



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**محاسبه و بررسی نفوذ گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن در زئولیت ITQ-7 به  
روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

فاطمه امیرسیف‌الدینی

اساتید راهنما

پروفسور بیژن نجفی

دکتر سامان علوی

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فهرست مطالب .....	هشت
چکیده .....	1

### فصل اول: مقدمه

1-1- ساختمان زئولیت ها .....	3
2-1- طبقه‌بندی کلی زئولیت .....	5
1-2-1- زئولیت‌های طبیعی .....	5
2-2-1- زئولیت‌های مصنوعی .....	6
3-1- طبقه‌بندی ساختاری زئولیت ها .....	6
3-1- خواص فیزیکی زئولیت ها .....	7
1-4-1- اندازه‌ی ذرات .....	7
2-4-1- دانسیته .....	8
3-4-1- رنگ .....	8
4-4-1- هدایت الکتریکی .....	8
5-1- خواص شیمیایی زئولیت ها .....	8
1-5-1- از دست دادن آب در زئولیت‌ها .....	9
2-5-1- پایداری حرارتی زئولیت‌ها .....	9
6-1- جذب در زئولیت‌ها .....	9
7-1- نفوذ در زئولیت .....	10
1-7-1- بررسی نفوذ در زئولیت‌ها با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی .....	11
8-1- کاربردهای زئولیت‌ها .....	12
9-1- معرفی زئولیت 7-ITQ و گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن .....	13
1-9-1- زئولیت 7-ITQ .....	13
2-9-1- نیتروژن .....	16
3-9-1- مونوکسید کربن .....	17

### فصل دوم: شبیه‌سازی رایانه‌ای

1-2- سیستم‌های مدل و پتانسیل‌های برهمکنش .....	20
1-1-2- پتانسیل‌های سیستم‌های اتمی .....	20
2-1-2- پتانسیل‌های سیستم‌های مولکولی .....	21

2-1-3 پتانسیل‌های جفتی حاصل از مکانیک مولکولی ..... 23

## صفحه

## عنوان

23	2-2- مدلی برای برهمکنش‌های بین سیستم و محیط.....
23	2-2-1 شرایط مرزی دوره‌ای.....
25	2-2-2 قرارداد حداقل تصویر.....
25	2-3- دینامیک نیوتنی.....
26	2-4- انتقال‌گیری از معادله‌های حرکت نیوتن.....
26	2-4-1 الگوریتم ورلت.....
27	2-4-2 الگوریتم سرعت ورلت.....
28	2-4-3 الگوریتم جهشی ورلت.....
28	2-5- مجموعه‌ها در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....
29	2-5-1 مجموعه‌ی میکروکانونیکال (NVE).....
29	2-5-2 مجموعه‌ی کانونیکال (NVT).....
29	2-6- خواص ساختاری و دینامیکی.....
29	2-6-1 تابع توزیع شعاعی (RDF).....
31	2-6-2 میانگین مربع جابجایی (MSD).....
32	2-7- نرم‌افزار DL POLY 2.....
33	2-7-1 فایل‌های ورودی.....

### فصل سوم: بررسی نفوذ نیتروژن و مونوکسید کربن در زئولیت ISV با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

36	3-1- تهیه‌ی فایل‌های ورودی.....
40	3-2- اجرای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی.....
41	3-3- نتایج شبیه‌سازی.....
41	3-3-1 بررسی میانگین مربع جابجایی (MSD).....
44	3-3-2 بررسی ضرایب نفوذ.....
50	3-3-3 بررسی انرژی اکتیواسیون.....
53	3-3-4 بررسی انرژی جذب.....
54	3-3-5 بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی.....

### فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

73	4-1- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....
----	-------------------------------------

74	2-4- میانگین مربع جابجایی (MSD).....
74	3-4- محاسبه و مقایسه‌ی ضرایب نفوذ گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن.....
75	4-4- انرژی اکتیواسیون.....
75	4-5- تابع توزیع شعاعی.....
	<b>عنوان</b>
	<b>صفحه</b>
75	4-6- انرژی جذب.....
76	4-7- پیشنهادات.....
77	مراجع.....
81	چکیده انگلیسی.....

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1- الف: واحد ساختمانی ثانویه ب: واحد ساختمانی ثانویه.....	4
شکل 1-2- الف: زئولیت LTA ب: زئولیت AFI ج: زئولیت MFI.....	7
شکل 1-3- حلقه‌های 12 عضوی زئولیت ISV.....	14
شکل 1-4- چارچوب ساختاری زئولیت BEC.....	15
شکل 1-5- چارچوب ساختاری زئولیت ITQ-7.....	15
شکل 1-2- پتانسیل لنارد - جونز.....	21
شکل 2-2- شرایط مرزی تناوبی.....	24
شکل 2-3- توزیع آرایش اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی.....	30
شکل 2-4- تابع توزیع شعاعی بر حسب فاصله‌ی بین اتمی.....	31
شکل 2-5- فایل‌های ورودی (چپ) و فایل‌های خروجی (راست) DL POLY 2.....	33
شکل 3-1- سلول واحد زئولیت حاوی 20 مولکول CO.....	39
شکل 3-2- بزرگنمایی بخش 1 از شکل (1-3).....	39
شکل 3-3- بزرگنمایی بخش 2 از شکل (1-3).....	39
شکل 3-5- نمودار مربع میانگین جابجایی مرکز جرم نیتروژن در دماهای مختلف و بارگذاری 4 مولکول.....	42
شکل 3-6- نمودار مربع میانگین جابجایی مرکز جرم نیتروژن در دماهای مختلف و بارگذاری 12 مولکول.....	42
شکل 3-7- نمودار مربع میانگین جابجایی اتم کربن مونو کسید کربن در دماهای مختلف و بارگذاری 4 مولکول.....	43
شکل 3-8- نمودار مربع میانگین جابجایی اتم کربن مونو کسید کربن در دماهای مختلف و بارگذاری 12 مولکول.....	43
شکل 3-9- نمودار لگاریتم مربع میانگین جابجایی مرکز جرم نیتروژن بر حسب لگاریتم زمان.....	44
شکل 3-10- ضرایب نفوذ نیتروژن بر حسب دما در بارگذاری‌های مختلف.....	46
شکل 3-11- ضرایب نفوذ مونو کسید کربن بر حسب دما در بارگذاری‌های 4، 8، 12 و 20.....	47
شکل 3-12- ضرایب نفوذ نیتروژن بر حسب بارگذاری در دماهای مختلف.....	48
شکل 3-13- ضرایب نفوذ مونو کسید کربن بر حسب بارگذاری در دماهای مختلف.....	48
شکل 3-14- تصویر لحظه‌ای یک اتم کربن در بارگذاری 12 مولکول مونو کسید کربن در دماهای مختلف.....	49
شکل 3-15- تصویر لحظه‌ای یک اتم کربن در بارگذاری‌های مختلف در دمای 600 کلوین.....	50
شکل 3-16- نمودار $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ در بارگذاری‌های 4، 8، 12 و 20 مولکول مونو کسید کربن.....	51
شکل 3-17- نمودار $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ در بارگذاری‌های 4، 8، 12 و 20 مولکول نیتروژن.....	51
شکل 3-18- نمودار تابع توزیع شعاعی نیتروژن - نیتروژن در دمای 298 کلوین و در تمامی بارگذاری‌ها.....	55
شکل 3-19- نمودار تابع توزیع شعاعی نیتروژن - نیتروژن در بارگذاری 12 مولکول و در تمامی دماها.....	55

## فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
37.....	جدول 3-1 مقادیر بارهای جزئی و پارامترهای لنارد - جونز زئولیت و گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن.....
41.....	جدول 3-2 مقادیر انرژی کل و جذر میانگین مربعات در سه شرایط مختلف بارگذاری گاز نیتروژن.....
45.....	جدول 3-3 ضرایب نفوذ $N_2$ در شش دمای مختلف و بارگذاری های 4 تا 20.....
45.....	جدول 3-4 ضرایب نفوذ CO در شش دمای مختلف و بارگذاری های 4، 8، 12 و 20.....
52.....	جدول 3-5 مقادیر انرژی اکتیواسیون گازهای $N_2$ و CO در بارگذاری های مختلف.....
53.....	جدول 3-6 انرژی های جذب بر حسب کیلوژول بر مول به ازای یک مولکول CO در زئولیت ISV.....
54.....	جدول 3-1 انرژی های جذب بر حسب کیلوژول بر مول به ازای یک مولکول $N_2$ در زئولیت ISV.....

## فهرست ضمیمه ها

56.....	ضمیمه 3-1 فایل FIELD بارگذاری 12 مولکول CO بر سلول واحد.....
57.....	ضمیمه 3-2 قسمتی از فایل داده های کریستالوگرافی مربوط به زئولیت ISV.....
58.....	ضمیمه 3-3 قسمتی از فایل CONFIG بارگذاری 4 مولکول CO بر سلول واحد.....
59.....	ضمیمه 3-4 فایل CONTROL بارگذاری 20 مولکول CO بر سلول واحد ISV.....
60.....	ضمیمه 3-5 نمودارهای مربع میانگین جابجایی (MSD).....
64.....	ضمیمه 3-6 نمودارهای $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ در بارگذاری های مختلف.....
70.....	ضمیمه 3-7 نمودارهای توابع توزیع شعاعی.....

### چکیده

در این پایان نامه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه‌ی نفوذ مولکول‌های نیتروژن و مونوکسید کربن در ژئولیت ITQ-7 با کد ISV و فرمول شیمیایی  $[Si_{64}O_{128}]$  استفاده شده است. دینامیک مولکولی روشی برای شبیه‌سازی رفتار ترمودینامیکی مواد در سه فاز جامد، مایع و گاز با استفاده از نیروها، سرعت‌ها و مکان ذرات است. در بین این عوامل، نیرو مهم‌ترین عامل است. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک، نیرو از پتانسیل کلاسیک بدست می‌آید. شبیه‌سازی‌ها در بارگذاری‌های 4، 6، 8، 10، 12، 14، 16، 18 و 20 مولکول بر سلول واحد نیتروژن و 4، 8، 12 و 20 مولکول بر سلول واحد مونوکسید کربن و در دماهای 200، 298، 400، 500، 600 و 700 کلوین انجام شدند. هدف از این شبیه‌سازی‌ها، مقایسه‌ی نفوذ گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن و همچنین مطالعه‌ی کمیت‌هایی مانند انرژی جذب، میانگین مربع جابجایی، ضریب نفوذ، تابع توزیع شعاعی و انرژی اکتیواسیون است. در تمامی شبیه‌سازی‌های انجام شده، فشار برابر با 1/0bar و گام زمانی هر سیستم در طی شبیه‌سازی 0/001 ps قرار داده شد. ابتدا شبیه‌سازی‌ها برای هر بارگذاری در مجموعه کانونیکال در شش دمای مختلف با نرم افزار DL POLY2 در طی 1ns (100000 step) انجام شد تا سیستم‌ها به تعادل برسند. سپس برای بدست آوردن خواصی که در بالا ذکر شد، هر یک از سیستم‌های به تعادل رسیده در مجموعه میکرو کانونیکال در طی 1 ns (100000 step) شبیه‌سازی شد. با رسم منحنی‌های میانگین مربع جابجایی مستخرج از داده‌های فایل history مشاهده می‌شود که بطور کلی در تمامی بارگذاری‌ها با افزایش دما شیب منحنی‌ها افزایش می‌یابد. ضرایب نفوذ در بارگذاری‌ها و دماهای مختلفی محاسبه شدند و همانطور که انتظار می‌رفت این ضرایب با افزایش دما، روند صعودی و با افزایش بارگذاری، روند نزولی دارند. همچنین مشاهده شد که ضرایب نفوذ گاز مونوکسید کربن به مقدار جزئی کمتر از گاز نیتروژن می‌باشد که به دلیل ممان دو قطبی جزئی مونوکسید کربن است که از نفوذ بیشتر جلوگیری می‌کند. انرژی‌های اکتیواسیون به دست آمده از معادله‌ی آرنیوس برای تمامی بارگذاری‌ها مقدار تقریباً یکسانی داشت و این دلالت بر آن دارد که ضرایب نفوذ وابستگی بیشتری به دما و وابستگی کمتری به بارگذاری نشان می‌دهند. توابع توزیع شعاعی سایت‌های اتمی گوناگون در دماها و بارگذاری‌های مختلف بدست آمدند که بیشترین تغییرات در سایت نیتروژن- نیتروژن مشاهده شد. انرژی‌های جذب به ازای یک مولکول نیتروژن و یک مولکول مونوکسید کربن در ژئولیت ITQ-7 بر حسب تعداد مولکول‌ها در سلول واحد و در دماهای مختلف محاسبه شدند. مشاهده می‌شود با افزایش دما در یک بارگذاری ثابت، انرژی جذب، به سمت مقادیر کمتر میل می‌کند.

کلمات کلیدی: ژئولیت ITQ-7، دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی، ضریب نفوذ، نیتروژن، مونوکسید کربن.

## فصل اول

### مقدمه

زئولیت‌ها گروهی از آلومینوسیلیکاتهای بلورین، متخلخل و آبدار هستند که دارای کاتیون‌های قابل تعویض از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بوده و به طور برگشت‌پذیر آب را جذب و دفع می‌نمایند [1]. این جامدات کریستالی دارای حفره‌هایی در ابعاد میکرو و نانو می‌باشند و به همین جهت امروزه به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست، جاذب و تبادلگر یون استفاده می‌شوند. طی مطالعات ساختمانی که در دهه‌های گذشته بر روی زئولیت‌ها صورت گرفته است، اطلاعات گسترده‌ای از ساختمان آنها به دست آمده و بسیاری از خواصشان اکنون براساس ساختمان فیزیکی آنها قابل توضیح است. مهمترین روش جهت کسب اطلاعات ساختمانی در مورد زئولیت‌ها، آنالیز به وسیله‌ی تفرق اشعه‌ی X می‌باشد [2]. تاریخچه‌ی زئولیت‌ها از سال 1756 با کشف زئولیت استیلبایت<sup>1</sup> توسط معدن‌شناس سوئدی به نام کرونستد<sup>2</sup> آغاز شد. واژه‌ی زئولیت از دو کلمه‌ی یونانی زئو<sup>3</sup> و لیتوس<sup>4</sup> به معانی جوشیدن و سنگ مشتق شده است. در 1840، دامر<sup>5</sup> مشاهده کرد که کریستال‌های زئولیت‌ها

---

<sup>1</sup> Stilbite

<sup>2</sup> Cronsted

<sup>3</sup> Zeo

<sup>4</sup> Lithos

<sup>5</sup> Damour



می‌توانند به طور برگشت پذیر آبدایی شوند بدون این که هیچ تغییر ظاهری در شفافیت یا ریخت‌شناسی آنها صورت گیرد. اولین ساختارهای زئولیت‌ها در 1930 به وسیله تیلور<sup>1</sup> و پائولینگ<sup>2</sup> تعیین شد [2].

در 1930، مک‌بین<sup>3</sup> اصطلاح غربال مولکولی را برای تعریف مواد جامد حفره‌داری تعریف کرد که به عنوان غربال‌گرها در مقیاس مولکولی عمل می‌کنند. تا اواسط دهه‌ی 1930، مقالات مرتبط با زئولیت‌ها بیشتر حاوی موضوعات تبادل یون، جذب، غربال مولکولی و خواص ساختاری و سنتز زئولیت‌ها بودند. بارر<sup>4</sup> از اواسط دهه‌ی 1930 تا دهه‌ی 1940 در زمینه‌ی جذب و سنتز زئولیت‌ها فعالیت کرد [3].

### 1-1 ساختمان زئولیت‌ها

ساختمان اولیه‌ی یک زئولیت، چهاروجهی متشکل از چهار آنیون اکسیژن می‌باشد که یک یون کوچک سیلیس یا آلومینیوم را احاطه نموده‌اند. این چهاروجهی به گونه‌ای نظم می‌یابد که هر یک از چهار آنیون اکسیژن به ترتیب با چهاروجهی دیگری از سیلیس یا آلومینیوم مشترک می‌باشد. از اشتراک این چهاروجهی‌ها واحدهای کوچک ساختمانی ثانویه<sup>5</sup> به وجود می‌آیند (شکل 1-1 الف). این واحدهای ثانویه نیز به یکدیگر متصل می‌گردند تا محدوده‌ی وسیعی از چندوجهی‌ها را به وجود آورند (شکل 1-1 ب) و در نهایت این چندوجهی‌ها به یکدیگر می‌پیوندند تا شبکه‌های بی‌نهایت گسترده‌ای از ساختمان گونه‌های مختلف زئولیت‌ها را به وجود آورند [4]. برخی از ساختمانها ممکن است تنها با یک واحد ثانویه ساخته شوند و برخی دیگر با تعداد زیادی از آنها، به عنوان مثال کانی پائولینگیت<sup>6</sup> با در اختیار داشتن پنج نوع چندوجهی، رکورددار زئولیت‌ها در داشتن واحدهای ثانویه است. بنابراین تعداد زیادی از ساختمان‌های ممکن با ترکیب کردن واحدهای ساختمانی ثانویه به وجود می‌آیند. با جایگزینی اتم سیلیسیم با تعداد زیادی عنصر دیگر که می‌توانند در مرکز چهاروجهی قرار گیرند، می‌توان زئولیت‌هایی با ساختارهای پیچیده‌تری را پدید آورد [4].

<sup>1</sup> Taylor

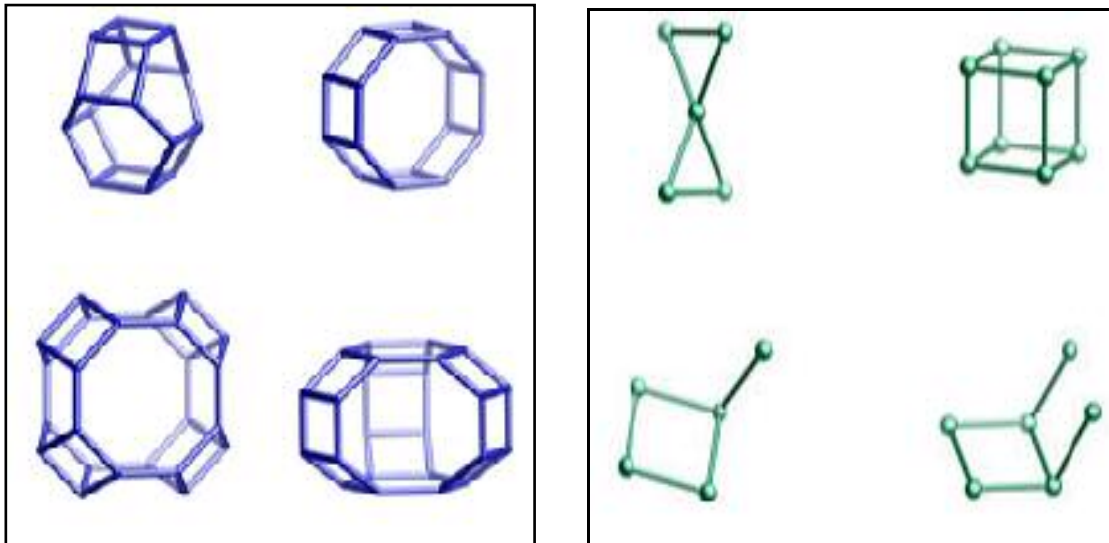
<sup>2</sup> Pauling

<sup>3</sup> McBain

<sup>4</sup> Barrer

<sup>5</sup> Secondary Building Units (SBU)

<sup>6</sup> Paulingite



(ب)

(الف)

شکل (1-1) الف: واحد ساختمانی ثانویه ب: واحد ساختمانی چندوجهی [5].

در شبکه‌ی ساختمانی زئولیت‌ها هر یون سیلیس توسط چهار آنیون اکسیژن از نظر بار (+4) خنثی شده است و چهاروجهی سیلیس بدون بار می‌باشد، ولی چهاروجهی آلومینیوم دارای یک بار منفی خالص می‌باشد زیرا آلومینیوم سه ظرفیتی است و با یک اتم اکسیژن چهارم پیوند برقرار کرده است. بنابراین هر چهاروجهی آلومینیوم نیاز به یک بار مثبت از یک کاتیون دارد تا از لحاظ بار خنثی گردد. این کاتیون‌ها سدیم می‌باشند ولی می‌توانند با کاتیون‌های دیگری تعویض گردند. پدیده‌ی تعویض یون یک روش مستقیم و مفید برای تغییر دادن خواص زئولیت‌ها است [6]. فرمول سلول واحد زئولیت‌ها معمولاً طبق رابطه‌ی (1-1) نوشته می‌شود [7]:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]wH_2O \quad (1-1)$$

که در آن  $M$  کاتیونی با ظرفیت  $n$  و  $w$  تعداد مولکول‌های آب بر سلول واحد و  $x$  و  $y$  تعداد کل چهاروجهی‌ها بر سلول واحد می‌باشد. نسبت  $y/x$  معمولاً مقادیر 1 تا 5 را به خود اختصاص می‌دهد لیکن زئولیت‌هایی نیز قابل تهیه هستند که نسبت  $y/x$  در آنها می‌تواند به 100 یا بیشتر برسد. مقدار  $(x+y)$  نشان دهنده‌ی مجموع چهاروجهی‌ها در سلول واحد است و قسمتی از فرمول که در کروشه قرار گرفته است، ترکیب اصلی شبکه را نشان می‌دهد [2]. کاتیون‌های فلزی که بار آنیونی اضافی موجود در شبکه‌ی آلومینوسیلیکاتی را خنثی می‌سازند، معمولاً از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند و برخی از آنها می‌توانند به طور برگشت‌پذیر تعویض گردند. باقیمانده‌ی فضای خالی موجود در زئولیت را، مولکول‌های آب پر می‌نمایند [8].

در ساختمان زئولیت‌ها، چهاروجهی‌ها به گونه‌ای در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند که یک ساختمان شبکه‌ای باز با منافذ و سطوح بسیار زیاد پدید می‌آورند. شبکه‌ی سه بعدی به وجود آمده شامل کانال‌ها و حفره‌ها یا قفس‌های به هم پیوسته می‌باشد که کاتیون‌ها و مولکول‌های آب فضای بین حفره‌ها را اشغال می‌نمایند. معمولاً آب موجود در شبکه‌ی بلورین زئولیت، می‌تواند توسط عملیات حرارتی به طور برگشت پذیر خارج گردد [9].

ساختمان منافذ به میزان زیادی از یک زئولیت به زئولیت دیگر فرق می‌کند. در تمام زئولیت‌ها قطر منافذ توسط روزنه‌ی آزادی که از حلقه‌های 4، 6، 8، 10 و 12 عضوی از اتم‌های اکسیژن تشکیل می‌شود تعیین می‌گردد و مقادیر ماکزیمم قطر محاسبه شده برای آنها به ترتیب عبارتند از  $2/6$ ،  $3/4$ ،  $4/2$ ،  $6/3$  و  $7/4$  آنگستروم. البته امروزه زئولیت‌هایی با قطر منافذ 12 آنگستروم نیز ساخته شده است [10].

بخش دیگری از ساختار زئولیت، کانال‌های موجود در آن است. طبق تعریف زئولیت‌ها، این مواد دارای حفره‌های ریز در حد ابعاد مولکولی هستند. این حفره‌ها توسط کانال‌هایی به یکدیگر مرتبط می‌شوند که نوع کانال‌ها بر خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌ها تأثیر گذار می‌باشد [2].

## 1-2 طبقه‌بندی کلی زئولیت‌ها

### 1-2-1 زئولیت‌های طبیعی

این مواد در ابتدا به صورت یک جزء فرعی اما به طور گسترده در کانال‌ها و حفره‌های بازالت شناسایی شدند و استفاده از آنها به این صورت در مقیاس صنعتی عملی سخت و طاقت‌فرسا بود. از جمله مناطقی که دارای منابع غنی این مواد می‌باشند می‌توان به ایسلند<sup>1</sup> و هاوایی<sup>2</sup> اشاره کرد [11]. تشکیل زئولیت‌ها تنها به ماتریس بازالتی محدود نشده است، بلکه رسوبات متنوعی در چند دهه‌ی گذشته شناسایی شده‌اند. زئولیت‌های طبیعی فراوان بوده و بعضی از رسوبات حاوی زئولیت دارای یک فاز زئولیت خاص با خلوص 90٪ می‌باشند [2]. زئولیت کلینوپیتیلولایت<sup>3</sup> فراوان‌ترین زئولیت طبیعی موجود در خاکها و رسوبات می‌باشد. از نظر صنعتی، زئولیت‌های طبیعی دارای کاربردهای کمی می‌باشند که دلیل اصلی آن یکنواخت نبودن خواص آنها است. همچنین ساختمان بلورین این زئولیت‌ها از نظر اندازه‌ی حفره‌ها برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب نمی‌باشند [2].

در مورد شرایط و علل تشکیل زئولیت‌ها در طبیعت، نظریه‌های گوناگونی ارائه شده است [7] که عبارتند از:

الف- زئولیت‌ها غالباً در لایه‌های رسوبی، بعد از تشکیل و دفن رسوبات و در اثر واکنش سیلیکات آلومینیوم با آب

<sup>1</sup> Iceland

<sup>2</sup> Hawaii

<sup>3</sup> Clinoptilolite

حفره‌ها در درزه‌ها و شکستگی‌ها تشکیل شده‌اند.

ب- شیشه‌های آتشفشانی سیلیسی را می‌توان مواد اولیه‌ی مورد نیاز برای تشکیل زئولیت‌ها در طبیعت دانست.  
ج- تمام کانیهای گروه زئولیت که تا به حال در حدود 60 نوع از آنها شناسایی شده‌اند، کانی‌های ثانوی بوده و از تخریب و دگرسانی کانی‌های اولیه‌ای چون فلدسپات‌ها، رس‌ها و نهایتاً از ژل‌های سیلیکاته‌ی طبیعی به وجود می‌آیند. ایران پتانسیل بسیار بالایی را در این زمینه دارا می‌باشد. کانسارهای زئولیت ایران در نواحی دماوند، سمنان، کرمان، گردنه‌ی نعل‌شکن (جاده‌ی قم - تهران) و کوه‌های جنوبی تهران شناسایی شده‌اند.

### 1-2-2 زئولیت‌های مصنوعی

زئولیت‌های مصنوعی مواد شیمیایی ویژه‌ای با خلوص بالا هستند که دامنه‌ی کاربرد وسیعی دارند. محققین پیش از سال 1950 جهت تولید زئولیت‌ها در صدد تشکیل طبیعی و ژئوشیمیایی کانی‌های شناخته شده بودند و تصور می‌کردند که تشکیل زئولیت‌ها مستلزم ایجاد دمایی در حدود 200 تا 400 درجه‌ی سانتیگراد و دهها اتمسفر می‌باشد ولی در سال 1957 شیمی‌دانان موفق شدند زئولیت‌ها را در دمایی پایین ( $t < 100^{\circ}\text{C}$ ) و در مقیاس صنعتی تهیه نمایند [1].

### 1-3 طبقه‌بندی ساختاری زئولیت‌ها

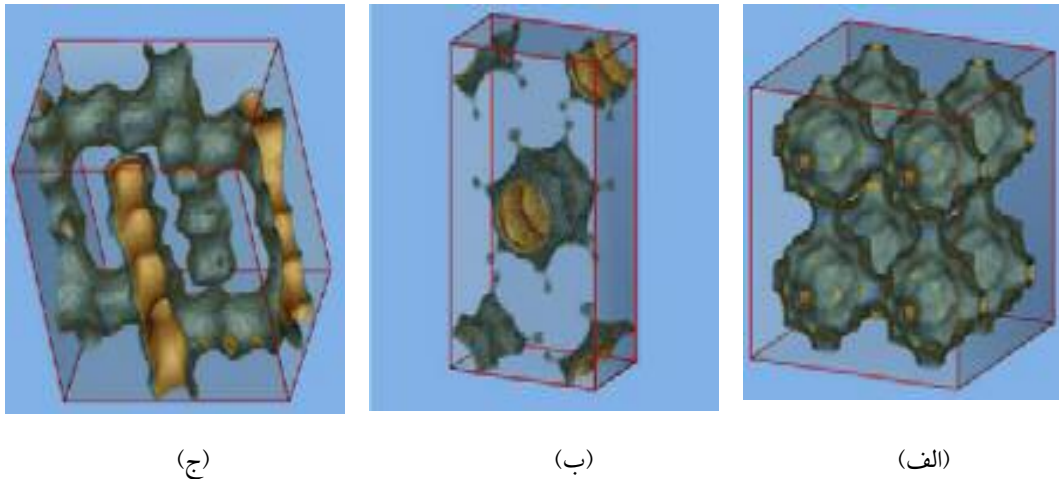
زئولیت‌ها جامدات میکرو و نانو حفره‌ای هستند که به علت دارا بودن ساختمان کریستالی خیلی منظم به عنوان سیستم‌های مدل برای درک و فهمیدن پدیده‌ی نفوذ مولکولی استفاده می‌شوند [12]. این دسته از جامدات با داشتن تعداد نامحدود و بیش از 130 نوع ساختار شناخته شده بزرگترین گروه از آلومینوسیلیکاتهای شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند [13]. و از لحاظ ساختاری عموماً به سه دسته‌ی مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند [14]:

الف- زئولیت‌های قفسه‌ای: این نوع زئولیت‌ها دارای حفره‌های چند وجهی قفس<sup>1</sup>مانندی می‌باشند که به وسیله‌ی دریچه‌های<sup>2</sup> باریکی به یکدیگر وصل شده‌اند. زئولیت LTA یک نمونه از این نوع زئولیت‌ها می‌باشد (شکل 1-2 الف) که شامل قفس‌های کروی با قطر  $10\text{\AA}$  است که به وسیله‌ی دریچه‌های باریکی با قطر در حدود  $4\text{\AA}$  به یکدیگر وصل شده‌اند. این نوع زئولیت به طور گسترده‌ای در فرآیند کراکینگ<sup>3</sup> پارافین استفاده می‌شود [15].

<sup>1</sup> Cage

<sup>2</sup> Windows

<sup>3</sup> Cracking



شکل (2-1) الف: زئولیت LTA ب: زئولیت AFI ج: زئولیت MFI [12].

ب- زئولیت‌های کانالی: این نوع زئولیت‌ها دارای کانال‌های مستقیمی هستند که فقط در یک جهت قرار دارند و یکدیگر را قطع نمی‌کنند. زئولیت AFI یک زئولیت کانالی است (شکل 2-1 ب) که قطر کانال‌های آن از  $7/3 \text{ \AA}$  تا  $10 \text{ \AA}$  تغییر می‌کند. از این نوع زئولیت بیشتر در تولید گاز خالص از گازهای طبیعی و زغال‌سنگ استفاده می‌شود [16].

ج- زئولیت‌های کانالی متقاطع: این نوع زئولیت‌ها دارای کانال‌های مختلفی هستند که در جهات متفاوت قرار گرفته‌اند و یکدیگر را قطع می‌کنند. زئولیت MFI یکی از شناخته شده‌ترین این نوع زئولیت‌ها می‌باشد که از نظر صنعتی نیز کاربردهای گسترده‌ای دارد. این نوع زئولیت دارای دو نوع کانال خطی و زیگزاگ می‌باشد که کانال‌های خطی در جهت محور  $y$  قرار دارند و کانال‌های زیگزاگی در جهت محورهای  $x$  و  $z$  قرار دارند (شکل 2-1 ج) [17]. زئولیت ISV مورد استفاده در این تحقیق نیز جزء این دسته از زئولیت‌ها قرار می‌گیرد.

#### 4-1-1 خواص فیزیکی زئولیت‌ها

##### 1-4-1 اندازه‌ی ذرات

بلورهای زئولیت تحت شرایط مشخصی توسط ژل‌های آبدار فعال شده تولید می‌شوند. اندازه‌ی این تک بلورها در محدوده‌ی 1 تا 10 میکرون است. این اعداد از طریق عکاسی میکروسکوپی به دست می‌آیند. سطح خارجی بلورها ارتباط کمی با فضای خالی داخلی که پس از آبدائی در زئولیت قابل دسترسی است دارد. برای ذره‌ای با قطر یک میکرون سطح خارجی محاسبه شده در حدود  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  است در حالیکه مساحت سطح داخلی بعد از آبدائی، ممکن است معادل  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  شود [2].

#### 1-4-2 دانسیته

دانسیتهی زئولیت‌ها کم بوده و در محدودهی  $1/9$  تا  $2/3$   $g/mL$  می‌باشد. تبادل یون با یون‌های سنگین باعث افزایش دانسیته می‌شود. به عنوان مثال بعضی از زئولیت‌ها که یون باریم ( $Ba^{2+}$ ) در آنها جانشین یون سدیم ( $Na^+$ ) شده است دارای دانسیتهی در حدود  $2/8$   $g/mL$  هستند. به طور کلی دانسیته به ساختمان زئولیت و نوع کاتیون‌های حاضر در آن بستگی دارد [2].

#### 1-4-3 رنگ

زئولیت‌ها به طور خاص از خود رنگی ندارند. کریستال‌های برخی از گونه‌های کانی زئولیت طوری نور را از خود عبور می‌دهند که بر روی یک زمینهی سنگ به سختی دیده می‌شوند. در نمونه‌های دیگر مقادیر کم ناخالصی باعث ایجاد رنگ می‌شود. رنگ زئولیت بسته به مقدار آب‌زدائی تغییر می‌کند. به عنوان مثال وقتی که تبادل یون با نقره انجام شود، در ابتدا سفید است که اگر به تدریج آب خود را از دست بدهد، رنگ آن به زرد پررنگ و تا حدودی قرمز و در نهایت به زرد روشن مبدل می‌شود [2].

#### 1-4-4 هدایت الکتریکی

زئولیت‌ها دارای کاتیون‌های فعال و آماده‌ای هستند که در مکان‌هایی در حفره‌ها و در دیواره‌ی کانال‌ها و یا به طور آزاد در درون کانال‌ها جای گرفته‌اند. هدایت الکتریکی زئولیت از حرکت کاتیون در درون شبکه ناشی شده و به صورت یونی می‌باشد.

هدایت الکتریکی به اندازهی کاتیون و اندازهی کانال‌های درون ساختمان زئولیت وابستگی زیادی دارد و افزایش مولکول‌های آب در ساختمان زئولیت باعث افزایش هدایت الکتریکی آن می‌شود [2].

#### 1-5 خواص شیمیایی زئولیت‌ها

زئولیت‌ها دارای خواص شیمیایی زیادی می‌باشند که ما در اینجا فقط به دو مورد از آنها می‌پردازیم.

### 1-5-1 از دست دادن آب در ژئولیت‌ها

بیشتر ژئولیت‌ها هنگامی که آب موجود در خود را از دست می‌دهند دچار تغییرات ساختمانی نمی‌شوند و می‌توانند آب از دست داده را دوباره جذب نمایند. بسیاری از آنها نیز هنگامی که کاملاً آب خود را از دست می‌دهند دچار تغییرات ساختمانی برگشت‌ناپذیری شده و ساختمان شبکه‌ای آنها کاملاً فرو می‌ریزد.

### 1-5-2 پایداری حرارتی ژئولیت‌ها

اگر ژئولیت‌های بدون آب را تا دمای بالا (بیشتر از  $500^{\circ}\text{C}$ ) حرارت دهیم، ساختمان بلورین آنها شکسته شده و به یک جامد بی‌شکل تبدیل گردیده و یا به فرم دیگری متبلور می‌شوند. پایداری حرارتی ژئولیت‌ها با یکدیگر متفاوت بوده و با تعویض یون پایداری حرارتی آنها تغییر می‌یابد [2].

### 1-6 جذب در ژئولیت‌ها

جذب گازها داخل مواد میکرو حفره‌ای کریستالی اساس بسیاری از فرآیندهای صنعتی برای خالص‌سازی و جداسازی گازها می‌باشد [18]. پدیده‌ی گرفتن و از دست دادن برگشت‌پذیر آب در کانی‌های ژئولیت از سالها پیش مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته بود. در سال 1840 دامر مشاهده کرد که بلورهای ژئولیت می‌توانند به طور برگشت‌پذیر و بدون هیچ‌گونه تغییری در ظاهر، آب را جذب و دفع نمایند [2]. تصور وجود یک شبکه‌ی باز اسفنجی برای ژئولیت‌های بدون آب توسط فریدل<sup>1</sup> صورت گرفت و مشاهده گردید که بلور شابازیت<sup>2</sup> بدون آب سریعاً بخارات آب، متیل الکل، اتیل الکل و اسید فرمیک را جذب می‌نماید، در صورتی که در تماس با استون، اتر یا بنزن، هیچ‌گونه جذبی صورت نمی‌گرفت. مک‌بین از این مشاهدات نتیجه گرفت که اندازه‌ی قطر حفره‌های شابازیت باید کوچکتر از  $5\text{\AA}$  باشد. مک‌بین برای توصیف چنین پدیده‌ای اصطلاح غربال مولکولی را برای ژئولیت‌ها انتخاب نمود. اگر سطح خارجی یک بلور ژئولیت را مانند یک غربال فرض کنیم، این اصطلاح کاملاً مناسب می‌باشد و تنها مولکول‌های با اندازه‌ی مشخص و با شکل مشخص از سطح بلور به داخل حفره‌ها و کانال‌های ژئولیت نفوذ می‌نمایند [2]. کشف و تجاری شدن ژئولیت‌های مصنوعی به عنوان جاذب، انگیزه‌ی اصلی برای توسعه‌ی عمل جذب به عنوان فرآیند جداسازی بود. اگرچه در سال‌های اخیر چندین ماده‌ی دیگر نیز با قابلیت جذب انتخابی از جمله رزین‌های آلی و غربال مولکولی متشکل از کربن و رس‌ها ارائه شده‌اند ولی ژئولیت‌ها هنوز جاذب‌های انتخابی اصلی بوده و به نظر می‌رسد که برای مدت مدیدی نیز به همین صورت باقی بمانند [19].

<sup>1</sup> Fridle

<sup>2</sup> Chabazite

قابلیت انتخاب در زئولیت‌ها بر جداسازی از نظر اندازه (اثر غربال مولکولی) استوار است. این مواد دارای سطح جانبی زیادی هستند در نتیجه ظرفیت بالایی برای جذب دارند. در بین انواع مختلف زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی شناسایی شده فقط چند نوع از آنها از نظر تجاری مورد توجه قرار گرفته‌اند که مهمترین آنها، زئولیت‌های نوع A برای جذب انتخابی مولکول‌های نسبتاً کوچک، زئولیت‌های Y و X برای مولکول‌های نسبتاً درشت و زئولیت ZSM-5 برای جذب انتخابی مولکول‌های متوسط می‌باشند [19].

تبادل کاتیون در زئولیت ممکن است به طور موثری اندازه‌ی حفره‌های آن را دچار تغییراتی کند، این کار به وسیله‌ی کاهش یا افزایش تعداد کاتیون‌ها در زئولیت انجام می‌گیرد. عامل دیگر مؤثر بر پدیده‌ی جذب در زئولیت، پیش جذب شدن<sup>1</sup> مولکول‌های قطبی بر روی زئولیت است، به این معنی که اگر موادی مثل آب یا آمونیاک بر روی زئولیت پیش جذب شوند، جذب ماده‌ی جذب شونده‌ی بعدی مثل اکسیژن به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. در این مورد فرض می‌شود که در اثر واکنش قوی بین کاتیون زئولیت و ممان دو قطبی آمونیاک یا آب و ایجاد خوشه توسط مولکول‌های آب یا آمونیاک دور کاتیون در کانال‌ها، مانعی در مقابل نفوذ جذب شونده‌ی بعدی به وجود می‌آید [2].

### 7-1 نفوذ در زئولیت

بیش از یک قرن است که پدیده‌ی نفوذ در مایعات، گازها و جامدات مورد مطالعه قرار گرفته است. همزمان با کشف حرکت براونی<sup>2</sup>، تحقیقات زیادی نیز بر روی پدیده‌ی نفوذ انجام گرفت زیرا این حرکت نقش مهمی در درک تئوری جنبشی در مایعات و گازها ایفا کرده است. عامل به وجود آمدن پدیده‌ی نفوذ، حرکت گرمایی<sup>3</sup> و در نتیجه برخورد شدید مولکول‌ها با یکدیگر است [20].

نفوذ در زئولیت‌ها کاملاً متفاوت از نفوذ در مایعات و گازها می‌باشد. زیرا مولکول‌ها برای نفوذ به داخل زئولیت باید از حفره‌ها و کانال‌های موجود در ساختمان زئولیت عبور کنند، در نتیجه نفوذ در زئولیت‌ها علاوه بر دما و غلظت به اندازه و شکل حفره‌ها و کانال‌های بدنه‌ی زئولیت نیز بستگی دارد، در حالیکه نفوذ در گازها و مایعات فقط به غلظت و دما وابسته است [20]. به همین دلیل محاسبه‌ی دقیق مقادیر ضرایب نفوذ در زئولیت‌ها بسیار مشکلتر از گازها و مایعات می‌باشد، از طرفی دیگر از دیدگاه صنعتی، چگونگی انتقال جرم گونه‌های مختلف در رآکتورهای صنایع شیمیایی بسیار حائز اهمیت است، به همین جهت درک بهتر پدیده‌ی نفوذ در زئولیت‌ها، نقش مهمی در

<sup>1</sup> Preadsorption

<sup>2</sup> Brownian Motion

<sup>3</sup> Thermal Motion



بهینه‌سازی و پیشرفت کاربردهای صنعتی آنها در فرآیندهای جداسازی و کاتالیستی ایفا می‌کند، در نتیجه برای نائل شدن به این هدف تعیین مقادیر ضرایب نفوذ ضروری می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای محاسبه‌ی مقادیر ضرایب نفوذ ارائه شده‌اند که به دو دسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند: روش‌های تجربی و روش‌های تئوری. اندازه‌گیری دقیق ضرایب نفوذ با استفاده از روش‌های تجربی بسیار مشکل است [21]، همچنین اختلافات زیادی بین مقادیر به دست آمده از روش‌های تجربی گوناگون وجود دارد [22] که هنوز دلیل این اختلافات به خوبی درک نشده و پروژه‌های تحقیقاتی زیادی بر روی این مسئله کار می‌کنند [23]. از جمله روش‌های تجربی که برای محاسبه‌ی مقادیر ضرایب نفوذ به کار می‌روند، می‌توان به روش‌های PFG-NMR<sup>1</sup> [24] و QENS<sup>2</sup> [25] اشاره کرد.

از سال 1980 با افزایش توان محاسباتی، روش‌های تئوری مختلفی برای مطالعه‌ی پدیده‌های نفوذ و جذب در زئولیت‌ها به وجود آمد [26]. از بین روش‌های تئوری می‌توان به روش‌های مونت کارلو<sup>3</sup>، دینامیک شبکه‌ای<sup>4</sup> و در نهایت شبیه‌سازی مولکولی<sup>5</sup> اشاره کرد.

### 1-7-1 بررسی نفوذ در زئولیت‌ها با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سالهای اخیر به طور مؤثری برای پیشبینی خواص ترمودینامیکی و دینامیکی سیستم‌های زئولیت- جذب شونده استفاده می‌شود [27]، زیرا این روش علاوه بر کم هزینه بودن و صرفه‌جویی در زمان، فرآیندهای نفوذ و جذب در زئولیت‌ها را با جزئیات بیشتری بررسی می‌کند [28]، همچنین با استفاده از این روش به راحتی می‌توان پارامترهای مختلف مانند دما و غلظت را تغییر داد. با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌توان ضریب خود نفوذی ( $D_s$ ) را محاسبه کرد. خود نفوذی یک خاصیت تک ذره‌ای است که جابجایی یک ذره‌ی نشاندار شده را در دریایی از ذرات دیگر نشان می‌دهد و به وسیله‌ی معادله‌ی اینشتین<sup>6</sup> (رابطه‌ی 1-3) تعریف می‌شود [27]:

$$D_s = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3-1)$$

<sup>1</sup> Pulse-Field Gradient NMR

<sup>2</sup> Quasi-Elastic Neutron Scattering

<sup>3</sup> Monte Carlo

<sup>4</sup> Lattice Dynamic

<sup>5</sup> Molecular Dynamic Simulation

<sup>6</sup> Enstein

که جمله‌ی داخل پرانتز میانگین مربع جابجایی<sup>1</sup> مولکول جذب شونده‌ی باشد.

### 1-8 کاربردهای زئولیت‌ها

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکاتهای کریستالی منظمی هستند که به دلیل حفره‌دار بودن، کاربردهای صنعتی گسترده‌ای در جذب، نفوذ و کاتالیز دارند [29]. خاصیت تبادل کاتیونی کانی‌های زئولیت از حدود یکصد سال پیش تا کنون شناخته شده است. سهولت تعویض کاتیونی زئولیت‌ها، انگیزه‌ی مصرف این مواد به عنوان نرم‌کننده‌ی آب است [30]. در داروسازی نیز فرآیندهای تعویض کاتیون، کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند. با استفاده از این روش‌ها، دانشمندان توانسته‌اند داروها و مواد شیمیایی خاصی تولید کنند که در زمان طولانی‌تر و حتی به صورت کنترل شده‌ای در بدن انسان موثر واقع شوند. در کشاورزی نیز فرآیند تبادل کاتیون سودمند واقع گردیده است [31].

زئولیت‌ها به دلیل دارا بودن ساختار بلوری با حفره‌های بسیار ریز، موادی بی‌نظیر برای ایفای نقش جاذب هستند. به همین دلیل در ابتدای شناسایی این مواد به آنها غربال مولکولی اطلاق می‌شد [19]. تحقیقات گسترده‌ای در چند دهه‌ی اخیر بر روی این پدیده به عمل آمده و باعث گردیده است تا موضوع جذب در زئولیت‌ها به صورت یک تئوری واقعی درآمده و کاربردهای صنعتی و تجاری مختلفی پیدا نماید. به عنوان مثال، بیشتر شرکت‌های مهم نفتی، برای جداسازی پارافین‌های خطی از فرآیند جذب در زئولیت‌ها استفاده می‌کنند [32]. تولید اکسیژن و به مقدار کمتر نیتروژن، توسط جداسازی هوا، عموماً به طریقه‌ی فرآیند جذب بر روی ماده‌ی جاذب زئولیتی صورت می‌گیرد [33]. پیش از تبدیل گاز طبیعی به شکل مایع، لازم است ناخالصی‌های موجود در آن شامل آب و دی‌اکسیدکربن جدا شوند. اخیراً پیشنهاد شده است که برای حذف CO<sub>2</sub> از بخارات گاز، از جاذبهای میکروحفره‌ای یعنی زئولیت‌ها استفاده شود [34]. زئولیت‌ها همچنین تمایل زیادی برای جذب آب و دیگر مولکول‌های قطبی دارند. به همین دلیل به طور کلی از آنها برای حذف آب از گازها و مایعات و خشک کردن استفاده می‌شود.

گزینش‌پذیری جذبی بالای زئولیت‌ها نسبت به ترکیبات سولفورنی نظیر سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌ها سبب شده است تا از آنها در جداسازی سولفیدها از جریان هیدروکربن‌ها استفاده شود [19]. یکی از کاربردهای جدید مواد جاذب زئولیتی، محافظت از آگروز اتومبیل‌ها است. وقتی که موتور اتومبیل خاموش می‌شود و آگروز سرد می‌شود، رطوبت و گازهای اسیدی توسط زئولیت جذب می‌شوند. هنگامی که موتور روشن شده و آگروز شروع به گرم شدن می‌نماید، این گازها دفع شده و ماده‌ی جاذب احیاء می‌گردد [19].

استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیزور به طور روزافزونی در حال گسترش است. دو قرن از کشف زئولیت

<sup>1</sup> Mean Square Displacement

در سال 1756 توسط کروستد گذشت تا از آن به عنوان کاتالیزور در فرآیند کراکینگ در صنعت نفت در سال 1959 استفاده شود. طی این مدت استفاده از آن به دلیل کمبود منابع زئولیت طبیعی مانند کانی فوژاسیت<sup>1</sup> که مشخصات لازم را از قبیل دارا بودن منافذ کافی برای جذب داشت، بسیار محدود بود. هم‌اکنون زئولیت‌های مصنوعی جدیدی وارد بازار شده‌اند و در صنایع مختلف کاتالیزور مصرف می‌گردند [35]. امروزه کاربردهای بسیاری برای زئولیت‌ها در نقش کاتالیزوری پیدا شده است که از جمله می‌توان به هیدروکراکینگ، بهسازی، ایزومریزاسیون C<sub>6</sub>/C<sub>5</sub> و کراکینگ انتخابی اشاره کرد [36].

### 9-1 معرفی زئولیت ITQ-7 و گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن

در این پایان‌نامه از زئولیت ITQ-7 به عنوان میزبان و گازهای نیتروژن و مونوکسید کربن به عنوان میهمان استفاده شده است.

#### 1-9-1 زئولیت ITQ-7

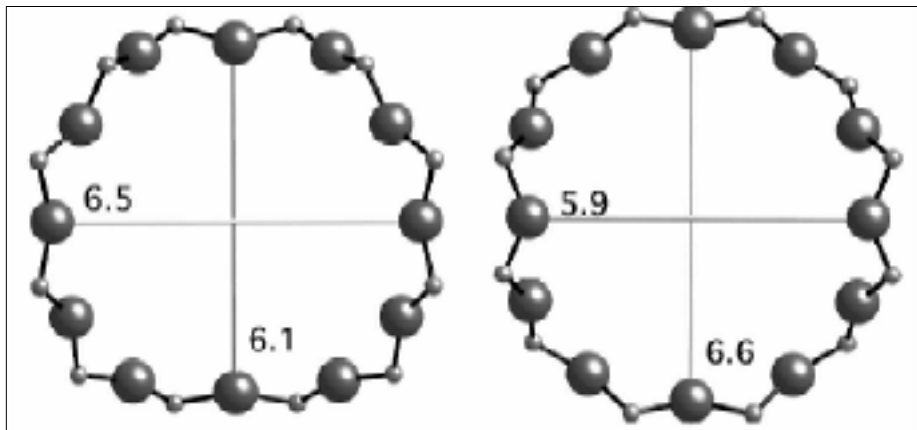
همان‌گونه که در بخش (1-8) ذکر شد، زئولیت‌ها کاربردهای صنعتی گسترده‌ای در فرآیندهای جذب، جداسازی و کاتالیزتی دارند. در برخی از این کاربردها بسیار مطلوب است که زئولیت دارای یک سیستم سه بعدی حفره‌ای نسبتاً بزرگی باشد، زیرا با افزایش ابعاد حفره‌ها، انسداد آنها به وسیله‌ی مولکول‌های بزرگ کاهش می‌یابد و همچنین باعث می‌شود تا مولکول‌های نسبتاً بزرگ به راحتی درون زئولیت نفوذ کنند. در برخی از کاربردهای صنعتی، پرسلیکا بودن زئولیت نیز امری مهم می‌باشد، زیرا با افزایش مقدار سیلیسیم در یک زئولیت، پایداری گرمایی و شیمیایی و همچنین خاصیت آبگریزی آن افزایش می‌یابد [37].

زئولیت‌های بتا<sup>2</sup> و فوژاسیت اولین زئولیت‌های سه بعدی با حفره‌های بزرگ بودند که شناسایی شدند، تا این که در سال 1999 زئولیت ITQ-7 نیز گزارش شد [38]. بعد از آن زئولیت‌های سه بعدی دیگری مانند زئولیت BEC که یکی از چند شکلی‌های<sup>3</sup> زئولیت بتا می‌باشد [39] و زئولیت ITQ-21 [40] گزارش شدند. لازم به ذکر است که زئولیت بتا شامل سه چند شکلی است [41]، چند شکلی BEA، چند شکلی B و چند شکلی BEC [42]. ساختار BEC به وسیله‌ی چندین روش مختلف شناسایی شده است [43] اما ساختارهای BEA و B هنوز به صورت یک فرضیه می‌باشند.

<sup>1</sup> Faujasite

<sup>2</sup> Beta

<sup>3</sup> Polymorphs



شکل (1-3) حلقه‌های 12 عضوی زئولیت ISV [5].

ITQ-7 یک زئولیت نسبتاً جدید تمام سیلیکا با کد ISV و فرمول شیمیایی  $[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$  می‌باشد. این زئولیت دانسیته‌ی چارچوب بسیار کمی ( $\text{FD}=15/37$ ) دارد (FD به صورت تعداد سیلیسیم بر  $1000\text{\AA}^3$  تعریف می‌شود). در واقع ITQ-7 کم چگالی‌ترین زئولیت تمام سیلیکای گزارش شده است [38]. سلول واحد آن تتراگونال است و ابعاد سل آن به صورت  $a=12/874\text{\AA}$ ،  $b=12/874\text{\AA}$ ،  $c=25/674\text{\AA}$ ، و زوایای سل به صورت  $\alpha=\beta=\gamma=90/0^\circ$  می‌باشد [5]. تعداد اضلاع حلقه‌های تشکیل شده از اتم‌های سیلیسیم برابر با 4، 5، 6 و 12 می‌باشد. ITQ-7 یک سیستم سه بعدی از کانال‌هایی است که دهانه‌ی آنها شامل حلقه‌هایی 12 عضوی با قطر حدود  $6\text{\AA}$  است. در شکل (1-3) این حلقه‌ها نمایش داده شده‌اند.

ITQ-7 از لحاظ ساختاری بسیار نزدیک به زئولیت BEC می‌باشد. همان گونه که در شکل (1-4) مشاهده می‌کنید، ساختار زئولیت BEC از قرار گرفتن واحدهای ساختاری لایه‌ای A در کنار هم ساخته شده است [42]. حال اگر واحد ساختاری لایه‌ای A، به اندازه‌ی  $90^\circ$  درجه بچرخد، واحد ساختاری لایه‌ای B را تشکیل می‌دهد که زئولیت ITQ-7 از قرار گرفتن واحدهای ساختاری لایه‌ای A و B به صورت یک در میان در کنار هم تشکیل می‌شود که این واحدهای ساختاری به وسیله‌ی حلقه‌های 4 عضوی به یکدیگر متصل می‌شوند. در شکل (1-5) چارچوب ساختاری ITQ-7 نمایش داده شده است.