

Investigation of Dealumination of Mordenite Zeolite by UV Diffuse Reflectance Spectroscopy

Zanjanchi, M.A. and Vaghar Lahijani, G.

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht

Abstract : Dealumination is a common phenomena occurs during acid leaching or acid refluxing of mordenite to prepare acidic zeolite. But there is no comprehensive report on dealumination which can take place in mordenites that are made acidic by ion-exchange with ammonium salt solution followed by calcination. Our UV Diffuse Reflectance Spectroscopy on acidic mordenite prepared by ion-exchange with NH_4^+ and followed by calcination at 550°C shows dislodging some of the framework aluminium from their tetrahedral sites. Inspection of UV absorption spectrum of the as-synthesized mordenite reveals existence of one type of structural Al only. Whereas, in acidic form of mordenite two types of aluminium were observed. Two bands of 220 and 280nm in the acidic mordenite were assigned to lattice and extra-lattice aluminium respectively. Appearing 280nm band in the acidic mordenite prepared by treatment with nitric acid shows extra-lattice aluminium in both types of acidic mordenites may arise from the same Al species and the same environment.

Keywords: *Acidic Mordenite, Dealumination, Diffuse Reflectance Spectra*

پژوهشی

بررسی خروج آلومینیم از شبکه زئولیت موردنیت به روش طیف نمایی بازتابش پخشیده

محمد علی زنجانچی و غلامرضا وقار لاهیجانی
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت

چکیده: خروج آلومینیم از شبکه موردنیت هایی که برای اسیدی شدن در اسید معدنی خیسانده شده و یا رفلاکس می شوند، متداول اند و به خوبی بررسی شده اند. ولی در مورد خروج آلومینیم از شبکه موردنیتی که پس از تعویض یونی در محلول نمک آمونیم و گرمایش اسیدی می شوند، بررسی جامعی انجام نشده است. طیف سنجی بازتابش پخشیده در ناحیه فرابنفش نشان می دهد که در موردنیت هایی که به روش تعویض یونی در محلول NH_4^+ و گرمایش در 55°C اسیدی شده اند نیز بخشی از آلومینیم های شبکه از مقرهای خود خارج می شوند. بررسی طیف جذبی فرابنفش موردنیت سنتز شده، حضور فقط یک نوع آلومینیم را نشان می دهد، در صورتی که در نمونه اسیدی دئوآلومینیم مشاهده می شود. قله 220 nm به آلومینیم شبکه ای و قله 280 nm به آلومینیم خارج شبکه ای نسبت داده می شود. ظاهر شدن قله 280 nm در نمونه موردنیتی که به روش خیساندن در نیتریک اسید، اسیدی شده است، نشان می دهد گونه های خارج شبکه ای آلومینیم در هر دو نوع موردنیت اسیدی شده دارای موقعیت مشابهی هستند.

واژه های کلیدی: موردنیت اسیدی، خروج آلومینیم، طیف بازتابش پخشیده

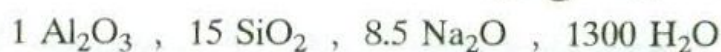
مقدمه

اسیدهای جامد دارای کاربرد وسیعی به عنوان کاتالیزور در فرایندهای تبدیل در شیمی و پتروشیمی هستند [۱]. فعالیت این کاتالیزورها به تعداد و قدرت مفرهای اسیدی روی سطح و یا داخل ساختار بلورین آنها مربوط می‌شود. زئولیت‌ها نمونه خوبی از کاتالیزورهای اسیدی جامدند که سنتز و بررسی خصوصیات آنها از مدتها پیش موضوع پژوهشهای بسیار گسترده‌ای بوده است [۲-۶]. ساختار آنها به صورت چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4 است و حضور آلومینیم در شبکه موجب می‌شود که کاتیونهای قابل تعویض نیز در ساختار بلورین به صورت عناصر خارج شبکه‌ای شرکت داشته باشند. حضور پروتون به جای این کاتیونها، که به صورت گروه‌های هیدروکسیل در ساختار ظاهر می‌شوند، مفرهای اسیدی برونستد را در زئولیت ایجاد می‌کنند. مطالعات نشان داده است که میزان شدت اسیدی مؤثر یا فعالیت کاتالیزوری زئولیت نمی‌تواند مستقیماً به مقدار آلومینیم آن مربوط شود، زیرا علاوه بر آنکه عواملی مانند نوع ساختار بلورین و ترکیب زئولیت در این امر دخالت دارند [۷، ۸] حضور مفرهای اسیدی لوئیس و یا گونه‌های خارج شبکه‌ای نیز می‌تواند مؤثر باشد [۹-۱۲].

موردنیت زئولیتی است با نسبت SiO_2/Al_2O_3 در گستره، ۹ تا ۱۱، که به دو روش، یکی واکنش تعویض یونی با NH_4^+ و سپس تکلیس آن برای خارج سازی آمونیاک، و دیگری خیساندن و رفلاکس در اسید معدنی، اسیدی می‌شوند. خیساندن در اسید و یا رفلاکس موجب خروج آلومینیم از شبکه شده و در نتیجه موردنیت‌های با نسبت بالاتر SiO_2/Al_2O_3 حاصل می‌شود [۱۳، ۱۴]. ولی این عمل موجب میان حفره‌هایی در موردنیت نیز می‌شود [۱۵]. آلومینیم زدایی به روش اخیر تأثیر زیادی بر ساختار، خصوصیات فیزیکی، شیمیائی، و فعالیت کاتالیزوری آن می‌گذارد، که موضوع مقالات زیادی بوده است [۱۳-۱۵]. ولی در مورد موردنیت‌هایی که به روش تعویض یونی در محلول نمک آمونیم اسیدی می‌شوند مطالعات محدود و ناقص بوده‌اند [۱۶، ۱۷]. در این مقاله نشان خواهیم داد که پدیده خروج آلومینیم از شبکه موردنیتی که به روش تعویض یونی با NH_4^+ و سپس با تکلیس لازم، اسیدی می‌شود با روش طیف نمایی بازتابش پخشیده (DRS) به طور کیفی قابل مشاهده است.

مواد و روشها

موردنیت با اصلاحات مختصری در دستورالعمل منتشر شده [۱۸، ۱۹] به روش گرمایی از ژل با نسبت مولی معین از منابع آلومینیم و سیلیسیم سنتز شد. از نمک آلومینیم سولفات (Fluka) به عنوان منبع تامین کننده آلومینیم ژل و از محلول سدیم سیلیکات (Merck) به عنوان منبع تامین کننده سیلیسیم ژل استفاده شد. نسبتهای مولی اجزای ژل به کار رفته برای سنتز به شرح زیرند:



ژل تهیه شده، که کاملاً بر اثر همزدن همگن شده است، به یک اتوکلاو فولادی با لوله داخلی تفلون [۲۰] منتقل و در کوره‌ای به دمای 170°C به مدت ۷۲ ساعت گرما داده می‌شود. جامد به دست آمده را چند بار با آب گرم شسته و در دمای 110°C خشک کردیم. تبلور فراورده با دستگاه پراش سنج پودری پرتو ایکس Philips PW 1840 با آند مس، که داده‌های پراش را با تنظیم خودکار شکاف ثبت می‌کند، مورد بررسی قرار دادیم.

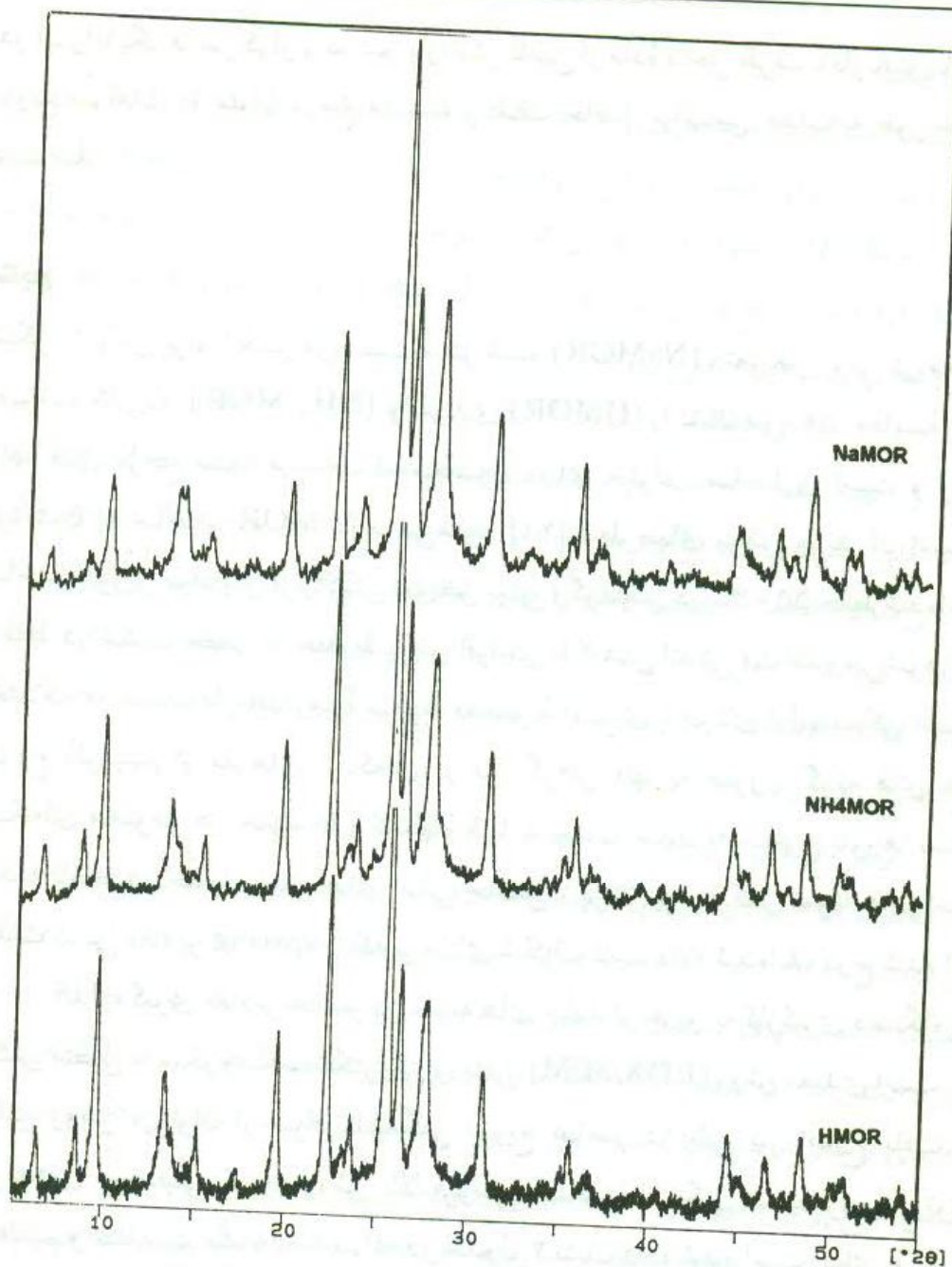
برای تعویض کاتیونهای سدیم با NH_4^+ ، مقدار ۲ گرم موردنیت را در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵٪ مولار آمونیم کلرید ریخته و در دمای محیط به مدت ۲ ساعت هم زدیم. این کار را سه بار تکرار کردیم و پس از شستشوی جامد به دست آمده آن را در کوره خشک کردیم. برای اسیدی ساختن موردنیت، نمونه اخیر را به مدت سه ساعت در کوره الکتریکی در دمای 550°C گرما دادیم که در نتیجه با خروج آمونیاک موردنیت اسیدی برجای ماند. میزان تبلور نمونه پس از عملیات تعویض یونی و تکلیر، دوباره با پراش سنج پرتو ایکس مورد آزمایش قرار گرفت.

برای تعیین مقادیر عناصر سازنده بلورها، از یک دستگاه پرتو ایکس متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی Philips XL30 استفاده شد. برای بررسی موقعیت آلومینیم و آگاهی از جابه‌جائی آن از مقرهای شبکه‌ای به خارج شبکه‌ای از یک اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-2100 مجهز به سیستم Integrating Sphere Assembly استفاده شد و طیفهای بازتابش پخشیده در ناحیه فرابنفش ثبت شد. به این منظور نمونه‌های پودری را در ظرف مخصوصی ریخته، و

در آن را با یک قرص کوارتز بستیم. بازتابش ناشی از ماده داخل ظرف با بازتابش ناشی از باریم سولفات به عنوان مرجع مقایسه و طیف حاصل براساس جذب به طور خودکار ثبت شد.

نتایج

شکل ۱ پراش پرتو ایکس موردنیت سنتز شده (NaMOR)، تعویض یونی در محلول آمونیم کلرید ($\text{NH}_4 \text{ MOR}$) و اسیدی (HMOR) را نشان می دهد. مقایسه آنها با داده های مرجع نشان می دهد که محصول دارای خلوص ساختاری است و وابسته بودنشان به ساختار MOR تایید می شود [۲۱]. طرحهای پراش مؤید آن است که ساختار بلورین مواد پس از واکنش تعویض یونی و گرمایش در 550°C حفظ شده است، و فقط در شدت بعضی از خطوط پراش افزایش یا کاهش اندکی مشاهده می شود. کمی اختلاف در شدت بازتاب زمینه مربوط به نمونه اسیدی با دوتای اول، ممکن است به خروج آلومینیم از مقرهای شبکه ای، و قرار گرفتن آنها به صورت گونه های خارج شبکه ای محبوس در حفره ها و کانالها، و یا به جذب شدن به سطوح بلورها بستگی داشته باشد. در جدول ۱ بازتابهای اصلی حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه ها بر اساس شدت نسبی مقادیر d-spacing که بر مبنای شکاف ثابت داده شده اند، درج شده اند. اندازه گیری مقادیر عناصر در نمونه های جامد از طریق به کارگیری دستگاه پرتو ایکس متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی (EDX/SEM) روش مفیدی است. زیرا با این روش می توان از میزان ناهمگنی توزیع عناصر در بلور نیز اطلاع یافت. در نمونه های موردنیتی که به روش بالا بررسی شدند، ناهمگنی مختصری در توزیع آلومینیم و سیلیسیم مشاهده شد، که در جدول ۲ نشان داده شده است. برای هر نمونه سه توده بلورین انتخاب و سپس با محاسبه مقادیر Al و Si آنها نسبت Si/Al برای هر توده معین شدند. میانگین داده ها بر حسب Si/Al و نیز $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در جدول آمده اند. چنانکه جدول نشان می دهد مقادیر نسبتهای $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در محصول با آنچه در ژل تدارک دیده شده است، متفاوت است. یعنی ژل تهیه شده با نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۱۵ منجر به حصول موردنیت با نسبت ۱۲/۴ شده است.



شکل ۱ پراش پرتو ایکس موردنیت سنتزی (NaMOR)،
تعویض یونی شده (NH₄MOR) و اسیدی (HMOR)

اختلافی در حدود یک واحد در نسبت Si/Al نمونه ستر شده با دو نمونه بعدی وجود دارد. توجه این اختلاف با توجه به گزارش میلر و همکاران [۲۲] کاملاً ممکن

جدول ۱ بازتاب های اصلی حاصل از XRD نمونه های سنتزی،
تعویض یونی شده و اسیدی موردنیت براساس شدت نسبی مقادیر $d\text{-spacing}^*$

HMOR		NH ₄ MOR		NaMOR	
I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d
۳۸/۸	۱۳/۶۷	۱۴/۳	۱۳/۵۰	۲۶/۸	۱۳/۴۶
۳۴/۰	۱۰/۲۶	۱۷/۷	۱۰/۳۰	۹/۱	۱۰/۱۳
۱۰۰	۹/۱۳	۵۲/۷	۹/۱۲	۴۷/۹	۹/۰۲
۳۸/۷	۶/۵۹	۲۹/۳	۶/۶۱	۳۱/۴	۶/۵۷
۳۵/۴	۴/۵۳	۲۷/۰	۴/۵۳	۲۱/۲	۴/۵۱
۶۱/۳	۳/۹۸	۴۹/۲	۳/۹۹	۴۵/۵	۳/۹۸
۹۰/۲	۳/۴۷	۱۰۰/۰	۳/۴۸	۱۰۰/۰	۳/۴۷
۳۸/۱	۳/۳۸	۳۷/۱	۳/۳۹	۴۲/۸	۳/۳۸
۲۹/۹	۳/۲۰	۳۳/۰	۳/۲۲	۳۷/۷	۳/۲۰
۱۸/۹	۲/۸۹	۱۸/۶	۲/۸۹	۲۴/۵	۲/۸۹
۸/۰	۲/۵۱	۹/۷	۲/۵۲	۱۳/۷	۲/۵۱
۸/۰	۲/۰۴	۷/۶	۲/۰۴	۷/۱۰	۲/۰۴
۷/۳	۱/۸۷	۹/۹	۱/۸۸	۱۲/۱	۱/۸۸

* شدت بازتاب ها برای شکاف ثابت تصحیح شده اند.

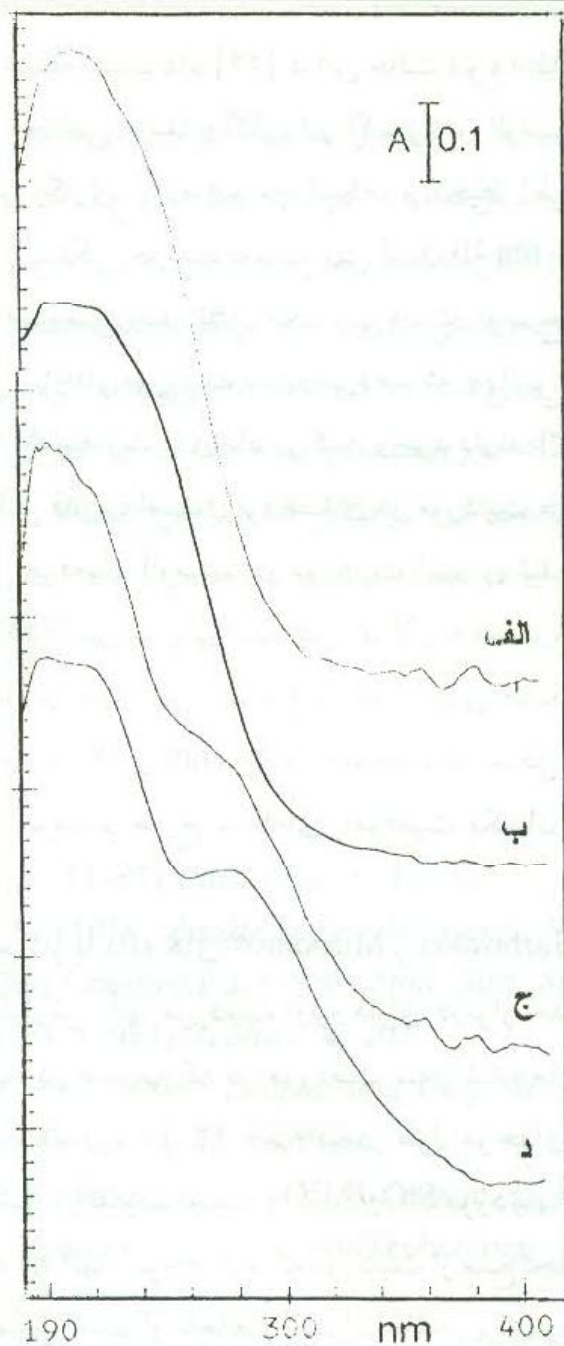
است. آنها نشان دادند که گرمادهی نمونه ها موجب می شود که آلومینیم های خارج ساختاری به سوی حفره های داخلی تر مهاجرت کنند. بنابراین واضح است نتایج EDX نمونه اسیدی (گرمادیده) با نمونه سنتزی متفاوت باشد. ولی علت اینکه چرا نسبت Si/Al نمونه های آمونیومی موردنیت نیز کمی افزایش یافته است، برای ما روشن نیست. خروج آلومینیم از شبکه در فرایند مبادله یونی نامحتمل است، زیرا اولاً pH چندان اسیدی نیست که خروج آلومینیم صورت بگیرد، ثانیاً محلول آمونیم کلرید را پس از عمل مبادله یون برای تشخیص و تعیین مقدار آلومینیم بررسی کردیم و آلومینیمی در آن یافت نشد. احتمال دارد خطای سیستم EDX/SEM، که در این محدوده معمول است، در این افزایش دخالت داشته باشد. Stach و همکارانش نمونه موردنیتی با نسبت

جدول ۲ نسبت Si/Al در توده بلورهای انتخابی موردنیت سنتزی، تعویض یونی شده و اسیدی. میانگین نسبتها برحسب Si/Al و $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ نیز محاسبه شده‌اند.

نمونه	Si/Al	Si/Al	Si/Al	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	توده ۱	توده ۲	توده ۳	میانگین	درزل
NaMOR	۶۳	۶۲	۶۰	۱۲۴	۱۵۰
ROM ₄ HN	۷۰	۷۲	۷۵	۱۴۴	—
HMOR	۷۴	۷۳	۷۱	۱۴۶	—

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۱۰/۲ را با روش تعویض یونی با NH_4^+ به نمونه آمونیومی تبدیل کرده و نسبت Si/Al را در آن از طریق اندازه گیری ظرفیت تعویض یونی NH_4^+ برابر ۱۶۵ بدست آورده‌اند [۱۶]. افزایش نسبت Si/Al نمونه آنها، به خاطر دخالت آلومینیم های شبکه‌ای در محاسبه نسبت با Si/Al داده‌های ما قابل مقایسه مستقیم نیست. Harvey و همکارانش حضور آلومینیم خارج شبکه‌ای را در موردنیتی که به روش تعویض یونی در محلول آمونیم نترات و گرمایش در 700°C اسیدی شده است با $^{27}\text{AlNMR}$ تشخیص داده‌اند. آنها معتقد بودند که در شرایط گرمایی یاد شده (700°C)، تا ۹۰ درصد از آلومینیم های شبکه از مقرهای خود خارج می‌شوند [۱۷]. قابل توجه آنکه مشابه نتایج ما نسبت Si/Al نمونه موردنیت اسیدی آنها نیز در حدود یک واحد بیش از موردنیت سنتزی است. آنها در مقاله خود روش اندازه گیری Si و Al روشن نکرده‌اند.

نظر به اینکه انتقالات الکترونی در ناحیه فرابنفش برای گونه های شامل Al-O قابل مشاهده است [۲۲] بر آن شدیم تا با روش طیف نمایی باز تابش پخشیده، موقعیت آلومینیم را در موردنیت های سنتزی و اسیدی مطالعه کنیم. شکل ۲ طیف جذب نمونه ها را نشان می‌دهد. نمونه سنتز شده NaMOR تنها دارای یک قله مشخص در 220nm است (طیف الف). نمونه تعویض یونی شده NH_4MOR نیز تنها همین قله را نشان می‌دهد (طیف ب). در صورتی که نمونه اسیدی HMOR علاوه بر این قله دارای قله دیگری نیز در طول موج 280nm است (طیف ج). قله های مشاهده شده در طول



شکل ۲ طیفهای فرابنفش موردنیت ها، الف: NaMOR، ب: NH_4MOR ، ج: HMOR، د: HMOR (اسیدی شده به روش خیساندن در نیتریک اسید)

موج های ۲۲۰ nm و ۲۸۰ nm که در ناحیه فرابنفش قرار دارند به فرایندهای انتقال بار مربوط می شوند [۲۳]. فرایندهای بالا در زئولیت هارا می توان به انتقال بار بین اتمهای

آلومینیم و اکسیژن شبکه نسبت داد [۲۴]. در این حالت تنوع انتقالهای الکترونی و شدت آنها به پارامترهای مختلفی مانند چگالی بار اکسیژن و آلومینیم در زئولیت، فواصل Al-O، مقرهای بلورنگاری آلومینیم در شبکه، و محیط اطراف آلومینیم در شبکه (پروتون، کاتیون، ...) بستگی خواهند داشت. پهن شدن قله 220 nm نشان می‌دهد که این نوار خود ناشی از همپوشی چند انتقال الکترونی است. توضیح پدیده ساده است زیرا مطالعه بلورشناسی ساختار موردنیت نشان می‌دهد که چهارنوع مقر آلومینیم شبکه‌ای که چهار فاصله Al-O متفاوت را ایجاد می‌کنند وجود دارند [۱۳]. این اختلاف به نوبه خود موجب ناهمگنی قدرت اسیدی برونستدی در موردنیت می‌شود [۲۵].

برای بررسی موقعیت آلومینیم در موردنیت اسیدی شده به روش خیساندن در اسید، ۲ گرم NaMOR در نیتریک اسید ۵۰ مولار به مدت ۸ ساعت خیسانده شد. نمونه پس از جمع‌آوری چند بار با آب داغ شسته و سپس خشک شد. طیف این نمونه نیز شامل هردو قله 320 nm و 280 nm بود (طیف د در شکل ۲). این تشابه را شاید بتوان از گونه‌های آلومینیم خارج شبکه‌ای باموقعیت یکسان در هردونوع موردنیت اسیدی دانست.

مقایسه نتایج کار با داده‌های Mirodatos و Garbowski تفاوت مهمی را نشان می‌دهد [۲۳]. در گزارش آنها موردنیت اولیه دارای دونوار جذب قوی در 240 nm و 220 nm بوده است. در صورتی که در موردنیت سنتز شده ما فقط یک نوار 220 nm مشاهده شد (طیف الف در شکل ۲). اختلاف در طول موجهای 220 nm ما و 240 nm آنها ممکن است ناشی از تفاوت نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ موردنیتها باشد. ولی پیدایش قله 320 nm در نمونه اولیه آنها با توجه به اینکه موردنیت از منبع تجاری تأمین شده بود بنا به اظهار خود آنان ممکن است از ناخالصی نیترات باشد. برای روشن شدن موضوع، ما واکنش تعویض یون NaMOR خود را در محلول آمونیم نیترات انجام داده و طیف جذب NH_4MOR را بررسی کردیم. قله 320 nm کاملاً دیده شد. با شستن پی در پی این نمونه با آب داغ، این قله ناپدید شد، زیرا با این روش NO_3^- های محبوس در کانالهای زئولیت زدوده می‌شوند.

نتیجه و برداشت

در این تحقیق نشان دادیم که در اسیدی ساختن زئولیت موردنیت به روش واکنش تعویض یونی با NH_4^+ و سپس گرمایش در 550°C ، خروج آلومینیم از شبکه صورت می‌گیرد. از طیف نمایی بازتابش پخشیده معلوم شد که آلومینیم خارج شده از شبکه در مقرهای خارج شبکه‌ای در موقعیتی متفاوت قرار می‌گیرند. قله 220nm در طیف جذب مربوط به آلومینیم چهار وجهی شبکه و قله 280nm مربوط به آلومینیم خارج شبکه‌ای است. بررسی ما نشان داد که موردنیت سنتز شده اولیه دارای خلوص ساختاری و فاقد آلومینیم خارج شبکه‌ای است. در موردنیتی که به روش خیساندن در نیتریک اسید، اسیدی شد نیز دو قله فوق در همان طول موجها ظاهر شدند. این، احتمالاً به منزله شباهت گونه های آلومینیم خارج شبکه‌ای، که دارای موقعیتهای یکسان در هردونوع موردنیت اسیدی هستند، خواهد بود.

مراجع

- 1 - Maxwell, I. E. (1987) *Catal. Today*, **1**, 385.
- 2 - Breck, D. W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-Interscience.
- 3 - Dwyer, J. and Omalley, P. J. (1988) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **35**, 5.
- 4 - Csicsery, S. M. (1984) *Zeolites*, **4**, 202.
- 5 - Barrer, R. M. (1978) *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press.
- 6 - Ribeiro, F. R. Rodrigues, A. E. Rollmann, L. D. and Naccache, C. (1984) *Zeolites : Science and Technology*, Martinus Nijhoff Publishers.
- 7 - Dwyer, J. (1987) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 333.
- 8 - Barthomeuf, D. (1987) *Mat. Chem. Phys.*, **17**, 49.
- 9 - Mirodatos, C. and Barthomeuf, D. (1981) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **39**.
- 10 - Ashton, A. G. Bathoanian, S., Clark, D. M., Dwyer, J., Fitch, F. R. Hinchcliffe, A. and Machado, F. J. (1985) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **20**, 101.

- 11 - Lago, R. M., Hrcg, W. O., Mikovsky, K. J., Olson, D. H., Hellring, S. D., Schnitt, K. D. and Kerr, G. T. (1986) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 577.
- 12 - Zholobenko, V. L., Kustov, L. M., Kazansky, V. B., Loeffler, E. Lohse, U. and Oehlmann, G. (1991) *Zeolites*, **11**, 132.
- 13 - Olsson, R. W. and Rollmann, L. D. (1977) *Inorg. Chem.* **16**, 651.
- 14 - Fernandes, L. D., Barti, P. E., Fontes Monteiro, J. L., Dasilva, J. G. DeMenezes, S. C. and Cardoso, J. B. (1994) *Zeolites*, **14**, 533.
- 15 - Chumbhale, V. R., Chandvadkar, A. J. and Rao, B. S. (1992) *Zeolites*, **12**, 53.
- 16 - Stach, H., Janchen, J., Jerschewitz, H. G., Lohse, U., Parlit, B. and Hunger, M. (1992) *J. Phys. Chem.*, **96**, 8473.
- 17 - Hervey, G., Prins, R., Crockett, R. and Roduner, E. (1996) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 2027.
- 18 - Shikh, A.A., Joshi, P. N. Jacob, N. E. and Shiralkar, V. P. (1993) *Zeolites*, **13**, 511.
- ۱۹ - وقار لاهیجانی، غ. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، ۱۳۷۵
- ۲۰ - زنجانی، م. ع. ایزدجو، ح. روضاتی، ع. و عمرانی خواه، ج. گزارش طرح پژوهشی به دانشگاه گیلان، ۱۳۷۳
- 21 - Ballmoos, R. V. and Higgins, J. B. (1990) Collection of Simulated XRD Powder Pattern for Zeolites, *Zeolites*, **10**, 448.
- 22 - Miller, J. T., Hopkins, P. D., Meyers, B. L., Ray, G. J., Roginski, R. T., Zajac, G. W. and Rosenbaum, N. H. (1992) *J. Catal.* **138**, 115.
- 23 - Mataga, N. and Kubota, T. (1970) *Molecular interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker.
- 24 - Garbowski, E. D. and Mirodatos, C. (1982) *J. Phys. Chem.*, **86**, 97.
- 25 - Karge, H. G. and Dondur, V. (1990) *J. Phys. Chem.*, **94**, 765.