

مطالعه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جداسازی انتخابی گاز CO₂ از N₂ به وسیله‌ی

غشای گرافترینی: مدلی برای تصفیه گاز خروجی دودکش

زهرا کالانتار^{۱*}، یسرا دلشاد^۲، سید مجید هاشمیان زاده^۳^۱شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی^۲سنندج، دانشگاه کردستان، دانشکده علوم، گروه شیمی^۳تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شبیه‌سازی مولکولی

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۹/۰۴

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۰/۲۵

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۱/۰۲

چکیده

در این کار توانایی جدا سازی انتخابی گازهای CO₂ از N₂ با ترکیبی مشابه گاز دودکش به وسیله غشای سه لایه گرافترینی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مطالعه گردید. برای این منظور، از دو مجموعه NPT و NVT استفاده شد. در مجموعه NPT، مولکولهای گاز در دو طرف غشا و در مجموعه NVT، مولکولهای گاز در یک طرف غشا قرار گرفتند. سپس، اثر دما و فشارهای مختلف در مجموعه NPT و اثر دما و فشارهای اولیه مختلف در مجموعه NVT روی توانایی غشا برای جدا سازی CO₂ از N₂ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با وجودی که سایز حفره‌های گرافترین به اندازه کافی برای عبور این مولکول‌ها بزرگ هستند اما در هر دو مجموعه، مولکول‌های CO₂ بیشتر بین لایه‌های گرافترین جذب شده‌اند. همچنین مشخص شد با افزایش دما جذب مولکول‌های N₂ نسبت به CO₂ کاهش بیشتری یافته، در نتیجه انتخاب‌پذیری جذب CO₂ نسبت به N₂ افزایش می‌یابد. با افزایش فشار، اگرچه درصد عبور مولکول‌های CO₂ به دام افتاده از بین لایه‌ها افزایش می‌یابد اما کماتان غشا، انتخاب‌پذیری جذب CO₂ نسبت به N₂ را حفظ می‌کند. بنابراین، می‌توان غشای سه لایه‌ی گرافترینی را برای جذب و جداسازی CO₂ از N₂ بسیار مناسب و کارآمد معرفی کرد.

کلمات کلیدی: گرافترین، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جداسازی CO₂.

۱- مقدمه

یکی از مسائلی که امروزه توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای به ویژه CO₂ در جو زمین است که باعث گرمایش زمین شده و در نتیجه آب شدن یخ‌های قطبی، بالا آمدن سطح آب دریاها و ناپدید شدن برخی از جزیره‌ها، شهرها و کشورهای ساحلی را در پی خواهد داشت. کشورهای زیادی منابع عظیمی از ذغال سنگ در داخل مرزهای جغرافیایی خود دارند. از این رو کاهش اتکای آن‌ها به سوخت‌های فسیلی و به تبع آن کاهش گازهای گلخانه‌ای در کوتاه مدت و میان مدت، دور از انتظار است [۱].

به همین دلیل علاوه بر اقداماتی جهت کاهش نشر گاز CO₂ حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، استفاده از روش‌های مناسب برای جذب و جداسازی گاز CO₂ از منابع اصلی رهاسازی آن و سپس ذخیره‌سازی در سایت‌های عمیق زیرزمینی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اما یکی از موانع اصلی گسترش این گونه جذب و ذخیره‌سازی کربن (CCS)، هزینه‌های زیاد تجهیزات فنی لازم برای مرحله جذب و جداسازی این گاز از خروجی دودکش صنایعی است که با سوخت‌های فسیلی کار می‌کنند [۲]. از این رو نیاز مبرمی برای مطالعه، توسعه و ارائه فناوری‌های کارآمد و مقرون به صرفه در زمینه جذب و جداسازی گاز CO₂ وجود دارد. یکی از راهکارهای موثر، استفاده از جذب سطحی انتخابی توسط جاذب‌های جامد متخلخل است. در چند سال گذشته، توانایی طیف وسیعی از مواد متخلخل جدید در جذب انتخابی گاز CO₂ مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به کربن متخلخل [۳]، زئولیتها و چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIFs) [۴، ۵]، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) [۴-۶]، شبکه‌های پلیمری متخلخل (PPNs) [۴، ۷]، چارچوب‌های آلی کوالانسی (COFs) [۵، ۸] و پلیمرهای آلی کووالانسی (COPs) [۸، ۹] اشاره کرد.

جایگزین مناسب دیگر برای مواد جاذب متخلخل، غشاها هستند که می‌توانند به عنوان غربال‌های مولکولی عمل کنند [۱۰]. مزایایی چون سادگی، کارایی و هزینه اجرایی کم، فناوری‌های مبتنی بر غشا برای جداسازی گاز را نیز جذاب کرده است [۱۳-۱۰]. چالش مداوم بین دو عنصر نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری باعث شده که هر دو گروه جاذب‌های متخلخل و غشاها برای جداسازی گاز مورد توجه قرار گیرند [۱۰]. در میان غشاهای مختلف، گرافن و مشتقات آن به واسطه خواص فیزیکوشیمیایی مثل آب‌گریزی، وزن کم، مقاومت مکانیکی و پایداری حرارتی و شیمیایی بسیار مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند. زیرا با این مشخصات برای جداسازی گاز CO₂ پس از احتراق، از مخلوط موجود در جریان گاز مرطوب و گرم خروجی دودکش‌ها بسیار مناسب هستند [۱۶-۱۴]. گرافن یکی از آلوتروپی‌های جدید دوبعدی کربن است که از یک لایه منفرد از اتم‌های کربن با شبکه لانه زنبوری تشکیل شده است. این ماده یکی از نازک‌ترین غشاهاست اما ظرفیت جذب گاز آن به دلیل نداشتن تخلخل ذاتی و همچنین تمایل به تراکم برگشت‌ناپذیر ناشی از نیروهای اندروالسی قوی بین صفحات بزرگ گرافن، محدود بوده و نمی‌توان از آن به همان شکل اصلی و خام به عنوان غشا استفاده کرد [۱۷]. دو راهکار اصلی برای بهبود افزایش ظرفیت جذب و جداسازی گاز به وسیله گرافن ارائه شده است. اولی اصلاح سطح با گروه‌های عاملی مختلف حاوی اکسیژن مثل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و ... تهیه گرافن اکسید و استفاده از آن برای جذب و جداسازی گاز است [۱۴، ۱۶]. راه دوم ایجاد نانوحفره از طریق جایگزینی پیوندهای کربن-کربن با یک یا چند واحد استیلنی و تشکیل گرافین-n است [۱۹-۱۷]. گرافین‌ها، به عنوان مشتقات متخلخل گرافن، جزء آلوتروپی‌های دوبعدی مصنوعی کربن هستند که بسته به تعداد اتصالات استیلنی که بین حلقه‌های شش ضلعی مجاور هم قرار می‌گیرند (عدد n تعداد این اتصالات استیلنی را نشان می‌دهد) می‌توانند نانوحفره‌های مثلثی شکل را با

اندازه‌های متفاوت به وجود آورند که به طور یکنواخت در ساختار دوبعدی گرافین‌ها توزیع شده‌اند [۲۰-۲۳]. همین موضوع صفحات دوبعدی گرافین‌ها را به عنوان بلوک‌های ساختمانی برای تهیه غشاهای متخلخل سه بعدی جدید برای جداسازی مخلوط گاز معرفی کرد [۱۷]. در سال ۱۹۸۷ بوگمان برای اولین بار ایده ساختار گرافین‌ها را مطرح کرد [۲۰] اما اولین گرافین سنتزی، فیلم گرافدین^۱ (گرافین-۲) بود که در سال ۲۰۱۰ سنتز شد [۲۲]. پس از آن مطالعات تئوری مختلفی روی کاربردهای این ماده برای جداسازی مخلوط گازها شروع شد [۱۲، ۳۰-۲۴]. با وجود مطالعات تئوری مختلف روی گرافدین برای جذب و جداسازی گاز، تاکنون فقط چند مطالعه تئوری روی موضوع جذب و جداسازی به وسیله گرافتترین^۲ (گرافین-۳) انجام شده است [۱۸، ۳۱، ۳۲]. همچنین بارتولومی^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ در یک مطالعه DFT ساختار دقیق سه‌بعدی گرافیت متخلخل متشکل از ۳ لایه‌ی گرافتترین را تعیین کردند و نشان دادند که بهترین فاصله بین لایه‌های گرافتترین متوالی برابر \AA ۳/۴۵ است. همچنین مشخص شد که حفره‌ی لایه‌های متوالی دقیقاً روبروی هم نیستند بلکه لایه‌ی میانی نسبت به دو لایه پایینی و بالایی در غشای سه لایه، به اندازه \AA ۱/۶ جابجایی دارد. همچنین این مطالعه DFT نشان داد که سایز حفره‌های گرافتترین برای عبور ۴ مولکول CO_2 ، N_2 ، H_2 و H_2O به اندازه کافی بزرگ است [۱۷]. سپس در مطالعه شبیه‌سازی دیگری توانایی جذب فیزیکی انتخابی گاز CO_2 نسبت به گاز N_2 در مخلوطی با کسر مولی برابر و در دمای ۳۰۰ K به وسیله یک غشای گرافتترین سه لایه و با میدان نیروی لنارد- جونز توسعه یافته مورد بررسی و تایید قرار گرفت [۱۸]. در بررسی انجام شده در مرجع [۱۸]، جعبه شبیه‌سازی مورد استفاده به گونه‌ای بود که مولکول‌ها از دو طرف غشا عبور می‌کردند این درحالیست که جریان گازی گازهای دودکش، یک جریان یک طرفه بوده و گاز فقط از داخل دودکش به سمت بیرون می‌رود. همچنین آن‌ها در مطالعه شبیه‌سازی در مرجع [۱۸]، برای CO_2 و N_2 کسر مولی برابر در نظر گرفتند در حالی که در گازهای دودکش، کسر مولی N_2 به ۰/۸ و بالاتر و کسر مولی CO_2 به ۰/۲ و کمتر می‌رسد [۳۳]. در سال ۲۰۱۹ به منظور درک بهتر رفتار گازهای CO_2 و N_2 هنگام عبور از غشای گرافتترین در مقیاس اتمی، عبور جریانی از گازهای CO_2 و N_2 به صورت جداگانه تحت فشارهای مختلف از غشاهای گرافتترینی با تعداد لایه‌های مختلف (از ۱ تا ۹ لایه) طبق روش تجربی حجم ثابت/فشار متغیر با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه گردید. نتایج این بررسی نشان داد که مولکول‌های CO_2 ابتدا بین لایه‌های گرافتترین به دام می‌افتند و پس از اشباع شدن فضای خالی بین لایه‌ها، عبور شروع می‌شود و این موضوع مستقل از تعداد لایه‌هاست. در مقابل، به دام افتادن مولکول‌های N_2 با افزایش تعداد لایه‌های گرافتترین حین فرآیند عبور، افزایش می‌یابد [۳۴].

¹ Graphdiyne

² Graphtriyne

³ Bartolomi

در همین راستا و به منظور بررسی چگونگی تاثیر دو گاز CO₂ و N₂ بر یگدیگر هنگام عبور مخلوطی از دو گاز از غشای گرافترینی، در این کار جذب و جداسازی مخلوط گازی CO₂/N₂ با استفاده از غشای سه لایه‌ی گرافترینی با ارزیابی دو شاخص انتخاب‌پذیری و جذب بررسی خواهد شد که از عوامل تعیین کننده‌ی میزان کارایی غشاها در جداسازی گازهاست. برای این منظور، ابتدا با استفاده از مجموعه NPT، جذب و جداسازی مولکول‌های CO₂ و N₂ درون حفره‌های گرافترین در دما و فشارهای مختلف مطالعه می‌شود. سپس با ایجاد یک دیوار پتانسیل در یک طرف جعبه شبیه‌سازی و با استفاده از مجموعه کانونیکال NVT اثر دما و فشارهای اولیه روی عبور و جذب مولکول‌ها از درون لایه‌های گرافترینی در حجم ثابت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- جزئیات شبیه‌سازی

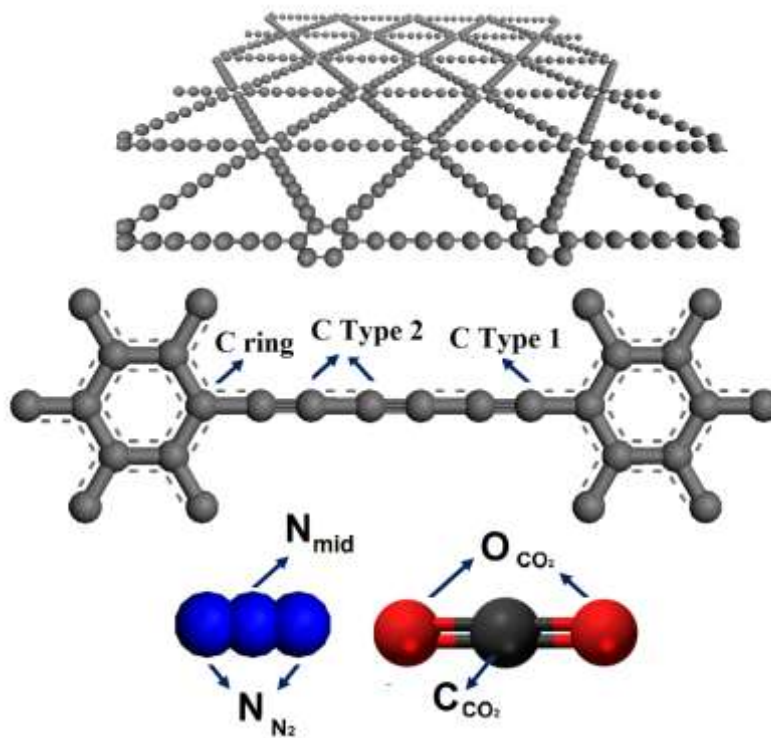
برای بررسی توانایی جذب و جداسازی CO₂ از N₂ از غشایی متشکل از ۳ لایه گرافترین استفاده شد که مطابق مطالعات قبلی در رفرنس [۱۷] فاصله بین لایه‌های متوالی ۳/۴۵ Å و لایه میانی با جابجایی ۱/۶ Å نسبت به لایه‌های بالایی و پایینی خود در صفحه xy، در نظر گرفته شدند. در تمام مطالعات شبیه‌سازی، کسر مولی ۰/۲ برای CO₂ و ۰/۸ برای N₂ جهت واقعی شدن نتایج انتخاب گردید که به کسر مولی این دو جزء در گازهای دودکش نزدیک‌تر است. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مختلفی به وسیله نرم‌افزار LAMMPS [۳۵] انجام گرفت و در همه شبیه‌سازی‌ها، از میدان نیروی CVFF-nocross-nomorse [۳۶] استفاده گردید. پارامترهای میدان نیرو برای مولکول‌های CO₂ و N₂ و همین‌طور گرافترین از مرجع [۳۴] برداشته شدند که این مقادیر در جدول ۱ گزارش شده‌اند. برای مولکول نیتروژن از یک مدل سه موقعیتی مطابق مرجع [۳۷] استفاده شد که در این مدل، دو اتم نیتروژن با فاصله بین اتمی ۰.۹۸۱ Å نسبت به هم قرار گرفته‌اند و در مرکز جرم این دو اتم، یک اتم بدون جرم دیگر (سومین اتم) قرار گرفته که بار آن دو برابر بار هر کدام از اتم‌های نیتروژن انتهایی است (شکل ۱ را ببینید). به این ترتیب ممان چهارقطبی تجربی مولکول نیتروژن که یک خاصیت فیزیکی تاثیرگذار در جذب گاز است، شبیه‌سازی می‌شود.

جدول ۱: پارامترهای میدان نیروی اعمال شده در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی

گونه	اتم	Charge (e)	σ (Å)	ϵ (kcal mol ⁻¹)
CO ₂	C	۰/۶۵۱۲	۲/۷۵۷۰	۰/۰۵۵۹
	O	-۰/۳۲۵۶	۳/۰۳۳۰	۰/۱۵۹۹
N ₂	N _{N2}	-۰/۴۸۲۰	۳/۳۲۰۰	۰/۰۷۲۳
	N _{mid}	۰/۹۶۴۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
	C _{ring}	۰/۰۸۵۲	۳/۶۱۷۱	۰/۱۴۷۹
Graphtriene	C Type 1	-۰/۰۸۵۲	۳/۶۱۷۱	۰/۱۴۷۹
	C Type 2	۰/۰۰۰۰	۳/۶۱۷۱	۰/۱۴۷۹

در مطالعات شبیه‌سازی برای بررسی عبور مولکول‌ها از غشا و جداسازی آن‌ها، از مجموعه کانونیکال NVT و برای بررسی عبور، جذب و جداسازی آن‌ها، از مجموعه NPT استفاده شد. در هر دو دسته شبیه‌سازی با مجموعه‌های NVT و NPT، دما به وسیله ترموستات Nose-Hoover روی مقادیر معین ۲۷۳، ۲۸۹ و ۳۲۳ کلوین، ثابت نگه داشته شد. شعاع قطع برای نیروهای

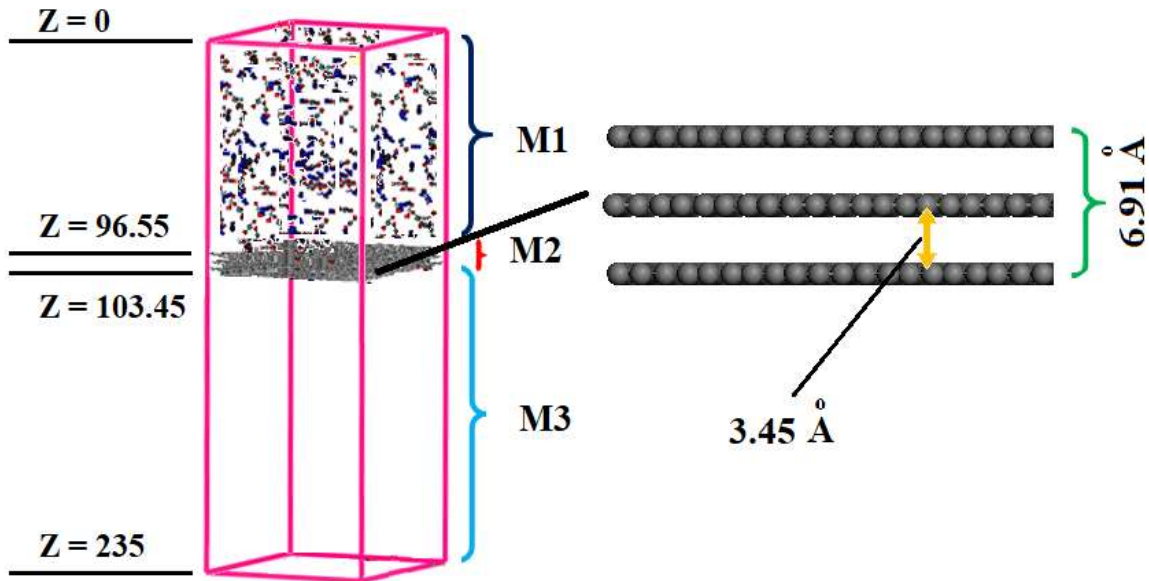
الکترواستاتیک و نیروهای واندروالسی به ترتیب 15 \AA و 16 \AA در نظر گرفته شدند. همچنین در طول مدت شبیه‌سازی ساختار لایه‌های گرافتریبین به صورت چارچوب با ساختار ثابت و مولکولهای CO_2 و N_2 به صورت جسم صلب در نظر گرفته شدند. در شبیه‌سازی‌های انجام شده با مجموعه NPT، از جعبه شبیه‌سازی با ابعاد $135 \times 83 \times 97 \text{ \AA}^3$ استفاده گردید. لایه‌های گرافتریبینی، در صفحه XY (با ابعاد $83 \times 97 \text{ \AA}^2$) و در وسط جعبه شبیه‌سازی (در راستای محور Z که عمود بر سطح غشای سه لایه است) قرار داده شدند و از شرایط مرزی متناوب در همه جهات استفاده شد. سپس مولکولها در کل جعبه (دو طرف غشا) پراکنده شدند و جذب مولکولها در فشارها و دماهای مختلف به وسیلهی این غشای سه لایه بررسی گردید. این شبیه‌سازی‌ها به مدت 5 ns جهت به تعادل رسیدن سیستم و پس از آن به مدت 1 ns به منظور جمع‌آوری داده برای انجام محاسبات به کار گرفته شدند. در پایان این شبیه‌سازی‌ها فاصله بین لایه‌ها با به دام افتادن مولکولهای گاز بین لایه‌ها، حدود یک آنگستروم اضافه شد.



شکل ۱- نوع اتمهای مشخص شده در میدان نیروی اعمال شده برای گرافتریبین و مولکولهای CO_2 و N_2

در شبیه‌سازی با استفاده از مجموعه کانونیکال NVT، جعبه شبیه‌سازی با ابعاد $235 \times 83 \times 97 \text{ \AA}^3$ در نظر گرفته شد که در سر و ته جعبه شبیه‌سازی در راستای Z از دو دیوار پتانسیل به ضخامت 2 \AA استفاده گردید تا مولکولهای گاز بین این دیوارها محدود شوند و از شرایط مرزی متناوب در جهت X و Y استفاده گردید. در این حالت، سه لایه گرافتریبین با ابعاد $83 \times 97 \text{ \AA}^2$ در صفحه XY (مطابق شکل ۲) به گونه‌ای در جعبه شبیه‌سازی قرار گرفتند که لایه‌ی میانی در ارتفاع 100 \AA از بالای جعبه (در راستای محور Z) و دو لایه دیگر به فاصله $3/45 \text{ \AA}$ در بالا و پایین لایه میانی و به موازات آن باشند. در این جا نیز محور Z

عمود بر سطح غشای سه لایه است. مخلوط مولکول‌های CO₂ و N₂ در قسمت بالایی جعبه که ارتفاع کمتری داشت قرار گرفت و در قسمت پایینی جعبه خلاء اعمال شد. سپس اثر دما و فشار ابتدایی روی عبور، جذب و انتخاب‌پذیری مولکول‌ها در حضور لایه‌های گرافترینی با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. تمام شبیه‌سازی‌ها به مدت ۱۰ ns برای به تعادل رسیدن سیستم و سپس به مدت 1 ns بیشتر برای انجام محاسبات ادامه داده شد.



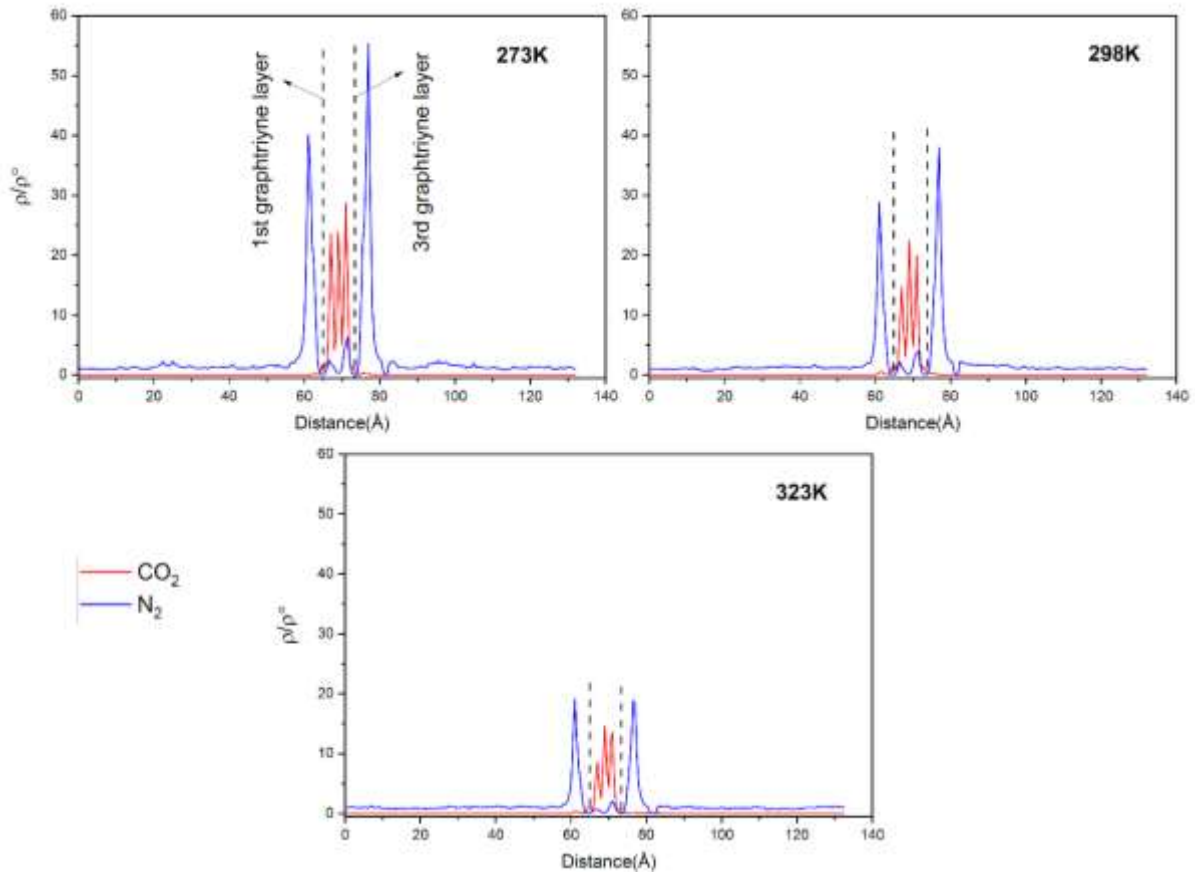
شکل ۲- شمای جعبه شبیه‌سازی در مجموعه NVT- مقادیر در شکل بر حسب انگستروم گزارش شده‌اند. Z مولفه محور مختصات است.

۳- نتایج و بحث

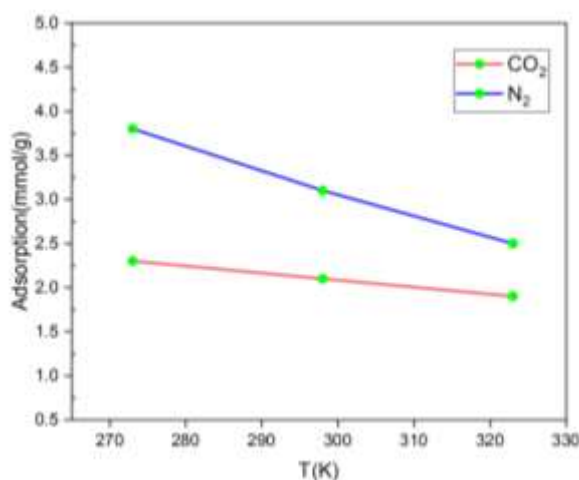
۳-۱- شبیه‌سازی‌های NPT

در شبیه‌سازی‌های مختلف با مجموعه NPT مولکول‌های مخلوط $0.2\text{CO}_2+0.8\text{N}_2$ به صورت تصادفی در دو طرف غشای سه لایه گرافترینی که در وسط جعبه قرار گرفته بود، توزیع شدند. بنابراین طی هر شبیه‌سازی، مولکول‌های گاز می‌توانند از داخل غشا در هر دو جهت عبور کنند. سپس طی هر شبیه‌سازی، داده‌های چگالی مولکول‌ها (ρ) در فواصل منظم و پیوسته 0.5 آنگسترومی تا فاصله 4Å از سطح غشا در دماهای 273 ، 298 و 323 کلین و فشار 30 bar جمع‌آوری شدند و نمودارهای پروفایل چگالی (ρ/ρ^0) برحسب فاصله برای آن‌ها مطابق شکل ۳ ترسیم گردیدند (ρ^0 چگالی کل است). این نمودارها به خوبی نشان می‌دهند که تنها مولکول‌های CO₂ توانسته‌اند در بین لایه‌ها قرار بگیرند و هیچ مولکول نیتروژنی در بین لایه‌ها جمع نشده و انتخاب‌پذیری بین لایه‌ها بی‌نهایت است. بقیه مولکول‌های CO₂ که نتوانسته‌اند در بین لایه‌ها قرار بگیرند در سطح لایه‌ها جذب شده‌اند و سپس مولکول‌های نیتروژن مشاهده می‌شوند که با پیوند ضعیف‌تری جذب لایه‌های بیرونی شده‌اند. همچنین این نمودارها نشان می‌دهند که با افزایش دما جذب CO₂ کمی کاهش یافته است اما برای مولکول‌های نیتروژن با افزایش دما پیک‌ها به شدت کوتاه‌تر شده‌اند

و جذب N_2 کاهش شدیدتری پیدا کرده است. این بدین معنی است که با افزایش دما مولکول‌های N_2 به راحتی از لایه‌ها جدا می‌شوند اما این لایه‌ها در دماهای بالاتر همچنان نسبت به CO_2 انتخاب پذیرترند.



شکل ۳- نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله برای مخلوط $0.2CO_2+0.8N_2$ در شبیه‌سازی NPT برای دماهای مختلف و در فشار ۳۰bar با محاسبه مقدار میلی‌مول جذب شده (تا فاصله ۴ انگسترومی غشا) بر گرم جاذب (لایه‌های گرافترینی) در سه دمای ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۲۳ کلوین در فشار ۳۰ بار، نمودار مقدار جذب برحسب دما مطابق شکل ۴ رسم گردید. این نمودار نیز به خوبی نشان می‌دهد که با افزایش دما و افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها، جذب هر دو گاز CO_2 و N_2 کم می‌شود اما این کاهش جذب برای گاز N_2 شدیدتر است. بنابراین با افزایش دما انتخاب‌پذیری جذب افزایش می‌یابد.



شکل ۴- نمودار مقدار جذب برحسب دما در فشار ۳۰ bar در شبیه‌سازی NPT

با بررسی مقادیر انتخاب‌پذیری محاسبه شده CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها (تا فاصله ۴ انگسترومی) برحسب دما و در فشار ۳۰ bar که در جدول ۲ گزارش شده است نیز به خوبی می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دما انتخاب‌پذیری بین لایه‌ها افزایش یافته است. این مقادیر انتخاب‌پذیری با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شده است که طبق آن انتخاب‌پذیری گاز ۱ نسبت به گاز ۲ با نسبت تعداد مولکول‌های جذب شده گاز ۱ نسبت به گاز ۲ تقسیم بر نسبت کسر مولی اولیه دو گاز برابر است [۱۸].

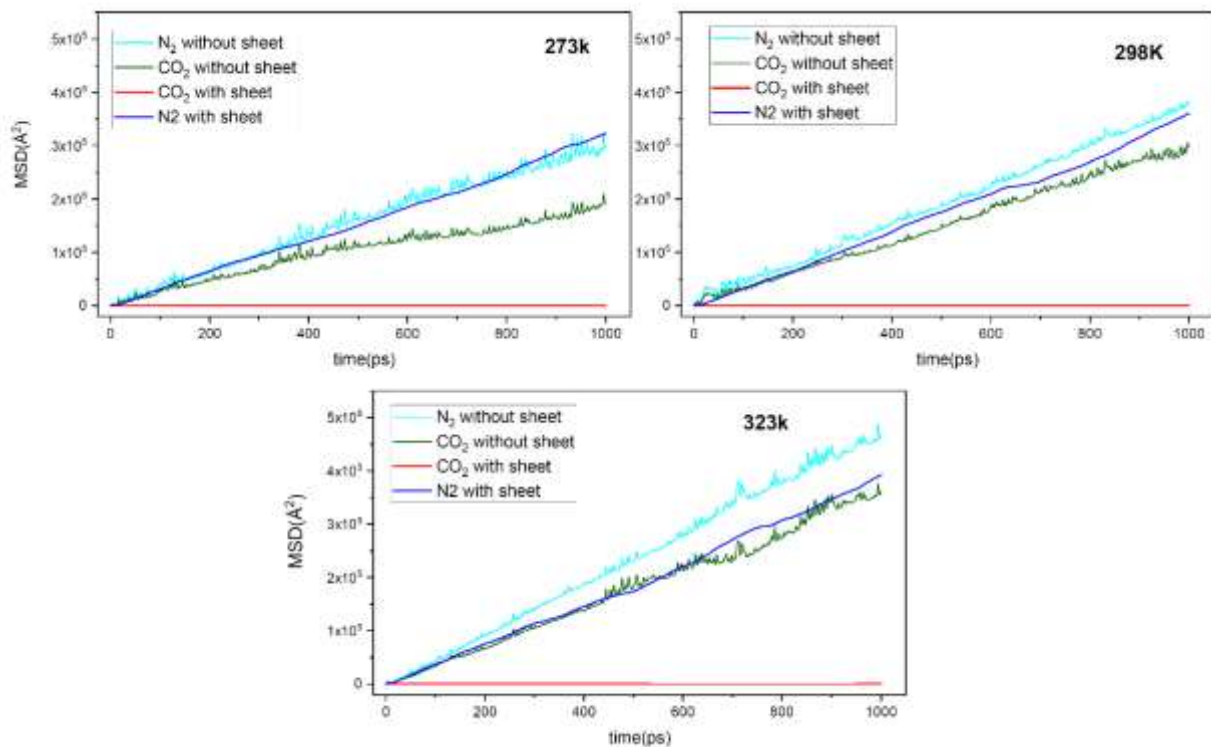
$$S_{1/2}^{\text{ads}} = (N_1^{\text{ads}}/N_2^{\text{ads}})/(y_1/y_2) \quad (1)$$

که N_1^{ads} و N_2^{ads} به ترتیب تعداد مولکول‌های جذب شده گاز ۱ و گاز ۲ و y_1 و y_2 به ترتیب کسر مولی گاز ۱ و گاز ۲ هستند.

جدول ۲: مقادیر محاسبه شده‌ی انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها در شبیه‌سازی NPT در دماهای مختلف و در فشار ۳۰ bar

دما (K)	انتخاب‌پذیری داخل لایه‌ها
۲۷۳	۱۸
۲۹۸	۲۴
۳۲۳	۳۴

برای ارزیابی اثر دما روی جابجایی و حرکت مولکول‌ها در حضور لایه‌ها، با استفاده از داده‌های شبیه‌سازی‌های مختلف، نمودار میانگین مربع جابجایی (MSD) بر حسب زمان در سه دمای مختلف ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۲۳ کلویین و در فشار ۳۰ bar برای گازهای CO₂ و N₂ در حضور و عدم حضور لایه‌های گرافترین مطابق شکل ۵ ترسیم گردید.



شکل ۵- نمودار میانگین مربع جابجایی (MSD) بر حسب زمان برای گازهای N_2 و CO_2 در حضور و بدون حضور لایه‌های گرافترینی در شبیه‌سازی NPT برای مخلوط $0.2\text{CO}_2+0.8\text{N}_2$ در دماهای مختلف و در فشار ۳۰ bar

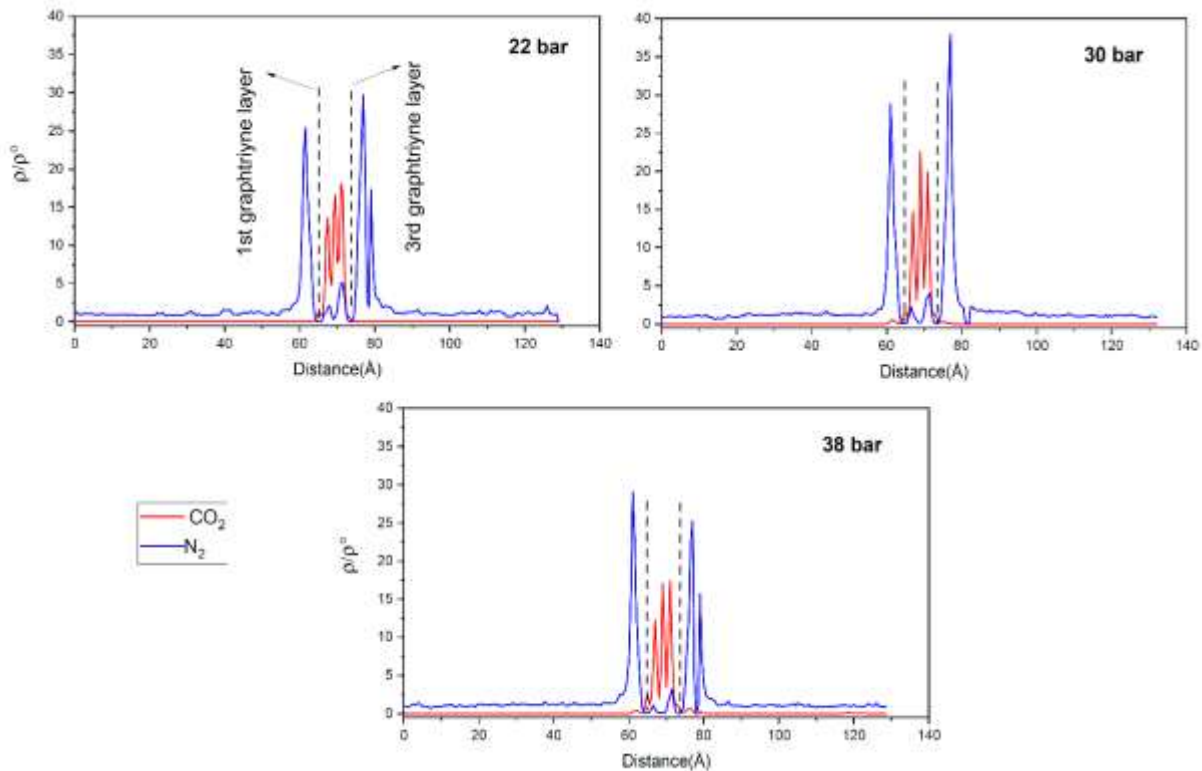
از مقایسه نمودارهای MSD برای مولکول‌های N_2 در حضور و عدم حضور لایه‌های گرافترینی بر حسب دما می‌توان مشاهده کرد که در هر دو وضعیت MSD با افزایش دما افزایش می‌یابد زیرا انرژی جنبشی مولکول‌ها با دما افزایش می‌یابد اما نمودار MSD نسبت به زمان برای گاز N_2 در حضور لایه‌های گرافترینی در هر سه دما، نسبت به وقتی که غشا وجود ندارد کاهش داشته است که این موضوع ناشی از جذب مولکول‌های گاز روی لایه‌های گرافترینی است. در مورد گاز CO_2 بدون حضور لایه‌ها نیز مشابه گاز N_2 میانگین مربع جابجایی با گذشت زمان در هر سه دما افزایشی است. اما مقادیر MSD برای گاز CO_2 در حضور لایه‌های گرافترینی چنان کاهش یافته است که نمودار MSD بر حسب زمان به صورت خطی با شیب نزدیک به صفر درآمده است. این موضوع بیانگر جابجایی‌های بسیار کم مولکول‌های CO_2 در پی جذب این مولکول‌ها بین لایه‌های گرافترینی است. از طرف دیگر با مقایسه نمودارها در سه دمای مختلف مشاهده می‌شود که با افزایش دما، MSD مولکول‌های N_2 در حضور لایه‌های گرافترینی افزایش قابل توجهی می‌یابد اما MSD برای مولکول‌های CO_2 در حضور لایه‌های گرافترینی، چندان تغییر نمی‌کند. بنابراین افزایش دما، باعث جدا شدن بیشتر مولکول‌های N_2 از درون لایه‌ها شده و انتخاب‌پذیری مولکول‌های CO_2 نسبت به N_2 برای جذب در بین لایه‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

برای بررسی اثر فشار روی جذب و انتخاب‌پذیری، جذب مخلوط $0.2\text{CO}_2+0.8\text{N}_2$ روی لایه‌های گرافترینی در سه فشار مختلف ۲۲، ۳۰ و ۳۸ بار و در دمای ۲۹۸K بررسی گردید که نتایج این بررسی‌ها به صورت نمودارهای ρ/ρ^0 بر حسب فاصله برای این سه

فشار در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودارهای شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش فشار از ۲۲ به ۳۰ bar، پیک نمودارها بلندتر شده و مقدار جذب افزایش یافته است. اما برخلاف روند قبلی، با افزایش فشار از ۳۰ به ۳۸ بار، ارتفاع پیک‌ها کوتاه‌تر و در عوض محدوده جذب کمی وسیع‌تر شده است. در واقع افزایش فشار و به تبع آن افزایش نیروی وارده بر واحد سطح، باعث شده است که مولکول‌ها به جای آن که جذب لایه‌های گرافترینی شوند، بیشتر از بین لایه‌ها عبور کرده و در ناحیه‌ی خارج از لایه‌ها جذب شوند. در نتیجه، مقدار جذب بین لایه‌ها کاهش یافته و پیک‌ها کوتاه‌تر شده‌اند. همین موضوع باعث کاهش انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها با افزایش فشار شده است (جدول ۳ را ببینید).

جدول ۳: مقادیر محاسبه شده‌ی انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها در شبیه‌سازی NPT در فشارهای مختلف و در دمای ۲۹۸K

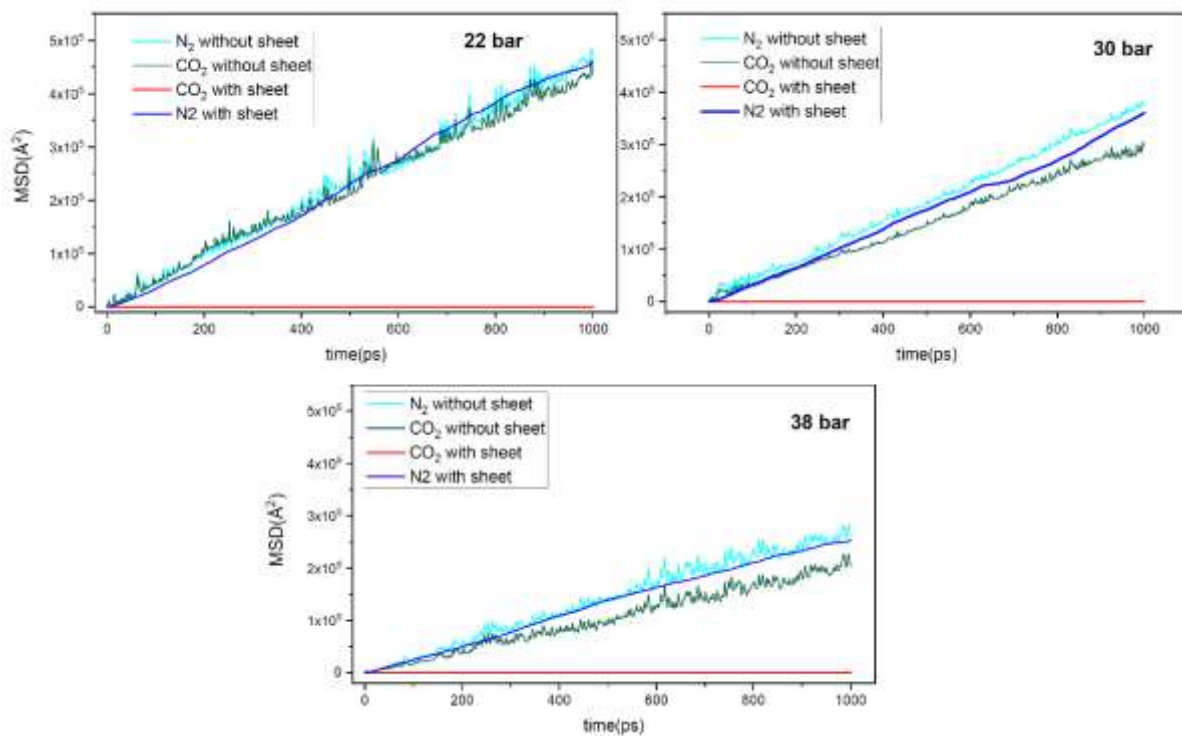
انتخاب‌پذیری داخل لایه‌ها	فشار (bar)
۳۴	۲۲
۲۴	۳۰
۱۸	۳۸



شکل ۶- نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله برای مخلوط $0.2\text{CO}_2+0.8\text{N}_2$ در شبیه‌سازی NPT در فشارهای مختلف و در دمای ۲۹۸K

با استفاده از شبیه‌سازی‌های مختلف، نمودار MSD بر حسب زمان در سه فشار مختلف ۲۲، ۳۰ و ۳۸ بار و در دمای ۲۹۸K برای گازهای CO₂ و N₂ در حضور و عدم حضور لایه‌های گرافترین ترسیم گردید. همانطور که از نمودارهای شکل ۷ مشاهده می‌شود میانگین مربع جابجایی‌های CO₂ و N₂ بدون حضور لایه‌ها برای هردو گاز با گذشت زمان افزایشی است. در حضور لایه‌های گرافترینی، اگر چه مقادیر MSD نسبت به زمان برای گاز N₂ نسبت به وقتی که غشا وجود ندارد کاهش یافته است اما همچنان

این مقادیر برای گاز نیتروژن نسبت به زمان افزایشی است. این در حالیست که مقادیر MSD برای گاز CO₂ در مقایسه با N₂ در حضور لایه‌های گرافترینی چنان کاهش یافته است که نمودار MSD برحسب زمان به صورت یک خط با شیب نزدیک به صفر درآمده است. این موضوع بیانگر جابجایی های بسیار کم مولکول‌های CO₂ در پی جذب و محبوس شدن این مولکول‌ها بین لایه‌های گرافترینی است. از طرف دیگر با مقایسه نمودارها در سه فشار مختلف مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، MSD مولکول‌های N₂ کاهش می‌یابد هرچند که همچنان میانگین جابجایی برای مولکول‌های N₂ خیلی خیلی بیشتر از مولکول‌های CO₂ است. به همین دلیل با افزایش فشار، انتخاب‌پذیری مولکول‌های CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها، کاهش یافته است.

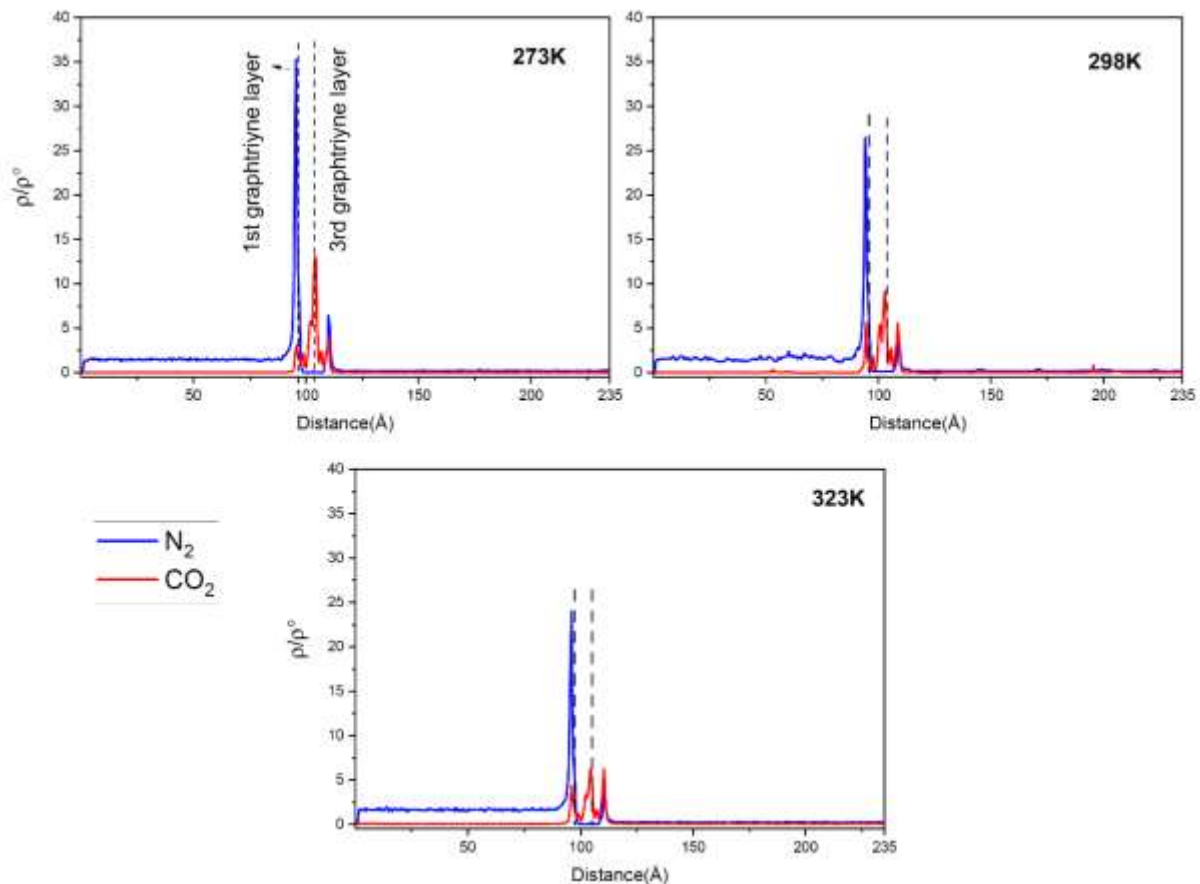


شکل ۷- نمودار میانگین مربع جابجایی (MSD) برحسب زمان برای گازهای CO₂ و N₂ در حضور و بدون حضور لایه‌های گرافترینی در شبیه‌سازی NPT برای مخلوط 0.8N₂/0.2CO₂ در فشارهای مختلف و در دمای ۲۹۸K

۲-۳- شبیه‌سازی‌های NVT

در بررسی عبور گاز از غشاء، جعبه شبیه‌سازی به سه قسمت تقسیم گردید: M1، M2 و M3 که ناحیه M2 شامل لایه‌های گرافترینی است. در این جا به دلیل تعبیه ناحیه خالی در جعبه شبیه‌سازی (ناحیه M3) و به منظور ثابت ماندن حجم این ناحیه در حین فرایند عبور گازها از غشاء، از مجموعه NVT به جای مجموعه NPT استفاده شد. قسمت M1 ناحیه‌ای است که مولکول‌ها در آن قرار داده شد و قسمت M3 مربوط به ناحیه خلاء است. بنابراین، طی شبیه‌سازی‌های مختلف تعدادی از مولکول‌های گاز جذب لایه‌های گرافترینی شدند و تعدادی از آن‌ها هم از لایه‌ها عبور کرده و وارد ناحیه M3 شدند. در ابتدا در شبیه‌سازی با مجموعه NVT، اثر دما روی عبور، جذب و انتخاب‌پذیری بررسی گردید. مشابه با شبیه‌سازی در مجموعه NPT، در اینجا نیز پس

از انجام شبیه‌سازی و به تعادل رسیدن سیستم، داده‌های چگالی مولکول‌ها در فواصل منظم و پیوسته ۰/۵ آنگسترومی تا فاصله ۴Å از سطح غشا جمع‌آوری شد و نمودار ρ/ρ^0 برای مولکول‌های CO₂ و N₂ بر حسب فاصله برای مخلوط 0.2CO₂+0.8N₂ در سه دمای ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۲۳ کلوین و در فشار اولیه ۳۰ bar در شکل ۸ رسم گردید. نکته شایان ذکر این که با توجه ثابت بودن حجم جعبه در حین شبیه‌سازی در مجموعه NVT، باید گفت که فشار ۳۰ بار، فشار در ابتدای شبیه‌سازی است. به بیانی دیگر با عبور مولکول‌های موجود در ناحیه M1 از غشا، تعداد مولکول‌ها در این ناحیه کم شده و با توجه به ثابت ماندن حجم جعبه شبیه‌سازی، فشار رفته رفته کمتر می‌شود.



شکل ۸- نمودارهای ρ/ρ^0 بر حسب فاصله برای مخلوط 0.2CO₂+0.8N₂ در فشار اولیه ۳۰ bar و دماهای مختلف

در هر سه نمودار بلندترین پیک، مربوط به مولکول‌های N₂ است که در ناحیه M1 قرار دارد. این نمودارها به خوبی نشان می‌دهند که در هر سه دما، لایه‌های گرافتریینی مانند سدی برای مولکول‌های N₂ عمل کرده‌اند و فقط تعداد کمی از مولکول‌های N₂ توانسته‌اند از آن عبور کنند. اما پیک‌های CO₂ در هر سه ناحیه و بیشتر در ناحیه M2 دیده می‌شوند که نشان می‌دهند عمدتاً مولکول‌های CO₂ بین لایه‌های گرافتریین به دام افتاده‌اند. این مولکول‌های CO₂ جذب شده اجازه عبور به مولکول‌های N₂ نمی‌دهند در نتیجه شاهد پیک بلندی برای مولکول‌های N₂ در ناحیه M1 هستیم. همچنین مقایسه نمودارها در دماهای مختلف

نشان می‌دهد که با افزایش دما هم جذب CO_2 و هم جذب N_2 کاهش یافته است زیرا با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول‌ها افزایش یافته و نیروی محرکه لازم برای عبور مولکول‌های وارد شده به درون غشا فراهم می‌شود.

مقادیر انتخاب‌پذیری CO_2 نسبت به N_2 برای سه ناحیه M1، M2 و M3 در سه دمای ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۲۳ کلین با استفاده از فرمول (۱) محاسبه و در جدول ۴ گزارش شده است. مطابق داده‌های جدول ۴، در ناحیه M1 انتخاب‌پذیری برای هر سه دما ناچیز است اما برای قسمت M2 که شامل لایه‌های گرافترین است، انتخاب‌پذیری CO_2 نسبت به N_2 در دمای ۲۹۸ K بیشترین و در دمای ۳۲۳ K کمترین مقدار است. با افزایش دما از ۲۷۳ K به ۲۹۸ K جنبش مولکول‌ها افزایش یافته و مولکول‌های CO_2 بیشتری می‌توانند به داخل لایه‌ها نفوذ کنند. با اشباع شدن فضای بین لایه‌ای با مولکول‌های CO_2 ، دیگر مولکول‌های N_2 دسترسی به این فضا نداشته و انتخاب‌پذیری در این ناحیه افزایش می‌یابد. اما با افزایش دما به ۳۲۳ K انتخاب‌پذیری به شدت کاهش یافته و به یک نزدیک شده است. با افزایش دما از ۲۹۸ K به ۳۲۳ K جنبش مولکولی به حدی افزایش یافته که باعث شده مولکول‌های CO_2 به جای آن که جذب لایه‌ها شوند به راحتی از لایه‌ها عبور کنند و در ناحیه M3 ظاهر شوند. اما همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده بود در این دما نیز مولکول‌های N_2 چندانی نمی‌توانند از غشا عبور کنند. در نتیجه انتخاب‌پذیری در ناحیه M2 به شدت کاهش یافته است. در ناحیه M3 (ناحیه‌ای که در ابتدا خلاء بود) لایه‌های گرافترینی انتخاب‌پذیری بالایی برای CO_2 دارند و این موضوع، موثر بودن این غشای سه لایه را در جداسازی CO_2 از N_2 نشان می‌دهد.

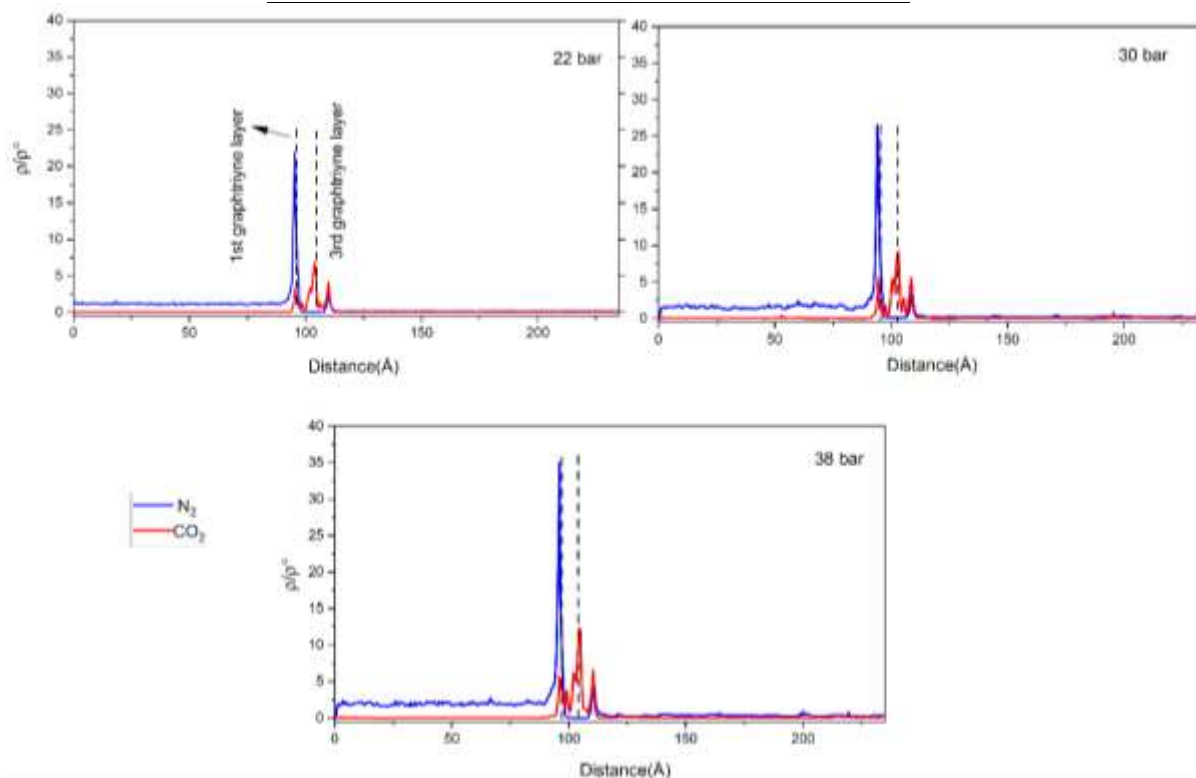
جدول ۴: مقادیر انتخاب‌پذیری محاسبه شده CO_2 نسبت به N_2 در سه ناحیه M1، M2 و M3 در در دماهای ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۲۳ کلین در فشار ۳۰ bar

دما (K)	انتخاب‌پذیری		
	M1	M2	M3
۲۷۳	۰/۳۳	۱۵/۳	۵۷۶
۲۹۸	۰/۵۰	۱۱۸	۴۸
۳۲۳	۰/۵۷	۱/۲	۱۴۱

برای آن که اثر تعداد مولکول گازهای CO_2 و N_2 با همان کسر مولی مورد مطالعه، روی جذب، عبور و انتخاب‌پذیری مشخص شود شبیه‌سازی‌هایی در مجموعه NVT با سه مقدار متفاوت از تعداد مولکول‌های اولیه انجام شد. فشارهای اولیه گاز براساس تعداد مولکول‌های بارگذاری شده در جعبه شبیه‌سازی با حجم معین و در دمای ۲۹۸K، با استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل برابر ۲۲، ۳۰ و ۳۸ بار به دست آمد. پس از انجام شبیه‌سازی‌ها و جمع‌آوری داده‌های لازم، نمودار ρ/ρ^0 بر حسب فاصله برای سه فشار اولیه مورد مطالعه، ترسیم گردید. نمودارهای شکل ۹ نشان می‌دهند که با افزایش فشار اولیه، ارتفاع پیک مربوط به مولکول‌های N_2 در ناحیه M1 افزایش قابل توجهی داشته، هرچند ارتفاع پیک مربوط به مولکول‌های CO_2 در ناحیه M2 نیز کمی بلندتر شده است. این موضوع به خوبی توانایی جداسازی CO_2 از N_2 با غشای دارای ۳ لایه گرافترین را مشخص می‌کند. همچنین مقادیر انتخاب‌پذیری CO_2 نسبت به N_2 برای سه ناحیه M1، M2 و M3 در سه فشار اولیه ۲۲، ۳۰ و ۳۸ بار و در دمای ۲۹۸K با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۵ گزارش شده است.

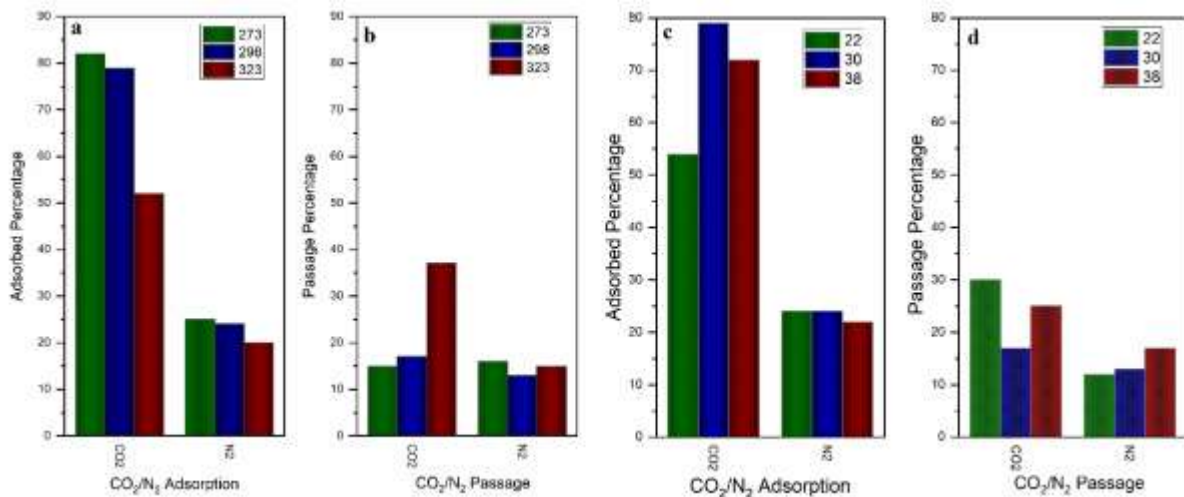
جدول ۵: انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ در سه ناحیه M1، M2 و M3 در فشارهای اولیه مختلف در دمای ۲۹۸K

فشار اولیه (بار)	انتخاب‌پذیری		
	M1	M2	M3
۲۲	۰/۴۹	۱۶	۳۳۷
۳۰	۰/۵۰	۱۱۸	۴۸
۳۸	۰/۵۴	۱۰/۸	۱۸۴۸



شکل ۹- نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله برای مخلوط $0.2\text{CO}_2+0.8\text{N}_2$ در شبیه‌سازی‌های NVT در فشارهای اولیه مختلف و در دمای ۲۹۸K مقادیر موجود در جدول ۵ نشان می‌دهد که در فشار ۳۰ بار در قسمت M2؛ یعنی بین لایه‌ها، بیشترین انتخاب‌پذیری و در ناحیه M3 کمترین انتخاب‌پذیری وجود دارد. با افزایش فشار از ۲۲ به ۳۰ بار مولکول‌های CO₂ بیشتری وارد لایه‌ها شده و بین لایه‌های گرافترین در ناحیه M2 جذب می‌شوند. در نتیجه انتخاب‌پذیری در این ناحیه افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، به دلیل محبوس شدن بیشتر مولکول‌های CO₂ بین لایه‌ها، تعداد مولکول‌های CO₂ که به ناحیه M3 وارد شده‌اند به شدت کاهش یافته و به تبع آن انتخاب‌پذیری در ناحیه M3 برای فشار ۳۰ بار نسبت به دو فشار ۲۲ و ۳۸ بار کاهش می‌یابد. افزایش فشار از ۳۰ به ۳۸ بار، بر عبور مولکول‌های CO₂ از بین لایه‌ها اثر بیشتری گذاشته است. به عبارت دیگر، با افزایش فشار، مولکول‌های CO₂ جذب شده بین لایه‌ها از ناحیه M2 خارج شده و به ناحیه M3 وارد می‌شوند. در نتیجه انتخاب‌پذیری ناحیه M2 کاهش و ناحیه M3 افزایش پیدا می‌کند. همچنین به منظور مقایسه بهتر بین میزان جذب و عبور دو گاز تحت دماها و فشارهای مورد مطالعه در مجموعه NVT، درصد جذب و عبور با استفاده از تعداد مولکول‌ها در مخلوط اولیه و همچنین تعداد مولکول‌های جذب شده در ناحیه M2 و تعداد مولکول‌های عبور کرده از غشا در ناحیه M3 برای هر یک از گازهای CO₂ و N₂ محاسبه و به صورت نمودارهای میله‌ای

در شکل ۱۰ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که معیار انتخاب مولکول‌های جذب شده به این صورت بوده است که تمامی مولکول‌های گاز که در فضای بین لایه‌ها به دام افتاده‌اند به اضافه مولکول‌هایی که تا فاصله ۴ انگسترومی از لایه بیرونی غشا قرار داشتند، به عنوان مولکول‌های جذب شده انتخاب شدند. در نتیجه، مولکول‌هایی که در ناحیه M3 قرار داشته و فاصله آن‌ها از لایه بیرونی غشا بیشتر از ۴ انگستروم بود، جزء مولکول‌های عبور کرده در نظر گرفته شدند.



شکل ۱۰ - درصد جذب در ناحیه M2 و درصد عبور از غشا و ورود به ناحیه M3 برای دو گاز دی‌اکسیدکربن و نیتروژن در دماهای مختلف و در فشار ۳۰ bar (a,b) و در فشارهای مختلف و در دمای ۲۹۸ K (c,d)

نمودارهای موجود در شکل ۱۰ نشان می‌دهند که با وجود این که کسر مولی N₂ در مخلوط اولیه ۴ برابر کسر مولی CO₂ است اما درصد جذب مولکول‌های N₂ در فشارها و دماهای مختلف به طور قابل توجهی کمتر از مولکول‌های CO₂ است. به عبارت دیگر با وجود تعداد بیشتر مولکول‌های N₂ در مخلوط اولیه، مولکول‌های CO₂ به دام افتاده بین لایه‌های گرافت‌ترین مانع ورود مولکول‌های N₂ به داخل غشا شده‌اند در نتیجه، هم مقدار جذب و به تبع آن مقدار عبور گاز N₂ با تغییر شرایط دما و فشار تغییر چندانی نکرده است. همچنین به خوبی می‌توان دید که با افزایش دما به ۳۲۳ K و یا افزایش فشار به ۳۸ bar درصد عبور مولکول‌های CO₂ از بین لایه‌های گرافت‌ترین افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است و همین موضوع باعث کاهش انتخاب‌پذیری در ناحیه M2 و افزایش انتخاب‌پذیری در ناحیه M3 در دما و فشار مذکور گردیده است (جداول ۴ و ۵ را ببینید). نمودارهای موجود در شکل ۱۰ نشان می‌دهند که بیشترین جذب در فشار ۳۰ bar و دمای ۲۹۸ K اتفاق افتاده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، توانایی و عملکرد غشای سه لایه‌ی گرافت‌بینی برای جداسازی گاز CO₂ از N₂ در دماها و فشارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مختلفی با استفاده از دو مجموعه NPT و NVT در شرایط ترمودینامیکی متفاوت انجام شدند. برای واقعی‌تر شدن نتایج، در تمام شبیه‌سازی‌ها کسر مولی ۰/۲ برای CO₂ و ۰/۸ برای N₂

در نظر گرفته شد که به ترکیب گاز خروجی دودکش نزدیکتر باشد. شبیه‌سازی‌های NPT در دماها و فشارهای مختلفی انجام شد و نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله در شرایط مختلف دما و فشار و نمودار مقدار جذب برحسب دما و همین‌طور برحسب فشار ترسیم شدند. همچنین، مقادیر انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ بین لایه‌ها در دماهای مختلف و در فشارهای مختلف محاسبه شدند. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که با افزایش دما در فشار ثابت، جذب مولکول‌های CO₂ بین لایه‌های گرافتریینی غشا، کمی کاهش می‌یابد اما کاهش جذب مولکول‌های N₂ با افزایش دما به قدری شدید است که انتخاب‌پذیری جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد. برعکس، افزایش فشار در دمای ثابت باعث عبور بیشتر مولکول‌های گاز از بین لایه‌های گرافتریینی شده و انتخاب‌پذیری بین لایه‌ها را کاهش می‌دهد. نمودارهای میانگین مربع جابجایی (MSD) بر حسب زمان برای گازهای CO₂ و N₂ در حضور و عدم حضور لایه‌های گرافتریینی در دماها و فشارهای مورد مطالعه نیز نتایج بالا را تایید کرد. با افزایش دما و یا افزایش فشار، MSD مولکول‌های CO₂ در حضور لایه‌های گرافتریینی تغییر چندانی را نشان ندادند؛ اما MSD مولکول‌های N₂ با افزایش دما، افزایش و با افزایش فشار کاهش یافتند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب‌پذیری مولکول‌های CO₂ نسبت به N₂ با افزایش دما افزایش و با افزایش فشار کاهش می‌یابد. در شبیه‌سازی‌ها با مجموعه NVT، جعبه شبیه‌سازی به سه قسمت M1، M2 و M3 تقسیم گردید که ناحیه M1 محتوی مولکول‌های مخلوط گازی CO₂ و N₂ به نسبت ۰/۲ به ۰/۸، ناحیه M2 شامل لایه‌های گرافتریینی و ناحیه M3، خلاء در نظر گرفته شد. شبیه‌سازی‌ها در دماها و فشارهای اولیه مختلفی انجام شد و نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله در شرایط مختلف دما و فشار اولیه ترسیم گردید. نتایج این نمودارها نشان داد که در دماهای مورد مطالعه، N₂ در ناحیه M1 و CO₂ در ناحیه M2 بلندترین پیک را دارد. به عبارت دیگر، با وجودی که مقدار N₂ در مخلوط گازی ۴ برابر مقدار CO₂ بود اما غشای ۳ لایه‌ی گرافتریینی مانند سدی در مقابل عبور مولکول‌های N₂ عمل کرده و بیشتر مولکول‌های CO₂ بین لایه‌های غشا به دام افتادند. همچنین مشخص شد که انتخاب‌پذیری CO₂ نسبت به N₂ در ناحیه M2، در دمای ۲۹۸ K بیشترین و در دمای ۳۲۳ K کمترین مقدار است. با افزایش دما از ۲۷۳ K به ۲۹۸ K، مولکول‌های CO₂ بیشتری بین لایه‌های غشای گرافتریینی به دام افتادند؛ اما با افزایش دما از ۲۹۸ K به ۳۲۳ K و افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها، مولکول‌های CO₂ به جای آن که جذب غشا شوند، بیشتر از بین غشا عبور کردند و این موضوع باعث کاهش انتخاب‌پذیری در ناحیه M2 در دمای ۳۲۳ K گردید. بررسی فشارهای اولیه مختلف روی نمودارهای ρ/ρ^0 برحسب فاصله نیز نشان داد که در این حالت نیز بلندترین پیک برای N₂ در ناحیه M1 و برای CO₂ در ناحیه M2 مشاهده می‌شود و با افزایش فشار اولیه، ارتفاع پیک مربوط به هر دو مولکول N₂ و CO₂ در نواحی گفته شده بلندتر می‌شود که این موضوع به خوبی توانایی جداسازی CO₂ از N₂ با غشای دارای ۳ لایه گرافتریینی را مشخص می‌کند. با توجه به یافته‌های شبیه‌سازی در هر دو مجموعه، بهترین عملکرد غشای ۳ لایه‌ی گرافتریینی برای جداسازی

CO₂ از N₂ دمای ۲۹۸ K و فشار ۳۰ bar است. در این شرایط ترمودینامیکی جذب CO₂ بیشتری انجام می‌شود و به تبع آن، انتخاب‌پذیری بین لایه‌های غشا بالاترین مقدار است.

۵- مراجع

- [1] P.J. Reddy, *Clean coal technologies for power generation*: CRC Press (2013)
- [2] T. Wilberforce, A. Olabi, E.T. Sayed, K. Elsaid, and M.A. Abdelkareem, *Sci. Total Environ.* (2020) 143203.
- [3] S. Ghosh, M. Sevilla, A.B. Fuertes, E. Andreoli, J. Ho, and A.R. Barron, *J. Mater. Chem. A* **4**(38) (2016) 14739.
- [4] A. Modak and S. Jana, *Micropor. Mesopor. Mat.* **276** (2019) 107.
- [5] S. Wuttke, *Introduction to Reticular Chemistry. Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks* By Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. (2019), Wiley Online Library.
- [6] L.C. Lin, J. Kim, X. Kong, E. Scott, T.M. McDonald, J.R. Long, J.A. Reimer, and B. Smit, *Angew. Chem.* **125**(16) (2013) 4506.
- [7] N. Huang, G. Day, X. Yang, H. Drake, and H.-C. Zhou, *Sci. China Chem.* **60**(8) (2017) 1007.
- [8] Z. Xiang, R. Mercado, J.M. Huck, H. Wang, Z. Guo, W. Wang, D. Cao, M. Haranczyk, and B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **137**(41) (2015) 13301.
- [9] J. Schrier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **4**(7) (2012) 3745.
- [10] H. Du, J. Li, J. Zhang, G. Su, X. Li, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **115**(47) (2011) 23261.
- [11] H. Liu, S. Dai, and D.-e. Jiang, *Nanoscale* **5**(20) (2013) 9984.
- [12] Z. Meng, X. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, Y. Wang, Q. Shi, D. Rao, Y. Liu, K. Deng, and R. Lu, *ACS Appl. Mater. Inter.* **8**(41) (2016) 28166.
- [13] Y. Tao, Q. Xue, Z. Liu, M. Shan, C. Ling, T. Wu, and X. Li, *ACS Appl. Mater. Inter.* **6**(11) (2014) 8048.
- [14] A. Ali, R. Pothu, S.H. Siyal, S. Phulpoto, M. Sajjad, and K.H. Thebo, *Mater. Sci. Energy Technol.* **2**(1) (2019) 83.
- [15] Z. Negaresh and M. Fazli, *J. Appl. Chem.* **17**(63) (2021) 23, in Persian.
- [16] N. Nidamanuri, Y. Li, Q. Li, and M. Dong, *Eng. Sci.* **9**(7) (2020) 3.
- [17] M. Bartolomei and G. Giorgi, *ACS Appl. Mater. Inter.* **8**(41) (2016) 27996.
- [18] Y.B. Apriliyanto, N. Faginas Lago, A. Lombardi, S. Evangelisti, M. Bartolomei, T. Leininger, and F. Pirani, *J. Phys. Chem. C* **122**(28) (2018) 16195.
- [19] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, and G. Giorgi, *Carbon* **95** (2015) 1076.
- [20] R. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **87**(11) (1987) 6687.
- [21] J. Hou, Z. Yin, Y. Zhang, and T. Chang, *J. Appl. Mech.* **82**(9) (2015) 94501.
- [22] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, and D. Zhu, *Chem. Commun.* **46**(19) (2010) 3256.

- [23] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, *Phys. Rev. B* **58**(16) (1998) 11009.
- [24] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M.I. Hernández, J. Campos-Martínez, F. Pirani, and G. Giorgi, *J. Phys. Chem. C* **118**(51) (2014) 29966.
- [25] S.W. Cranford and M.J. Buehler, *Nanoscale* **4**(15) (2012) 4587.
- [26] L. Fang and Z. Cao, *J. Phys. Chem. C* **124**(4) (2020) 2712.
- [27] Y. Jiao, A. Du, M. Hankel, V. Rudolph, and S.C. Smith, *Chem. Commun.* **47**(43) (2011) 11843.
- [28] K. Xu, N. Liao, M. Zhang, and W. Xue, *Int. J. Hydrogen Energ.* **45**(53) (2020) 28893.
- [29] L. Zhao, P. Sang, S. Guo, X. Liu, J. Li, H. Zhu, and W. Guo, *Appl. Surf. Sci.* **405** (2017) 455.
- [30] X. Zheng, B. Liu, and G. Chen, *Mol. Simulat.* **47** (2021) 1.
- [31] K. Azizi, S.M.V. Allaei, A. Fathizadeh, A. Sadeghi, and M. Sahimi, *Sci. Rep. UK*, **11** (2021) 16325.
- [32] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M.I. Hernández, J. Campos-Martínez, F. Pirani, G. Giorgi, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Let.* **5**(4) (2014) 751.
- [33] J. Jiang and S.I. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **127**(34) (2005) 11989.
- [34] A. Khorsandi-Langol and S.M. Hashemianzadeh, *J. Phys. Chem. C* **123**(25) (2019) 15523.
- [35] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**(1) (1995) 1.
- [36] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, and A.T. Hagler, *PROTEINS* **4**(1) (1988) 31.
- [37] C. Murthy, K. Singer, M. L. Klein and I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **41** (6) (1980) 1387.