

## Synthesis of faujasite zeolite and studing of its microcrystals

Zanjanchi, M.A., and Omranikhah, j.

*Department of Chemisty, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht*

Anvari, F.

*Research institute of petroleum industry, Tehran*

**Keywords:** *Faujasite, Nucleation solution, Colloidal silica, Ageing*

**Abstract:** Hydrothermal synthesis of faujasite type zeolite in a short crystallization period could be performed by preparing a fresh aqueous nucleation solution mixed with an aluminosilicate gel into a teflon tube placed in the stainless-steel microautoclave. Effects of source of silica, sodium silicate, and colloidal silica and also aging of nucleation solution were examined to prepare a highly crystalline and pure faujasite. in all experiments composition of the final gel was  $3\text{Na}_2\text{O}, 1\text{Al}_2\text{O}_3, 10\text{SiO}_2, 160\text{H}_2\text{O}$ . Methods of X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray spectrometry associated with SEM, infrared spectroscopy and Thermogravimetric Analysis were used to study the crystallinity and related properties. UV-VIS spectroscopy were used to study the nucleation solution. Ultra-fine and pure ctystals of faujasite were obtained from a nucleation solution prepared from Al, NaOH and colloidal silica. Average crystal size was  $1\mu\text{m}$  and calculated unit cell formula was  $\text{Na}_{49}[(\text{AlO}_2)_{49}(\text{SiO}_2)_{143}].255\text{H}_2\text{O}$  Solid phase materials precipitated from the aqueous nucleation solution after seven days, examined by X-ray diffraction showed broaded peaks of faujasite. This supports the hypothesis that crystallization may originated form liquid phase.

پژوهشی

## سنتز زئولیت فوژاسیت و مطالعه بلورهای آن

محمد علی زنجانچی، جلیل عمرانی خواه  
دانشکده علوم، دانشگاه گیلان

فیض... انواری  
تهران - پژوهشگاه صنعت نفت

**چکیده:** سنتز زئولیت با ساختار فوژاسیت را می‌توان در زمانی کوتاه، با ساختن محلول هسته زای تازه و آمیختن آن با ژل آلومینوسیلیکات در شرایط آبی - گرمایی در اتوکلاو فولادی با لوله داخلی تفلون انجام داد. اثر دو منبع سیلیسی سدیم سیلیکات، و سیلیکای کلوئیدی، و نیز زمان رشد هسته‌ها در محلول هسته‌زا برای سنتز فوژاسیت با تبلور بالا آزمایش شد. در تمام آزمایشها ترکیب مولی ژل نهایی  $3 \text{Na}_2\text{O}, 1 \text{Al}_2\text{O}_3, 10 \text{SiO}_2, 160 \text{H}_2\text{O}$  بوده است. روشهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اسپکتروسکوپی پرتو ایکس متصل به میکروسکوپ الکترونی (EDX)، اسپکتروسکوپی فروسرخ (IR) و گرماگرانی سنجی (TGA) برای مطالعه ساختار و مشخصات فیزیکی - شیمیایی فوژاسیت جامد، و روش اسپکتروسکوپی فرابنفش - مرئی (UV - VIS) برای مطالعه محلول هسته‌زا به کار رفت. فوژاسیت با بالاترین درجه تبلور از محلول هسته‌زا و ژلی که در ترکیب آن از سیلیکای کلوئیدی استفاده شده است به دست آمد. بلورهای این زئولیت دارای ابعاد متوسط  $1 \mu\text{m}$ ، و فرمول یاخته یکۀ آن  $\text{Na}_{49}[(\text{AlO}_2)_{49}(\text{SiO}_2)_{143}] \cdot 255\text{H}_2\text{O}$  بوده است. مشاهده نمودار پراش پرتو ایکس از رسوب باقی مانده پس از ۷ روز رشد محلول هسته‌زا، قله‌های پهن مربوط به بلورهای فراریز فوژاسیت را نشان می‌دهد. این نتیجه فرضیه پیدایش هسته‌های اولیه فوژاسیت در فاز آبی را قوت می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی: فوژاسیت، محلول هسته‌زا، سیلیکای کلوئیدی، زمان رشد



## مقدمه

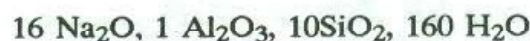
مروری بر منابع و مقالات انتشار یافته در مورد سنتز زئولیت های با ساختار فوژاسیت حاکی از آن است که تولید آنها مستلزم مهارت و برقراری شرایط بسیار ویژه بر حسب نوع مواد اولیه و میزان نسبی آنها در ترکیبات دارد [۱-۷]. تولید این نوع زئولیت با ایجاد هسته های اولیه موجود در مخلوط واکنش تسریع می شود [۸ و ۹]. پیشنهاد شده است که برای سنتز بلورهای فوژاسیت باید دوره رشدی<sup>(۱)</sup> برای تشکیل هسته های مناسب در دماهای پایین در نظر گرفته شود. عامل مؤثر دیگر در تهیه بلور، شرایط عمل هنگام گرمادهی ژل آبی آلومینوسیلیکات است. برخی از زئولیت ها در شرایطی که مخلوط مرتباً هم زده می شود به دست می آیند و برخی دیگر فقط در شرایط ایستا بطور خالص تهیه می شوند.

دو سازوکار برای بلوری شدن زئولیت ارائه شده اند: در یکی اولین هسته های زئولیت در فاز آبی شامل گونه های مختلف آلومینوسیلیکات محلول ظاهر می شوند و در دیگری زئولیت از یک نوع دگرگونی فازی در فاز جامد شکل می گیرد [۸]. مطالعه گونه های مختلف آلومینوسیلیکات موجود در فاز آبی محلولهای آلومینوسیلیکاتی که برای سنتز فوژاسیت به کار رفته است به روش  $^{27}\text{AlNMR}$  سازوکار اول را تأیید می کند [۱۰-۱۲]. اخیراً جنتر و همکاران اثر افزایش دوره رشد هسته ها را در ژلی که از سیلیکای کلوئیدی ساخته می شود گزارش کرده اند [۱۳]. مطالعات آنها نشان داده است که سرعت تبلور و ترکیب محصول بلورین دقیقاً به مقدار و ترکیب آلومینوسیلیکات جامد آمورفی که در دوره رشد تولید می شود بستگی دارد. گزارش انواع مختلفی از زئولیت ها که به صورت مخلوط یا خالص با بکاربردن مواد اولیه مشابه در شرایط آبی-گرمایی<sup>(۲)</sup> متفاوت سنتز می شوند قبلاً نیز منتشر شده است [۱۴-۱۶]. در اینجا هدف مطالعه اثر یک ترکیب سیلیسی فعال، یعنی سیلیکای کلوئیدی<sup>(۳)</sup> با نام تجارتي

اروسیل<sup>(۱)</sup> برای تهیه محلول هسته‌زا<sup>(۲)</sup> در سنتز فوژاسیت است. در شرایط عمل یکسان داده‌ها برای زمانی که منبع سیلیس، سدیم سیلیکات است نیز بررسی می‌شوند.

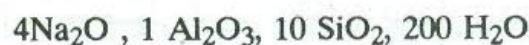
### مواد و روشها

محلول آبی سدیم آلومینوسیلیکات به عنوان محلول هسته‌زا بر اساس دستورالعمل منتشر شده [۱۷] تهیه شد. به عنوان منبع سیلیس، از اروسیل و یا محلول سدیم سیلیکات ( $8.5\% \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $28.5\% \text{ SiO}_2$ ,  $63\% \text{ H}_2\text{O}$ ) استفاده شد. نسبت مولی مقادیر مورد استفاده در محلول به صورت زیرند:

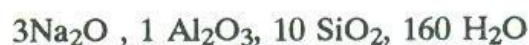


این محلول را در ظرف در داری از جنس پلی اتیلن ریخته و در حمام آب گرم در دمای  $40^\circ\text{C}$  قرار دادیم. در طول زمان لازم برای رشد هسته‌ها، محلول را باید مرتباً با همزن مغناطیسی هم زد. از محلول هسته‌زا در فواصل زمانی مساوی (۱۰ دقیقه) نمونه گیری شده و توان باریکه مرئی تکفامی که از آن گذر داده می‌شود با طیف نورسنج فرابنفش مرئی خوانده می‌شود.

همزمان با تهیه محلول بالا، ژل سدیم آلومینوسیلیکات نیز با استفاده از یکی از منابع سیلیسی بالا، سود، آلومینیم سولفات ( $\text{Fluka}, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 16 \text{ H}_2\text{O}$ ) و آب با نسبت‌های مولی زیر تهیه می‌شود.



ژل به دست آمده با یک همزن مکانیکی کاملاً هم زده می‌شود تا ژل کاملاً یکنواختی بوجود آید. سپس این ژل را با آب مقطر به خوبی شسته و صاف کردیم. محلول هسته‌زای تهیه شده را به نسبت وزنی  $\frac{1}{6}$  با ژل مخلوط کرده و با افزودن آب مقطر، ترکیب مولی نهایی زیر به دست آمد.





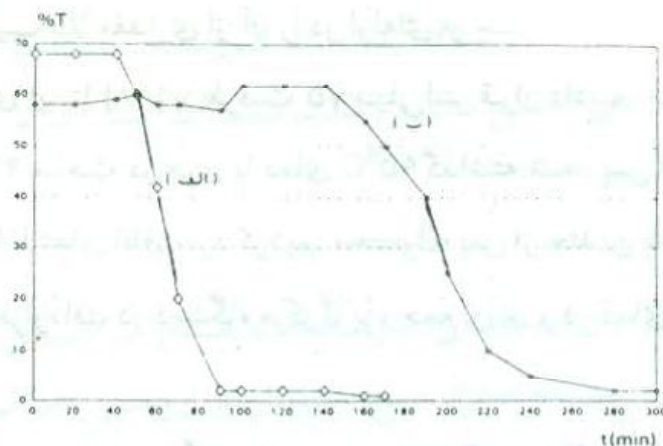
پس از تهیه ترکیب بالا مقداری از آن را در لوله‌ای از جنس تفلون ریخته و لوله را در یک اتوکلاو فولادی ایستا [۱۸] با ظرفیت ۷۵ میلی‌لیتر قرار دادیم. برای گرم کردن اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در فری با دمای  $95^{\circ}\text{C}$  گذاشته شد. پس از بیرون آوردن اتوکلاو از فر، آن را تا دمای اتاق سرد کردیم. محصول، پس از چندین بار شستشو با آب مقطر داغ و پس از قرار دادن در دستگاه مرکزگریز، جمع‌آوری و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک شد.

میزان تبلور فرآورده‌ها با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس با لامپ مس که داده‌های پراش را با تنظیم خودکار شکاف<sup>(۱)</sup> ثبت می‌کند به دست می‌آید. برای اندازه‌گیری ابعاد و ریخت شناسی بلورها<sup>(۲)</sup>، از یک میکروسکوپ الکترونی از نوع سیستم Cambridge S360 و نیز پرتو ایکس متصل به آن برای تعیین مقادیر عناصر سازای ساختار بلورها استفاده شد، و بر پایه اطلاعات به دست آمده توانستیم فرمول یاخته یکه را تعیین کنیم. برای شناسایی فوژاسیت علاوه بر داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس، اسپکتروسکوپ فروسرخ نیز مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور قرص‌هایی از ترکیب مورد بحث شامل ۵۰ درصد نمونه و ۹۹٫۵ درصد KBr زیر فشار ۶ اتمسفر تهیه، و طیف عبوری آن با دستگاه طیف نور سنج Shimadzo IR 470 ثبت گردید. برای تعیین مقدار آب زئولیت از یک گرماگرانی سنج<sup>(۳)</sup> استفاده شد.

## نتایج

شکل ۱ درصد عبور محلول هسته‌زا را در فاصله زمانی رشد هسته‌ها در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. داده‌ها برای طول موج  $420\text{ nm}$  ترسیم شده‌اند. منحنی الف برای محلول هسته‌زایی که منبع سیلیس بکار رفته در آن سدیم سیلیکات بوده است، و منحنی ب برای محلول هسته‌زای تهیه شده از اوراسیل است. کدر شدن محلول با کاهش توان

- 1- Automatic Divergence Slit
- 2- Morphology
- 3- Thermogravimetric Analysis (TGA)



شکل ۱ درصد توان عبور نمونه‌های گرفته شده از محلول هسته زا برحسب زمان در طول موج  $420 \text{ nm}$ ، فواصل زمانی نمونه‌گیری ۱۰ دقیقه است. منحنی الف برای محلول هسته زای تهیه شده از آلومینیوم، سود و سدیم سیلیکات، منحنی ب برای محلول هسته زای تهیه شده از آلومینیوم، سود و اروسیل.

عبور اندازه‌گیری شده با یک طیف نور سنج قابل تشخیص است. زمان آغاز کدرشدن چنانچه شکل ۱ نشان می‌دهد به نوع منبع سیلیس بکار رفته بستگی دارد. اگر سازوکار پیدایش هسته‌های اولیه زئولیت در فاز آبی صادق باشد، زمان آمیختن این محلول با ژل سدیم آلومینوسیلیکاتی که تازه تهیه شده باشد اهمیت دارد. کاساهارا و همکاران [۱۹] در حمایت از نظریه پیدایش هسته‌های اولیه فوژاسیت در فاز آبی، زمان ۷۰ تا ۱۱۰ دقیقه را، زمان لازم برای تشکیل هسته‌های اولیه در محلول هسته‌زایی که در منبع سیلیس آن سدیم سیلیکات و محلول کاملاً شفاف باشد پیشنهاد کرده اند. آزمایشهای ما نشان می‌دهد که سنتزهایی که محلولهای هسته زا کاملاً شفاف باشند (یعنی با توجه به منحنیهای شکل ۱ توان عبور به فرود آغاز نکرده باشد) منجر به حصول فوژاسیت نخواهد شد. این نتیجه با زمان پیشنهادی کاساهارا مطابقت دارد، زیرا همانطور که منحنی الف نشان می‌دهد کدرشدن از دقیقه ۴۰ آغاز می‌شود. بنابراین اگر قرار باشد که در محدوده زمانی پیشنهادی کاساهارا آمیختن محلول هسته‌زا با ژل انجام شود، دیگر محلول شفاف نخواهد بود. آمیختن محلول هسته‌زای تهیه شده به این طریق پس از ۷۰ دقیقه با ژل تهیه شده از سدیم سیلیکات و آلومینیم سولفات منجر به تولید زئولیت با ساختار آنالسیم با درجه تبلور بالا می‌شود. تمهیداتی از قبیل تغییر منبع سیلیس در ژل به اروسیل، تغییر منبع سیلیس محلول هسته‌زا به اروسیل، و یا تغییر زمان آمیختن برای به



دست آوردن محصول دلخواه بکار رفته است. جدول ۱ مشخصات ترکیب بکاررفته برای سنتز را بر حسب نوع منبع سیلیس در محلول هسته‌زا و ژل، زمان آمیختن، میزان نسبی تبلور و نوع زئولیت سنتز شده را نشان می‌دهد. در شرایطی که منبع سیلیس در محلول هسته‌زا سدیم سیلیکات و منبع سیلیس در ژل اروسیل انتخاب شود زئولیت P و یا مخلوطی از زئولیت P و فوژاسیت به دست می‌آید. سنتزهایی که منبع سیلیس در محلول هسته‌زا و ژل اروسیل باشد منجر به تولید فوژاسیت خالص شده‌اند. با توجه به منحنی ب شکل ۱ اگر آمیختن پس از ۱۳۰ دقیقه که محلول هسته‌زا هنوز کدر نشده است، انجام شود فوژاسیت به دست آمده، با وجود خلوص، از تبلور بالایی برخوردار نیست. افزایش این زمان به ۱۷۵ دقیقه، منجر به حصول FAU3 فوژاسیت با درجه تبلور بالا شده و این در زمانی است که محلول هسته‌زا کمی کدر شده است. در شکل ۲، طیفهای پراش پرتو ایکس ترکیبهای مختلف با هم مقایسه شده‌اند. تلاش برای اینکه فوژاسیت‌های با درجه تبلور بالاتر از محلول‌های با کدورت بیشتر به دست آید، موفقیت آمیز نبود. لازم به یادآوری است که همه سنتزهای در شرایط مشابه لزوماً منجر به تولید فوژاسیت با تبلور نظیر FAU3 نمی‌شود که ممکن است به این دلیل باشد که حضور و

جدول ۱ مشخصات محصول به دست آمده بر حسب نوع منبع سیلیس و طول زمان هسته‌زایی

نام نمونه	میزان تبلور بطور نسبی	نوع رئولیت به دست آمده	زمان هسته زایی (دقیقه)	منبع سیلیس در ژل	منبع سیلیس در محلول هسته‌زا
ANA	بالا	آنالسیم	۷۰	سدیم سیلیکات	سدیم سیلیکات
P	متوسط	زئولیت P*	۷۰	اروسیل	سدیم سیلیکات
FAU1	ضعیف	فوژاسیت	۸۰	سدیم سیلیکات	اروسیل
FAU2	متوسط	فوژاسیت	۱۳۰	اروسیل	اروسیل
FAU3	بالا	فوژاسیت	۱۷۵	اروسیل	اروسیل

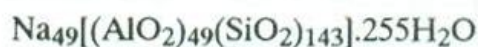
دمای محلول‌های هسته‌زا در تمام موارد  $40^{\circ}\text{C}$  و دما و طول زمان سنتز به ترتیب  $95^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت بود.

\*افزایش طول زمان هسته‌زایی منجر به حصول مخلوطی از زئولیت P بعلاوه فوژاسیت می‌شود.

تشکیل هسته‌های اولیه و رشد آنها تنها با معیاراندازه‌گیری کدورت امکان‌پذیر نیست. کاساها را و همکاران با بکارگیری  $^{29}\text{Si}$  NMR و  $^{27}\text{Al}$  NMR حضور گونه‌های مونومر، دایمر و تریمر سیلیکات، و نیز گونه  $-\overset{\uparrow}{\text{Si}}-\text{O}-\overset{\downarrow}{\text{Al}}-$  را در محلول هسته‌زا مشاهده کرده‌اند [۱۹].

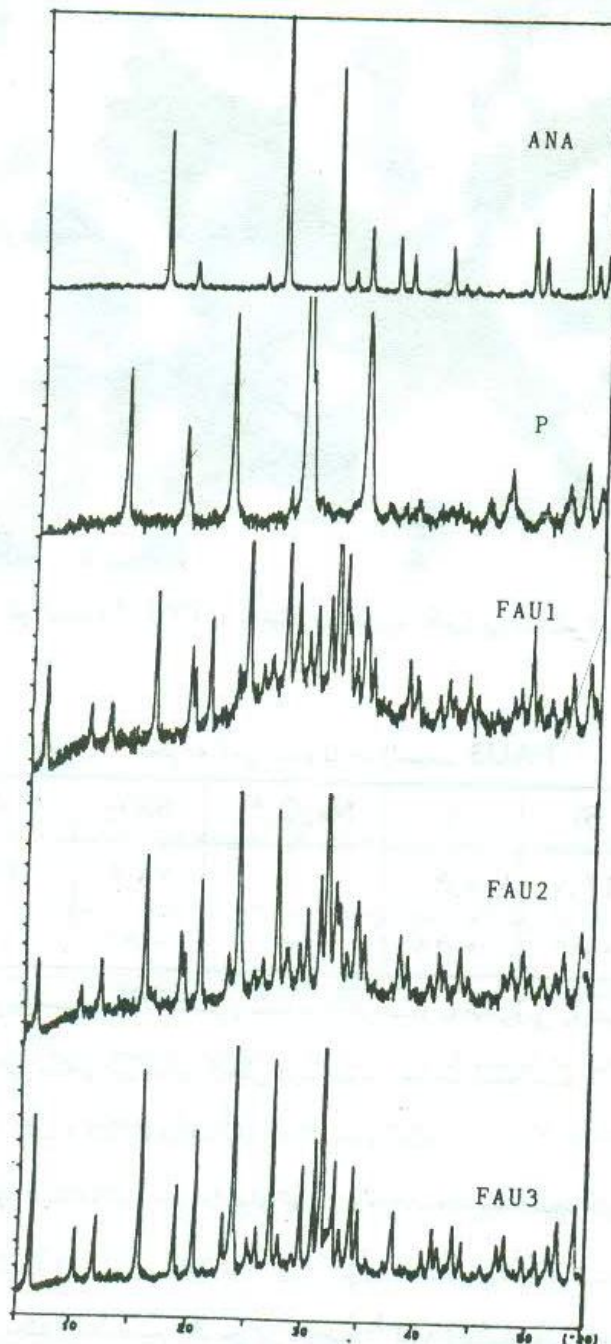
برای شناسایی ترکیب ناشی از کدورت، نمونه‌ای از محلول هسته‌زا به مدت ۲۴ ساعت و نمونه‌ای دیگر به مدت ۷ روز در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، در حالیکه پیوسته با همزن مغناطیسی هم زده می‌شوند، مورد رشد قرار گرفتند. پس از پایان این فرایند جامد رسوب کرده را با پرتو ایکس مورد بررسی قرار دادیم. فوژاسیت نمونه رشد یافته در ۷ روز دارای قله‌های پهن تر بود که حاکی از تجمع اولین یکه‌های فوژاسیت به صورت بلورهای بسیار ریز بوده است. این بلورها باید بسیار ریزتر از بلورهای FAU3 باشند که طیف پراش پرتو ایکس آن در شکل ۲ و تصویر برداشته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی آن در شکل ۳ دیده می‌شود. ابعاد بلورهای فوژاسیت FAU3 بطور متوسط  $1\mu\text{m}$  است.

فرمول یاخته‌یکه با اندازه‌گیری مقادیر  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به وسیله سیستم پرتو ایکس سوار شده بر میکروسکوپ روبشی به دست آمد، میانگین نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری در جدول ۲ وارد شده است. مقدار سدیم تعیین شده از داده‌های مورد استفاده دارای انحراف معیار بسیار بالایی بود که در جدول قید نشده است. مقدار کل آب موجود در بلور که به روش گرماگرانی سنجی به دست آمده است نیز در جدول مشاهده می‌شود. با توجه به درصد وزنی آب و استفاده از جدول رمسی، کهل و اولسن [۲۰]، بر اساس نسبت  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  فرمول یاخته‌یکه به شرح زیر به دست آمد.

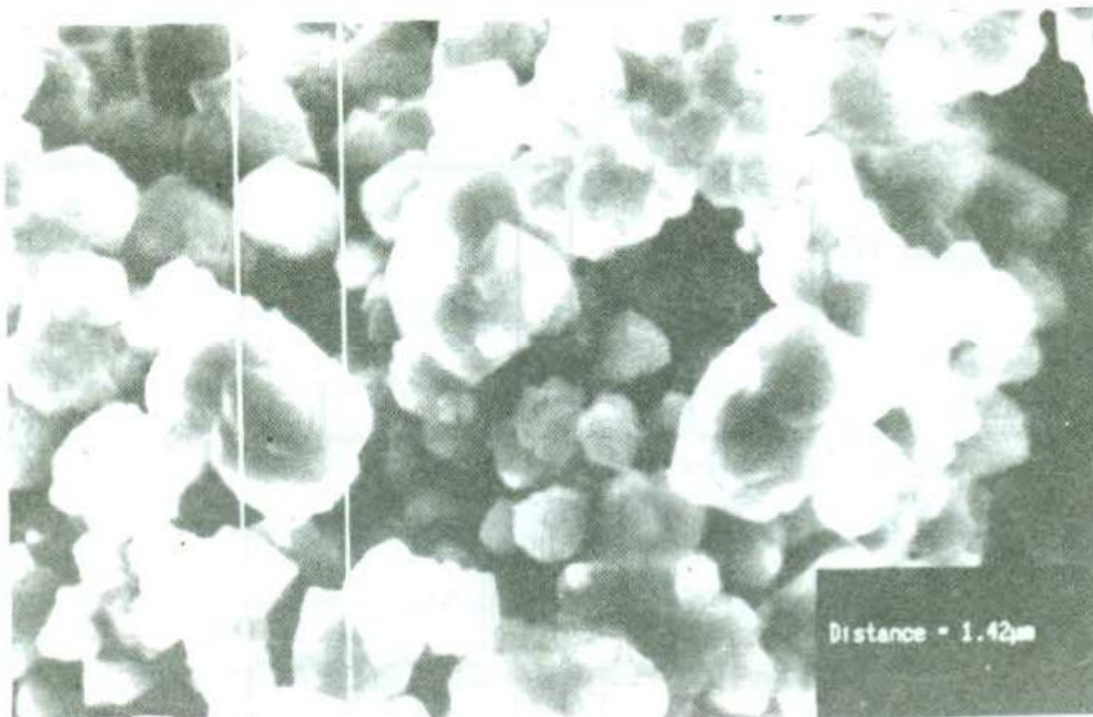


در این محاسبه فرض شده است که سدیم تنها یون مبادله شونده موجود در ساختار بلور است. علاوه بر تجزیه کمی، برای شناخت بیشتر ژئولیت FAU3 آن را با اسپکتروسکوپ فروسرخ مورد بررسی قرار دادیم. شکل ۴ منحنی توان عبور آن را





شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های گزارش شده در جدول ۲. اخذ داده‌های پراش در حالت تنظیم دیفراکتومتر بصورت Automatic Divergence Slit انجام گرفته است.



شکل ۳ تصویری از فوژاسیت FAU3 که با میکروسکوپ الکترونی روبشی برداشته شده است.

جدول ۲ تجزیه کمی نمونه فوژاسیت FAU3

H <sub>2</sub> O *	Si	Al	Na <sub>2</sub> O **	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	گونه
۲۶٫۷۵	۲۲٫۷	۷٫۶	-	۴۸٫۶	۱۴٫۳	درصد وزنی
۱٫۴۸	۰٫۸۱	-۰٫۲۸	-	۰٫۸۱	۰٫۱۴	درصد مولی <sup>۰</sup>

مقادیر اکسید عناصر از طریق سیستم EDX سوار شده بر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه گیری شده‌اند.

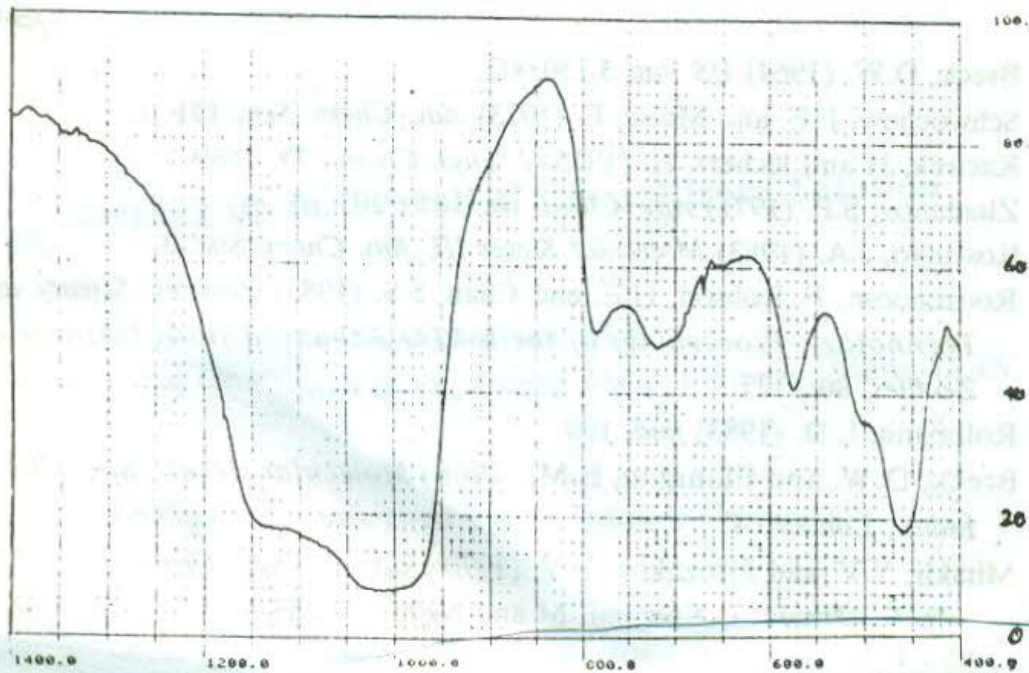
\* مقدار کل آب از گرماگرانی سنجی بر اساس کاهش وزن نمونه محاسبه شده است.

\*\* مقدار درصد سدیم به علت داشتن انحراف معیار زیاد حذف شد.

<sup>۰</sup>درصد های مولی به منظور استفاده از مرجع ۲۰ برای تعیین فرمول یاخته محاسبه و درج شده‌اند.

نشان می‌دهد. وجود یک شکست ملایم در ناحیه  $500\text{ cm}^{-1}$  نشانی است از بلورهای با ساختمان فوژاسیتی که کمترین مقدار نسبت Si/Al در آنها ۲٫۵ است [۲۱]. بر پایه همین شناخت از نتایج اسپکتروسکوپی فروسرخ بود که جتتر و دیگران [۱۳] نیز به وجود ساختارهای فوژاسیتی با نسبتهای متفاوت Si / Al در ترکیب نهایی پی بردند.





شکل ۴ طیف فرسرخ فوزاسیت FAU3 در گستره  $1400-400\text{cm}^{-1}$

### نتیجه گیری

نتیجه کار نشان داد که برای سنتز بلورهای فوزاسیت در زمان کوتاه، از طریق تهیه محلول هسته‌زا و آمیزش آن با ژل آلومینوسیلیکات، طول زمان هسته‌زایی و نوع منبع سیلیس تعیین کننده‌اند. استفاده از منبع سیلیکای کلئیدی فعال مانند اروسیل برای تهیه محلول هسته‌زا و ژل، منجر به تولید فوزاسیت با خلوص و تبلور بالاتری می‌شود. مطالعه رسوب باقی مانده از ۷ روز رشد هسته‌های اولیه در محلول هسته‌زا به وسیله پراش پرتو ایکس، آثاری از پیدایش هسته‌های اولیه فوزاسیت با ابعاد بسیار ریز نشان می‌دهد. تشخیص موجودیت و آغاز پیدایش این هسته‌ها تنها با اندازه‌گیری کاهش توان عبور (آغاز کدورت) به وسیله طیف نورسنج فرابنفش - مرئی کافی نیست، و لزوماً تمام سنتزهای انجام شده با محلول هسته‌زا در فواصل زمانی مشابه، منجر به تولید فوزاسیت نخواهد شد.

## مراجع

- 1 - Breck, D.W. (1964) *US Pat.* 3.130,007
- 2 - Schwochow, F.E. and Meise, F. (1973) *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 152
- 3 - Kacirek, H and lechert, H. (1975) *J. Phys. Chem.*, **79**, 1589
- 4 - Zhadanov, S.P. (1971) *Adv. Chem. ser.* **101** , 20
- 5 - Kostinko, J.A. (1983) *Molecular Siever III, Am. Chem. Soc.* **3**
- 6 - Roozeboom, F, Robson, H.E. and Chan, S.S. (1983) *Zeolites: Science and Technology, Proceedings of the NATO Advanced study Institute on Zeolites*, **80** , 127
- 7 - Rollmann, L.D. (1983) *ibid*, 109
- 8 - Breck, D.W. and Flanigen, E.M. (1968) *Molecular sieves , Soc. Chem. Indus., London*, 47
- 9 - Mirskii, Y.V. and Pirozhkov, V.V. (1970) *Russ. J. Phys . Chem.*, **44** , 1508
- 10 - Ueda, S. Murata, H. Koizumi, M and Nishimura, H. (1980) *Am. Mineral*, **65** , 1012
- 11 - Ueda, S. Kageyana, K. and Koizumi, M. (1983) *Proceedings of sixth Internaional Conference on Zeolites, Oleson, D. and Bisio, A., Reno*, 905
- 12 - Dent Glasser, L.S. and Harvey, G. (1983) *ibid*, 925
- 13 - Ginter, D.M., Bell, A.T. and Radke, C.J. (1992) *Zeolites*, **12** ,742
- 14 - Barrer, R.M. (1983) *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, AP: London
- 15 - Lechert, H. (1984) *Stud. Surf. Sci. Cat.* **24**. 107
- 16 - Barrer, R.M. (1984), *ibid*, 1
- 17 - Blatter, F. and Schumacher, E. (1990) *J.Chem. Edu.* **67**, 519
- ۱۸- زنجانی، م.ع، ایزدجو، ح، روضاتی، ع و عمرانی خواه، ج، (۱۳۷۳) گزارش طرح پژوهشی به دانشگاه گیلان
- 19 - Kassahara, S. Itabashi, K. and Igawa, K. (1986) *stud. Surf. Sci. Cat.* **28** , 185
- 20 - Dempsey, E. Kuhl, G.H and Olson, D.H., (1969) *J.Phys. Chem.*, **73** , 387
- 21 - Flanigen, E.M. (1976) *Zeolite Chemistry and Catalysis . ACS monograph, Ed: Rabo, I.A.*, 171