

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

محاسبه و بررسی نفوذ و جذب برخی گازها در زئولیت - بتا با استفاده از

روش شبیه سازی دینامیک مولکولی

اساتید راهنما

دکتر حسین محمدی منش

دکتر سامان علوی

استاد مشاور

دکتر محمدرضا هادیان

پژوهش و نگارش: سعیده تشکر

مهر ۹۰

از سردر اصلی دانشگاه که وارد شوی، مستقیم به سمت مجتمع‌ها، چند قدم مانده به مسجد، جایی است؛ فاصله‌اش تا عرش خدا اندک.

دلم که می‌گرفت از هیاهوی درس و دانشگاه و مدرنیزه و هزار حرف‌های تکراری، لحظه‌ای نشستن کنار این معراج نظرکنندگان به عرش خدا، چه آرام می‌کرد دل غبار گرفته‌ام را.

پنج پیر طریقت معرفت، که حک شده روی مزارشان تنها سن و سالی نزدیک به من و

دیگر هیچ.

چه خالی است جای نام و نشان‌شان . . .

تقدیم به شهدای گمنام دانشگاه یزد

پروردگار عقل و خرد را شاکرم که ایمان به کتابش را نصیبم کرد و هدایتگر درون را شوق و انگیزه‌ی آموختن داد و درود خدا بر بنده‌اش محمد (ص) که باران خرد و مهربانی است. با ژرفترین سپاس‌ها از قلب پاک و مهربان پدر و مادرم برای همه‌ی محبت‌ها، فرزاندگی‌ها و تشویق‌هایشان.

مراتب سپاس و قدردانی خود را از استاد راهنمای بزرگووارم جناب آقای دکتر محمدی‌منش که راهنما و روشنگر اصلی من در این تحقیق بودند ابراز می‌دارم و از خداوند متعال سلامت و توفیق روز افزون ایشان را خواستارم.

از استاد راهنمای دومم جناب آقای دکتر علوی که از نظرات ارزنده و مفید ایشان استفاده نموده‌ام کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر هادیان که مشاوره‌ی این پایان‌نامه را به عهده گرفتند تشکر می‌کنم و همچنین از استادان گرامی جناب آقای دکتر نمازیان و آقای دکتر کمالوند برای توجهات ارزنده‌شان سپاسگزارم.

چکیده

ژئولیت‌ها جامداتی بلوری با حفره‌های بسیار ریز هستند که از آن‌ها به عنوان جاذب و کاتالیزور در صنعت پتروشیمی و سایر صنایع شیمیایی می‌توان استفاده کرد. لذا بررسی نفوذ و مهاجرت مولکول‌های مهمان در ژئولیت‌ها حائز اهمیت می‌باشد. ژئولیت-بتا به دلیل دارا بودن مقدار سیلسیم فراوان و همچنین حلقه‌های ۱۲ عضوی یک ژئولیت بسیار مناسب برای استفاده در صنعت پتروشیمی محسوب می‌شود. یکی از بهترین روش‌ها برای محاسبه‌ی ضرایب نفوذ مولکول‌های مهمان در ژئولیت‌ها روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌باشد. این روش برای محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های بین‌اتمی به یک تابع انرژی پتانسیل نیاز دارد که میدان نیرو نامیده می‌شود و می‌توان آن‌ها را از مقالات معتبر استخراج کرد. در این تحقیق ضرایب خودنفوذی، انرژی جذب، انرژی فعال‌سازی و توابع توزیع شعاعی بنزن در ژئولیت-بتا با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه شده است و هدف از این تحقیق بررسی اثرات دما و بارگذاری روی رفتار دینامیکی و نفوذ مولکول‌های مهمان می‌باشد. برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از نرم‌افزار شبیه‌سازی DL-POLY استفاده شده است. برای تهیه‌ی سل شبیه‌سازی از ۲۷ سلول واحد ($3 \times 3 \times 3$) ژئولیت استفاده و شرایط مرزی دوره‌ای نیز اعمال شده است. شبیه‌سازی‌ها برای ژئولیت-بتا در دماهای ۳۰۰ تا ۹۰۰ کلوین و بارگذاری ۱، ۲ و ۳ مولکول مهمان بر سلول واحد انجام شد. برای محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های لنارد-جونز از یک شعاع قطع ۱۳ آنگستروم استفاده شده است. در ابتدا برای رساندن سامانه به تعادل از مجموعه اجزای NVT استفاده کردیم. سپس برای تعیین خواص دینامیکی، شبیه‌سازی‌ها با استفاده از مجموعه‌ی NVE انجام شدند. در پایان مشاهده کردیم که با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک مولکول‌ها ضریب نفوذ افزایش می‌یابد و با افزایش بارگذاری ضرایب خودنفوذی بنزن کاهش می‌یابد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۲	۱-۱- معرفی زئولیت‌ها
۴	۲-۱- طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس اندازه‌ی منافذ
۴	۳-۱- تعریف کانال در زئولیت
۵	۴-۱- واحدهای ساختاری زئولیت‌ها
۵	۱-۴-۱- واحدهای ساختاری اولیه، ثانویه و ترکیبی
۶	۲-۴-۱- واحدهای ساختاری زنجیری توسعه یافته
۷	۳-۴-۱- واحدهای ساختاری ورقه
۸	۵-۱- نام‌گذاری زئولیت‌ها
۸	۶-۱- بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌ها
۸	۱-۶-۱- رنگ
۹	۲-۶-۱- اندازه‌ی ذرات
۹	۳-۶-۱- چگالی
۹	۴-۶-۱- هدایت الکتریکی
۹	۵-۶-۱- سختی
۱۰	۶-۶-۱- پایداری گرمایی و مقاومت در برابر اسید
۱۰	۷-۱- کاربردهای زئولیت‌ها
۱۱	۱-۷-۱- کاربرد زئولیت‌ها به عنوان غربال مولکولی و جاذب
۱۱	۲-۷-۱- کاربرد کاتالیزوری زئولیت‌ها

۱۳ ۱-۲-۷-۱- زئولیت‌ها و چرخه‌ی کاتالیزوری
۱۴ ۸-۱- نفوذ
۱۶ ۱-۸-۱- بررسی نفوذ با توجه به اندازه‌ی حفره‌ها
۱۷ ۱-۱-۸-۱- نفوذ در مواد میکرو حفره‌ای و زئولیت‌ها
۱۸ ۲-۱-۸-۱- نفوذ غیرعادی در زئولیت‌ها
۱۹ ۲-۸-۱- عوامل مؤثر در نفوذ
۱۹ ۱-۲-۸-۱- اثر غلظت
۲۰ ۲-۲-۸-۱- اثر دما
۲۲ ۳-۸-۱- روش‌های آزمایشگاهی تعیین نفوذ
۲۲ ۱-۳-۸-۱- روش‌های ماکروسکوپی
۲۲ ۱-۱-۳-۸-۱- نفوذ غشایی
۲۳ ۲-۱-۳-۸-۱- روش جذب
۲۳ ۲-۳-۸-۱- روش‌های میکروسکوپی
۲۳ ۱-۲-۳-۸-۱- گرادیان میدان ضربه‌ای
۲۴ ۲-۲-۳-۸-۱- تداخل میکروسکوپی
۲۴ ۴-۸-۱- روش‌های محاسباتی تعیین نفوذ
۲۵ ۱-۴-۸-۱- شبیه‌سازی نفوذ در زئولیت‌ها
۲۵ ۱-۱-۴-۸-۱- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۵ ۲-۱-۴-۸-۱- دینامیک مونت کارلو
۲۶ ۳-۱-۴-۸-۱- روش‌های دیگر محاسباتی
۲۶ ۹-۱- گزارشی مختصر از مطالعات انجام شده روی زئولیت‌ها
فصل دوم	
۳۰ ۱-۲- شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای
۳۰ ۱-۱-۲- مدل‌سازی و شبیه‌سازی

۳۱ شبیه‌سازی، نظریه یا تجربه	۲-۱-۲
۳۲ تاریخچه‌ی شبیه‌سازی	۳-۱-۲
۳۳ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۲-۲
۳۴ مراحل شبیه‌سازی	۳-۲
۳۴ مدل شبیه‌سازی	۱-۳-۲
۳۵ شروع و اجرای شبیه‌سازی	۲-۳-۲
۳۵ تعیین موقعیت اولیه‌ی ذرات	۱-۲-۳-۲
۳۶ تعیین سرعت اولیه‌ی ذرات	۲-۲-۳-۲
۳۷ به تعادل رساندن سامانه	۳-۳-۲
۳۸ شرایط شبیه‌سازی	۴-۲
۳۸ شرایط مرزی دوره‌ای	۱-۴-۲
۴۱ پتانسیل‌های بین مولکولی کوتاه‌برد	۲-۴-۲
۴۲ نحوه‌ی به‌دست آوردن مسیر سامانه	۵-۲
۴۳ الگوریتم انتگرالی	۱-۵-۲
۴۳ الگوریتم اساسی ورت	۲-۱-۵-۲
۴۵ الگوریتم سرعت ورت	۲-۱-۵-۲
۴۶ الگوریتم جهشی ورت	۳-۱-۵-۲
۴۷ انتخاب گام زمانی	۶-۲
۴۸ نقش مجموعه‌های آماری در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۷-۲
۴۹ مجموعه‌ی کانونیکال کوچک (NVE)	۱-۷-۲
۴۹ مجموعه‌ی کانونیکال (NVT)	۲-۷-۲
۵۰ مجموعه‌ی هم‌دما- هم‌فشار (NPT)	۳-۷-۲
۵۰ تحلیل نتایج واندازه‌گیری خواص	۸-۲
۵۰ محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی ساده	۱-۸-۲

۵۱ ۲-۸-۱-۱-۱- انرژی پتانسیل
۵۲ ۲-۸-۱-۲- انرژی جنبشی
۵۲ ۲-۸-۱-۳- انرژی کل
۵۲ ۲-۸-۱-۴- تابع توزیع شعاعی
۵۴ ۲-۹- محاسبه‌ی کمیت‌های دینامیکی
۵۸ ۲-۱۰- مزیت‌های شبیه‌سازی
۵۸ ۲-۱۱- محدودیت‌های شبیه‌سازی

فصل سوم

۶۲ ۳-۱- معرفی ژئولیت- بتا
۶۳ ۳-۱-۱- بررسی ساختار ژئولیت- بتا
۶۵ ۳-۱-۲- برخی از کاربردهای ژئولیت- بتا
۶۶ ۳-۲- معرفی بنزن
۶۶ ۳-۳- دلایل انتخاب ژئولیت- بتا و بنزن
۶۷ ۳-۴- برنامه‌ی شبیه‌سازی
۶۸ ۳-۴-۱- فایل‌های ورودی نرم‌افزار
۶۸ ۳-۴-۱-۱- فایل ساختار اولیه‌ی ذرات (CONFIG)
۷۰ ۳-۴-۱-۲- فایل تعیین پارامترهای کنترل شبیه‌سازی (CONTROL)
۷۱ ۳-۴-۱-۳- تهیه‌ی فایل فیلد (FIELD)
۷۱ ۳-۴-۱-۳-۱- میدان نیروی مورد استفاده برای بنزن
۷۳ ۳-۴-۱-۳-۲- میدان نیروی مورد استفاده برای ژئولیت
۷۵ ۳-۴-۱-۳-۳- فایل مقدار دهی به پتانسیل (TABLE)
۷۶ ۳-۴-۲- فایل‌های خروجی نرم‌افزار
۷۶ ۳-۴-۲-۱- فایل ساختار نهایی ذرات (REVCON)
۷۶ ۳-۴-۲-۲- فایل خروجی اصلی شبیه‌سازی (OUTPUT)

- ۷۶ ۳-۴-۲-۳- فایل اطلاعات روند شبیه‌سازی به زبان ماشین (REVIVE)
- ۷۸ ۳-۵- بررسی میانگین مربع جابجایی
- ۸۰ ۳-۵-۱- محاسبه‌ی ضریب خودنفوذی
- ۸۱ ۳-۵-۲- اثر دما روی ضریب خودنفوذی
- ۸۲ ۳-۵-۳- اثر بارگذاری
- ۸۳ ۳-۵-۴- بررسی اثر جرم مولکولی روی ضریب خودنفوذی
- ۸۴ ۳-۶- بررسی انرژی فعال‌سازی
- ۸۶ ۳-۷- بررسی انرژی جذب
- ۸۸ ۳-۸- بررسی حرکت مولکول‌های مهمان در زئولیت
- ۹۰ ۳-۹- بررسی توابع توزیع شعاعی
- ۹۰ ۳-۹-۱- اثر غلظت بر توابع توزیع شعاعی
- ۹۲ ۳-۹-۲- اثر دما بر توابع توزیع شعاعی

فصل چهارم

- ۹۶ ۴-۱- ضرایب خودنفوذی
- ۹۷ ۴-۲- انرژی فعال‌سازی
- ۹۷ ۴-۳- انرژی جذب
- ۹۷ ۴-۴- تابع توزیع شعاعی
- ۹۸ ۴-۵- محدودیت‌های مطالعه‌ی نفوذ گازها روی زئولیت با روش شبیه‌سازی
- ۹۸ ۴-۶- پیشنهادهایی برای ادامه‌ی فعالیت تحقیقاتی در آینده
- ۹۹ پیوست (الف)
- ۱۰۲ پیوست (ب)
- ۱۰۳ مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۷۳	جدول (۱-۳) پارامترهای میدان نیروی TraPPE برای مدل بنزن اتم متحد ۹ موضعی ...
۷۴	جدول (۲-۳) مقادیر بار جزئی و پارامترهای لنارد- جونز برای مولکول‌های زئولیت- بتا و مهمان‌های مختلف
۸۱	جدول (۳-۳) کمیت β محاسبه شده و ضرایب خودنفوذی مرکز جرم مولکول بنزن در زئولیت- بتا در دماها و بارگذاری‌های مختلف (ضرایب خودنفوذی از مرتبه‌ی 10^{-8} متر مربع بر ثانیه می‌باشد)
۸۴	جدول (۴-۳) ضرایب خودنفوذی گازهای متان و کربن دی اکسید در زئولیت- بتا در دماهای مختلف و بارگذاری ۴ مولکول بر سلول واحد و بنزن در بارگذاری ۳ مولکول بر سلول واحد (ضرایب خودنفوذی از مرتبه‌ی 10^{-8} متر مربع بر ثانیه می‌باشد). [۱۰۳]
۸۶	جدول (۵-۳) انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای گاز بنزن در زئولیت- بتا در بارگذاری‌های مختلف (انرژی‌های فعال‌سازی از مرتبه‌ی کیلوژول بر مول می‌باشند)
۸۶	جدول (۶-۳) مقادیر انرژی فعال‌سازی برای گازهای متان، اکسیژن و کربن دی اکسید در بارگذاری ۴ مولکول بر سلول واحد
۸۷	جدول (۷-۳) انرژی جذب محاسبه شده بر حسب کیلو ژول بر مول برای مولکول بنزن در زئولیت- بتا در دماها و بارگذاری‌های مختلف

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱) تصویر SEM بلورهای ۱- سیلیکالیت
۳	شکل (۲-۱) (الف) ساختار ۱- سیلیکالیت و (ب) ساختار مردنیت
۴	شکل (۳-۱) سه نمونه از کانال‌های موجود در زئولیت (الف) کانال تک بعدی (ب) کانال دو بعدی (ج) کانال سه بعدی
۵	شکل (۴-۱) واحدهای ساختاری ثانویه در زئولیت‌ها
۶	شکل (۵-۱) واحدهای ساختاری ترکیبی زئولیت‌ها
۷	شکل (۶-۱) واحدهای ساختاری زنجیری در زئولیت‌ها
۸	شکل (۷-۱) شکل ورقه‌ای زئولیت- بتا (الف) پلی‌مورف A (BEA) (ب) پلی‌مورف B (BEC)
۱۲	شکل (۸-۱) پروتون برونستد موجود در چارچوب یک زئولیت
۱۴	شکل (۹-۱) چرخه‌ی کاتالیزوری زئولیت
۱۵	شکل (۱۰-۱) نمایش معادله‌ی اول فیک
۱۷	شکل (۱۱-۱) تأثیر اندازه‌ی حفره‌ها روی نفوذ و انرژی فعال‌سازی
۲۰	شکل (۱۲-۱) انواع وابستگی ضریب خودنفوذی به غلظت
۳۸	شکل (۱-۲) انرژی کل بر حسب زمان در دمای ۴۰۰K و بارگذاری ۴ مولکول بر سلول واحد
۳۹	شکل (۲-۲) یک سامانه‌ی ایزوله، بدون در نظر گرفتن شرایط مرزی

- شکل (۳-۲) شرایط مرزی دوره‌ای را نشان می‌دهد. ۴۰
- شکل (۴-۲) مولکولی که با سرعت ۷ سل را ترک می‌کند، توسط یک مولکول دیگر با
همان سرعت جایگزین می‌شود. ۴۰
- شکل (۵-۲) پتانسیل برهم‌کنش درون مولکولی لنارد-جونز ۴۱
- شکل (۶-۲) حرکت ذره در طول یک گام زمانی برای یک پتانسیل خاص نشان می‌دهد. ۴۸
- شکل (۷-۲) توزیع آرایش اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی ۵۳
- شکل (۸-۲) مدل حرکت تصادفی در یک بعد ۵۵
- شکل (۹-۲) جابجایی یک مولکول مرجع در گام‌های زمانی مختلف ۵۶
- شکل (۱۰-۲) منحنی میانگین مربع جابجایی نسبت به زمان در یک شبیه‌سازی دینامیک
مولکولی ۵۷
- شکل (۱-۳) ساختار چارچوب زئولیت بتا ۶۳
- شکل (۲-۳) ساختار پلی‌مورف‌های زئولیت-بتا (الف) پلی‌مورف A، (ب) پلی‌مورف B، (ج)
پلی‌مورف C ۶۳
- شکل (۳-۳) کانال‌های موجود در زئولیت-بتا (الف) کانال‌های غیر مستقیم برای سیستم
مونوکلینیک و تتراگونال (ب) کانال‌های مستقیم برای سیستم تتراگونال ۶۵
- شکل (۴-۳) فایل‌های ورودی و خروجی DL POLY، سمت چپ فایل‌های ورودی و سمت
راست فایل‌های خروجی. آن‌هایی که با ستاره مشخص شده‌اند، ضروری
نیستند. ۶۸
- شکل (۵-۳) شمایی از سلول واحد زئولیت-بتا شامل مرکز جرم ۴ مهمان ۶۹
- شکل (۶-۳) قسمتی از فایل CONFIG ۷۰
- شکل (۷-۳) نمایش فایل FIELD ۷۵
- شکل (۸-۳) نمودارهای میانگین مربع جابجایی مرکز جرم مولکول بنزن در دماهای
مختلف و بارگذاری‌های ۱، ۲ و ۳ مولکول بر سلول واحد ۷۹
- شکل (۹-۳) ضرایب خودنفوذی بر حسب دما در بارگذاری‌های مختلف ۸۲

- شکل (۳-۱۰) ضرایب خودنفوذی بر حسب بارگذاری در دماهای مختلف ۸۳
- شکل (۳-۱۱) نمودار $\ln D$ بر حسب $1/T$ برای مولکول بنزن در بارگذاری‌های ۱ و ۳ مولکول بر سلول واحد ۸۵
- شکل (۳-۱۲) دنبال کردن حرکت مولکول‌های مهمان با برهم نهی تصاویر لحظه‌ای در بارگذاری ۱ مولکول بر سلول واحد ۸۸
- شکل (۳-۱۳) دنبال کردن حرکت مولکول‌های مهمان با برهم نهی تصاویر لحظه‌ای در بارگذاری ۱ مولکول بر سلول واحد و دماهای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ کلوین همراه با چارچوب زئولیت ۸۹
- شکل (۳-۱۴) نمودار تابع توزیع شعاعی مرکز جرم بنزن- مرکز جرم بنزن در دمای ۳۰۰ کلوین و در تمامی بارگذاری‌ها ۹۱
- شکل (۳-۱۵) نمودار تابع توزیع شعاعی مرکز جرم بنزن- مرکز جرم بنزن در دمای ۹۰۰ کلوین و در تمامی بارگذاری‌ها ۹۱
- شکل (۳-۱۶) نمودار تابع توزیع شعاعی مرکز جرم بنزن- مرکز جرم بنزن در بارگذاری ۳ مولکول بر سلول واحد و در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ کلوین ۹۲
- شکل (۳-۱۷) نمودار تابع توزیع شعاعی مرکز جرم بنزن- سیلسیم در بارگذاری ۱ مولکول بر سلول واحد و در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ کلوین ۹۳
- شکل (۳-۱۸) نمودار تابع توزیع شعاعی مرکز جرم بنزن- سیلسیم در دمای ۳۰۰ کلوین و بارگذاری ۱ و ۲ و ۳ مولکول بر سلول واحد ۹۳

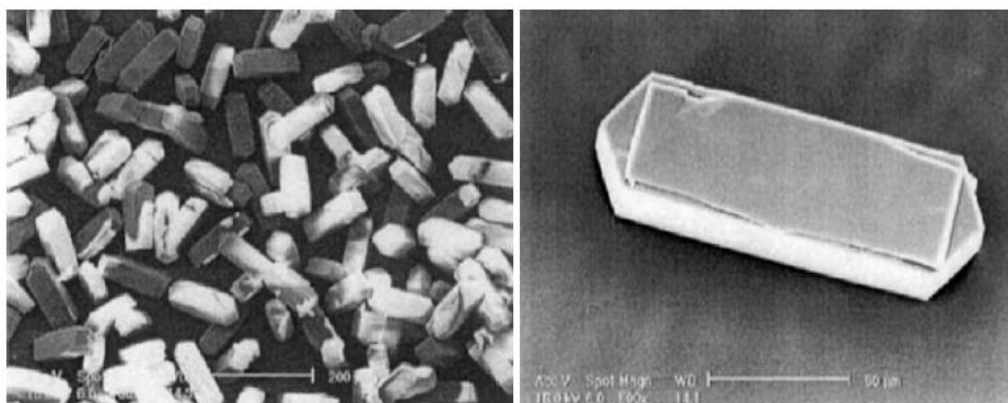
فصل اول

زئولیت و نفوذ در آن

در این فصل ابتدا به‌طور مختصر به معرفی زئولیت‌ها، طبقه‌بندی آن‌ها، انواع واحدهای ساختاری زئولیت‌ها، نام‌گذاری، بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربرد آن‌ها پرداخته شده است. سپس با توجه به بررسی پدیده‌ی نفوذ در این پایان‌نامه توضیحاتی در مورد نفوذ، عوامل مؤثر بر آن و روش‌های تعیین ضریب نفوذ در زئولیت‌ها ارائه شده است.

۱-۱- معرفی زئولیت‌ها

زئولیت‌ها اولین بار توسط یک معدن‌شناس و شیمیدان سوئدی به نام کرونستد^۱ (۱۷۵۶-۱۷۲۲) کشف شدند. ریشه‌ی این کلمه یونانی بوده و به معنای سنگ‌جوش می‌باشد [۱]. زئولیت ماده‌ای بلوری و میکروحفره‌ای است و از آنجایی که به‌طور کلی از اتم‌های اکسیژن و سیلیسیم تشکیل شده است، ترکیبی شبیه شن دارد. شکل (۱-۱) تصویر SEM^۲ بلورهای ۱- سیلیکالیت^۳ را نشان می‌دهد. بلورهای این زئولیت شکلی منظم و تابوت مانند دارند. تاکنون بیش از ۱۴۰ نوع زئولیت متفاوت شناسایی شده است، که حدود ۴۰ نوع از آن‌ها به‌صورت طبیعی یافت می‌شوند و مابقی به‌صورت مصنوعی و در آزمایشگاه‌ها تهیه می‌گردند [۲]. این مواد شبیه اسفنج بوده، با ساختاری بسیار منظم‌تر و حفره‌هایی که اندازه‌ی آن‌ها در حد ابعاد مولکولی می‌باشد.



شکل (۱-۱) تصویر SEM بلورهای ۱- سیلیکالیت [۳]

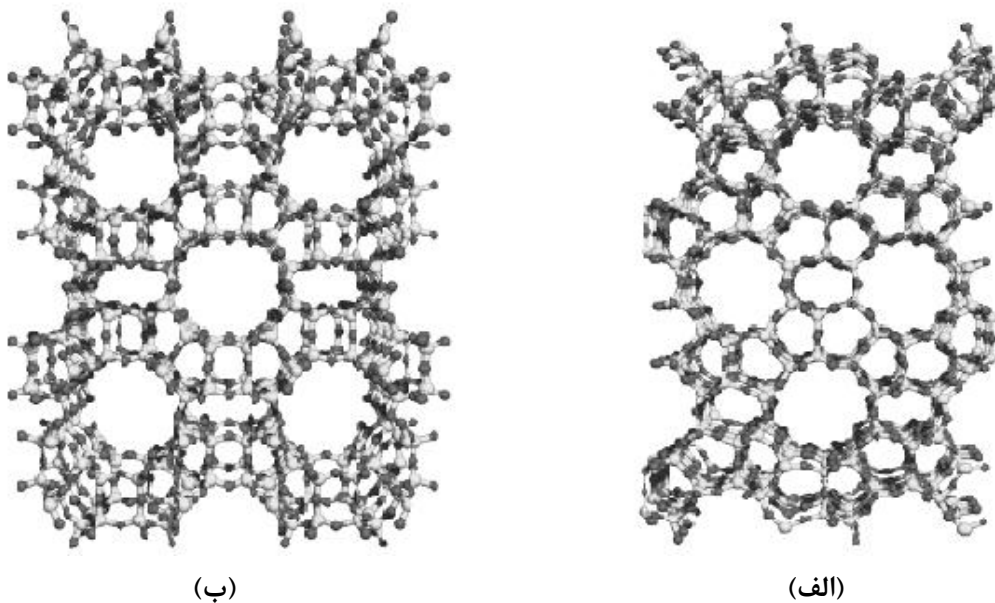
^۱ Cronstedt

^۲ Scanning Electron Micrographs

^۳ 1-silicalite

چارچوب بلوری زئولیت‌ها، ساختاری چهاروجهی با فرمول عمومی TO_4 است، که T می‌تواند Si و Al باشد. از اتصال این چهاروجهی‌ها به یکدیگر یک شبکه‌ی اتمی پیچیده ولی تکرارپذیر با حفره‌هایی منظم ایجاد می‌شود. این حفره‌ها به وسیله‌ی کانال‌هایی به هم متصل می‌گردند و مولکول‌های مهمان با اندازه‌های مناسب می‌توانند درون این حفره‌ها جای گیرند. این فضاهای خالی می‌توانند آب، بسیاری از گازها و نیز کاتیون‌های فلزی لازم برای جبران کمبود بار ناشی از جایگزینی آلومینیوم-سیلیسیم، را در خود جای دهند. در این موارد کاتیون‌های فلزی به عنوان کاتیون غیر چارچوبی^۱ شناخته می‌شوند.

در شکل (۱-۲) ساختار دو زئولیت مهم به نام‌های مردنیت^۲ و ۱-سیلیکالیت^۳ مشاهده می‌شود. ساختار منظم کانال‌ها در این شکل به وضوح قابل دیدن است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، تفاوت زئولیت‌ها در ابعاد، شکل و نحوه‌ی ارتباط حفره‌ها با یکدیگر می‌باشد. مکان‌های خاصی که بر دیواره‌ی درونی میکروحفره‌ها ظاهر می‌شوند، به عنوان مکان‌های فعال^۳ شناخته شده و در واقع نفوذ در این مکان‌ها رخ می‌دهد.



شکل (۱-۲) (الف) ساختار ۱-سیلیکالیت و (ب) ساختار مردنیت

^۱ Nonframework

^۲ Mordenite

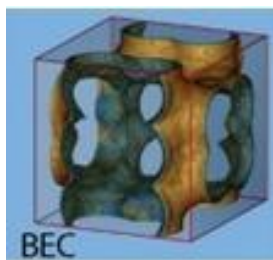
^۳ Activated site

۲-۱- طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس اندازه‌ی منافذ

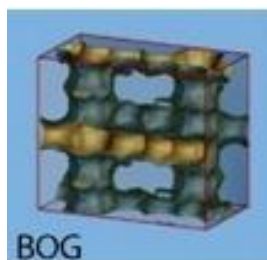
زئولیت‌ها از نظر اندازه‌ی منافذ به چهار گروه با منافذ کوچک، متوسط، بزرگ و خیلی بزرگ تقسیم می‌شوند. در واقع ساده‌ترین راه طبقه‌بندی زئولیت‌ها بر اساس اندازه‌ی خلل و فرج و یا منافذ زئولیت می‌باشد. در اکثر موارد این طبقه‌بندی مناسب است. تمام زئولیت‌هایی که برای کاربردهای کاتالیزوری و جاذب مهم هستند، می‌توانند به وسیله‌ی تعداد چهاروجهی‌هایی که دهانه‌ی منافذ را تشکیل می‌دهند، طبقه‌بندی شوند. چهار نوع منفذ شناخته شده در زئولیت‌های آلومینو سیلیکات، شامل حلقه‌های ۸، ۱۰، ۱۲ و بزرگتر از ۱۲ ضلعی می‌باشد. زئولیت-بتا که در این پایان نامه مورد مطالعه قرار گرفته است در طبقه‌ی زئولیت‌های با منافذ بزرگ قرار می‌گیرد [۴].

۳-۱- تعریف کانال در زئولیت

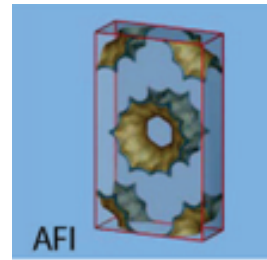
به حفره‌ای که در یک بعد گسترده شود و به حد کافی بزرگ باشد تا اجازه دهد گونه‌های مهمان در طول آن نفوذ کنند، کانال گویند. کانال‌ها می‌توانند برای تشکیل سیستم‌های کانالی دو یا سه بعدی همدیگر را قطع کنند. شکل (۱-۳) سه نمونه از کانال‌های مختلف موجود در ساختار زئولیت‌ها را نشان می‌دهد.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل (۱-۳) سه نمونه از کانال‌های موجود در ساختار زئولیت‌ها (الف) کانال تک بعدی (ب) کانال دو

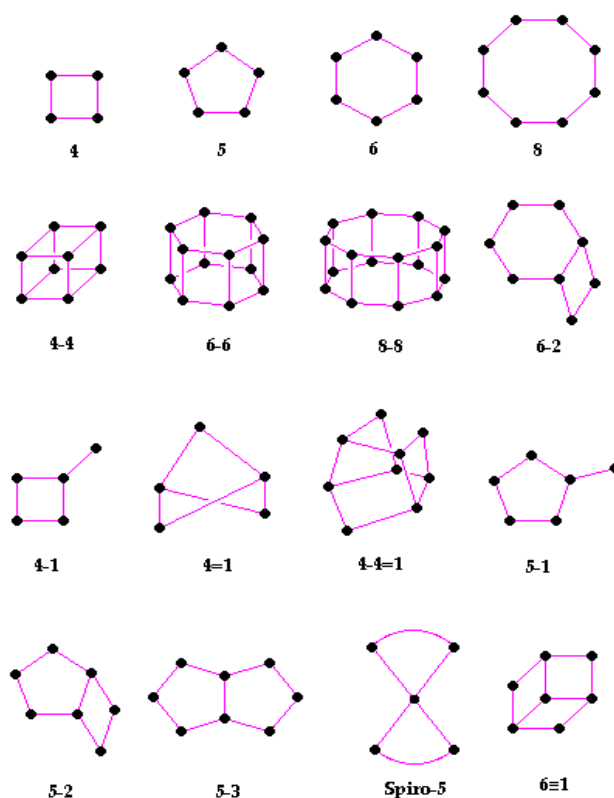
بعدی (ج) کانال سه بعدی [۴]

۴-۱- واحدهای ساختاری زئولیت‌ها

در چارچوب زئولیت چندین نوع واحد ساختاری وجود دارد. که در این بخش به معرفی چند نمونه از این واحدهای ساختاری می‌پردازیم.

۴-۱-۱- واحدهای ساختاری اولیه، ثانویه و ترکیبی

چهاروجهی‌های TO_4 واحدهای ساختاری اولیه^۱ زئولیت‌ها را تشکیل می‌دهند. واحدهای ساختاری اولیه، توسط اتم‌های اکسیژنی 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 (۴-۱) آمده است. این واحدها شامل حلقه‌های تکی، ۴، ۵، ۶ و ۸ ضلعی، حلقه‌های دوتایی ۴-۴، ۶-۶، ۸-۸ و ۶-۲ ضلعی و حلقه‌های شاخه‌دار مانند ۴-۱ و ۵-۱ می‌باشد.



شکل (۴-۱) واحدهای ساختاری ثانویه در زئولیت‌ها [۴]

¹ Primary Building Units (PBU)

² Secondary Building Units (SBU)