمیدان‌ها تلاش‌های فراوانی کردند تا بتوانند ژئولیت‌ها را به طور مصنوعی تهیه کنند. ساخت نخستین ژئولیت‌های مصنوعی در سال ۱۸۹۰ گزارش شده است، برای مثال مردنیت^۳، هلاندیت^۴ و کلینوپتیلولیت به ترتیب در سال‌های ۱۹۴۸، ۱۹۶۳، ۱۹۷۷ به طور مصنوعی ساخته شدند. گسترش روز افزون مطالعات انجام شده بر روی ژئولیت‌ها، حضور آن‌ها را در بسیاری از کشورها از جمله آمریکا، ژاپن، چین، کره، مکزیک، ایران، ترکیه، آلمان، مجارستان، بلغارستان، ایتالیا و غیره مشخص ساخته است [۲].

۱-۲ مشخصات ژئولیت‌ها

ژئولیت‌ها کانی‌های آلومینیوسیلیکات آبدار که دارای عناصر فلزی قلیایی و یا قلیایی خاکی به ویژه سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و بارییم هستند. ژئولیت‌ها ارتباط تنگاتنگی با فلدسپات‌ها و فلدسپاتوئیدها دارند. انواع مختلف ژئولیت در ساختمان شبکه سه بعدی سیلیکات‌های آبدار نوع داربستی متبلور می‌شوند. این مواد شبیه اسفنج بوده، با ساختاری بسیار منظم‌تر و حفره‌هایی که اندازه‌ی آن‌ها در حد ابعاد مولکولی است. این ترکیبات، مملو از ساختارهای قفس مانند و کانال مانند بوده و از پایداری زیاد در برابر گرما و ظرفیت وسیع تبادل یون برخوردارند [۳]. شکل (۱-۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM) از ژئولیت‌های NaX و Na-LEV را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل پیداست ژئولیت Na-LEV دارای بلور نامنظم و ژئولیت NaX حاوی تجمعی از قطعات کوچک بلور است [۴].

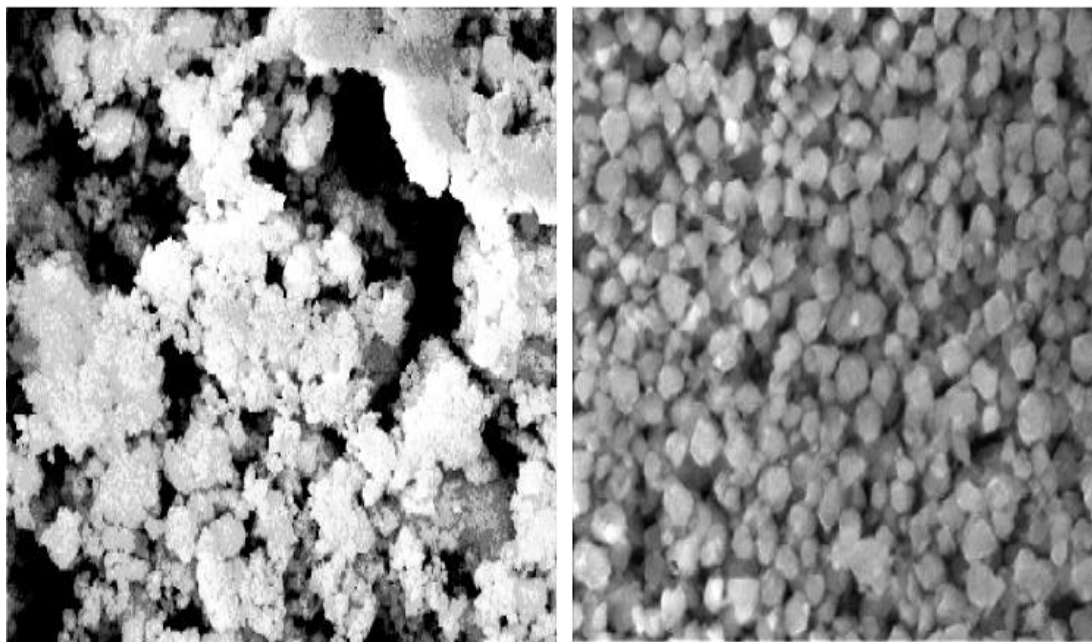
¹ Phillipsite

² Clinoptilolite

³ Mordenite

⁴ Heulandite

⁵ Scanning Electron Micrographs



Na-LEV

NaX

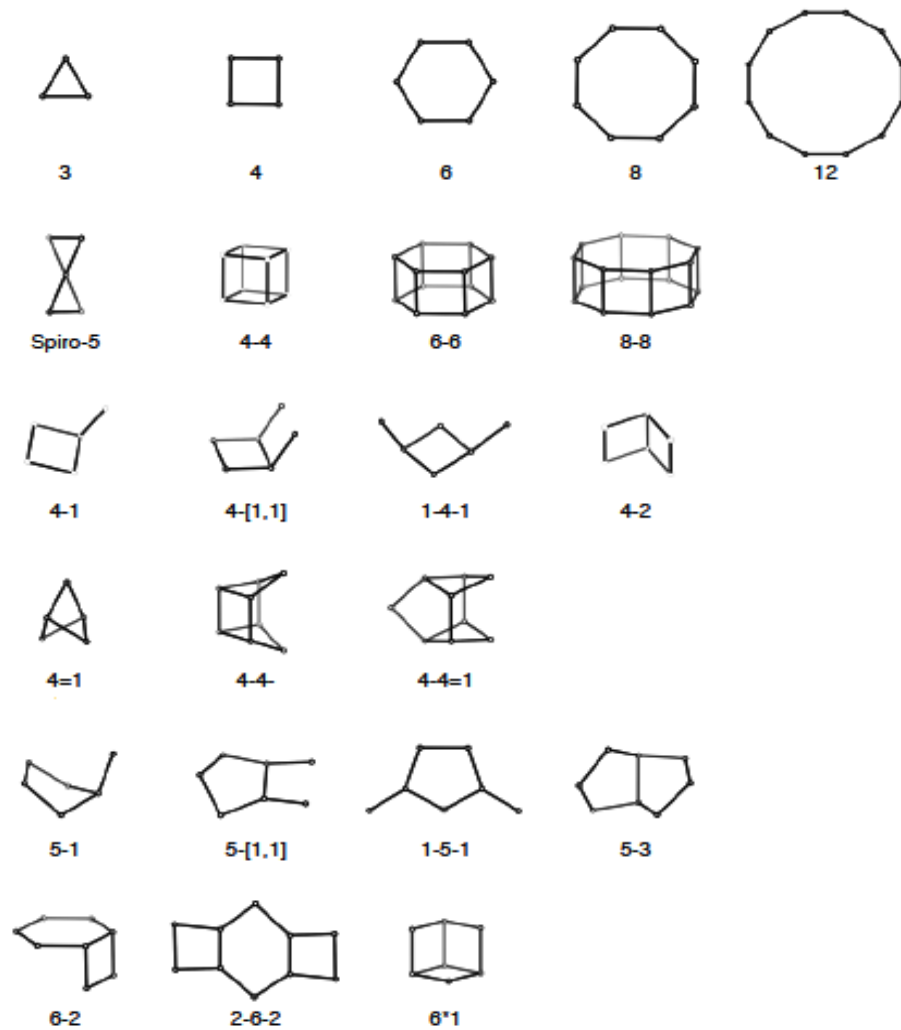
شکل (۱-۱) تصویر SEM از زئولیت‌های NaX و Na-LEV [۴].

۱-۲-۱ مشخصات بلور شناسی زئولیت‌ها

ساختار زئولیت‌ها را بطور معمول بر حسب واحدهای ساختمانی اساسی آن‌ها رده‌بندی می‌کنند. چهار وجهی‌های TO_4 (Al و T=Si) واحدهای ساختاری اولیه^۱ زئولیت‌ها را تشکیل می‌دهند. واحدهای ساختاری اولیه، توسط اتم‌های اکسیژن که در گوشه‌هایشان وجود دارد به یکدیگر متصل می‌شوند تا انواع مختلف واحدهای ساختاری ثانویه^۲ را ایجاد کنند. انواع واحدهای ساختاری ثانویه در شکل (۲-۱) آمده است. این واحدها شامل حلقه‌های منفرد ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ ضلعی، حلقه‌های مضاعف ۴-۴، ۶-۶، ۸-۸، ۲-۶ ضلعی و حلقه‌های شاخه‌دار است [۵].

¹ Primary Building Units (PBU)

² Secondary Building Units (SBU)






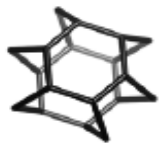








شکل (۲-۱) واحدهای ساختاری ثانویه در زئولیت‌ها [۵].

این واحدهای ساختاری ثانویه نیز با یکدیگر ترکیب می‌شوند و واحدهای ساختاری ترکیبی^۱ را به وجود می‌آورند. واحدهای ساختاری ترکیبی براساس تعداد اتم‌های T موجود در واحد طبقه‌بندی شده‌اند. توسط انجمن بین المللی زئولیت یک کد سه حرفی به هر زئولیت نسبت داده می‌شود. تاکنون بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی شناخته و بیش از ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی

¹ Composite Building Units (CBU)

ساخته شده است. در شکل (۳-۱) واحدهای ساختاری ترکیبی و کد سه حرفی برخی از ژئولیت‌ها آمده است.

<p><i>ton</i> 15T</p>  <p>CFI, IHW, IWV, MTT, NES, SFE, SSY, TON, UTL</p>	<p><i>aww</i> 16T</p>  <p>AWW, SAO</p>	<p><i>d8r</i> 16T</p>  <p>MER, PAU, RHO, SBE, TSC</p>	<p><i>rte</i> 16T</p>  <p>RTE, RUT</p>
<p><i>can</i> 18T</p>  <p>AFG, CAN, ERI, FAR, FRA, GIU, LIO, LOS, LTL, LTN, MAR, MOZ, OFF, SAT, SBS, SBT, TOL, -WEN</p>	<p><i>mso</i> 18T</p>  <p>MSO, SZR</p>	<p><i>gis</i> 20T</p>  <p>ATT, GIS, SIV</p>	<p><i>mtn</i> 20T</p>  <p>DDR, DOH, MEP, MTN</p>
<p><i>atn</i> 24T</p>  <p>ATN, SBE</p>	<p><i>gme</i> 24T</p>  <p>AFT, AFX, EAB, EON, GME, MAZ, OFF</p>	<p><i>sod</i> 24T</p>  <p>EMT, FAR, FAU, FRA, GIU, LTA, LTN, MAR, SOD, TSC</p>	<p><i>los</i> 30T</p>  <p>FRA, LIO, LOS, TOL</p>

شکل (۳-۱) واحدهای ساختاری ترکیبی ژئولیت‌ها [۶].

۲-۲-۱ مشخصات شیمیایی ژئولیت‌ها

چارچوب بلوری ژئولیت‌ها، ساختاری چهار وجهی با فرمولی عمومی $(T=Si \text{ و } Al) TO_4$ است. از اتصال این چهار وجهی‌ها به یکدیگر یک شبکه‌ی اتمی پیچیده ولی تکرارپذیر با حفره‌های منظم ایجاد می‌شود. این حفره‌ها به وسیله‌ی کانال‌هایی به هم متصل می‌گردند و مولکول‌های مهمان با اندازه‌های مناسب می‌توانند درون این حفره‌ها قرار گیرند. در صورت وجود آلومینیوم نیاز به حضور کاتیون‌های فلزی در ساختار دارند تا بار کل چارچوب را خنثی نگه دارند. این کاتیون‌های

فلزی به عنوان کاتیون غیر چارچوبی¹ شناخته می‌شوند. ترکیب ژئولیت اغلب به صورت $\frac{a}{n}M[(AlO_2)_a(SiO)_b] \cdot WH_2O$ نشان داده می‌شود. که در آن M یک کاتیون n ظرفیتی، W تعداد مولکول‌های آب و مجموع a+b، شمار کل چهاروجهی‌های موجود در هر واحد سلولی ژئولیت است. ساختار ژئولیت‌ها از سه بخش پدید آمده است:

۱- چارچوب آلومینیوسیلیکات

۲- فضاهای خالی موجود در چارچوب یاد شده که در برگیرنده‌ی کاتیون‌های گوناگون است.
 ۳- مولکول‌های آب، که بطور معمول آن‌ها را به عنوان یک فاز به دام افتاده و محبوس شده در نظر می‌گیرند.

فرمول شیمیایی $M_xD_y[Al_{(x+2y)}Si_{(n-(x+2y))}O_{2n}] \cdot mH_2O$ نیز برای نشان دادن ژئولیت‌ها استفاده می‌شود. در این فرمول، M کاتیون‌های یک ظرفیتی Li، K، Na و D کاتیون‌های دو ظرفیتی است.

آلومینیو فسفات‌ها ($AlPO_4$) به شدت در حال تغییر واحدهای AlO_2^- و PO_4^+ هستند، و این چارچوب خنثی، ارگانوفیلی و غیر اسیدی است. جانشینی P توسط Si باعث تشکیل سیلیکو آلومینیو فسفات‌هایی با توانایی‌های تبادل کاتیونی بسیار بالا می‌شود. کشف این جامدات به توسعه‌ی ساختارهای متعدد و جدیدی منجر شده است. ژئولیت‌ها دارای کاتیون‌های فعال و آماده‌ای هستند که در مکان‌هایی در حفره‌ها، دیواره‌ی کانال‌ها و یا به طور آزاد درون کانال‌ها جای گرفته‌اند. هدایت الکتریکی ژئولیت از حرکت کاتیون در درون شبکه ناشی می‌شود. هدایت الکتریکی به اندازه کاتیون و اندازه کانال‌های درون ساختمان ژئولیت وابستگی زیادی دارد و افزایش مولکول‌های آب در ساختمان ژئولیت باعث افزایش هدایت الکتریکی آن می‌شود [۷]. ژئولیت‌ها در حالت خالص بی‌رنگ هستند. اگر کاتیون‌های قلیایی خاکی موجود در ژئولیت به وسیله یون‌های فلزهای واسطه تبادل شوند، باعث تغییر رنگ آن‌ها می‌شود. زاویه‌ی O-T-O در

¹ Nonframework

TO₄ نزدیک به چهار وجهی است، در حالیکه زاویه T-O-T که به چهار وجهی متصل هستند می‌توانند بین محدوده‌ی وسیع ۱۸۰° - ۱۲۵° متغیر باشند [۸].

۳-۲-۱ مشخصات فیزیکی و مکانیکی زئولیت‌ها

زئولیت‌ها از نظر ترکیب، پاراژنز^۱ و محل پیدایش با همدیگر همسانی چشمگیر دارند. این کانی‌ها در بردارنده مقدار زیادی آب هستند و سختی آن‌ها در محدوده‌ی ۴ تا ۵ در مقیاس موس و جرم حجمی آن‌ها از ۲ تا ۲/۴ در مقیاس $\frac{g}{cm^3}$ متغیر است [۷]. جدیدترین اطلس انواع چارچوب زئولیت، در حدود ۱۳۴ ساختار چارچوبی را لیست می‌کند. بهترین موضوع برای تشخیص زئولیت از سیلیکات‌های متراکم‌تر، مقدار اتم‌ها که به صورت چهار وجهی یکسان شده‌اند در حجم A^3 ۱۰۰۰ است. این مقدار، که به عنوان دانسیته چارچوب شناخته می‌شود، کمتر از ۲۱ اتم در هر A^3 ۱۰۰۰ برای زئولیت‌ها است. به طور کلی چگالی به ساختمان زئولیت و نوع کاتیون‌های حاضر در آن بستگی دارد. چگالی زئولیت‌ها کم و در محدوده ۱/۹ تا ۲/۳ در مقیاس $\frac{g}{ml}$ است [۹]. تبادل کاتیون‌های موجود در ساختار زئولیت با کاتیون‌های سنگین‌تر باعث افزایش چگالی می‌شود. حجم درونی زئولیت‌ها، شامل قفس‌ها یا کانال‌هایی است که اندازه حفره می‌تواند از ۰/۲nm تا ۰/۸nm و حجم‌های حفره از ۰/۱ تا ۰/۳۵ با واحد $\frac{cm^3}{g}$ متغیر باشد. این حفره‌ها می‌تواند کمی انعطاف‌پذیری با تغییرات در دما و از راه اثر مقابل میزبان - مولکول مهمان نشان دهد. زئولیت‌ها از نظر اندازه‌ی منافذ به چهار گروه با منافذ کوچک، متوسط، بزرگ و خیلی بزرگ تقسیم می‌شوند. چهار نوع منفذ شناخته شده در زئولیت‌های آلومینیوسیلیکات، شامل حلقه‌های ۸، ۱۰، ۱۲ و بزرگتر از ۱۲ ضلعی هستند [۷].

¹ Paragenesis

۱-۳ طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس سیلیسیم به آلومینیوم ($\frac{Si}{Al}$)

پایداری ترمال زئولیت‌ها در محدوده‌ی دمایی بزرگ متغیر است. دمای تجزیه برای زئولیت‌های با سیلیس کم 700°C و برای زئولیت کاملاً سیلیسی 1300°C است. زئولیت‌های با سیلیس کم در اسیدهای معدنی در حال جوش پایدار نیستند، در حالی که زئولیت‌های با سیلیس بالا در آن پایدارند. زئولیت‌های با سیلیس کم آب دوست هستند، در حالی که زئولیت‌های با سیلیس بالا آب گریز هستند. غلظت کاتیون، انتخاب تبادلی به طور عمده‌ای با نسبت‌های $\frac{Si}{Al}$ متغیر است و نقش مهمی در جذب سطحی، کاتالیست و کاربردهای تبادل یونی بازی می‌کند. اگرچه اسیدیته با افزایش $\frac{Si}{Al}$ کاهش می‌یابد، اما استحکام اسید و ضرایب پروتون با کاهش آلومینیوم افزایش می‌یابد [۱۰].

۱-۳-۱ زئولیت‌های غنی از آلومینیوم یا سیلیس کم ($\frac{Si}{Al} \simeq 0$)

میهن^۱ و برک^۲ در سال ۱۹۵۹، زئولیت‌های A و X را گزارش کرده‌اند. با این وجود که چارچوب‌های جدید بسیاری از آن زمان کشف شده‌اند، اما این زئولیت‌ها هنوز از اهمیت تجاری برخوردار هستند. زئولیت‌های A و X دارای بالاترین محتویات کاتیون هستند و برای تبادل یونی، بسیار عالی هستند [۱۰].

۱-۳-۲ زئولیت‌های سیلیس متوسط

برک ترکیب زئولیت Y را در سال ۱۹۶۴ گزارش کرد. کاهش محتوی Al هم باعث پایداری ترمال و هم پایداری اسیدی شده است.

¹ Mihon

² Breck

۳-۳-۱ زئولیت‌های با سیلیس بالا ($\frac{Si}{Al} \geq 10$)

زئولیت‌های با نسبت $\frac{Si}{Al}$ بالا در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ گزارش شده که بهترین نمونه شناخته شده ZSM-5 بود. حتی در صورتی که محتوی Al کم باشد، اسیدیته معلوم شده توسط این زئولیت‌ها برای واکنش‌های کاتالیزوری هیدروکربن کافی است. آلومینیوم زدایی باعث ایجاد چارچوب‌هایی با پایداری گرمایی بالاتر و خواص کاتالیزوری می‌شود [۱۱].

۴-۱ کاربردها و ویژگی‌های زئولیت‌ها

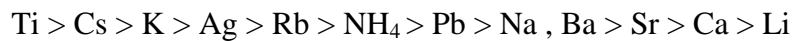
زئولیت در فیلتر مولکولی، کنترل آلودگی، تولید اکسیژن، تصفیه گاز، ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی، مصارف کشاورزی و غیره کاربرد دارد. ساختار منظم و فضاهای با ابعاد مولکولی زئولیت، جایگیری و جدا شدن اتم‌هایی با قطر کوچکتر را در خود آسان کرده است. خواصی مانند ظرفیت تبادل یون کاتیونی و قدرت تبادل کاتیون‌های اصلی، جذب آب بدون ایجاد هیچ تغییر فیزیکی و شیمیایی در زئولیت و خاصیت جذب مولکول‌های گازی دارد. زئولیت برای جداسازی یون‌های منیزیم و کلسیم در پاک‌کننده‌ها، کود و خاک، غذای حیوانات بکار می‌رود. همچنین برای جداسازی نیتروژن به صورت آمونیاک و فلزات سنگین در کشاورزی آبی و برای جداسازی CO_2 ، SO_2 ، SH_2 ، NH_3 از فضولات جانوری، گازهای زائد، گازهای طبیعی شور و آلوده استفاده می‌شود. زئولیت‌ها می‌توانند مواد سمی یا مواد با فعل و انفعال زیاد را در خود جذب کنند و به این ترتیب استفاده از مواد سمی جذب شده امکان‌پذیر گشته است. از زئولیت‌ها در پلیمریزه کردن پلیمرها و لاستیک‌ها و همچنین در چاپ‌های رنگی استفاده می‌شود. همچنین در صنعت کاغذسازی، شوینده‌های خانگی و در صنعت داروسازی از زئولیت‌ها استفاده می‌شود. در ادامه به توضیح برخی ویژگی‌ها و کاربردهای زئولیت‌ها می‌پردازیم [۱۲، ۱۳].

۱-۴-۱ تبادل کاتیون

این خاصیت به یون‌های با اتصال ضعیف در زئولیت مربوط است که به آسانی با یون‌های دیگر جابه‌جا می‌شوند. زئولیت‌های مختلف از نظر تبادل کاتیونی برای کاتیون‌های مختلف یک سری ترتیب مشخصی دارند. در کلینوپتیولیت، جانشینی از Cs به سوی Mg کاهش می‌یابد.



و در شابازیت، جانشینی از K به سوی Ca کاهش می‌یابد.



برخلاف سایر موادی که قابلیت تبادل یونی دارند، زئولیت‌ها می‌توانند به گونه‌ای گزینشی کاتیون‌ها را از محلول جدا سازند. ارزانی زئولیت‌ها همراه با این حقیقت که یون‌های مبادله کننده آن‌ها یون‌های K^+ ، Ca^{2+} ، Na^{2+} هستند، آن‌ها را قادر می‌سازد که یون‌های فلزات سنگین را از آب‌های ساکن صنعتی جدا کنند. زئولیت‌های طبیعی برای بیرون آوردن یون‌های فلزی از نمک‌های مذاب، استفاده می‌شود [۱۴، ۱۵].

۱-۴-۲ فیلتر مولکولی

چنانچه زئولیت‌ها در دمای ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای چند ساعت حرارت داده شوند، آب موجود در مجاری و فضای کانال مانند آن‌ها آزاد می‌شود و زئولیت‌های بی‌آب به دست می‌آیند. قطر فضاهای کانال مانند، مشخص و تابع ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها است. قطر این فضاها در زئولیت‌های پتاسیم‌دار، سدیم‌دار و کلسیم‌دار به ترتیب ۳، ۴، ۵ آنگستروم است. موادی که ابعاد مولکولی آن‌ها کمتر از قطر فضای زئولیت باشد، جذب می‌شوند و آن‌هایی که بزرگتر هستند، دفع خواهند شد. به عنوان مثال، زئولیتی که قطر کانال آن ۴/۵ آنگستروم است می‌تواند هیدروکربنی مانند اکتان و پنتان را که قطر آن‌ها حدود ۴/۳ آنگستروم است، جذب کند و هیدروکربن‌های ایزو اکتان و ایزو پنتان را که قطر آن‌ها حدود ۵ آنگستروم است را جذب نکند. با استفاده از زئولیت‌ها

می‌توان این مواد هیدروکربنی را از یکدیگر جدا کرد. قابلیت جذب سطحی بعضی از زئولیت‌ها تا ۳۰ درصد وزنشان است. جانشینی کلسیم به جای سدیم به میزان ۳۰ درصد قطر کانال‌های زئولیت را افزایش می‌دهد و جانشینی پتاسیم به جای سدیم موجب کاهش قطر کانال می‌شود. از آنجا که ریز منفذهای زئولیت یکنواخت هستند، از آن می‌توان برای غربال کردن مولکولی براساس اندازه استفاده کرد. همه‌ی زئولیت‌ها غربال مولکولی هستند ولی همه غربال‌های مولکولی، زئولیت نیستند. زئولیت‌هایی مانند مردنیت می‌توانند به عنوان غربال مولکول‌های گازی عمل کنند و گازهایی مانند آمونیاک، سولفید هیدروژن، منواکسید کربن، دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد، بخار آب، اکسیژن، نیتروژن و فرمالدهید را جدا کنند که از این خاصیت در صنایع مختلف از جمله مهندسی شیمی و تصفیه آب و هوا استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷، ۱۸].

۱-۴-۳ جاذب و دافع

کانال‌های زئولیت پس از تخلیه آب، برای جذب سایر مولکول‌های کوچک آماده می‌شوند. این مولکول‌های کوچک، بی‌آنکه راهی برای مولکول‌های بزرگتر وجود داشته باشد، به سوی داخل جذب می‌شوند. اندازه حفره‌های مؤثر توسط ابعاد شبکه کنترل می‌شود. اندازه حفره زئولیت ممکن است توسط تبادل یونی و نوع جذب کمی تغییر کند. یون‌های جذب شده را می‌توان با افزایش فشار با حرارت بیرون کرد یا یون‌های دیگر را جانشین آن کرد. چرخه جذب و دفع ممکن است تکرار شود، تا یکی از محتویات از جریان عملیات خارج شود. بیشتر زئولیت‌ها برای خشک کردن گاز طبیعی و خروج H_2O و CO_2 و سایر ترکیبات سولفوری استفاده می‌شود. زئولیت‌ها نسبت به سایر خشک‌کننده‌ها در برابر انسداد پایدارترند، زیرا می‌توان آن‌ها را با حفره‌های بسیار کوچک انتخاب کرد. در نتیجه عناصر بزرگ و یا آنهایی که به آسانی پلیمریزه می‌شوند، نمی‌توانند به سادگی داخل شوند و سطح خشک‌کن را مسدود کنند. شتابزیت برای خشک کردن گار کلر و هالیدهای کربن مناسب است. زئولیت‌های طبیعی خواص بسیاری در غنی کردن اکسیژن دارند. با انتخاب زئولیت مناسب می‌توان بسیاری از گازهای غیر متراکم را جدا کرد. به خاطر سطح جانبی