

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

## بررسی نفوذ هالومتان‌ها در زئولیت FAU به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

راضیه ربیعی

اساتید راهنما  
پروفسور بیژن نجفی  
دکتر سامان علوی



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک خانم راضیه ربیعی  
تحت عنوان

بررسی نفوذ هالومتان‌ها در زئولیت FAU به روش شبیه‌سازی  
دینامیک مولکولی

در تاریخ ۸۸/۱۲/۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر بیژن نجفی

۱- اساتید راهنمای پایان نامه

دکتر سامان علوی

دکتر حسن حداد زاده

۲- استاد مشاور

دکتر مهران غیاثی

۳- استاد داور

دکتر محمد ژبانی

۴- استاد داور

دکتر بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## مشکر و قدردانی:

حمد و سپاس خدای را، آن تختین بی پیشین و آن آخرین بی پسین، خداوندی را که دیده میانان از دیدارش قاصر آید و اندیشه و اصفان از نعت او فروماند.

از پدر و مادر بزرگوارم که در تمام محظرات زندگی حامی و مشوق من بودند، مشکر و قدردانی می کنم و بردستان آن ها بوسه می زنم. همچنین از اساتید گرانقدرم، جناب آقای پروفور بیشن نجفی و جناب آقای دکتر سلمان علوی کمال قدردانی و مشکر را دارم.

از اساتید محترم، جناب آقای پروفور مهران غیاثی و جناب آقای دکتر ثیابی که زحمات داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند و اساتید محترم گروه شیمی فیزیک خصوصاً سرکار خانم دکتر عزت کشاورزی، جناب آقای دکتر محمود تبریزی، جناب آقای دکتر حسین فرخ پور و جناب آقای دکتر یوسف غایب کمال قدردانی و مشکر را دارم.

از تمامی دوستانم در گروه شیمی سازی، آقای دکتر حسین محمدی نش، آقای محمد محسن لغوی، خانم فاطمه امیر سیف الدینی و خانم فانی و همچنین خانم دکتر مژگان سبزه زاری، خانم دکتر صفورا حیدری، خانم دکتر آمنه تقی زاده، خانم دکتر افسانه مالکی که در انجام این پروژه من را یاری نمودند، مشکر می کنم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

اسطوره‌های صبر و صلابت و اخلاق

پدر و مادر عزیزم

و

استاد ارجمندم

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست شکل ها
سیزده	فهرست جداول
سیزده	فهرست ضمیمه ها
۱	چکیده

### فصل اول: مقدمه

۳	۱-۱- کلروفلوئوروکربن ها
۳	۱-۱-۱- نابودی لایه ی اوزون
۶	۱-۲-۱- اثر گلخانه ای
۶	۱-۳-۱- نامگذاری CFC ها
۷	۱-۲- جذب CFC ها در زئولیت ها
۷	۱-۳- زئولیت ها
۸	۱-۳-۱- نامگذاری ساختار و آرایش مایکروپورس و مزوپورس های منظم با میزبان های معدنی
۹	۱-۲-۳-۱- میزبان
۱۰	۱-۳-۳-۱- کاربرد زئولیت ها
۱۱	۱-۴-۳-۱- زئولیت FAU و NaY
۱۲	۱-۵-۳-۱- نفوذ
۱۴	۱-۶-۳-۱- توابع توزیع شعاعی

### فصل دوم: شبیه سازی رایانه ای

۱۷	۱-۲- تاریخچه
۱۸	۲-۲- مبانی شبیه سازی
۱۹	۳-۲- میدان های نیرو
۲۰	۲-۳-۱- پتانسیل برهم کنش و میدان نیرو
۲۱	۲-۳-۲- روش های مکانیک مولکولی
۲۲	۲-۳-۲- ویژگی های مشترک میدان نیرو
۲۴	۲-۳-۴- برهم کنش های ناپیوندی وان دروالسی
۲۶	۴-۲- تکنیک های مورد استفاده در شبیه سازی های رایانه ای

۳۰	۵-۲- انواع شبیه سازی
۳۱	۶-۲- شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD)
۳۱	۶-۲-۱- روش های بررسی دینامیک حرکت
۳۲	۶-۲-۲- انتگرال گیری از معادله های حرکت نیوتن
۳۴	۶-۲-۳- شروع و اجرای شبیه سازی های دینامیک مولکولی
۳۵	۷-۲- نرم افزار DL POLY 2
۳۶	۷-۲-۱- فایل های اطلاعاتی DL POLY 2

### فصل سوم: بررسی نفوذ هالومتان ها در زئولیت های FAU و NaY با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

۴۰	۳-۱- تهیه فایل های ورودی
۴۰	۳-۱-۱- تهیه فایل FIELD
۴۲	۳-۱-۲- تهیه فایل CONFIG
۴۳	۳-۱-۳- تهیه فایل CONTROL
۴۳	۳-۲- اجرای شبیه سازی دینامیک مولکولی
۴۵	۳-۳- نتایج شبیه سازی
۴۵	۳-۳-۱- بررسی میانگین مربع جابجایی (MSD)
۴۷	۳-۳-۲- بررسی ضرایب نفوذ
۵۱	۳-۳-۳- بررسی انرژی اکتیواسیون
۵۲	۳-۳-۴- نفوذ مولکول $\text{CFCl}_3$ در زئولیت NaY
۵۳	۳-۳-۵- بررسی انرژی جذب
۵۵	۳-۳-۶- بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۶۷	۴-۱- شبیه سازی دینامیک مولکولی
۶۷	۴-۲- میانگین مربع جابجایی (MSD) و ضریب نفوذ
۶۷	۴-۳- انرژی اکتیواسیون
۶۷	۴-۴- انرژی جذب
۶۸	۴-۵- تابع توزیع شعاعی
۶۸	۴-۶- پیشنهادات



صفحه

عنوان

۶۹.....مراجع

۷۱.....چکیده انگلیسی

## فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵	شکل ۱-۱- تخریب گاز اوزون توسط CFC.....
۸	شکل ۱-۲- مثال هایی از ساختار بعضی از زئولیت ها: شبکه های سه بعدی (ردیف بالا)، کانال یک بعدی (ردیف وسط)، ساختارهای شبیه قفس (ردیف پایین).....
۱۰	شکل ۱-۳- زئولیت CHI-.....
۱۰	شکل ۱-۴- انواع چارچوب زئولیت ها.....
۱۱	شکل ۱-۵- زئولیت FAU.....
۱۲	شکل ۱-۶- زئولیت NaY.....
۱۵	شکل ۱-۷- تعداد اتم ها که در فاصله T از اتم مرکزی قرار گرفته اند.....
۱۶	شکل ۱-۸- منحنی تابع توزیع شعاعی.....
۲۲	شکل ۲-۱- چهار سهم عمده در میدان های نیروی مکانیک مولکولی: کشش پیوندی، خمش زاویه ای، جمله های پیچشی و برهم کنش ناپیوندی.....
۲۵	شکل ۲-۲- پتانسیل لئارد- جونز.....
۲۸	شکل ۲-۳- شرایط مرزی متناوب در دو بعد.....
۲۹	شکل ۲-۴- قرارداد نزدیک ترین تصویر در دو بعد.....
۳۵	شکل ۲-۵- فایل های ورودی و خروجی نرم افزار DLPOLY 2.....
۴۳	شکل ۳-۱- سلول واحد اولیه دارای ۸ مولکول $CF_2Cl$ (سمت راست زئولیت NaY و سمت چپ زئولیت FAU).....
۴۴	شکل ۳-۲- انرژی کل بر حسب زمان برای مولکول $CF_2Cl$ در دمای ۲۰۰K.....
۴۴	شکل ۳-۳- قسمتی از انتهای فایل OUTPUT برای مولکول $CF_2Cl$ در دمای ۲۰۰K.....
۴۶	شکل ۳-۴- نمودار MSD اتم کربن بر حسب زمان در دماهای مختلف برای مولکول $CFCl_3$ .....
۴۶	شکل ۳-۵- نمودار MSD اتم کربن بر حسب زمان در دماهای مختلف برای مولکول $CF_2Cl_2$ .....
۴۶	شکل ۳-۶- نمودار MSD اتم کربن بر حسب زمان در دماهای مختلف برای مولکول $CF_2Cl$ .....
۴۷	شکل ۳-۷- نمودار MSD اتم کربن بر حسب زمان در دماهای مختلف برای مولکول $CF_4$ .....
۴۸	شکل ۳-۸- نمودار $\log(D)$ بر حسب $\log(t)$ برای تعیین $\beta$ مربوط به مولکول $CF_2Cl$ در دمای ۴۰۰ K (محل انتخاب شده با فلش مشخص شده است).....
۴۸	شکل ۳-۹- ضرایب نفوذ بر حسب دما برای مولکول های هالومتان.....
۵۰	شکل ۳-۱۰- مولکول های هالومتان به همراه بار جزئی اتم های تشکیل دهنده (الف) $CF_4$ ، (ب) $CF_2Cl$ ، (ج) $CF_2Cl_2$ ، (د) $CFCl_3$ .....
۵۱	شکل ۳-۱۱- نمودار $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ برای مولکول های هالومتان.....

- شکل ۳-۱۲- نمودار انرژی اکتیواسیون بر حسب تعداد اتم های فلونور در مولکول های هالومتان ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۳- انرژی جذب مولکول های هالومتان در دماهای مختلف ..... ۵۴
- شکل ۲-۲- نمودار تابع توزیع شعاعی Si-C در دماهای ۲۰۰K و ۷۰۰K ..... ۵۵

## فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶	جدول ۱-۱- فرمول و نام برخی میردها.....
۳۷	جدول ۱-۲- مقادیر قابل تعیین برای levcfg.....
۴۱	جدول ۱-۳- بارهای جزئی اتمی برای هالومتان های انتخاب شده.....
۴۱	جدول ۲-۳- پارامترهای برهم کنش بین مولکولی برای زئولیت.....
۴۱	جدول ۳-۳- پارامترهای برهم کنش بین مولکولی برای مولکول های هالومتان.....
۴۲	جدول ۳-۴- تعداد اتم ها در سلول واحد اولیه و CONFIG.....
۴۸	جدول ۳-۵- ضرایب نفوذ مولکول های هالومتان در دماهای مختلف.....
۵۰	جدول ۳-۶- جرم و ممان دوقطبی مولکول های هالومتان.....
۵۳	جدول ۳-۷- ضرایب نفوذ و انرژی اکتیواسیون مولکول $CFCl_3$ در زئولیت FAU و NaY.....
۵۴	جدول ۳-۸- انرژی جذب مولکول های هالومتان در دماهای مختلف (واحدهای انرژی kJ/mol).....

## فهرست ضمیمه ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵۶	ضمیمه ۳-۱- فایل FIELD بارگذاری ۸ مولکول $CF_3Cl$ در سلول واحد.....
۵۷	ضمیمه ۳-۲- قسمتی از فایل CIF زئولیت FAU.....
۵۸	ضمیمه ۳-۳- قسمتی از فایل CONFIG بارگذاری ۸ مولکول $CF_3Cl$ در سلول واحد.....
۵۹	ضمیمه ۳-۴- فایل CONTROL.....
۶۰	ضمیمه ۳-۵- نمودارهای تابع توزیع شعاعی.....

## چکیده

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 به دست می‌آید. در این پایان‌نامه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه‌ی نفوذ مولکول‌های  $CF_4$ ،  $CF_3Cl$ ،  $CF_2Cl_2$ ،  $CFCl_3$  در زئولیت FAU با فرمول شیمیایی  $Si_{192}O_{384}$  استفاده شده است. شبیه‌سازی‌ها در بارگذاری ۸ مولکول بر سلول واحد و در دماهای ۲۹۸، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ کلون انجام شدند. هدف از این شبیه‌سازی‌ها، مطالعه‌ی کمیت‌هایی مانند میانگین مربع جابجایی، ضریب نفوذ، انرژی اکتیواسیون، انرژی جذب و تابع توزیع شعاعی است. در تمامی شبیه‌سازی‌های انجام شده، فشار برابر با  $1/0 \text{ bar}$  و گام زمانی هر سیستم در طی شبیه‌سازی  $0/001 \text{ ps}$  قرار داده شد. ابتدا شبیه‌سازی‌ها برای هر مولکول و در هر دما، در انسامبل کانونیکال با نرم افزار DL POLY2 در طی  $3 \text{ ns}$  (step  $300000$ ) انجام شد تا سیستم‌ها به تعادل برسند، سپس برای به دست آوردن خواصی که در بالا ذکر شد، هر یک از سیستم‌های به تعادل رسیده در مجموعه‌ی میکرو کانونیکال در طی  $5 \text{ ns}$  (step  $500000$ ) شبیه‌سازی شد. با رسم منحنی‌های میانگین مربع جابجایی مشاهده می‌شود که به طور کلی برای همه‌ی مولکول‌ها، با افزایش دما شیب منحنی‌ها افزایش می‌یابد. ضرایب نفوذ برای هر مولکول در دماهای مختلف محاسبه شدند و همان‌طور که انتظار می‌رفت این ضرایب با افزایش دما، روند صعودی و با افزایش ممان دوقطبی، روند نزولی دارند. انرژی‌های اکتیواسیون به دست آمده از معادله‌ی آرنیوس، با افزایش ممان دوقطبی، افزایش می‌یابد. انرژی‌های جذب به ازای یک مولکول هالومتان در زئولیت FAU در دماهای مختلف محاسبه شدند. مشاهده می‌شود که با افزایش دما انرژی جذب به سمت مقادیر کمتر میل کرده و با افزایش تعداد اتم‌های فلئوئور، کاهش می‌یابد. توابع توزیع شعاعی سایت‌های اتمی گوناگون در دماهای ۲۰۰ و ۷۰۰ کلون به دست آمدند. افزایش دما سبب پهن شدن پیک اول و کاهش شدت آن می‌شود.

کلمات کلیدی: زئولیت FAU، دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی، ضریب نفوذ، هالومتان‌ها.

## فصل اول

### مقدمه

کلروفلوئوروکربن ها ترکیبات آلی ساده ای هستند که همه ی اتم های هیدروژن آن ها با هالوژن های کلر و فلورین جایگزین شده است، مانند  $CF_2Cl_2$  و  $CFCl_3$ . کلروفلوئوروکربن ها معمولاً به عنوان فریون ها شناخته شده و به عنوان مبرد، حلال ها در صنعت الکتریکی، پیشران آئروسول، خاموش کننده های آتش، حلال های خشک کننده و مواد عایق و... استفاده می شوند.

کلروفلوئوروکربن ها به خاطر کاربردهای صنعتی فوق به طور گسترده ای استفاده می شوند، ولی متأسفانه فاجعه ی زیست محیطی این ترکیبات تا حوالی سال های ۱۹۸۰ جدی گرفته نشد. ویژگی مخرب بودن این ترکیبات، شکسته شدن به وسیله ی تابش پراش فرابنفش (UV) نور خورشید است.

تابش پراش نور UV خورشید به وسیله ی اوزون استراتوسفری جذب شده و در نتیجه وارد تروپوسفر نمی شود. پس تابش UV که به سطح زمین می رسد ضعیف تر از آن است که بتواند کلروفلوئوروکربن ها ی موجود در آن را بشکند. به خاطر پایداری زیاد این ترکیبات در اتمسفر، مقدار زیادی از آن ها وارد استراتوسفر می شود که در آن جا UV قادر به شکستن آن ها و تولید رادیکال های کلر و فلورین فعال می باشد. این رادیکال ها طی واکنش هایی اوزون را تخریب می کنند.

## ۱-۱ کلروفلوئوروکربن ها (CFC)

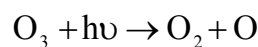
در سال ۱۸۹۰، CFC<sup>۱</sup> ها شناخته شده و از آن زمان به بعد به طور گسترده ای به عنوان مبرد به کار گرفته شدند. این گروه به دلیل کیفیت های مناسب، ماندگاری، پایداری، خنثی بودن، عدم سمیت و قابلیت اشتعال و همچنین خواص فیزیکی مانند نقاط ذوب و جوش مناسب، ظرفیت های گرمایی پایین، به عنوان مبردهای ایده آل در صنعت یخچال سازی (تبرید) به طور وسیعی به کار گرفته شدند. از مبردهای رایج، فریون های ۱۱ و ۱۲ و ۲۲ را می توان نام برد. با وجود کاربرد بسیار این مواد، آن ها اثرات جبران ناپذیری بر محیط زیست وارد می کنند که به عنوان مثال می توان از اثر گلخانه ای<sup>۲</sup> و نابودی لایه ی اوزون<sup>۳</sup> یاد کرد.

### ۱-۱-۱ نابودی لایه ی اوزون

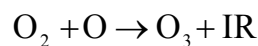
نظریه ی نابودی لایه ی اوزون، اولین بار در مقاله ای در سال ۱۹۷۴ توسط مولینا<sup>۴</sup> و رولند<sup>۵</sup> ارائه شد. این دو شخص به طور نظری ثابت کردند که مولکول های CFC به سمت استراتوسفر مهاجرت کرده و در آن جا با آزاد کردن اتم کلر، مولکول های اوزون را از بین می برند.

قسمتی از هواکره که لایه ی اوزون نامیده می شود، ناحیه ای از استراتوسفر است (۱۲ تا ۵۰ کیلومتری از سطح زمین) که گاز اوزون (O<sub>3</sub>) در آن بشتین غلظت را داراست. اندازه گیری ها نشان می دهد که غلظت اوزون در این لایه بین ۱ تا ۳ ppm متغیر است. لایه ی اوزون با این غلظت اندک مانند یک صافی عمل می کند و حدود ۹۹ درصد از تابش فرابنفش خورشید را که به استراتوسفر می رسد به دام می اندازد.

هر مولکول اوزون موجود در استراتوسفر بر اثر جذب تابش فرابنفش شکسته شده و به یک مولکول اکسیژن و یک اتم اکسیژن تبدیل می شود:



ذره های به وجود آمده از شکسته شدن هر مولکول اوزون، می توانند به هم متصل شده و دوباره مولکول اوزون را به وجود آورند:



این فرایند دو مرحله ای بارها تکرار می شود و به این ترتیب اوزون تابش فرابنفش خورشید را پیوسته جذب می کند. اگر لایه ی اوزون نابود شود، فوتون های پرنرژی می توانند به سطح زمین رسیده و سبب مشکلات جدی در سلامتی

<sup>1</sup> Chlorofluorocarbon

<sup>2</sup> Green house effect

<sup>3</sup> Ozone depletion

<sup>4</sup> Molina

<sup>5</sup> Rowland

انسان و محیط زیست شوند. با از بین رفتن یک درصد از لایه اوزون، سطح زمین حدود ۱/۵ تا ۲ درصد بیشتر در معرض تشعشع زیان آور UV قرار خواهد گرفت. مشاهده شده است که مقدار اوزون در اتمسفر بالای هالی بای<sup>۱</sup> قطب جنوب، از بهار سال ۱۹۷۷ تا بهار سال ۱۹۸۴ حدود ۴ درصد کاهش یافته است. همچنین بعضی از اثرات کاهش اوزون در قطب شمال نیز مشاهده شده است. کاهش اوزون استراتوسفری منجر به زیان های زیر می شود:

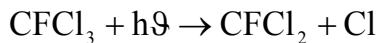
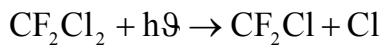
الف) افزایش سرطان های پوستی<sup>۲</sup> و آب مروارید<sup>۳</sup>

ب) کند شدن عکس العمل سیستم دفاعی بدن<sup>۴</sup>

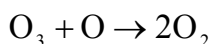
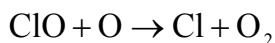
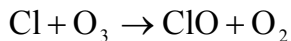
ج) آسیب به محصولات و موجودات آبی

د) تغییر شرایط جوی

CFC ها در اتمسفر پایدارند (طول عمر اتمسفری  $CF_2Cl_2$  و  $CFCl_3$  به ترتیب حدود ۵۹ و ۱۲۱ سال است). آن ها در تروپوسفر تجزیه نمی شوند و در نتیجه به کندی به طرف استراتوسفر مهاجرت کرده، در آن جا در اثر جذب تابش UV تجزیه شده و کلر آزاد می کنند. کلر به عنوان یک کاتالیزور عمل کرده و به طور مکرر باعث نابودی مولکول های اوزون می شود. واکنش های شیمیایی تجزیه ی دو مبرد مهم  $CFC-11$  و  $CFC-12$  (به قسمت نامگذاری CFC ها مراجعه شود) به صورت زیر نشان داده می شود:



سپس Cl آزاد شده با مولکول های اوزون برهمکنش کرده و واکنش های زیر انجام می شود که کلر در آن ها نقش کاتالیزور را دارد [۱]:



این تخریب گاز اوزون در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

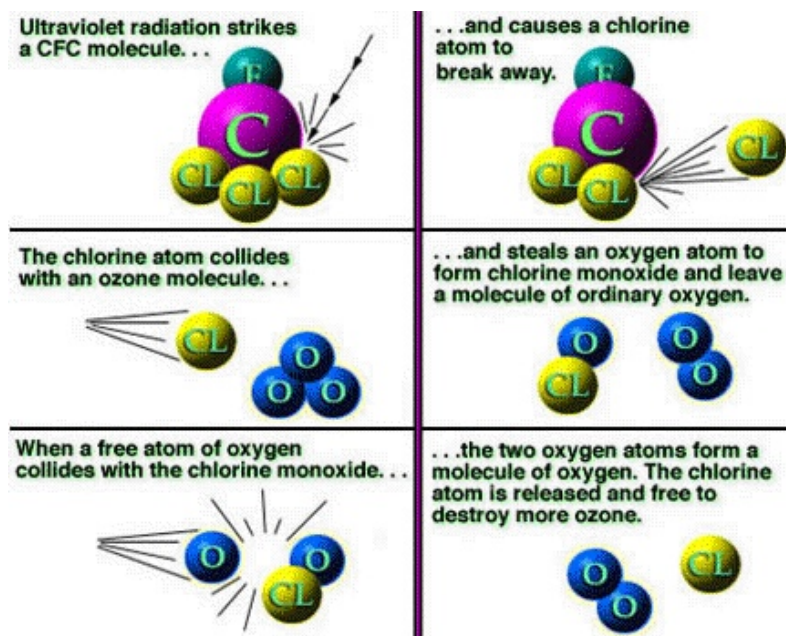
<sup>1</sup> Hally Bay

<sup>2</sup> Skin cancer

<sup>3</sup> Cataract

<sup>4</sup> Human immune response system





شکل (۱-۱) تخریب گاز اوزون توسط CFC [۲]

به علت طولانی بودن زمان پایداری CFC ها در اتمسفر، ده ها سال طول می کشد تا لایه ی اوزون به غلظت قبلی خود برگردد.

پیش بینی متخصصان محیط زیست و برآوردهای کامپیوتری، تخریب روزافزون این لایه را نشان می دهند. اما اطلاعات به دست آمده از ماهواره ها و اندازه گیری عملی نشان داده است که شدت این تخریب بسیار شدیدتر و ابعاد آن گسترده تر از برآوردهای قبلی می باشد. با توجه به وخامت اوضاع، سرانجام در سال ۱۹۸۵ به دعوت سازمان ملل متحد، نمایندگان ۲۱ کشور جهان و کشورهای عضو جامعه ی اقتصادی اروپا در وین گرد آمدند تا خطی مشی جهانی برای مبارزه با انهدام لایه ی اوزون اتخاذ نموده و زمینه ی همکاری های علمی و فنی برای رویارویی با این خطر را فراهم کنند. این قرارداد، اساس موافقت بین المللی کشورهای جهان برای حفظ لایه ی اوزون می باشد.

در سال ۱۹۸۷ در نشست در مونترآل<sup>۱</sup>، کشورهای جهان توافق نمودند که تولید CFC ها را حتی اگر تکنولوژی مواد جایگزین آن ها در آینده ی نزدیک در دسترس نباشد، متوقف نموده و پروتکلی<sup>۲</sup> را که براساس آن باید تولید و مصرف این مواد، کنترل شده و ممنوع شوند، مشخص نمایند.

بررسی های علمی نشان دادند که پروتکل مونترآل به طور کلی نمی توانست مانع انهدام لایه ی اوزون گردد. بنابراین برای بازنگری درباره ی این پروتکل در سال ۱۹۹۰ و سپس در سال ۱۹۹۲ جلساتی در لندن و کپنهاک تشکیل شد و مقرر گردید که سرعت حذف این مواد، افزایش داده شود. در گردهمایی لندن، تراکلرید کربن و بیش

<sup>۱</sup> Montreal

<sup>۲</sup> Protocol

از ده نوع CFC به عنوان مواد مخرب لایه ی اوزون (ODS)<sup>۱</sup> شناخته شدند . درگردهمایی کپنهاک، لزوم کنترل HCFCها<sup>۲</sup> و متیل برمید تصویب شد و مقرر گردید که تولید CFC ها تا سال ۱۹۹۶ متوقف شده و سایر مواد نیز کنترل شوند. پروتکل مونترآل که هم اکنون بیش از ۱۰۰ عضو دارد به کشورهای در حال توسعه فرصت ۱۰ ساله ای برای اجرای مقررات آن اعطا نموده است.

### ۱-۱-۲ اثر گلخانه ای

بر اساس نظریه ی اثر گلخانه ای مواد شیمیایی شناخته شده (شامل دی اکسید کربن، متان و CFC) به عنوان گازهای گلخانه ای تشعشع مادون قرمز را در داخل اتمسفر به دام انداخته و جذب می کنند. CFC ها تشعشع مادون قرمز به ویژه در طول موج های ۷-۱۳ μm را، به شدت جذب می کنند. این جذب از طریق پیوندهای کربن-کلر و کربن-فلوئور که در ساختمان مولکولی CFC ها وجود دارند، انجام می گیرد. با افزایش غلظت گازهای گلخانه ای، انتظار می رود که انرژی به دام افتاده در اتمسفر سبب افزایش دمای متوسط زمین و افزایش سطح آب اقیانوس ها، ایجاد طوفان ها، آتش سوزی جنگل ها و تغییر اکوسیستم های گیاهی و جانوری شود.

### ۱-۱-۳ نامگذاری CFCها

یک CFC به صورت زیر نمایش داده می شود: [۱]

[تعداد اتم های فلوئور][تعداد اتم های هیدروژن+۱][تعداد اتم های کربن-۱]

جدول (۱-۱) فرمول و نام برخی مبردها [۱]

نام مبرد	نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی
R۱۱	تری کلوروفلوئورو متان	CFCl <sub>۳</sub>	۱۳۷/۴
R۱۲	دی کلرودی فلوئورو متان	CF <sub>۲</sub> Cl <sub>۲</sub>	۱۲۰/۹
R۱۳	کلروتتری فلوئورو متان	CF <sub>۳</sub> Cl	۱۰۴/۴
R۱۴	فلوئورو متان	CF <sub>۴</sub>	۸۸/۰

جایی که تعداد کربن ۱ باشد، عدد صفر در ابتدای نام مولکول نوشته نمی شود.

<sup>۱</sup> Ozone depletion substance

<sup>۲</sup> Hydro chlorofluorocarbons

## ۲-۱ جذب CFC ها در زئولیت ها<sup>۱</sup>

به دلیل اثرات زیان آور CFC ها که در بالا ذکر شد، جذب این ترکیبات در زئولیت ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. برای مثال نشان داده شده است که زئولیت A برای جدا کردن متیل کلرید از بخاراتی که در طول سنتز مستقیم متیل کلرو سیلان تولید می شوند، کارآمد است. به طور مشابه، زئولیت های NaX و NaY می توانند برای جداسازی HCFC ها استفاده شوند. همچنین سیلیکات های آبگریز (مانند ZSM-5 سیلیسی) کاندیدای خوبی برای جدا کردن کلرواتیلن از آب های زیرزمینی است [۳].

## ۳-۱ زئولیت ها

واحدهای اساسی ساختاری زئولیت ها،  $TO_4$  است که اتم های T معمولاً Si و Al و در بعضی موارد P هستند. از لحاظ شیمیایی زئولیت ها به کمک نسبت Si / Al موجود در چهار چوب آنیونی آن ها از یکدیگر متمایز می شوند. این نسبت بین یک و بی نهایت در زئولیت سیلیکات (یک نوع اصلاح شده سیلیکای بلوری عاری از آلومینیوم) متغیر است. مقاومت اسیدی و پایداری گرمایی زئولیت ها با افزایش نسبت Si / Al افزایش می یابد. برای یک ساختار کاملاً سیلیسی، اتم های T در  $TO_4$  همگی Si می باشند. با قرار دادن Al درون چارچوب سیلیسی، به علت بار +۳ روی Al، بار چارچوب منفی می شود و نیاز به حضور کاتیون های خارج چارچوب است تا چارچوب کلی خنثی باقی بماند.

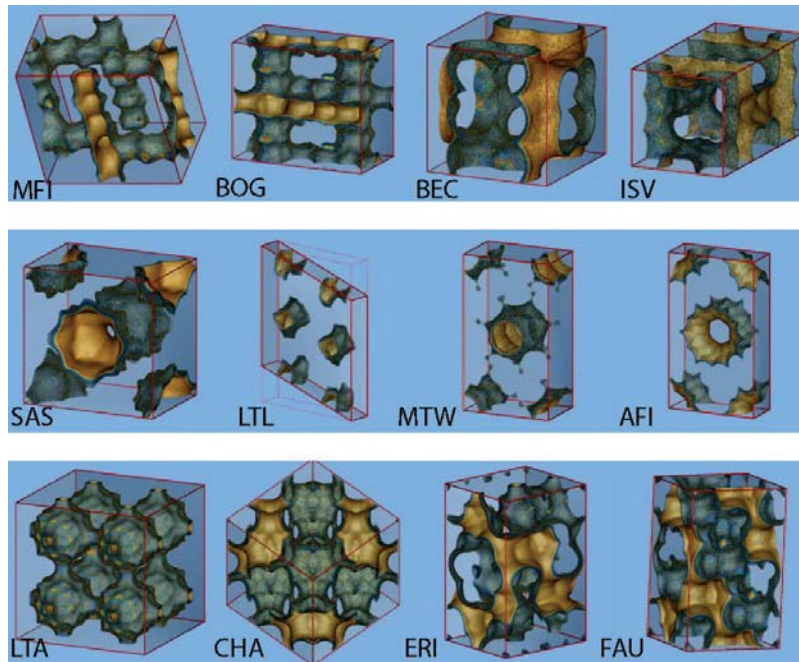
حدود ۴۰ نوع زئولیت در طبیعت شناخته شده است که تعدادی از آن ها از اهمیت صنعتی برخوردارند. زئولیت های طبیعی نتیجه ی غیر مستقیم فعالیت های آتشفشانی هستند و از طریق دگرگونی هیدرو ترمال بازالت، خاکستر آتشفشانی و سنگ پا تشکیل می شوند (در حفرات بازالتی و در کانسارهای رسوبی بزرگ یافت می شوند).

زئولیت ها در ساختارهای متعددی وجود دارند. واحد های پایه معمولاً چهار وجهی های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  هستند که توسط اتم های اکسیژن مشترک به هم متصل شده اند [۴]. این چهار وجهی ها واحد های ساختمانی پایه  $Y$  مختلف از جمله حلقه های ۶، ۸ و ۱۲ تایی را می سازند. از ترکیب واحدهای ساختمانی پایه، واحدهای ساختمانی ترکیبی<sup>۳</sup> از جمله استوانه ها و قفسه ها به وجود می آیند [۱۷]. اهمیت این مواد این است که این استوانه ها یا قفسه ها، شبکه ای از حفره ها را در بلور زئولیت تشکیل می دهند.

<sup>1</sup> Zeolite

<sup>2</sup> Basic building unit

<sup>3</sup> Composite building unit



شکل (۱-۲) مثال هایی از ساختار بعضی از زئولیت ها: شبکه های سه بعدی (ردیف بالا)، کانال یک بعدی (ردیف وسط)، ساختارهای شبیه قفس (ردیف پایین) [۱۶]

ماهیت زئولیت ها از روی سیستم حفره های<sup>۱</sup> موجود در چارچوب<sup>۲</sup> آن ها مشخص می شود به طوری که حجم این حفره ها مشخصه ی نوع زئولیت بوده و توسط منافذی به هم مرتبط شده اند. قطر این منافذ نیز نوع زئولیت را مشخص می نمایند. بیش از ۱۸۰ ساختار ساخته شده ، تقریباً به مقدار کم یا زیاد، ترکیب مشابهی دارند، ولی شکل هندسی آن ها متفاوت است (برای مثال شکل (۱-۲) را ببینید). این حفره ها از بیرون قابل دسترسی هستند و پایداری بی نظیر این مواد باعث شده که برای کاربرد های مختلف زیادی استفاده گردد. بیشتر این کاربرد ها به خاطر این است که این حفره ها ابعادی دارند که با اندازه ی مولکول های جذب شونده قابل مقایسه اند.

### ۱-۳-۱ نامگذاری ساختار و آرایش میکروپورس<sup>۳</sup> و مزوپورسهای<sup>۴</sup> منظم با میزبان های معدنی

یک ماده می تواند شامل اتم هایی باشد که به وسیله ی پیوند شیمیایی به یکدیگر متصل شده و بین این اتم ها فضاهای خالی ایجاد شده است.

اتم های متصل شده را میزبان و فضاهای خالی را حفره می نامیم. حفره ها می توانند خالی باشند یا توسط گونه های مهمان اشغال شوند. بر اساس پیشنهاد آیوپاک<sup>۵</sup>، حفره های با قطر آزاد کمتر از ۲nm میکروپور و حفره

<sup>۱</sup> Pores

<sup>۲</sup> Framework

<sup>۳</sup> Microporous

<sup>۴</sup> Mesoporous

<sup>۵</sup> IUPAC