

بررسی خواص جذب، جداسازی و نفوذپذیری دی اکسید کربن در حضور گازهای متان و نیتروژن در زئولیت و ساختار آلی فلزی توسط روش شبیه سازی مولکولی

علیرضا نورپور^۱، محمد شیردل کاسگری^۲، حامد سرگزی^۳

۱ - نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، noorpoor@ut.ac.ir

۲ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، mohammadshirdel@ut.ac.ir

۳ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، sargazihamed@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۹/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۱۴

چکیده

جذب و جداسازی ترکیبات گازی دی اکسید کربن با گازهای نیتروژن و متان به وسیله زئولیت‌های FAU و MFI و همچنین ساختار آلی فلزی Cu-BTC توسط روش مونت کارلو مورد بررسی قرار گرفته است. میدان نیرو PCFF برای شبیه سازی ایزوترم جذب گازهای متان و دی اکسید کربن در زئولیت‌های خالص و از میدان نیرو DREIDING برای ساختار Cu-BTC بکار رفته است. نتایج حاصل از شبیه سازی با داده‌های آزمایشگاهی موجود هم‌خوانی خوب و قابل قبولی دارند. ایزوترم‌های جذب خالص و ترکیب دوتایی گازهای متان و دی اکسید کربن درون ساختار بررسی شد. بعلاوه اثر فشار، دما و غلظت دی اکسید کربن بر جذب، گزینش پذیری و نفوذپذیری دی اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان می‌دهند که افزایش دما و کاهش فشار، کاهش جذب را به همراه دارد که این رفتار تابعی از ساختار مولکولی جاذب است. ساختار مورد بررسی از نظر تخلخل و فضای خالی در دسترس مولکول‌های گاز به ترتیب $Cu-BTC > FAU > MFI$ می‌باشند. بررسی نتایج مربوط به گزینش پذیری نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به سایر گازها علاوه بر فشار و غلظت خوراک به ساختار مولکولی زئولیت نیز وابسته است و مقایسه نتایج مربوط به ضریب نفوذ دی اکسید کربن درون سه ساختار نشان می‌دهد که بیشترین ضریب نفوذ مربوط به زئولیت با ساختار MFI و کمترین آن مربوط به ساختار Cu-BTC است.

کلمات کلیدی

"جذب گازها"، "زئولیت"، "شبیه سازی مونت کارلو"، "جداسازی دی اکسید کربن"، "ساختار آلی فلزی".

۱- مقدمه

باعث ایجاد مشکلات فراوانی در این زمینه می‌شود (Liu et al. 2016; Chu et al. 2013). بنابراین باید آن را به نحوی جدا نمود که استفاده از زئولیت می‌تواند راه حل مناسب، ساده و کارآمد در این زمینه باشد (Dehghani et al. 2017; Chu et al. 2016). در زمینه بررسی خواص جذب

جذب و جداسازی ترکیبات گازی در صنعت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Dehghani et al. 2017; Liu et al. 2013). از روش‌های مختلفی برای جداسازی ترکیبات گازی از یکدیگر استفاده می‌شود که یکی از آن روش‌ها استفاده از مواد متخلخل مانند زئولیت‌ها است که از دیرباز در صنعت جداسازی از آن‌ها استفاده می‌شود. حضور دی اکسید کربن در گاز طبیعی

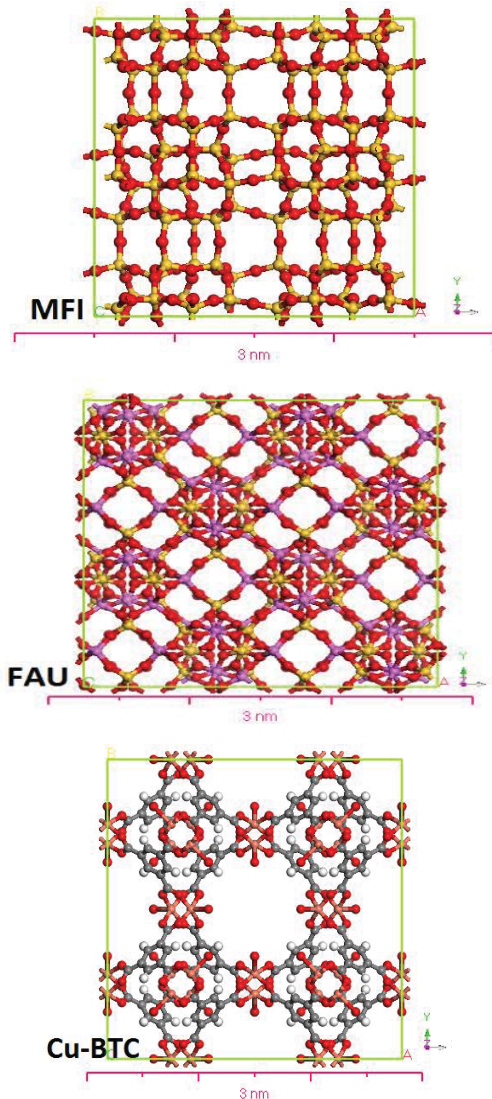
زئولیت با ساختار NaY توسط (A. et al, 2009) و روش آزمایشگاهی Ghoufi توسط روش^{۱۱} GCMC و روش آزمایشگاهی بررسی شده است. در این مطالعه تأثیر غلظت متان بر جذب دی اکسید برسی شده و مطابقت نتایج شبیه سازی و آزمایشگاهی نیز گزارش شده است. جذب و نفوذ ترکیب دوتایی دی اکسید و بنزن بر روی زئولیت با ساختار MFI به وسیله روش های دینامیک مولکولی و مونت کارلو توسط (Yu & Yang, 2006) بررسی شده است. از تابع پتانسیل L-J به همراه تابع کولن^{۱۲} برای مدل نمودن برهمکنش های غیر پیوندی استفاده کرده اند و تأثیر دما، فشار، ترکیب اجزاء خوراک ورودی و گرمای جذب بررسی شده و نتایج شبیه سازی با آزمایشگاهی مطابقت خوبی داشتند. (Skoulidas and Sholl, 2005) به بررسی خواص نفوذپذیری و انتقال گازهای متان، دی اکسید کربن، نیتروژن و هیدروژن درون ساختار MOF-5 و IRMOF-6 در دمای محیط با استفاده از روش دینامیک مولکولی پرداخته اند. آن ها از میدان نیرو Universal برای مدل کردن برهمکنش های بین مولکول های گاز با یکدیگر و همچنین برهمکنش مولکول های گاز با ساختارهای MOF استفاده کرده اند. (Karra and Walton, 2010) از روش مونت کارلو برای بررسی جذب گازهای دی اکسید کربن، منواکسید کربن و نیتروژن در ساختارهای MOF استفاده کرده اند. آن ها از میدان نیرو Universal به همراه میدان نیرو DREIDING برای محاسبه برهمکنش های گاز-گاز و گاز-MOF در شبیه سازی جذب استفاده کرده اند. نتایج حاصل از شبیه سازی هم خوانی قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی داشته است. (Yang and Zhong, 2006) به بررسی جذب ترکیب سه تایی دی اکسید کربن، متان و هیدروژن توسط ساختارهای MOF-5 و Cu-BTC به وسیله روش مونت کارلو پرداخته اند. آن ها از میدان نیرو OPLSS و TraPpe برای مدل کردن برهمکنش های بین گازها و ساختار اکسید فلزی استفاده کرده اند. آن ها گزارش کرده اند که نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی موجود مطابقت قابل قبول و خوبی دارد. (Martín-Calvo, García-, Pérez et al., 2008) در کار مشابه دیگری به بررسی خواص جداسازی ساختارهای Cu-BTC و IFMOF-1 برای ترکیبات مختلفی از گازهای متان، نیتروژن و دی اکسید کربن، توسط روش مونت کارلو پرداخته اند. آن ها برای انجام

و جداسازی ترکیبات گازی توسط زئولیت ها مطالعات بسیاری انجام شده است که اکثر این فعالیت ها عوامل چون عواملی چون دما، فشار، اندازه حفره، نوع ساختار و ... را مورد بررسی قرار داده اند که در ادامه به برخی از آن ها اشاره می شود. چو و همکاران (Chu et al. 2016) به بررسی رفتار جذب دی اکسید کربن متان در زئولیت با ساختار JSR به وسیله روش مونت کارلو پرداخته اند. آن ها در این مطالعه برای برهمکنش بین مولکول های گاز-گاز و زئولیت-گاز از میدان نیرو PCFF استفاده کرده اند. آن ها گزارش کرده اند که نتایج حاصل از شبیه سازی به وسیله میدان نیرو PCFF همخوانی بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی موجود دارد همچنین آن ها اثر حضور غلظت یون Na⁺ را بر خواص جذبی زئولیت مورد بررسی قرار داده اند. (Rahmati and Modarres, 2013) برای بررسی جذب متان و دی اکسید کربن بر روی زئولیت با ساختار مختلف از روش شبیه سازی مونت کارلو و میدان نیرو PCFF برای این منظور استفاده کرده اند. نتایج آن ها نشان می دهد که نتایج حاصل از شبیه سازی مطابقت قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی موجود دارد. همچنین آن ها در کار مشابه دیگری (Rahmati and Modarres, 2009) به بررسی جذب گاز نیتروژن بر روی زئولیت ها جدید با ساختارهای MSE، IHW، IWV، SIV و UFI مطالعه خود را انجام داده اند؛ که بیشتر هدف پیدا کردن یک رابطه منطقی بین ترکیب درصد ساختار زئولیت با میزان جذب آن بوده است. آن ها از تابع پتانسیل لنارد-جونز^۹ برای مدل کردن برهمکنش های غیر پیوندی استفاده کرده اند و نتایج آن ها نشان می دهند که مقدار جذب تحت تأثیر پارامترهای گوناگونی از شرایط محیطی و ساختاری زئولیت است؛ بنابراین به طور کلی می توان گفت استفاده از میدان نیرو PCFF برای محاسبه برهمکنش های گاز-گاز و گاز-زئولیت در شبیه سازی جذب گاز درون ساختارهای زئولیت، نتایج قابل قبولی را ارائه می دهد. (Wang et al, 2006) توسط روش CBMC و دینامیک مولکولی^{۱۰} غیر تعادلی در دمای محیط به جداسازی ترکیب دوتایی گازهای نیتروژن و اکسیژن توسط غشاء کربنی پرداخته اند. از تابع پتانسیل L-J برای برهمکنش های غیر پیوندی استفاده و تأثیر ضخامت غشاء، عمق حفره و فشار در این مطالعه بررسی شده است و افزایش عمق حفره سبب افزایش جذب برای هر دو گاز شده است اما غلظت اکسیژن کاهش می یابد. جذب دی اکسید و متان به صورت خالص و ترکیب دوجزئی بر روی

11 Grand Canonical Monte Carlo
12 Colon Function

9 Lennard_Jones (L-J)
10 Molecular Dynamic

سلول واحد زئولیت است. در شکل ۱ تصویر شماتیکی از زئولیت با از ساختار مولکولی زئولیت‌هایی FAU و MFI و ساختار آلی فلزی Cu-BTC قابل مشاهده است.



شکل ۱: تصویر شماتیکی از ساختار مولکولی زئولیت‌هایی FAU و MFI و ساختار آلی فلزی Cu-BTC

همان‌طوری که مشاهده می‌شود این ساختارها دارای تخلخل متفاوتی هستند بنابراین انتظار می‌رود رفتار جذبی متفاوتی نیز داشته باشند. در جدول ۱ مشخصات یک سلول واحد از ساختارهای زئولیت MFI و FAU و همچنین ساختار Cu-BTC خلاصه شده است.

محاسبات شبیه‌سازی از میدان نیرو Universal به همراه میدان نیرو DREIDING برای در نظر گرفتن برهمکنش گاز با ساختارهای اکسید فلزی استفاده کرده‌اند. (Yazaydin, Benin et al., 2009) به بررسی جذب دی‌اکسید کربن توسط ساختار Cu-BTC پرداخته‌اند آن‌ها از هر دو روش شبیه‌سازی مونت کارلو و روش آزمایشگاهی برای این منظور استفاده کرده‌اند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی آن‌ها اندکی با یکدیگر اختلاف دارد اما از نظر روند افزایش جذب با افزایش فشار هم‌خوانی قابل قبولی دارد. (Yang, Xue et al., 2007) به جداسازی دی‌اکسید کربن از ترکیب گازی توسط روش مونت کارلو و با استفاده از ساختار Cu-BTC پرداخته‌اند. آن‌ها در محاسبات خود از میدان‌های نیرو OPLS و TraPPE استفاده کرده‌اند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی آن‌ها هم‌خوانی بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی موجود داشته است؛ بنابراین به‌طور کلی می‌توان گفت که بررسی مطالعات قبلی نشان می‌دهد استفاده از میدان نیرو Universal برای محاسبه برهمکنش‌های گاز-گاز و گاز-MOF در شبیه‌سازی جذب گاز درون ساختارهای MOF، نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهد (Babarao and Jiang, 2009; Li et al., 2016; Huang et al., 2011). از آنجایی که تعداد ساختارهای زئولیت بسیار زیاد است و سالانه به تعداد آن‌ها افزوده می‌شود لازم است خواص عملکردی آن‌ها در ارتباط با جذب و جداسازی ترکیبات گازی مورد بحث و بررسی قرار گیرد. بنابراین در این مطالعه از روش شبیه‌سازی مولکولی به روش مونت کارلو و دینامیک مولکولی به بررسی خواص جذب و جداسازی زئولیت MFI و FAU و ساختار آلی Cu-BTC پرداخته و خواص عملکردی آن‌ها نیز مقایسه شده است.

۲- روش انجام تحقیق

در شبیه‌سازی مولکولی جذب سطحی مولکول‌های گاز به وسیله زئولیت‌ها، دو نوع برهمکنش گاز-گاز و برهمکنش گاز-زئولیت وجود دارد. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که تابع پتانسیل لنارد-جنز برای محاسبه انرژی برهمکنش بین مولکول‌های گاز با یکدیگر و با اتم‌های موجود در ساختار نانولوله مناسب است (Rahmati and Modarress, 2009). در این مطالعه از میدان نیرو PCFF برای مدل کردن برهمکنش‌های بین مولکولی استفاده می‌شود. بعد از انتخاب مدل انرژی، انتخاب مدل ساختار زئولیت و تشکیل جعبه شبیه‌سازی یکی از مهم‌ترین مراحل شبیه‌سازی مولکولی به حساب می‌آید. معمولاً زئولیت‌ها به صورت ساختاری صلب و بدون انعطاف در نظر گرفته می‌شود. جعبه شبیه‌سازی یک ابرسلول متشکل از $2 \times 2 \times 2$

مجموعه بندادی بزرگ^{۱۴} (GCMC)، حجم، دما و پتانسیل شیمیایی ثابت است، درحالی که تعداد مولکول‌ها یا اتم‌ها تغییر می‌کند (Jiang et al. 2005; Mahdizadeh and Tayyari, 2012). مطالعات انجام شده در زمینه جذب و جداسازی ترکیبات گازی توسط غشاء غیر آلی نشان می‌دهد که روش مونت کارلو یک روش کارآمد و مناسب در این زمینه است و نتایج حاصل از آن با نتایج آزمایشگاهی هم‌خوانی مناسب و خوبی را دارد (Jung, Kim et al. 2006, Huang, Zhang et al. 2007, Song and No 2007, Ahunbay, Karvan et al. 2008, Rahmati and Modarress 2009, Rahmati and Modarress 2009, Lithoxoos, Labropoulos et al. 2010, Zeng, Zhu et al. 2012). پتانسیل شیمیایی تابعی از فوگاسیته^{۱۵} گاز است، بنابراین در تمام روابط موجود در شبیه‌سازی از فوگاسیته استفاده می‌شود. از فرض گاز ایده آل برای استفاده از فشار بجای فوگاسیته برای تمامی گازها در شبیه‌سازی استفاده می‌شود. تعداد مراحل شبیه‌سازی یک میلیون است که ۵۰ درصد آن برای رسیدن سیستم به‌عنوان در نظر گرفته می‌شود (Jiang et al. 2005; Mahdizadeh and Tayyari, 2012).

با هر بار تکرار، به‌طور تصادفی یکی از مولکول‌های گاز موجود در نانولوله کربنی توسط یک عدد تصادفی انتخاب می‌شود. پس از انتخاب مولکول گاز، توسط عدد تصادفی دیگری یک حرکت به این مولکول نسبت داده می‌شود. با توجه به ساختار گازهای موردبررسی حرکات ایجاد، حذف، جابجایی، چرخش و خمش زاویه‌ای در نظر گرفته شده است. با توجه به نوع حرکت، تغییرات در سیستم ایجاد می‌شود و سپس توسط روابط پذیرفتن مربوط به همان حرکت، حرکت پذیرفته و یا رد می‌شود. جزئیات مربوط به روابط پذیرش و عدم پذیرش حرکات تصادفی در مطالعات قبلی نیز موجود است (Rahmati and Modarress, 2009).

۳- نتایج

مطالعات قبلی نشان می‌دهند که استفاده از میدان نیرو PCFF برای بررسی جذب دی‌اکسید کربن و متان بر روی زئولیت مناسب است (Chu et al. 2016; Rahmati and

ساختار	ترکیب اجزاء	اندازه سلول واحد (A)	سطح ویژه (m ² /gr)	FFV%
FAU	Si ₁₉₂ O ₃₈₄	25.03=25.03=25.03	1090.0	22.90
MFI	S ₉₆ O ₁₉₂	20.02=19.89=13.38	401.5	3.28
Cu-BTC	C ₂₈₈ H ₉₆ O ₇₄₀ Cu ₄₈	26.30=26.30=26.30	1572.0	19.77

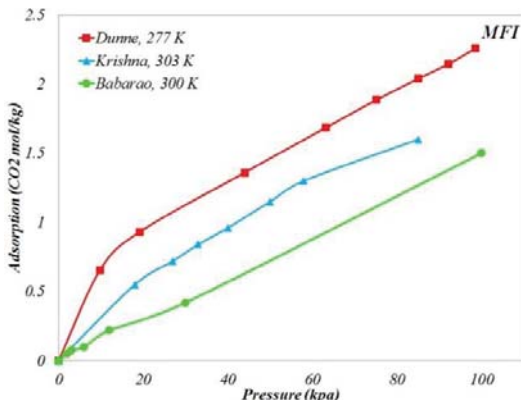
جدول ۱- خواص ساختاری جاذب‌ها

نتایج در جدول ۱ نشان می‌دهد که ساختار Cu-BTC بیشترین سطح ویژه را دارد و درصد حجم فضای خالی به حجم کل (FFV) نسبتاً بالایی دارد بنابراین انتظار می‌رود جذب بیشتری نسبت به سایر ساختارها داشته باشد البته باید در نظر داشت که مقدار جذب به نوع گاز جذب‌شونده و برهمکنش بین مولکول‌های آن با ساختار نیز بستگی دارد. کمترین سطح ویژه و FFV به زئولیت با ساختار MFI اختصاص دارد.

از شرایط مرزی متناوب برای ایجاد یک سیستم بی‌انتهای استفاده شده است. برای کاهش زمان و حجم محاسبات از شعاع قطع ۱۰ nm برای شعاع مجاز برهمکنش استفاده شده است. پس از مشخص شدن مدل برهمکنش و ساختار سیستم باید از الگوریتم مناسب استفاده نمود. در شبیه‌سازی مولکولی به روش مونت کارلو از الگوریتم متروپولیس^{۱۳} برای ایجاد موقعیت‌های جدید استفاده می‌شود. در شبیه‌سازی مونت کارلو به روش

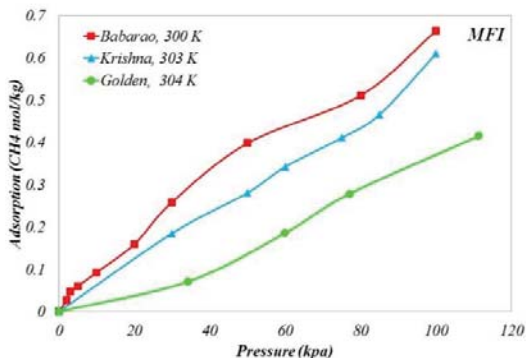
14 Grand Canonical Monte Carlo
15 Fugacity

13 Metropolis Algorithm



شکل ۲: جذب دما ثابت دی اکسید کربن توسط زئولیت MFI

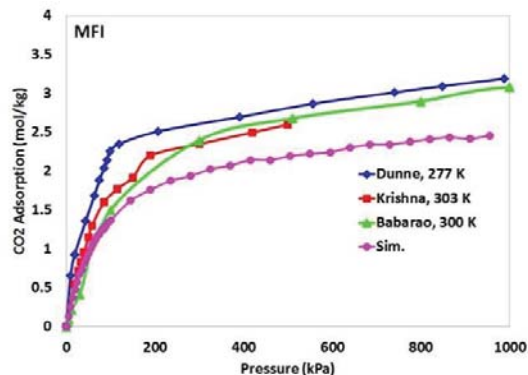
شکل ۳، جذب دما ثابت متان را درون زئولیت با ساختار MFI در دما محیط برای نتایج آزمایشگاهی موجود نشان می-دهند (Babarao, Hu et al. 2007, Himeno, Tomita et al. 2007, van den Bergh, Mittelmeijer- et al. 2010). همان طوری که در این شکل مشخص است نتایج آزمایشگاهی موجود نیز با یکدیگر اختلاف دارند. انتظار می رفت که نتایج کریشنا و گولدن برهم منطبق باشند که این چنین نیست و نتایج آن ها تقریباً ۳۰ درصد اختلاف دارند که این اختلاف ناشی از شرایط متفاوت خلوص زئولیت MFI و شرایط آزمایش ها می شود. به منظور بررسی صحت نتایج برای جذب متان درون زئولیت، جذب دما ثابت متان درون زئولیت MFI در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱۰۰۰ kPa با استفاده از میدان PCFF محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی موجود (van den Bergh, Mittelmeijer- et al. 2010) مقایسه گردیده است که در شکل ۳ قابل مشاهده است. نتایج نشان می دهند که میدان نیرو PCFF تطابق قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد.



بنابراین در ابتدا به بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه سازی پرداخته می شود. نکته قابل تأمل در این اینجا کمبود داده های آزمایشگاهی و عدم تطابق کامل بین شرایط شبیه سازی و آزمایشگاه است.

• بررسی صحت نتایج جذب گاز درون زئولیت

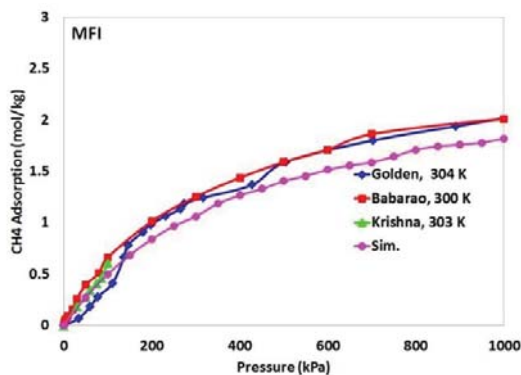
جذب دما ثابت دی اکسید کربن را درون زئولیت با ساختار MFI را در دما محیط نشان می دهد. نتایج گزارش شده توسط (Dunne, Furgani et al. 2009) به دلیل دمای کمتر از سایرین بیشتر است اما انتظار می رفت که نتایج (Krishna and Van Baten 2007) و (Babarao, Hu et al. 2007) برهم منطبق باشند که این چنین نیست و نتایج آن ها تقریباً ۳۰ درصد اختلاف دارند که این اختلاف ناشی از شرایط متفاوت خلوص زئولیت MFI و شرایط آزمایش ها می شود. بنابراین باید دقت داشت که نمی توان از یک نتایج خاص و با دقت ۱۰۰ درصد مقایسه ای انجام دارد و نمی توان به طور دقیق و مطلق از یک نتیجه آزمایشگاهی برای تائید نتایج حاصل از شبیه سازی استفاده نمود. نتایج آزمایشگاهی متعدد این امکان را فراهم می آورند که با یک دید صحیح نتایج حاصل از شبیه سازی از نظر کیفی و کمی مورد بررسی قرار گیرند. به منظور بررسی صحت نتایج برای جذب گاز درون زئولیت ها خالص، جذب دما ثابت دی اکسید کربن درون زئولیت MFI در دمای ۲۹۸K و فشار ۱۰۰۰ kPa با استفاده از میدان نیرو PCFF محاسبه و با نتایج آزمایشگاهی موجود مقایسه و در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که میدان نیرو PCFF تطابق قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد. البته مقدار اختلافی وجود دارد که به دلیل اختلاف در ساختار زئولیت و شرایط آزمایشگاهی هست.



شبیه‌سازی جذب متان درون ساختار Cu-BTC مناسب است. در شکل ۴ نتایج جذب گاز دی‌اکسید کربن درون ساختار Cu-BTC مشاهده می‌شود. نتایج قبلی نشان می‌دهند که همواره بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج شبیه‌سازی موجود اختلاف وجود دارد و این نکته در اکثر مطالعات قبلی مشاهده شده است. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های موجود نشان می‌دهد که در فشار بالا همخوانی بسیار خوبی بین آن‌ها وجود دارد و فقط در فشارهای کم مقدار اختلاف محسوس می‌شود؛ بنابراین به‌طور کلی می‌توان گفت که میدان نیرو مورد استفاده برای شبیه‌سازی جذب دی‌اکسید کربن ساختار Cu-BTC نتایج خوب و قابل‌قبولی را ارائه می‌دهد؛ بنابراین با توجه به مقایسه انجام شده برای جذب گازهای متان، نیتروژن و دی‌اکسید کربن درون ساختار Cu-BTC می‌توان گفت که میدان نیرو مورد استفاده برای جذب این سه گاز مناسب است بنابراین می‌توان از این میدان نیرو برای جذب چندتایی این گازهای استفاده نمود و خواص گزینش پذیری ساختار Cu-BTC را بررسی نمود.

جدول ۲: بار جزئی اتم‌ها

نوع اتم	بار جزئی
Cu	1
O _b	-0.6
C _a	0.7
C _b	0.0
C _c	-0.15
H	0.15
C(CH ₄)	0.0
C(CO ₂)	0.7
O(CO ₂)	-0.35
N(N ₂)	-0.40484



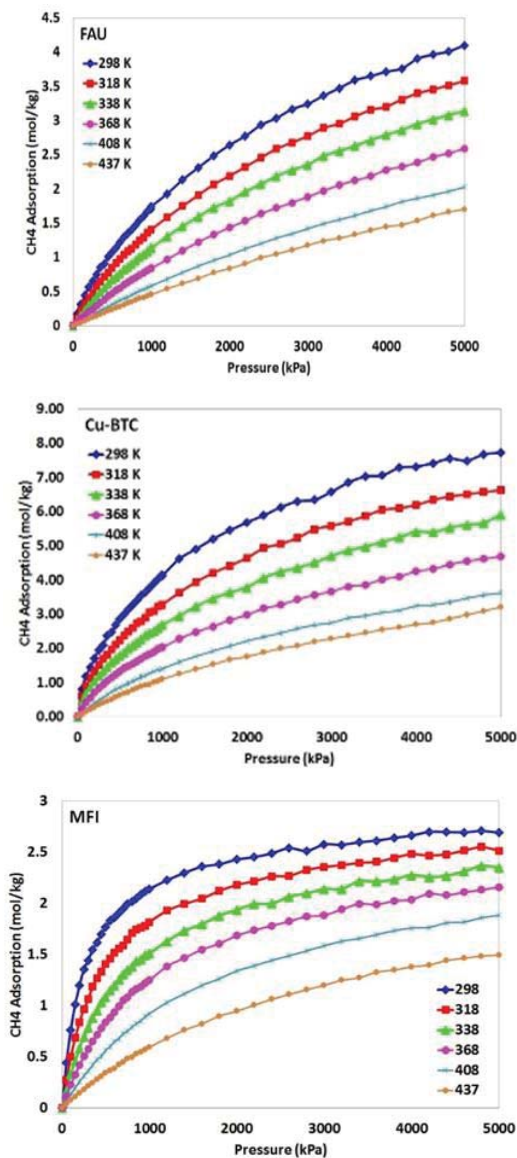
شکل ۳: جذب دما ثابت گاز متان توسط زئولیت MFI

• بررسی صحت نتایج جذب گاز درون Cu-BTC

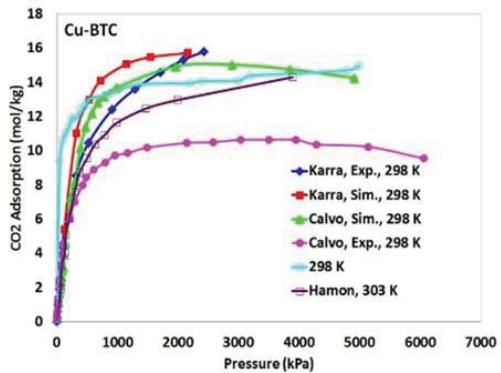
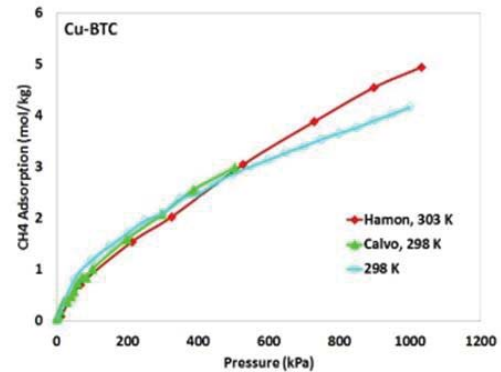
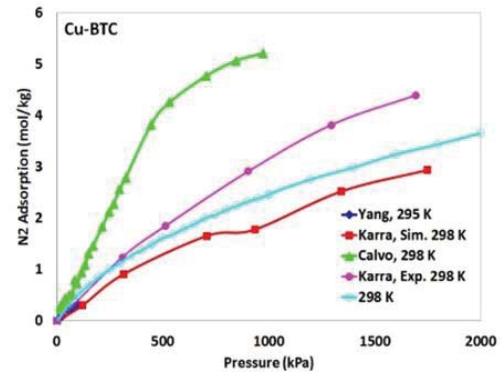
به‌منظور بررسی صحت نتایج مربوط به جذب گازهای CO₂، CH₄ و N₂ از مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه استفاده می‌شود. بررسی مطالعات نشان می‌دهد که برای محاسبه برهمکنش‌های بین گاز و ساختار Cu-BTC از میدان نیرو DREIDING استفاده می‌شود که فقط برای اتم‌های Cu موجود در ساختار Cu-BTC از میدان نیرو Universal استفاده شده است. مقادیر بار جزئی مورد استفاده در برهمکنش کولمبیک برای اتم‌های تشکیل‌دهنده گاز و ساختار Cu-BTC در جدول زیر خلاصه شده است و سایر تنظیمات مربوط به شبیه‌سازی دقیقاً مشابه بخش جذب گاز در زئولیت است.

در شکل ۴ نمودار جذب گاز نیتروژن را در دمای ۲۹۸ K حاصل از شبیه‌سازی انجام شده و همچنین مطالعات قبلی انجام شده نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که اختلاف بین نتایج گزارش شده در مطالعات قبلی وجود دارد که می‌تواند به دلیل شرایط آزمایشگاهی، دستگاه‌ها و خلوص ساختار Cu-BTC باشد؛ اما نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج شبیه‌سازی و آزمایشگاهی ارائه شده توسط کارا همخوانی قابل‌قبولی دارد؛ بنابراین مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی و شبیه‌سازی موجود نشان می‌دهد که میدان نیرو مورد استفاده برای شبیه‌سازی جذب نیتروژن درون ساختار Cu-BTC مناسب است و نتایج قابل‌قبولی را ارائه می‌دهد. در شکل ۴ نتایج جذب گاز متان درون ساختار Cu-BTC مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از شبیه‌سازی مطابقت قابل‌قبولی با نتایج آزمایشگاهی موجود دارد؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که میدان نیرو مورد استفاده برای

GCMC محاسبه و در قابل مشاهده است. نتایج افزایش جذب را با افزایش فشار نشان می دهد. در واقع در فشارهای پایین اول مولکول های گاز به صورت تک لایه جذب سطح داخلی ساختار می شوند و سپس با افزایش فشار سایر فضای خالی در ساختار توسط گاز اشغال می شود. همچنین نتایج نشان می دهند که با افزایش دما مقدار جذب نیز کاهش می یابد. در واقع با افزایش دما جنبش مولکول ها زیاد می گردد و تمایل آن ها برای در یکجا قرار گرفتن کم می شود و در نتیجه مقدار جذب کاهش می یابد.



شکل ۵: جذب دما ثابت متان در ساختارهای FAU، MFI و Cu-BTC در دماهای مختلف

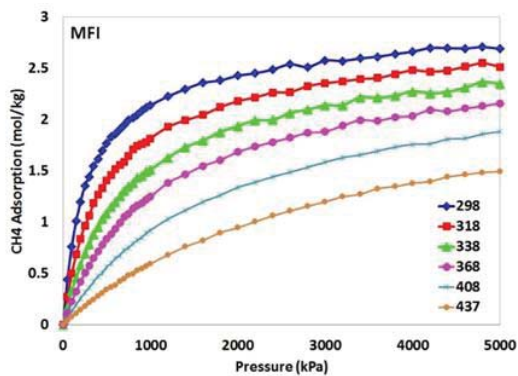
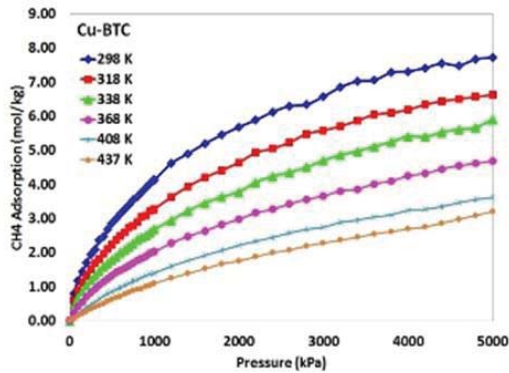
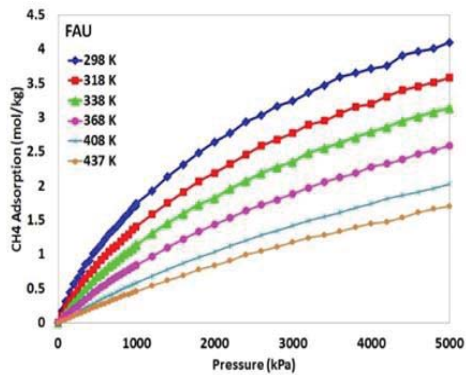


شکل ۴: جذب دما ثابت متان، دی اکسید کربن و نیتروژن توسط ساختار Cu-BTC

• جذب گاز خالص^{۱۶}

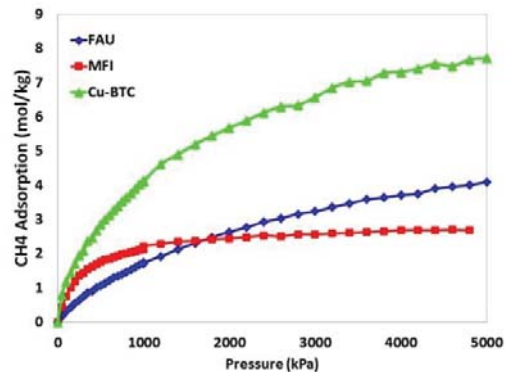
در ابتدا جذب دما ثابت گازهای نیتروژن، متان و دی اکسید کربن به صورت خالص درون ساختارهای زئولیتی FAU و MFI و همچنین ساختار اکسید فلزی Cu-BTC به صورت خالص در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه می شود. جذب دما ثابت گاز متان توسط ساختارهای زئولیتی MFI و FAU و همچنین در دما و فشارهای مختلف توسط روش

با افزایش فشار سایر فضای خالی در ساختار توسط گاز اشغال می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دما مقدار جذب نیز کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش دما جنبش مولکول‌ها زیاد می‌گردد و تمایل آن‌ها برای در یکجا قرار گرفتن کم می‌شود و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد.



قابل مشاهده است. نتایج افزایش جذب را با افزایش فشار نشان می‌دهد. در واقع در فشارهای پایین اول مولکول‌های گاز به صورت تک لایه جذب سطح داخلی ساختار می‌شوند و سپس با افزایش فشار سایر فضای خالی در ساختار توسط گاز اشغال می‌شود. نتایج نیز نشان می‌دهند که افزایش دما کاهش مقدار جذب نیتروژن را به همراه دارد.

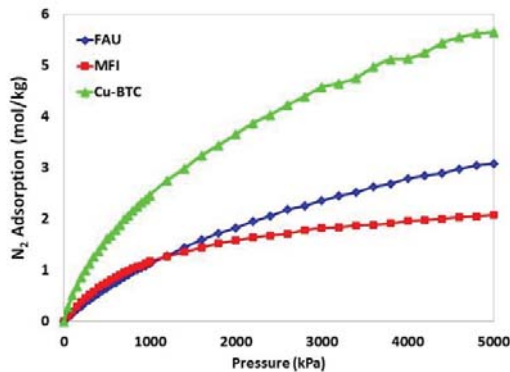
مقایسه ایزوترم جذب متان درون ساختارهای مختلف در دمای ۲۹۸ K در شکل ۶ ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهند که ایزوترم‌های جذب متان تحت تأثیر ساختار مولکولی جاذب است. به طوری که در زئولیت MFI با افزایش فشار مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند که این رفتار به دلیل تخلخل پایین این زئولیت است به طوری که کمترین FFV را نیز به خود اختصاص داده است؛ اما رفتار افزایش جذب با افزایش فشار تقریباً برای هر دو ساختار FAU و Cu-BTC مشابه است و با افزایش فشار مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد که این رفتار به دلیل فضای خالی و تخلخل زیاد درون ساختار است که با افزایش فشار مولکول بیشتری را در خود جایی می‌دهد. نظر به اینکه ساختار Cu-BTC دارای تخلخل و فضای خالی بسیار زیاد است تقریباً دو برابر مقدار جذب گاز متان بیشتری نسبت به زئولیت FAU دارد.



شکل ۶ مقایسه مقدار جذب متان در ساختارهای FAU و Cu-BTC

جذب دما ثابت گاز نیتروژن توسط ساختارهای زئولیتی MFI و FAU و همچنین ساختار Cu-BTC در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و در در ابتدا جذب دما ثابت گازهای نیتروژن، متان و دی‌اکسید کربن به صورت خالص درون ساختارهای زئولیتی MFI و FAU و همچنین ساختار اکسید فلزی Cu-BTC به صورت خالص در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه می‌شود. جذب دما ثابت گاز متان توسط ساختارهای زئولیتی MFI و FAU و همچنین در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و در قابل مشاهده است. نتایج افزایش جذب را با افزایش فشار نشان می‌دهد. در واقع در فشارهای پایین اول مولکول‌های گاز به صورت تک لایه جذب سطح داخلی ساختار می‌شوند و سپس

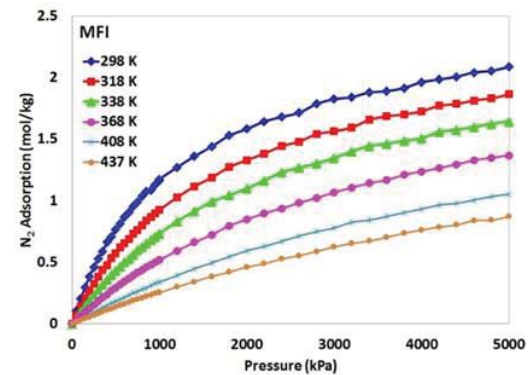
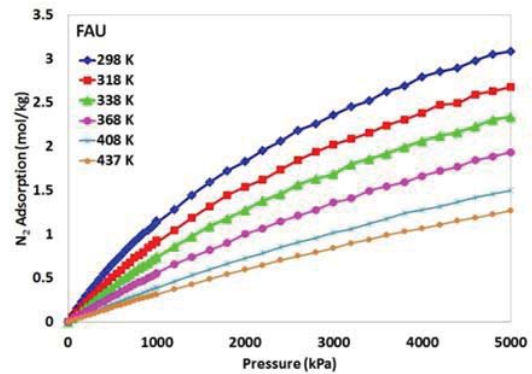
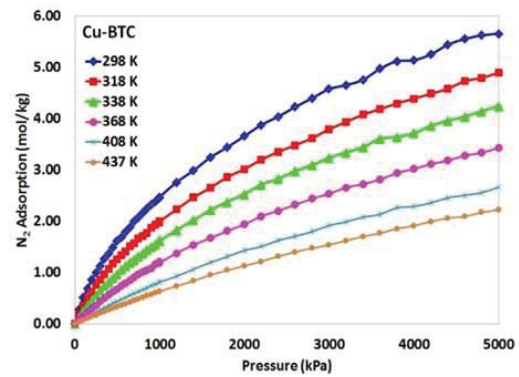
نسبت به ساختارهای زئولیت است تقریباً دو برابر مقدار جذب گاز نیتروژن بیشتری نسبت به زئولیت FAU دارد.



شکل ۸. مقایسه مقدار جذب نیتروژن در ساختارهای FAU، MFI و Cu-BTC

جذب دما ثابت گاز دی اکسید کربن توسط ساختارهای زئولیتی FAU و MFI و همچنین ساختار Cu-BTC در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و در شکل ۹ قابل مشاهده است. نتایج افزایش جذب را با افزایش فشار نشان می دهد. در واقع در فشارهای پایین اول مولکول های گاز به صورت تک لایه جذب سطح داخلی ساختار می شوند و سپس با افزایش فشار سایر فضای خالی در ساختار توسط گاز اشغال می شود. نتایج همچنین کاهش مقدار جذب دی اکسید کربن را با افزایش دما نشان می دهند.

مقایسه ایزوترم جذب گاز دی اکسید کربن درون ساختارهای مختلف در دمای ۲۹۸ K در شکل ۱۰ ترسیم شده است. نتایج نشان می دهند که ایزوترم های جذب دی اکسید کربن به ساختار مولکولی جاذب بستگی دارد و بیشترین مقدار جذب در ساختار Cu-BTC بوده است. در واقع ساختار Cu-BTC به دلیل تخلخل و فضای خالی بسیار زیاد نسبت به ساختارهای زئولیت تمایل بسیار زیادی به جذب و ذخیره سازی دی اکسید کربن دارد. در بین زئولیت ها، زئولیت با ساختار FAU مقدار جذب بیشتری در فشارهای بیشتر از ۱ bar را دارد.



شکل ۷: جذب دما ثابت نیتروژن در ساختارهای FAU، MFI و Cu-BTC در دماهای مختلف

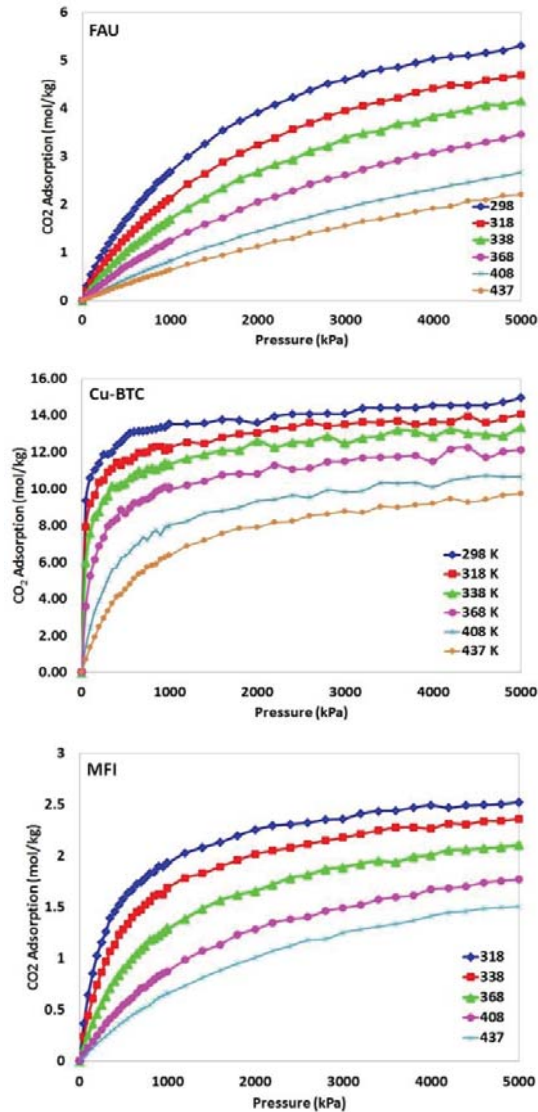
مقایسه ایزوترم جذب نیتروژن درون ساختارهای مختلف در دمای ۲۹۸ K در شکل ۸ ترسیم شده است. نتایج نشان می دهند که ایزوترم های جذب نیتروژن نیز همانند متان تحت تأثیر ساختار مولکولی جاذب بوده و رفتار جذب با افزایش فشار همانند گاز متان عیناً تکرار شده است با این تفاوت که در فشارهای کمتر از ۱۰۰۰ kpa رفتار و مقدار جذب تقریباً یکسانی برای هر دو نوع زئولیت مشاهده می شود. نظر به اینکه ساختار Cu-BTC دارای تخلخل و فضای خالی بسیار زیاد

• جذب ترکیبات دوتایی گاز

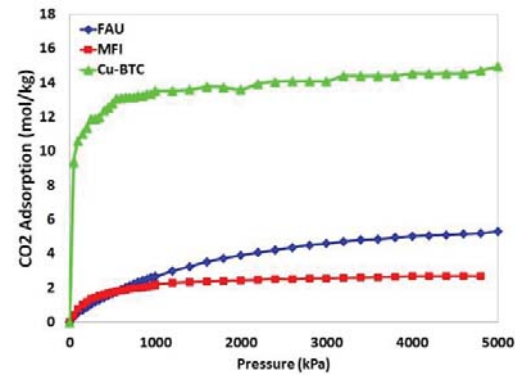
باید باید در نظر داشت که معمولاً از جامدات متخلخل مانند زئولیت‌ها و ساختارهای آلی فلزی برای جداسازی ترکیبات گازی مختلف استفاده می‌شود. به همین دلیل بررسی رفتار جذب رقابتی هر یک از ساختارهای زئولیت FAU و MFI و ساختار Cu-BTC از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به همین منظور در دمای ۲۹۸ K و فشار کل مختلف ۱۰۰۰، ۱۰۰ و ۵۰۰۰ kPa توسط روش مونت‌کارلو جذب رقابتی برای ترکیب دوتایی گاز CO₂ با گاز N₂ و همچنین ترکیب دوتایی گاز CO₂ با گاز CH₄ در غلظت‌های مختلف خوراک از ۱۰ درصد تا ۹۰ درصد مورد بررسی قرار گرفته است.

در شکل ۱۱ مقدار جذب رقابتی گاز CO₂ را با گاز N₂ و گاز CH₄ توسط ساختار زئولیت FAU ترسیم شده است. خطوط نقطه‌چین مربوط به جذب گاز CO₂ و خطوط تو پر مربوط به جذب گازهای N₂ و CH₄ است. نتایج نشان می‌دهند که افزایش فشار کل موجب افزایش جذب هر دو گاز می‌شود به طوری که در فشار کل ۱۰۰ kPa اثر تغییرات خیلی کمتر از فشار کل ۵۰۰۰ kPa است. مقدار جذب برابر برای گازهای CO₂ و N₂ در خوراک با ترکیب درصد بیش از ۸۰ درصد نیتروژن رخ می‌دهد اما برای ترکیب گازهای CO₂ و CH₄ در خوراک با ترکیب درصد ۷۰ تا ۸۰ درصد گاز متان اتفاق می‌افتد؛ به عبارت دیگر زئولیت FAU در غلظت‌های بالاتری از N₂ تمایل به جداسازی CO₂ از ترکیب گازی با N₂ دارد. در مجموع مقایسه نتایج زیر برای ترکیب CO₂ با گازهای مختلف N₂ و CH₄ نشان می‌دهد که تمایل زئولیت با ساختار FAU به جذب CH₄ نسبت به N₂ بیشتر است که این مهم به دلیل تمایل بیشتر اتم‌های ساختار زئولیت به اتم کربن نسبت به اتم نیتروژن است.

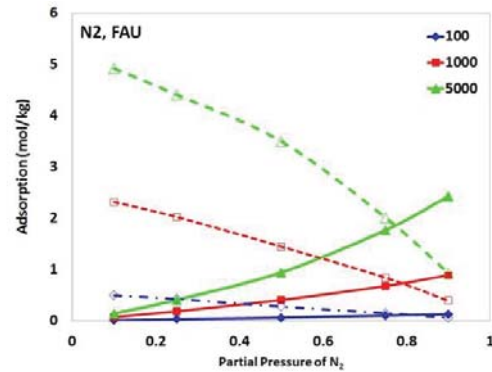
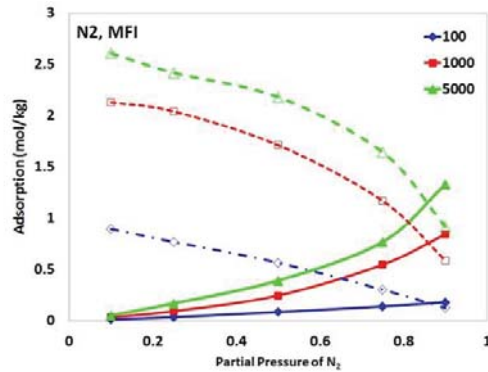
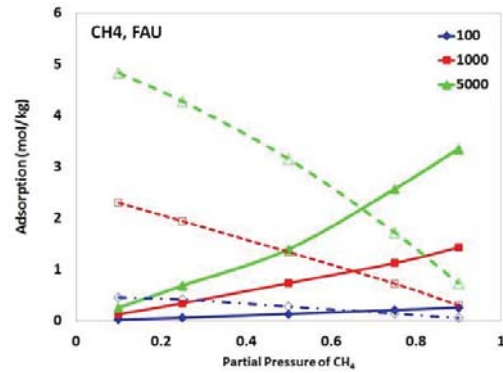
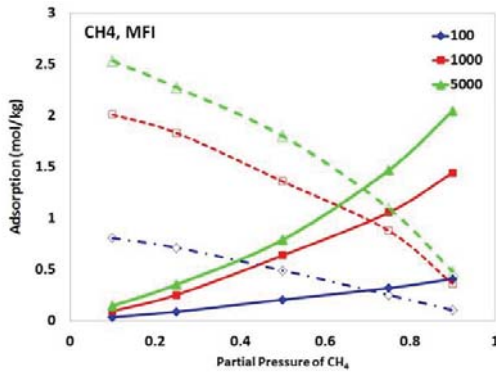
در شکل ۱۲ مقدار جذب رقابتی گاز CO₂ را با گاز N₂ و گاز CH₄ توسط ساختار زئولیت MFI ترسیم شده است. خطوط نقطه‌چین مربوط به جذب گاز CO₂ و خطوط تو پر مربوط به جذب گازهای N₂ و CH₄ است. نتایج نشان می‌دهند که رفتار جذب رقابتی ساختار زئولیت MFI کاملاً شبیه به ساختار زئولیت



شکل ۹: جذب دما ثابت دی‌اکسید کربن در ساختارهای FAU، MFI و Cu-BTC در دماهای مختلف



شکل ۱۰: مقایسه مقدار جذب دی‌اکسید کربن در ساختارهای MFI، Cu-BTC و FAU



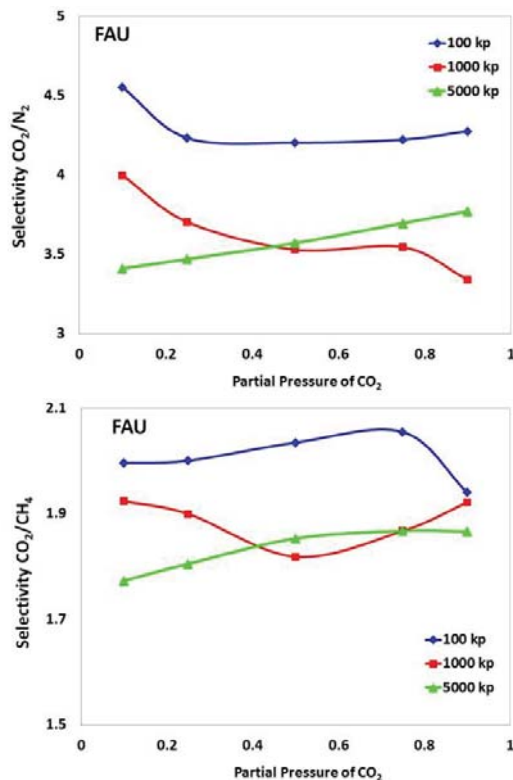
شکل ۱۲: جذب رقابتی دی‌اکسید کربن با گازهای متان و نیتروژن در ترکیب دوتایی آن‌ها در زئولیت MFI و دمای ۲۹۸K

شکل ۱۱: جذب رقابتی دی‌اکسید کربن با گازهای متان و نیتروژن در ترکیب دوتایی آن‌ها در زئولیت FAU و دمای ۲۹۸K

در شکل ۱۳ مقدار جذب رقابتی گاز CO₂ را با گاز N₂ و گاز CH₄ توسط ساختار Cu-BTC ترسیم شده است. خطوط نقطه‌چین مربوط به جذب گاز CO₂ و خطوط تو پر مربوط به جذب گازهای N₂ و CH₄ است. نتایج نشان می‌دهند که رفتار جذب رقابتی ساختار Cu-BTC کاملاً با ساختارهای زئولیت متفاوت است به طوری که اولاً مقدار جذب گاز CO₂ بسیار زیاد است ثانیاً افزایش فشار کل خوراک بر مقدار جذب CO₂ تقریباً ناچیز است به عنوان مثال افزایش فشار از ۱۰۰۰ kPa به ۱۰۰۰۰ kPa موجب افزایش جذب تقریباً ۳-۴ درصدی گاز CO₂ می‌شود که این درصد افزایش برای ساختارهای زئولیت بسیار زیاد است. همچنین نتایج نشان می‌دهند که جذب برابر گاز CO₂ با گازهای N₂ و CH₄ تا غلظت ۹۰ درصدی آن‌ها در خوراک اتفاق نمی‌افتد که این مهم نشانگر تمایل بسیار زیاد ساختار Cu-BTC به مولکول‌های گازی CO₂ نسبت به N₂ و CH₄ است؛ بنابراین ساختار Cu-BTC توانایی جذب گاز CO₂ را در غلظت‌های بسیار کم آن در خوراک را دارد. به منظور بررسی دقیق‌تر رفتار جذب رقابتی در این ساختارها باید پارامتر

FAU است با این تفاوت که مقدار جذب در ساختار MFI برای تمامی گازهای کمتر است و همچنین اثر افزایش فشار کل بر افزایش جذب گازها نیز کمتر شده است به طوری که در زئولیت با ساختار FAU افزایش فشار کل از ۱۰۰ kPa به ۱۰۰۰ kPa موجب افزایش ۵۰۰ درصدی مقدار جذب CO₂ می‌شود که در شرایط یکسان افزایش درصد جذب CO₂ در زئولیت با ساختار MFI ۱۵۰ درصد است؛ که این رفتار برای سایر فشارها نیز قابل مشاهده است. همچنین از مقایسه رفتار جذب رقابتی دو ساختار زئولیت MFI و FAU می‌توان دریافت که مقدار جذب برابر گاز CO₂ با هر دو گاز N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار MFI در غلظت گاز CO₂ در خوراک کمتری اتفاق می‌افتد به عبارتی دیگر این ساختار زئولیت توانایی جداسازی CO₂ در غلظت کم را نسبت به زئولیت با ساختار FAU دارد؛ بنابراین می‌توان انتظار داشت که زئولیت با ساختار MFI گزینش پذیری CO₂ بیشتری نسبت به زئولیت با ساختار FAU خواهد داشت که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

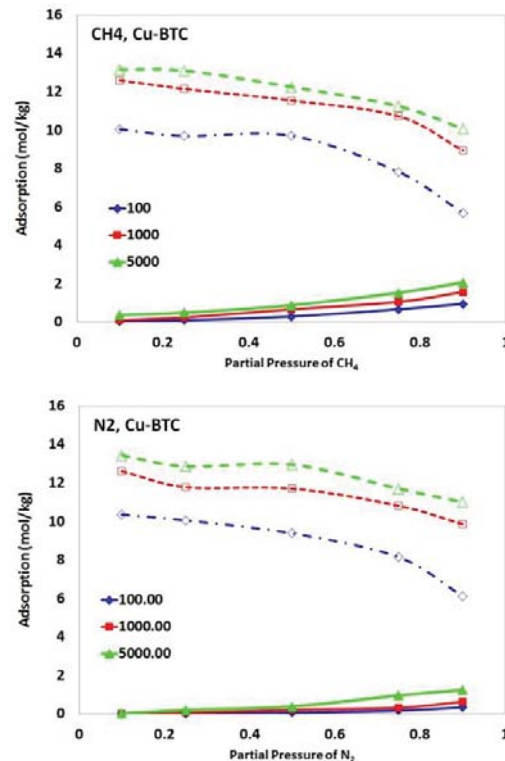
درواقع در فشارهای کم ساختار زئولیت FAU با توجه به تمایل اتم‌های خود نسبت به مولکول‌های گازی CO₂، N₂ و CH₄ عمل خواهد کرد اما با افزایش فشار، نیروی فشار در جاذبه بین ساختار زئولیت و گازها دخالت کرد و باعث جذب بیشتر مولکول‌ها می‌شود و اثر جاذبه بین ساختار و مولکول‌های گازی کاهش می‌یابد که این باعث کاهش گزینش پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای N₂ و CH₄ می‌شود. همان‌طوری که انتظار می‌رفت ساختار زئولیت FAU تمایل جذب گاز N₂ نسبت به گاز CH₄ کمتری دارد بنابراین گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن از گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان بیشتر است.



شکل ۱۳: گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن در زئولیت FAU و دمای ۲۹۸ K

در شکل ۱۴ گزینش پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار MFI در فشارهای کل و غلظت CO₂ در خوراک مختلف محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک باعث افزایش گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن در فشارهای

گزینش پذیری محاسبه و مورد بررسی قرار گیرد که در ادامه به این مهم پرداخته می‌شود.



شکل ۱۴: جذب رقابتی دی‌اکسید کربن با گازهای متان و نیتروژن در ترکیب دوتایی آن‌ها در ساختار Cu-BTC و دمای ۲۹۸K

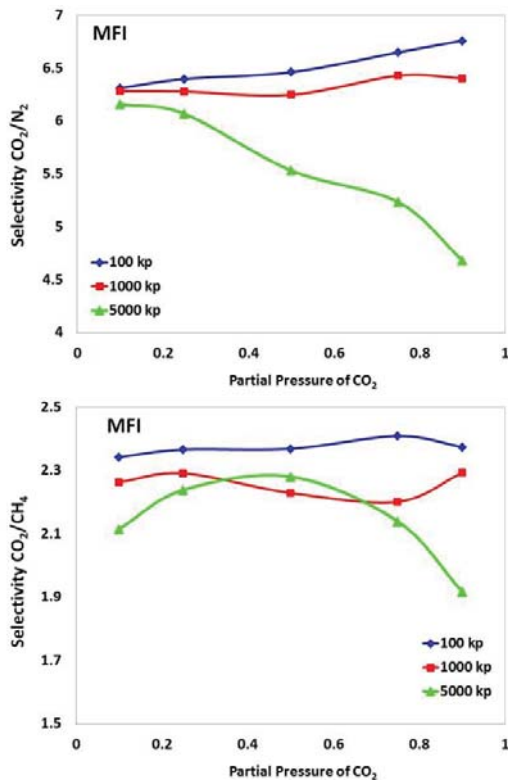
• گزینش پذیری

یکی از مهم‌ترین پارامترها در بحث جداسازی ترکیبات گازی، گزینش پذیری اجزاء نسبت به یکدیگر است که با S نمایش داده می‌شود. درواقع S_{ij} گزینش پذیری جزء i را نسبت به جزء j را بیان می‌کند که بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{ij} = (y_i/y_j)(x_j/x_i)$$

در رابطه بالا y_i میزان جذب جزء i و x_i میزان غلظت جزء i در خوراک است. در شکل ۱۴ گزینش پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار FAU در فشارهای کل مختلف تابعی از غلظت CO₂ در خوراک محاسبه شده است. نتایج به‌طور کلی نشان می‌دهد که افزایش فشار کل خوراک باعث کاهش گزینش پذیری می‌شود که در برخی مواقع ممکن است به غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک نیز وابسته باشد.

روی آن‌ها خواهد داشت. در صورتی که در ژئولیت FAU اندازه حفرات بزرگ‌تر و همچنین فضای خالی بیشتری دارد و از آنجایی که مولکول‌های گازی در ابتدا در نزدیکی سطح داخلی ژئولیت قرار می‌گیرند بنابراین با افزایش فشار تمرکز کمتری بر روی انتخاب و گزینش سایر مولکول‌های ورودی به داخل ساختار خواهند داشت که این موضوع کاهش بیشتر خواص گزینش پذیری را به همراه دارد.



شکل ۱۵: گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن در ژئولیت MFI و دمای ۲۹۸ K

در شکل ۱۶ گزینش پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای N₂ و CH₄ در ساختار Cu-BTC در فشارهای کل و غلظت CO₂ در خوراک مختلف محاسبه و نمودار تغییرات آن ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک باعث کاهش گزینش پذیری آن نسبت به سایر گازها می‌شود و این رفتار تقریباً در تمامی فشارها قابل‌رؤیت است. در واقع با افزایش غلظت CO₂ در خوراک، تعداد مولکول CO₂ بیشتری جذب ساختار Cu-BTC می‌شود و از جاذبه بین ساختار و سایر مولکول‌هایی که وارد ساختار می‌شوند کاسته شده و از

پائین می‌شود. در واقع در فشارهای کم تعداد مولکول‌های گاز کم بوده و از آنجایی که ژئولیت تمایل به جذب بیشتر CO₂ نسبت به N₂ دارد، سعی می‌کند تمامی CO₂ را جذب کند. با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن تمامی سایت‌های فعال برای جذب شروع به جذب می‌کنند و گزینش پذیری زیاد می‌شود؛ اما در فشارهای بالا تقریباً تمامی سایت‌های فعال برای جذب CO₂ اشغال شده و از طرف دیگر اثر جاذبه و دافعه اتم‌های ژئولیت به واسطه جذب گاز بر روی سایر گازهای جذب نشده کمتر می‌شود، بنابراین مولکول‌های N₂ راحت‌تر در ساختار ژئولیت قرار می‌گیرند و گزینش پذیری کاهش می‌یابد؛ که این رفتار در مورد گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان کمی متفاوت است و در ابتدا افزایش و سپس کاهش گزینش پذیری را با افزایش غلظت CO₂ در فشار ۵۰۰۰ kPa به همراه دارد. در واقع مولکول‌های متان به دلیل داشتن اتم کربن نیز برای اتم‌های ژئولیت جذابیت دارند که در غلظت‌های کم CO₂، مولکول‌های CH₄ نیز در سایت‌های فعال ژئولیت جذب می‌شوند و با افزایش غلظت به‌مرور مولکول‌های متان جای خود را به مولکول‌های CO₂ می‌دهند؛ که این روند تا غلظت ۵۰ درصد متان در خوراک ادامه دارد و با افزایش بیشتر غلظت CO₂ در خوراک عملاً کنترل اتم‌های ژئولیت برای انتخاب و جذب گزینشی کمتر می‌شود و باعث کاهش گزینش پذیری CO₂ نسبت به CH₄ می‌شود.

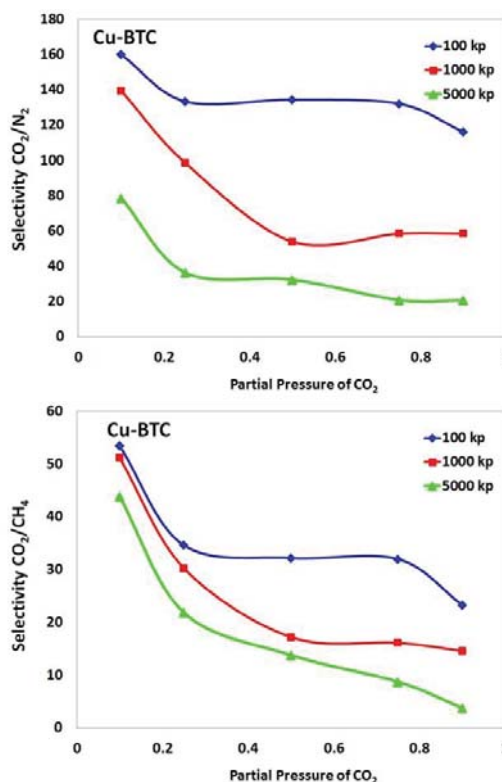
همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزایش فشار موجب کاهش گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن می‌شود که این کاهش نسبت به ژئولیت با ساختار FAU کمتر است. مقایسه نتایج گزینش پذیری مربوط به ژئولیت‌هایی FAU و MFI نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به سایر گازها علاوه بر فشار، غلظت خوراک به ساختار مولکولی ژئولیت نیز وابسته است. از آنجایی که ژئولیت با ساختار FAU فضای خالی و تخلخل زیادی نسبت به ژئولیت MFI دارد بنابراین انتظار می‌رود مقدار جذب بیشتری داشته باشد اما از سوی دیگر ژئولیت MFI حجم خالی که در درون خود دارد کمتر است یعنی مولکول‌های گازی در تماس بیشتر با اتم‌های ژئولیت MFI خواهد بود و جاذبه بین آن‌ها برای انتخاب مولکول گازی بیشتر است و افزایش فشار کل اثر کمتری بر

• نفوذپذیری

مولکول‌های گاز پس از جذب در ساختار جامد متخلخل، متناسب با نوع ساختار و گاز جذب‌شده، می‌تواند در داخل ساختار به حرکت درآمده و نفوذ کنند که سرعت نفوذ آن‌ها به برهمکنش‌های جاذبه و دافعه بین مولکول‌های گاز و گاز-زئولیت بستگی خواهد داشت. در شکل ۱۷ نمودار MSD مربوط به گاز دی‌اکسید کربن در دمای ۲۹۸ K و فشارهای مختلف تابعی از زمان ترسیم‌شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار MSD دی‌اکسید کربن کاهش پیدا می‌کند. در واقع با افزایش فشار تعداد مولکول‌های بیشتری از دی‌اکسید کربن درون ساختار جذب می‌شوند و جابجایی و حرکت آن‌ها در درون ساختار سخت‌تر می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که MSD دی‌اکسید کربن در زئولیت با ساختار FAU از سایرین بیشتر است. باید در نظر داشت که زئولیت FAU که مولکول با اندازه ۷,۳۵ آنگسترومی به راحتی می‌تواند در داخل تخلخل آن نفوذ کند که این اندازه برای زئولیت با ساختار MFI ۴,۷ آنگستروم است بنابراین فضایی کافی در اختیار مولکول‌های دی‌اکسید کربن برای حرکت درون تخلخل زئولیت FAU وجود دارد و MSD آن‌ها زیاد هست. از طرف دیگر ساختار Cu-BTC کمترین مقدار MSD برای دی‌اکسید کربن دارد چراکه ساختار خود از اتم‌های کربن تشکیل شده است و جاذبه بین این اتم‌ها با مولکول‌های CO₂ بسیار است اجازه عبور و جابجایی راحت را به مولکول‌های دی‌اکسید کربن نمی‌دهند و همچنین تعداد مولکول CO₂ جذب‌شده نیز در این ساختار زیاد است که این نیز خود باعث کاهش MSD دی‌اکسید کربن نیز می‌شود.

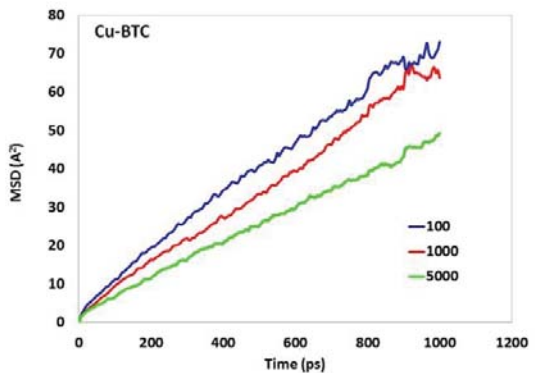
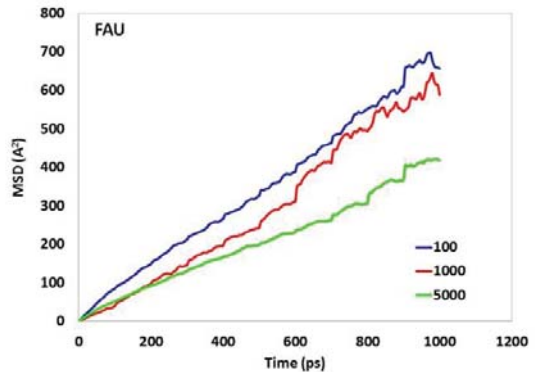
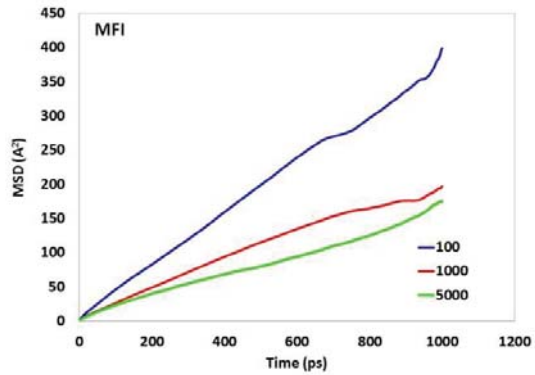
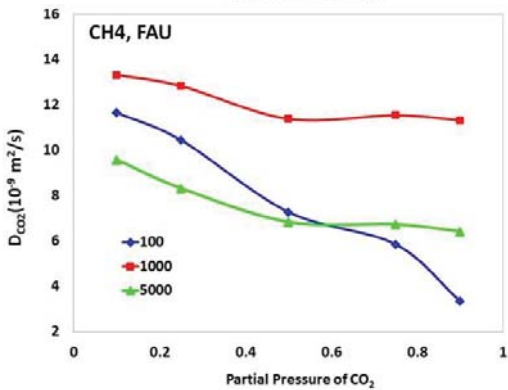
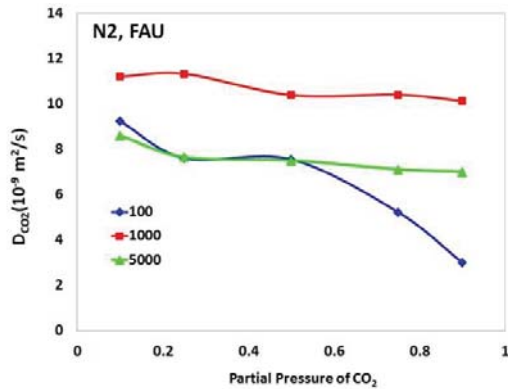
در شکل ۱۸ نمودار ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن تابع غلظت آن در خوراک برای ترکیب دوتایی گاز CO₂ با گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار FAU ترسیم‌شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت موجب کاهش ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن می‌شود که اثر آن زمانی که دی‌اکسید کربن در مجاورت با گاز متان باشد نیز بیشتر است. همچنین نتایج نشان می‌دهند زمانی که دی‌اکسید کربن در مجاورت با گاز متان باشد ضریب نفوذ بیشتری نسبت به زمانی دارد که گاز نیتروژن در مجاورت با آن باشد به دلیل اینکه اتم‌های زئولیت به مولکول‌های متان نیز

گزینش پذیری CO₂ نسبت به سایر گازها کاسته می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که گزینش پذیری CO₂ نسبت به N₂ از گزینش پذیری آن نسبت به CH₄ بیشتر است چراکه ساختار Cu-BTC به دلیل دارا بودن به حلقه‌های کربنی، توانایی جذب بیشتر کربن نسبت به سایر اتم‌ها را دارد بنابراین جذب هم‌زمان متان و دی‌اکسید کربن در این ساختار اتفاق می‌افتد و گزینش پذیری CO₂ کاهش می‌یابد.



شکل ۱۶: گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن در ساختار Cu-BTC و دمای ۲۹۸ K

مقایسه گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن برای ساختارهای مختلف نشان می‌دهد که گزینش پذیری در ساختار Cu-BTC نسبت به زئولیت‌ها بیشتر است و به شدت به غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک وابسته است اما زئولیت‌ها تقریباً نسبت به تغییر غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک بدون تأثیر می‌باشند که البته این مهم در فشارهای بالا صادق نیست.



شکل ۱۸: نفوذپذیری دی اکسید کربن در مجاورت با گاز نیتروژن و متان در ترکیب دوتایی آن‌ها درون زئولیت FAU

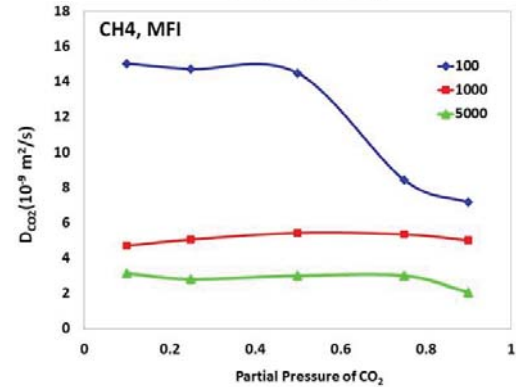
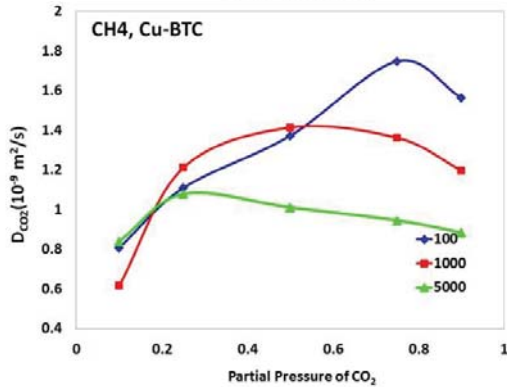
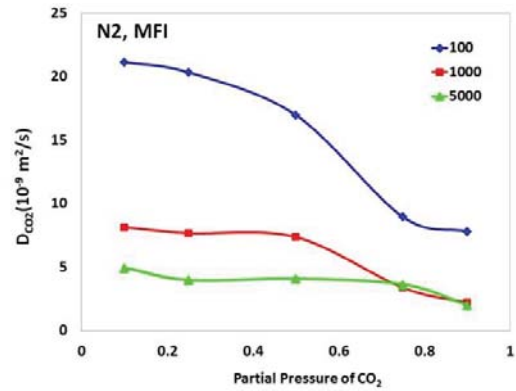
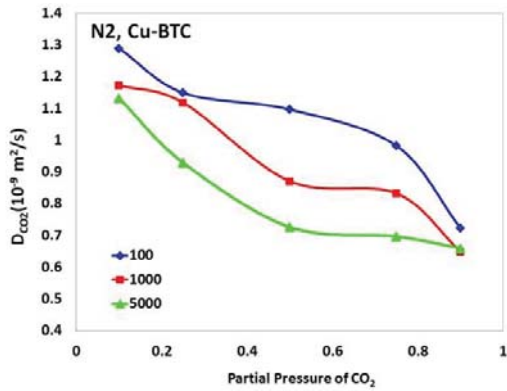
فشارهای کم ضریب نفوذ دی اکسید کربن در این ساختار نسبت به ساختار FAU بیشتر است. با افزایش غلظت CO₂ ضریب نفوذ به دلیل زیاده شدن تعداد مولکول‌های CO₂ در زئولیت برخوردها بیشتر می‌گردد و ضریب نفوذ کاهش می‌یابد.

در شکل ۲۰ نمودار ضریب نفوذ دی اکسید کربن تابع غلظت آن در خوراک برای ترکیب دوتایی گاز CO₂ با گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار Cu-BTC ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار ضریب نفوذ دی اکسید کربن در مجاورت با هر دو گاز N₂ و CH₄ کاهش پیدا می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت دی اکسید کربن در خوراک، ضریب نفوذ CO₂ در مجاورت گاز نیتروژن کاهش پیدا می‌کند که در تمامی فشارها نیز این مهم صادق است در واقع با افزایش غلظت CO₂ در خوراک، تعداد مولکول‌های آن در داخل ساختار بیشتر شده و برخورد آن‌ها با یکدیگر بیشتر می‌شود و در نتیجه ضریب نفوذ دی اکسید کربن کاهش می‌یابد؛ اما زمانی که گاز دی اکسید کربن در مجاورت گاز متان باشد با افزایش غلظت

شکل ۱۷: نمودار MSD مربوط به گاز دی اکسید کربن در فشارهای مختلف درون ساختارهای FAU، MFI و Cu-BTC

تمایل دارند پس جاذبه کمتری بین مولکول‌های دی اکسید کربن و زئولیت خواهد بود نسبت به زمانی مولکول‌های گاز نیتروژن در مجاورت گاز CO₂ باشند.

در شکل ۱۹ نمودار ضریب نفوذ دی اکسید کربن تابع غلظت آن در خوراک برای ترکیب دوتایی گاز CO₂ با گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار MFI ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که رفتار مشابه زئولیت با ساختار FAU برای زئولیت با ساختار MFI وجود دارد با این تفاوت که ضریب نفوذ دی اکسید کربن در زئولیت MFI با افزایش فشار کاهش می‌یابد و برای



شکل ۲۰: نفوذپذیری دی اکسید کربن در مجاورت با گاز نیتروژن و متان در ترکیب دوتایی آن‌ها درون ساختار Cu-BTC

شکل ۱۹: نفوذپذیری دی اکسید کربن در مجاورت با گاز نیتروژن و متان در ترکیب دوتایی آن‌ها درون زئولیت MFI

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه دو ساختار زئولیت FAU و MFI به همراه ساختار اکسید آلومینا فلزی Cu-BTC برای جداسازی گاز دی اکسید کربن از ترکیبات دوتایی آن با متان و نیتروژن در دما و فشارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دما و کاهش فشار، کاهش جذب را به همراه دارد که این رفتار تابعی از ساختار مولکولی جاذب است سه ساختار مورد بررسی از نظر تخلخل و فضای خالی در دسترس مولکول‌های گاز به ترتیب $Cu-BTC > FAU > MFI$ می‌باشند که اثر آن‌ها به وضوح در نتایج قابل مشاهده است. بررسی نتایج مربوط به گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن درون ساختارهای زئولیت FAU و MFI و ساختار Cu-BTC نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به سایر گازها علاوه بر فشار و غلظت خوراک به ساختار مولکولی زئولیت نیز وابسته است. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت CO_2 در خوراک، تعداد مولکول CO_2 بیشتری

CO_2 در خوراک، ابتدا افزایش و سپس کاهش ضریب نفوذ مشاهده می‌شود. از آنجایی که ساختار Cu-BTC به هر دو مولکول CO_2 و CH_4 علاقه مند است در غلظت‌های کم دی اکسید کربن در خوراک، بیشتر مولکول‌های متان جذب ساختار شده و ضریب نفوذ دی اکسید کربن کم است که با افزایش غلظت دی اکسید کربن در خوراک، تعداد مولکول‌های CO_2 از خوراک به سمت تخلخل‌های ساختار حرکت کرده و باعث افزایش ضریب نفوذ می‌شوند اما از یک حدی به بعد تعداد مولکول‌های CO_2 در ساختار به حدی می‌رسد که به یکدیگر برخورد کرده و مانع حرکت هم می‌شوند و ضریب نفوذ کاهش می‌یابد.

جذب ساختار Cu-BTC می‌شود و از جاذبه بین ساختار و سایر مولکول‌هایی که وارد ساختار می‌شوند کاسته شده و گزینش پذیری CO₂ نسبت به سایر گازها کاسته می‌شود. در نهایت مقایسه نتایج مربوط به ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن درون سه ساختار نشان می‌دهد که بیشترین ضریب نفوذ مربوط به زئولیت با ساختار MFI و کمترین آن مربوط به ساختار Cu-BTC است.

۵- منابع

- Ahunbay, M.G., Karvan, O., Erdem-Senatalar, A., 2008. MTBE adsorption and diffusion in silicalite-1. *Microporous and Mesoporous Materials*. 115: p. 93-97.
- Babarao, R., Hu, Z., Jiang, J., Chempath, S., Sandler, D., 2007. Storage and separation of CO₂ and CH₄ in silicalite, C168 schwarzite, and IRMOF-1: a comparative study from Monte Carlo simulation. *Langmuir*. 23(2): p. 659-666.
- Babarao, R. and Jiang, J. 2009. Unprecedentedly high selective adsorption of gas mixtures in rho zeolite-like metal-organic framework: a molecular simulation study. *Journal of the American Chemical Society* 131(32): pp. 11417-11425.
- Chu, X.Z., Liu, S.S., Zhou, S.Y., Zhao, Y.J., Xing, W.H., Lee, C.H., 2016. Adsorption behaviors of CO₂ and CH₄ on zeolites JSR and NanJSR using the GCMC simulations. *Adsorption*. 22(8): p. 1065-1073
- Dehghani, M., Asghari, M., Mohammadi, A., Mokhtari, M., 2017. Molecular simulation and Monte Carlo study of structural-transport-properties of PEBA-MFI zeolite mixed matrix membranes for CO₂, CH₄ and N₂ separation. *Computers & Chemical Engineering*. 103: p. 12-22.
- Dunne, L.J., Furgani, A., Jalili, S., Manos, G., 2009. Monte-Carlo simulations of methane/carbon dioxide and ethane/carbon dioxide mixture adsorption in zeolites and comparison with matrix treatment of statistical mechanical lattice model. *Chemical physics*. 359: p. 27-30.
- Ghoufi, A., Rouquerol, L.G. J., Vincent, D., Llewellyn, P.L., Maurin, G., 2009. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*. 119: p. 117-128.

- Himeno, S., Tomita, T., Suzuki, K., Nakayama, K., Yajima, K., Yoshida, S., 2007. Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO₂/CH₄ gaseous mixtures. *Industrial & Engineering chemistry research*. 46(21): p. 6989-6997.
- Huang, L., Zhang, L., Shao, Q., Lu, L., Lu, X., Jiang, S., Shen, W., 2007. Simulations of Binary Mixture Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon Nanotubes: Temperature, Pressure, and Pore Size Effects. *Journal of physical chemistry C*. 111: p. 11912-11920.
- Huang, X. Lu, J. Wang, W. Wei, X. and Ding, J. 2016. Experimental and computational investigation of CO₂ capture on amine grafted metal-organic framework NH₂-MIL-101. *J. Applied Surface Science* 371: pp. 307-313.
- Jiang, J., Sandler, S., Schenk, M., Smit, B., 2005. Adsorption and separation of linear and branched alkanes on carbon nanotube bundles from configurational-bias Monte Carlo simulation. *Physical Review B*. 72(4): p. 045447.
- Jung, D.H., Kim, D., Lee, T.B., Choi, S.B., Yoon, J.H., Kim, J., Choi, K., Choi, S.H., 2006. Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study on the Catenation Effect on Hydrogen Adsorption onto the Interpenetrating Metal-Organic Frameworks. *Journal of physical chemistry B*. 110: p. 22987-22990.
- Karra, J.R. and Walton, K.S. 2010. Molecular simulations and experimental studies of CO₂, CO, and N₂ adsorption in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C* 114(37): pp. 15735-15740.
- Krishna, R., Van Baten, J., 2007. Using molecular simulations for screening of zeolites for separation of CO₂/CH₄ mixtures. *Chemical Engineering Journal*. 133(1): p. 121-131.
- Li, J.R. Ma, Y. McCarthy, M.C. Sculley, J. Yu, J. Jeong, H.K. Balbuena, P.B. and Zhou, H.C. 2011. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 255(15): pp. 1791-1823.
- Lithoxoos, G.P., Labropoulos, A., Pristeras, L.D., Kanellopoulos, N., Samios, J., Economou, I.G., 2010. Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study. *Journal of supercritical fluids*. 55: p. 510-523.
- Liu, D., Wu, Y., Xia, Q., Li, Z., Xi, H., 2013. Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8. *Adsorption*. 19(1): p. 25-37.
- Mahdizadeh, S.J., Tayyari, S.F., 2012. Methane storage in homogeneous armchair open-ended single-walled boron nitride nanotube triangular arrays: a grand canonical Monte Carlo simulation study. *Journal of molecular modeling*. 18(6): p. 2699-2708.
- Martín-Calvo, A. Garcia-perez, E. Castillo, J.M. and Calero, S. 2008. Molecular simulations for adsorption and separation of natural gas in IRMOF-1 and Cu-BTC metal-organic frameworks. *J. Physical Chemistry Chemical Physics* 10(47): pp. 7085-7091.
- Rahmati, M., Modarress, H., 2013. Selectivity of new siliceous zeolites for separation of methane and carbon dioxide by Monte Carlo simulation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 176: p. 168-177.
- Rahmati, M., Modarress, H., 2009. Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by grand canonical Monte Carlo simulation. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*. 901(1): p. 110-116.
- Rahmati, M., Modarress, H., 2009. Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature. *Application of surface science*. 255: p. 4773-4778.
- Skoulidas, A.I. and Sholl, D.S. 2005. Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* 109(33): pp. 15760-15768.

- Song, M.K., No, K.T., 2007. Molecular simulation of hydrogen adsorption in organic zeolite. *Catalysis Today*, 120: p. 374-382
- Van den Bergh, Mittelmeijer-Hazeleger, J. M., Kapteijn, F., 2010. Modeling Permeation of CO₂/CH₄, N₂/CH₄, and CO₂/Air Mixtures across a DD3R Zeolite Membrane. *Journal of physical chemistry C*. 114(20): p. 9379-9389
- Wang, S.M., Yu, Y.X., Gao, G.H., 2006. Grand canonical Monte Carlo and non-equilibrium molecular dynamics simulation study on the selective adsorption and fluxes of oxygen/nitrogen gas mixtures through carbon membranes. *Journal of Membrane Science*. 271: p. 140-150.
- Yang, Q. Xue, C. Zhong, C. and Chen, J-F. 2007. Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in CU-BTC metal-organic framework. *AIChE journal* 53(11): pp. 2832-2840.
- E Yang, Q. and Zhong, C. 2006. Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(36): pp. 17776-17783.
- Yazaydin, A.O. Benin, A.I. Faheem, S.A. Jakubczak, P. Low, J.J. Willis, R.R. and Snurr, R.Q. 2009. Enhanced CO₂ adsorption in metal-organic frameworks via occupation of open-metal sites by coordinated water molecules. *J. Chemistry of Materials* 21(8): pp. 1425-1430.
- Yue, X., Yang, X., 2006. Molecular Simulation Study of Adsorption and Diffusion on Silicalite for a Benzene/CO₂ Mixture. *Langmuir*. 22: p. 3138-3147.
- Zeng, Y., Zhu, X., Yuan, Y., Zhang, X., Ju, S., 2012. Molecular simulations for adsorption and separation of thiophene and benzene in Cu-BTC and IRMOF-1 metal-organic frameworks. *Separation and Purification Technology*. 95: p. 149-156.
- Zhang, L., Hu, Z., Jiang, J., 2013. Sorption-induced structural transition of zeolitic imidazolate framework-8: a hybrid molecular simulation study. *Journal of the American Chemical Society*. 135(9) p: 3722-3728.