

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مونت کارلو جذب، جداسازی و نفوذپذیری گازهای دی‌اکسید کربن، متان و نیتروژن در زئولیت‌ها

علیرضا نورپور^{۱*}، محمد شیردل کاسگری^۲

^۱ نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تهران

noorpoor@ut.ac.ir

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تهران

mohammadshirdel@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۱۷

چکیده

جذب و جداسازی ترکیبات گازی دی‌اکسید کربن با گازهای نیتروژن و متان به‌وسیله زئولیت‌های FAU و MFI توسط روش مونت کارلو^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. میدان نیرو PCFF برای شبیه‌سازی ایزوترم جذب گازهای متان و دی‌اکسید کربن در زئولیت‌های خالص به کار رفته است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی موجود هم‌خوانی خوب و قابل قبولی دارند. ایزوترم‌های جذب خالص و ترکیب دوتایی گازهای متان و دی‌اکسید کربن درون ۲ ساختار بررسی شد. به‌علاوه اثر فشار، دما و غلظت دی‌اکسید کربن بر جذب، گزینش‌پذیری و نفوذپذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهند که افزایش دما و کاهش فشار، کاهش جذب را به همراه دارد که این رفتار تابعی از ساختار مولکولی جاذب است دو ساختار مورد بررسی از نظر تخلخل و فضای خالی در دسترس مولکول‌های گاز به ترتیب $FAU > MFI$ می‌باشند. بررسی نتایج مربوط به گزینش‌پذیری نشان می‌دهد که گزینش‌پذیری دی‌اکسید 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 دی‌اکسید کربن درون دو ساختار نشان می‌دهد که بیشترین ضریب نفوذ مربوط به زئولیت با ساختار MFI است.

کلمات کلیدی

جذب گازها، زئولیت، شبیه‌سازی مونت کارلو، جداسازی دی‌اکسید کربن

۱- مقدمه

ساده و کارآمد در این زمینه باشد) (Chu, Liu et al. 2016; Dehghani, Asghari et al. 2017). در زمینه بررسی خواص جذب و جداسازی ترکیبات گازی توسط زئولیت‌ها مطالعات بسیاری انجام شده است که اکثر این فعالیت‌ها عوامل چون عواملی چون دما، فشار، اندازه حفره، نوع ساختار و ... را مورد بررسی قرار داده‌اند که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. چو و همکاران (Chu, Liu et al. 2016) به بررسی رفتار جذب دی‌اکسید کربن و متان در زئولیت با ساختار JSR به‌وسیله روش مونت کارلو پرداخته‌اند. آن‌ها در این مطالعه

جذب و جداسازی ترکیبات گازی در صنعت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Liu, Wu et al. 2013; Dehghani, Asghari et al. 2017). 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 دی‌اکسید کربن در گاز طبیعی باعث ایجاد مشکلات فراوانی در این زمینه می‌شود (Liu, Wu et al. 2016; Chu, Liu et al. 2016). بنابراین باید آن را به نحوی جدا نمود که استفاده از زئولیت می‌تواند راه‌حل مناسب،

^۱. Monte-Carlo

مطابقت نتایج شبیه‌سازی و آزمایشگاهی نیز گزارش شده است. جذب و نفوذ ترکیب دوتایی دی‌اکسید کربن و بنزن بر روی زئولیت با ساختار MFI به‌وسیله روش‌های دینامیک مولکولی^۳ و مونت‌کارلو توسط یو و همکار (Xiaopeng Yue 2006) بررسی شده است. از تابع پتانسیل L-J به همراه تابع کولن برای مدل نمودن برهمکنش‌های غیر پیوندی استفاده کرده‌اند و تأثیر دما، فشار، ترکیب اجزاء خوراک ورودی و گرمای جذب بررسی شده و نتایج شبیه‌سازی با آزمایشگاهی مطابقت خوبی داشتند. 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 مونت‌کارلو و دینامیک مولکولی به بررسی خواص جذب و جداسازی زئولیت MFI و FAU پرداخته و خواص عملکردی آن‌ها نیز مقایسه شده است.

۲- روش انجام تحقیق

در هر شبیه‌سازی مولکولی جذب سطحی مولکول‌های گاز به‌وسیله 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; Rahmati and Modarress 2009). در این مطالعه از میدان نیرو PCFF برای مدل کردن برهمکنش‌های بین‌مولکولی 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 به‌صورت ساختاری صلب و بدون انعطاف در نظر گرفته می‌شود. جعبه شبیه‌سازی یک ابرسلول متشکل از $2 \times 2 \times 2$ سلول واحد زئولیت است. در شکل ۱ تصویر شماتیکی از زئولیت با از ساختار مولکولی زئولیت‌های FAU و MFI قابل مشاهده است.

برای برهمکنش بین مولکول‌های گاز-گاز و زئولیت-گاز از میدان نیرو PCFF استفاده کرده‌اند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که نتایج حاصل از شبیه‌سازی به‌وسیله میدان نیرو PCFF همخوانی بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی موجود دارد همچنین آن‌ها اثر حضور غلظت یون Na^+ را بر خواص جذبی زئولیت مورد بررسی قرار داده‌اند. رحمتی و همکار (Rahmati and Modarress 2013) برای بررسی جذب متان و دی‌اکسید کربن بر روی زئولیت با ساختار مختلف از روش شبیه‌سازی مونت‌کارلو و میدان نیرو PCFF برای این منظور استفاده کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که نتایج حاصل از شبیه‌سازی مطابقت قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی موجود دارد. همچنین آن‌ها در کار مشابه دیگری (Rahmati and Modarress 2009) به بررسی جذب گاز نیتروژن بر روی زئولیت‌های جدید با ساختارهای MSE، IHW، IWV، SIV و UFI مطالعه خود را انجام داده‌اند. که بیشتر هدف پیدا کردن یک رابطه منطقی بین ترکیب درصد ساختار زئولیت با میزان جذب آن بوده است. آن‌ها از تابع پتانسیل لنارد-جنز^۱ برای مدل کردن برهمکنش‌های غیر پیوندی استفاده کرده‌اند و نتایج آن‌ها نشان می‌دهند که مقدار جذب تحت تأثیر پارامترهای گوناگونی از شرایط محیطی و ساختاری زئولیت است. بنابراین به‌طور کلی می‌توان گفت استفاده از میدان نیرو PCFF برای محاسبه برهمکنش‌های گاز-گاز و گاز-زئولیت در شبیه‌سازی جذب گاز درون ساختارهای زئولیت، نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهد. وانگ و همکاران (Shu-Mei Wang 2006) توسط روش CBMC و دینامیک مولکولی غیر تعادلی در دمای محیط به جداسازی ترکیب دوتایی گازهای نیتروژن و اکسیژن توسط غشاء کربنی پرداخته‌اند. از تابع پتانسیل L-J برای برهمکنش‌های 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 می‌یابد. جذب دی‌اکسید کربن و متان به‌صورت خالص و ترکیب دوجزئی بر روی زئولیت با ساختار NaY توسط گوفی و همکار (A. Ghoufi 2009) توسط روش مجموعه بنیادی بزرگ^۲ و روش آزمایشگاهی بررسی شده است. در این مطالعه تأثیر غلظت متان بر جذب دی‌اکسید کربن بررسی شده و

1. Lennard-Jones (L-J)

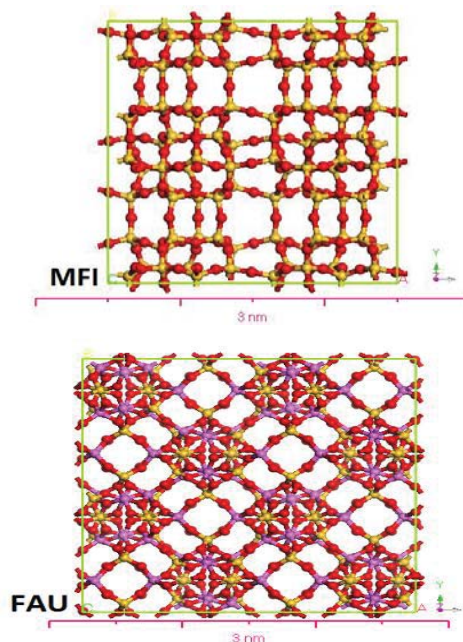
2. Grand Canonical Monte-Carlo (GCMC)

3. Molecular Dynamic

کارآمد و مناسب در این زمینه است و نتایج حاصل از آن با نتایج آزمایشگاهی همخوانی مناسب و خوبی را دارد

جدول ۱- خواص ساختاری جاذبها

ساختار	FAU	MFI
ترکیب اجزاء	Si ₁₉₂ O ₃₈₄	S ₉₆ O ₁₉₂
اندازه سلول واحد (Å)	25.03=25.03=25.03 3	20.02=19.89=13.3 8
ویژه (gr/m ²) سطح	1090	401.5
FFV%	22.9	3.28



شکل ۱: تصویر شماتیکی از ساختار مولکولی زئولیت‌های FAU و MFI

همان طوری 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 خلاصه شده است. 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^۱ برای ایجاد موقعیت‌های جدید استفاده می‌شود. در شبیه‌سازی مونت کارلو به روش مجموعه بندادی بزرگ^۲ (GCMC)، حجم، دما و پتانسیل شیمیایی ثابت است، درحالی‌که تعداد مولکول‌ها یا اتم‌ها تغییر می‌کند (Jiang, Sandler 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

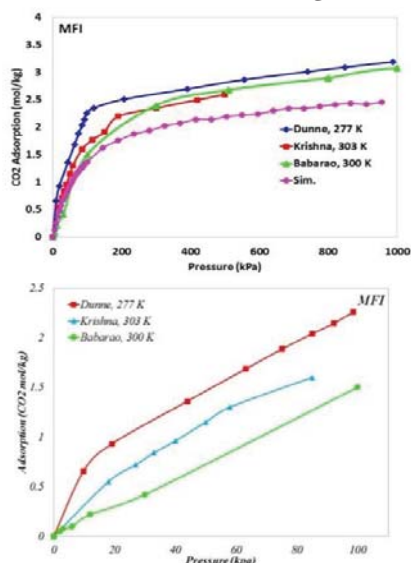
(Jung, Kim et al. 2006, Huang, Zhang et al. 2007, Song and No 2007, Ahunbay, Karvan et al. 2008, Rahmati and Modarress 2009, Rahmati and Modarress 2009, Lithoxoos, Labropoulos et al. 2010, Zeng, Zhu et al. 2012). پتانسیل شیمیایی تابعی از فوگاسیته گاز است، بنابراین در تمام روابط موجود در شبیه‌سازی از فوگاسیته استفاده می‌شود. از فرض گاز ایده آل برای استفاده از فشار بجای فوگاسیته^۳ برای تمامی گازها در شبیه‌سازی استفاده می‌شود. تعداد مراحل شبیه‌سازی یک میلیون است که ۵۰ درصد آن برای رسیدن سیستم به عنوان در نظر گرفته می‌شود (Jiang, Sandler 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 ساختارگازهای

³ Fugacity

¹ Metropolis Algorithm

² Grand Canonical Monte Carlo

اختلافی وجود دارد که به دلیل اختلاف در ساختار زئولیت و شرایط آزمایشگاهی است.



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 می‌دهند (Babarao, Hu et al. 2007, Himeno, Tomita et al. 2007, van den Bergh, Mittelmeijer-Hazeleger et al. 2010). همان طوری که در این شکل مشخص است نتایج آزمایشگاهی موجود نیز با یکدیگر اختلاف دارند. انتظار می‌رفت که نتایج کریشنا و گولدن برهم منطبق باشند که این چنین نیست و نتایج آن‌ها تقریباً ۳۰ درصد اختلاف دارند که این اختلاف ناشی از شرایط متفاوت خلوص زئولیت MFI و شرایط آزمایش‌ها می‌شود. به منظور بررسی صحت نتایج برای جذب متان درون زئولیت، جذب دما ثابت متان درون زئولیت MFI در دمای ۲۹۸K و فشار ۱۰۰۰-۰ kPa با استفاده از میدان PCFF محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی موجود (van den Bergh, Mittelmeijer-Hazeleger et al. 2010) مقایسه گردیده است که در شکل ۳ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهند که میدان نیرو PCFF تطابق قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد.

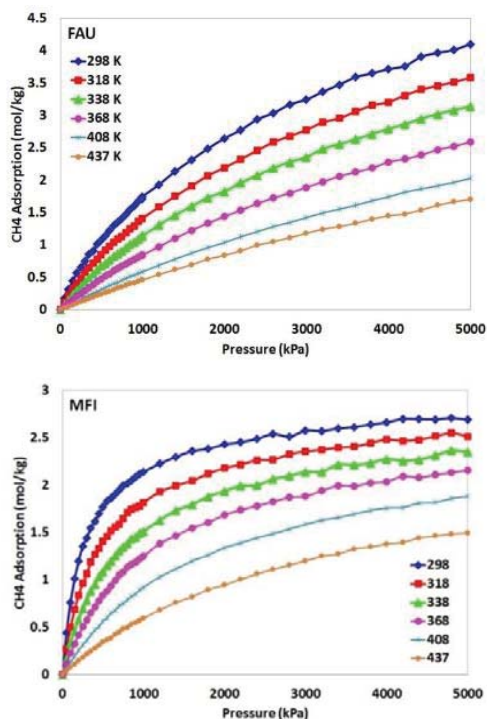
مورد بررسی حرکات ایجاد، حذف، جابجایی، چرخش و خمش زاویه‌ای در نظر گرفته شده است. با توجه به نوع حرکت، تغییرات در سیستم ایجاد می‌شود و سپس توسط روابط پذیرفتن مربوط به همان حرکت، حرکت پذیرفته و یا رد می‌شود. جزئیات مربوط به روابط پذیرش و عدم پذیرش حرکات تصادفی در مطالعات قبلی نیز موجود است (Rahmati and Modarress 2009).

۳- نتایج

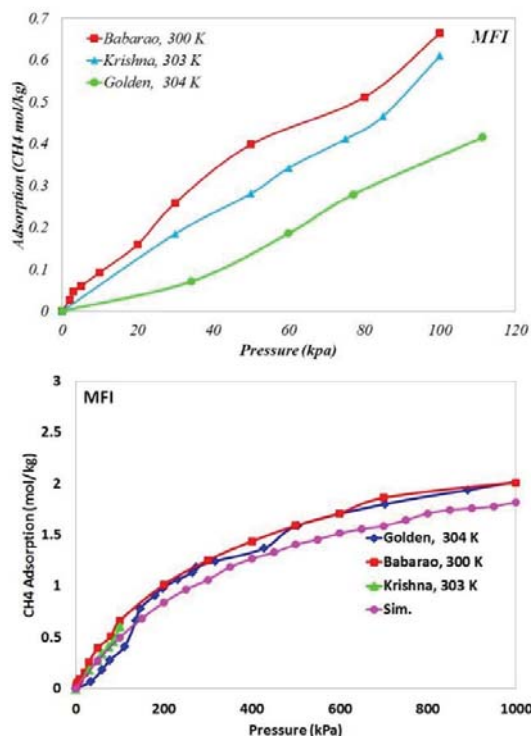
مطالعات قبلی نشان می‌دهند که استفاده از میدان نیرو PCFF برای بررسی جذب دی اکسید کربن و متان بر روی زئولیت مناسب است (Rahmati and Modarress 2013, Zhang, Hu et al. 2016). بنابراین در ابتدا به بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی پرداخته می‌شود. نکته قابل تأمل در این اینجا کمبود داده‌های آزمایشگاهی و عدم تطابق کامل بین شرایط شبیه‌سازی و آزمایشگاه است.

• بررسی صحت نتایج جذب گاز درون زئولیت

شکل ۲ جذب دما ثابت دی اکسید کربن را درون زئولیت با ساختار MFI را در دما محیط نشان می‌دهد. نتایج گزارش شده توسط دون و همکاران (Dunne, Furgani et al. 2009) به دلیل دمای کمتر از سایرین بیشتر است اما انتظار می‌رفت که نتایج کریشنا (Krishna and Van Baten 2007) و باباراو (Babarao, Hu et al. 2007) برهم منطبق باشند که این چنین نیست و نتایج آن‌ها تقریباً ۳۰ درصد اختلاف دارند که این اختلاف ناشی از شرایط متفاوت خلوص زئولیت MFI و شرایط آزمایش‌ها می‌شود. بنابراین باید دقت داشت که نمی‌توان از یک نتایج خاص و با دقت ۱۰۰ درصد مقایسه‌ای انجام داد و نمی‌توان به طور دقیق و مطلق از یک نتیجه آزمایشگاهی برای تأیید نتایج حاصل از شبیه‌سازی استفاده نمود. نتایج آزمایشگاهی متعدد این امکان را فراهم می‌آورند که با یک دید صحیح نتایج حاصل از شبیه‌سازی از نظر کیفی و کمی مورد بررسی قرار گیرند. به منظور بررسی صحت نتایج برای جذب گاز درون زئولیت‌های خالص، جذب دما ثابت دی اکسید کربن درون زئولیت MFI در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱۰۰۰-۰ kPa با استفاده از میدان نیرو PCFF محاسبه و با نتایج آزمایشگاهی موجود مقایسه و در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که میدان نیرو PCFF تطابق قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد. البته مقدار



شکل ۴: جذب دما ثابت متان در ساختارهای FAU و MFI در دماهای مختلف



شکل ۳: جذب دما ثابت گاز متان توسط زئولیت MFI

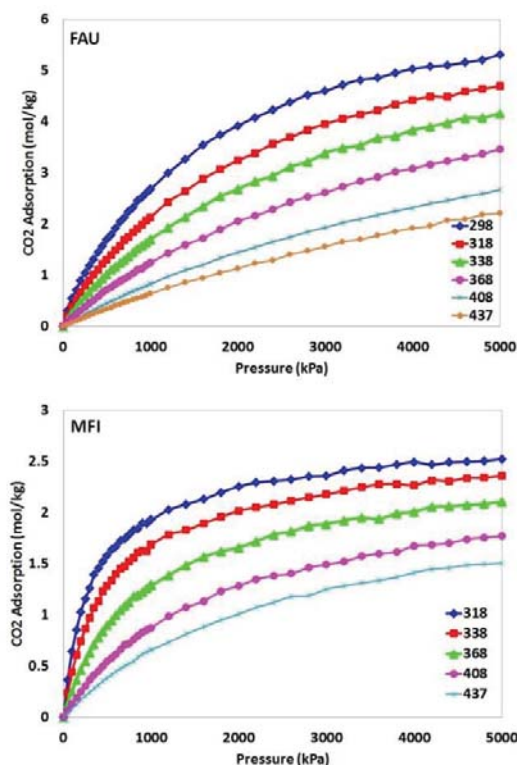
مقایسه ایزوترم جذب متان درون ساختارهای مختلف در دمای K ۲۹۸ نتایج نشان می‌دهند که ایزوترم‌های جذب متان تحت تأثیر ساختار مولکولی جاذب است. به طوری که در زئولیت MFI با افزایش فشار مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند که این رفتار به دلیل تخلخل پایین این زئولیت است به طوری که کمترین FFV را نیز به خود اختصاص داده است؛ اما رفتار افزایش جذب با افزایش فشار تقریباً برای هر ساختار FAU 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.

جذب دما ثابت گاز نیتروژن توسط ساختارهای زئولیتی MFI و FAU در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و 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

• جذب گاز خالص

در ابتدا جذب دما ثابت گازهای نیتروژن، متان و دی‌اکسید کربن به صورت خالص درون ساختارهای زئولیتی MFI و FAU 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 شکل ۴ 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. 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 یک جا قرار گرفتن کم می‌شود و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد.



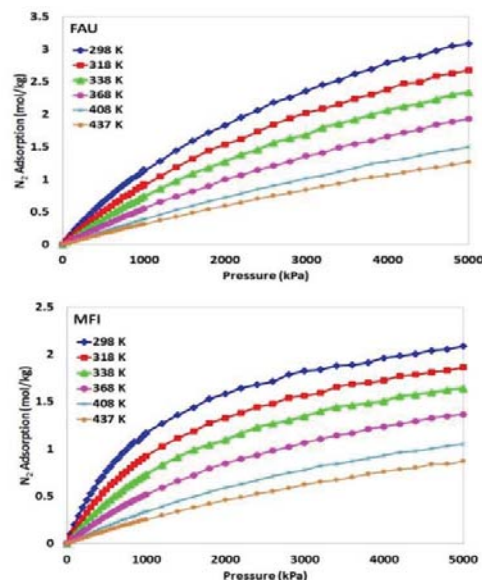
شکل ۶: جذب دما ثابت دی اکسید کربن در ساختارهای MFI و FAU در دماهای مختلف

نتایج نشان می‌دهند که ایزوترم‌های جذب دی اکسید کربن به ساختار مولکولی جاذب بستگی دارد و زئولیت با ساختار FAU مقدار جذب بیشتری در فشارهای بیشتر از ۱ bar را دارد.

• جذب ترکیبات دوتایی گاز

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 از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به همین منظور در دمای ۲۹۸ K و فشار کل مختلف kPa ۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ توسط روش مونت کارلو 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.

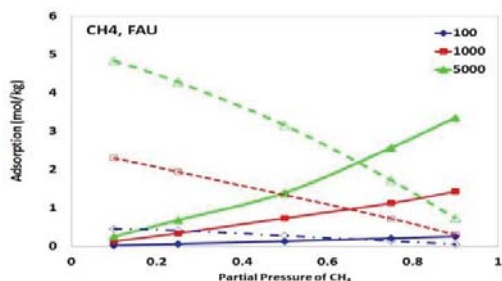
نیز نشان می‌دهند که افزایش دما کاهش مقدار جذب نیتروژن را به همراه دارد.



شکل ۵: جذب دما ثابت نیتروژن در ساختارهای MFI و FAU در دماهای مختلف

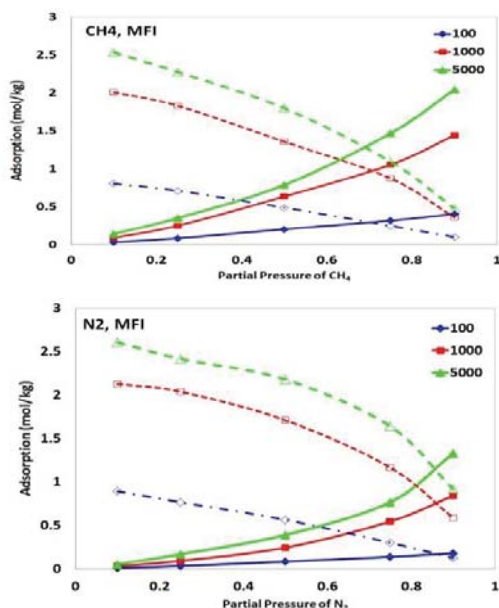
مقایسه ایزوترم جذب نیتروژن درون ساختارهای مختلف در دمای ۲۹۸ K نتایج نشان می‌دهند که ایزوترم‌های جذب نیتروژن نیز همانند متان تحت تأثیر ساختار مولکولی جاذب بوده و رفتار جذب با افزایش فشار همانند گاز متان عیناً تکرار شده است با این تفاوت که در فشارهای کمتر از ۱۰۰۰ kPa رفتار و مقدار جذب تقریباً یکسانی برای هر دو نوع زئولیت مشاهده می‌شود.

جذب دما ثابت گاز دی اکسید کربن توسط ساختارهای زئولیتی MFI و FAU در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و در شکل ۶ 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 همچنین کاهش مقدار جذب دی اکسید کربن را با افزایش دما نشان می‌دهند.



شکل ۷: جذب رقابتی دی‌اکسید کربن با گازهای متان و نیتروژن در ترکیب دوتایی آن‌ها در زئولیت FAU و دمای ۲۹۸K

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.



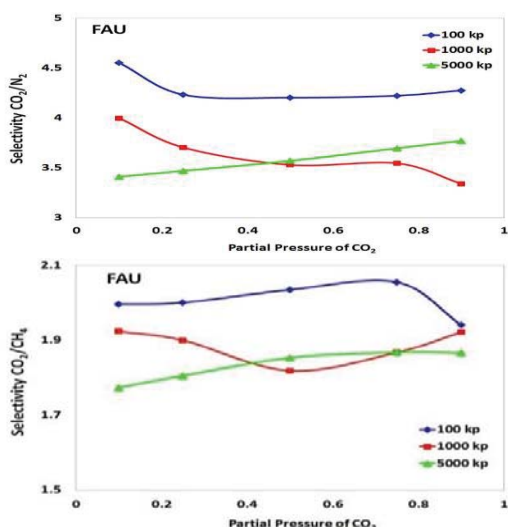
شکل ۸: جذب رقابتی دی‌اکسید کربن با گازهای متان و نیتروژن در ترکیب دوتایی آن‌ها در زئولیت MFI و دمای ۲۹۸K

در شکل ۷ 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 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 ۸ 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 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 ۵۰ 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 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

• گزینش پذیری

دی اکسید کربن تمامی سایت‌های فعال برای جذب شروع به طرف دیگر اثر جاذبه و دافعه اتم‌های زئولیت به واسطه جذب گاز



شکل ۹: گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن در زئولیت FAU و دمای ۲۹۸ K

بر روی سایر گازهای جذب نشده کمتر می‌شود، بنابراین مولکول‌های N₂ راحت‌تر در ساختار زئولیت قرار می‌گیرند و گزینش پذیری کاهش می‌یابد؛ که این رفتار در مورد گزینش پذیری دی اکسید 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 زئولیت جذابیت دارند که در غلظت‌های کم CO₂، مولکول‌های CH₄ نیز در سایت‌های فعال زئولیت جذب می‌شوند و با افزایش غلظت به مرور 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 زئولیت 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 دی اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن می‌شود که این کاهش نسبت به زئولیت با ساختار FAU کمتر است. مقایسه نتایج گزینش پذیری مربوط به زئولیت‌های FAU و MFI

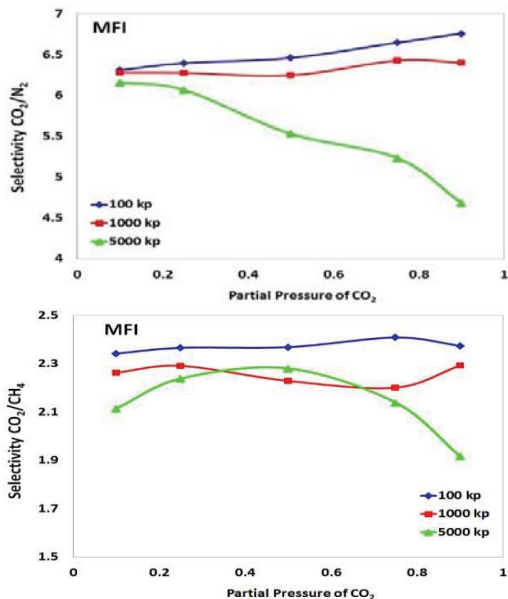
یکی از مهم‌ترین پارامترها در بحث جداسازی ترکیبات گازی، گزینش پذیری اجزاء نسبت به یکدیگر است که با S نمایش داده می‌شود. در واقع S_{ij} گزینش پذیری جزء i را نسبت به جزء j را بیان می‌کند که بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{ij} = (y_i/y_j)(x_j/x_i) \quad (1)$$

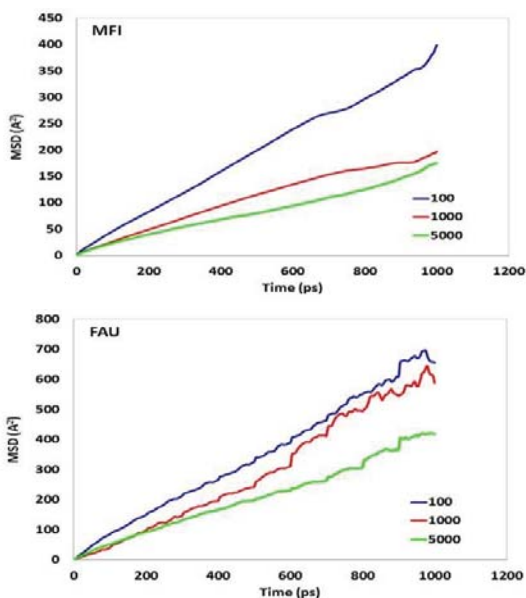
در رابطه ۱، y_i میزان جذب جزء i و x_i میزان غلظت جزء i در خوراک است. در شکل ۹ گزینش پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای N₂ و CH₄ در زئولیت با ساختار FAU در فشارهای کل مختلف تابعی از غلظت CO₂ در خوراک محاسبه شده است. نتایج به‌طور کلی نشان می‌دهد که افزایش فشار کل خوراک باعث کاهش گزینش پذیری می‌شود که در برخی مواقع ممکن است به غلظت دی اکسید کربن در خوراک نیز وابسته باشد. در واقع 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 دی اکسید کربن نسبت به نیتروژن از گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به متان بیشتر است.

در شکل ۱۰ 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 دی اکسید کربن در خوراک باعث افزایش گزینش پذیری دی اکسید کربن نسبت به نیتروژن در فشارهای پایین می‌شود. در واقع در فشارهای کم تعداد مولکول‌های گاز کم بوده و از آنجایی که زئولیت تمایل به جذب بیشتر CO₂ نسبت به N₂ دارد، سعی می‌کند تمامی CO₂ را جذب کند. با افزایش غلظت

برای حرکت درون تخلخل زئولیت FAU وجود دارد و MSD آن‌ها زیاد است.



شکل ۱۰: گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن در زئولیت MFI و دمای ۲۹۸ K



شکل ۱۱: نمودار MSD مربوط به گاز دی‌اکسید کربن در فشارهای مختلف درون ساختارهای MFI و FAU

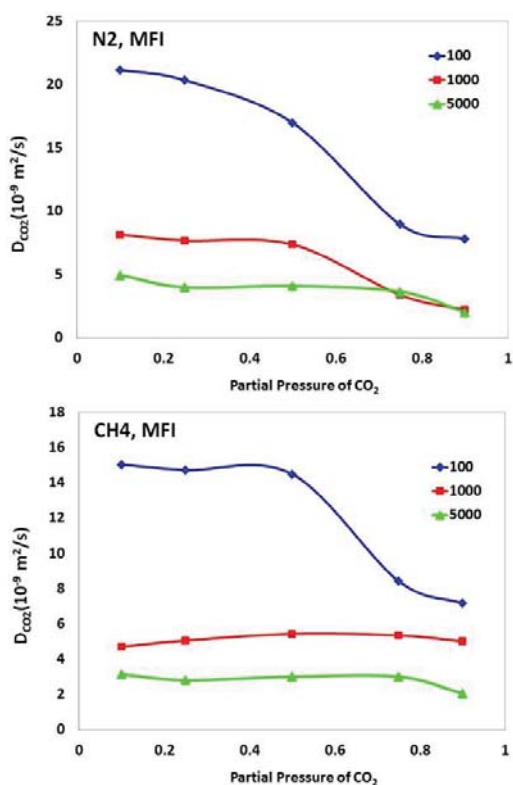
نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به سایر گازها علاوه بر فشار، غلظت خوراک به ساختار مولکولی زئولیت نیز وابسته است. از آنجایی که زئولیت با ساختار FAU فضای خالی و تخلخل زیادی نسبت به زئولیت MFI دارد بنابراین انتظار می‌رود مقدار جذب بیشتری داشته باشد اما از سوی دیگر زئولیت MFI حجم خالی که در درون خود دارد کمتر است یعنی مولکول‌های گازی در تماس بیشتر با اتم‌های زئولیت MFI خواهد بود و جاذبه بین آن‌ها برای انتخاب مولکول گازی بیشتر است و افزایش فشار کل اثر کمتری بر روی آن‌ها خواهد داشت. در صورتی که در زئولیت FAU اندازه حفرات بزرگ‌تر و همچنین فضای خالی بیشتری دارد و از آنجایی که مولکول‌های گازی در ابتدا در نزدیکی سطح داخلی زئولیت 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.

• 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 ۱۱ نمودار MSD مربوط به گاز دی‌اکسید کربن در دمای ۲۹۸ K و فشارهای مختلف تابعی از زمان ترسیم شده 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

دی‌اکسید کربن در زئولیت MFI با افزایش فشار کاهش می‌یابد و برای فشارهای کم ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن در این ساختار نسبت به ساختار FAU بیشتر است. با افزایش غلظت CO₂ ضریب نفوذ به دلیل زیادتر شدن تعداد مولکول‌های CO₂ در زئولیت برخوردها بیشتر می‌گردد و ضریب نفوذ کاهش می‌یابد.

سیستم واحد قابل قبول سیستم بین‌المللی^۱ بوده و در مواقع ضروری معادل آن در سیستم واحدهای دیگر در داخل پرانتز به کار رود.

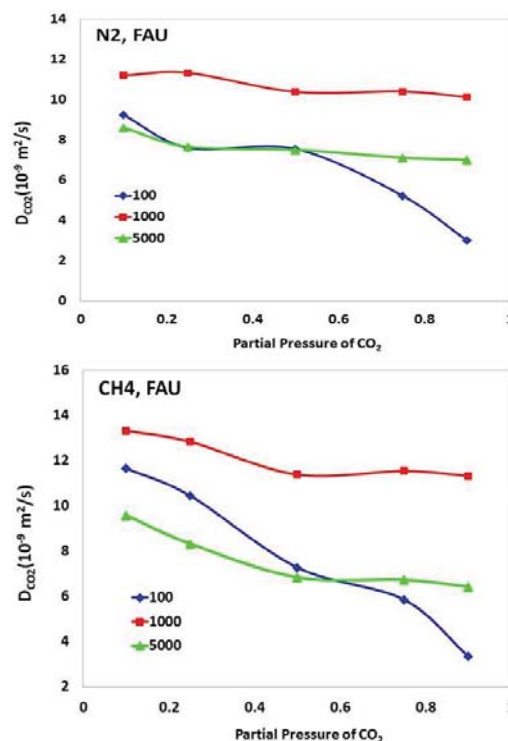


شکل ۱۳: نفوذپذیری دی‌اکسید کربن در مجاورت با گاز نیتروژن و متان در ترکیب دوتایی آن‌ها درون زئولیت MFI

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه دو ساختار زئولیت FAU و MFI برای جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از ترکیبات دوتایی آن با متان و نیتروژن در

در شکل ۱۲ 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 ترسیم شده 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 تمایل دارند پس جاذبه کمتری بین مولکول‌های دی‌اکسید کربن و زئولیت خواهد بود نسبت به زمانی مولکول‌های گاز نیتروژن در مجاورت گاز CO₂ باشند. در شکل ۱۳ نمودار ضریب نفوذ دی‌اکسید 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



شکل ۱۲: نفوذپذیری دی‌اکسید کربن در مجاورت با گاز نیتروژن و متان در ترکیب دوتایی آن‌ها درون زئولیت FAU

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 $FAU > MFI$ می‌باشند که اثر آن‌ها به وضوح در نتایج قابل مشاهده است. بررسی نتایج مربوط به گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن درون ساختارهای زئولیت FAU و MFI نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به سایر گازها علاوه بر فشار و غلظت خوراک به ساختار مولکولی زئولیت نیز وابسته است.

در نهایت مقایسه نتایج مربوط به ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن درون دو ساختار نشان می‌دهد که بیشترین ضریب نفوذ مربوط به زئولیت با ساختار MFI است.

۵- منابع

- Ahunbay, M.G., Karvan, O., Erdem-Senatarlar, 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.