

بررسی عملکرد تعدادی از جاذب‌های زئولیتی در جداسازی مخلوط گازهای هیدروژن و دوتریم با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو

بهزاد حقیقی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

محسن نجفی

موسسه پژوهش چرخه سوخت هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

چکیده: جداسازی بر اساس جذب مولکول‌های هیدروژن و دوتریم در مخلوط دوتایی آن‌ها، توسط پانزده زئولیت گوناگون در دمای ۷۷K و فشار محیط با استفاده از روش شبیه‌سازی کلاسیکی مونت-کارلو بنیادی بزرگ شبیه‌سازی شد. برای شبیه‌سازی گازهای هیدروژن و دوتریم از مدل سه جایگاهی آن‌ها استفاده شد تا اثر دمای ۷۷K در نظر گرفته شود. فاکتور جداسازی بر اساس مقدار جذب سطحی گازها هیدروژن و دوتریم، احتمال توزیع انرژی در روزنه‌ها زئولیت‌ها و انرژی‌های بین مولکولی، الکترواستاتیکی، واندروالسی و میانگین انرژی کل سامانه‌ها محاسبه شدند. از نتیجه‌های این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که برخی از زئولیت‌ها مانند ZON، VSV، ACO و EUO توانایی بهتری در جداسازی مولکول‌های هیدروژن و دوتریم با مقدارهای ضریب جداسازی بین ۱/۲۸ تا ۱/۴۶ دارند. همچنین دما به عنوان عامل ترمودینامیکی و نیز شیمی روزنه‌های نانومتری زئولیت‌ها و تنوع شکل روزنه‌ها در یک نوع زئولیت می‌تواند بر جذب سطحی گازها و در نتیجه در جداسازی آن‌ها مؤثر واقع شود.

واژگان کلیدی: هیدروژن، دوتریم، جداسازی، هنگرد بنیادی بزرگ، زئولیت

KEYWORDS: Hydrogen, Deuterium, Separation, Grand Canonical Ensemble, Zeolite

مقدمه

حرکت نوترون‌ها در واکنش‌های شکافت هسته‌ای و در واکنش‌های همجوشی هسته‌ای اشاره کرد [۱-۲]. همچنین ترکیب‌های دوتریم در پژوهش‌های زیست‌شناسی و شیمی مورد نیاز هستند [۳-۴]. دانشمندان بر این باورند که غربال یا جداسازی گازهای هیدروژن و دوتریم مانند روش جداسازی به روش نفوذ گرمایی و

عنصر دوتریم (D) شامل یک پروتون و یک نوترون در هسته به عنوان هیدروژن سنگین شناخته می‌شود که رادیواکتیو نیست. این عنصر در حالت مولکولی به صورت گاز دوتریم (D_2) همانند گاز H_2 وجود دارد. از کاربردهای دوتریم که به طور گسترده‌ای در صنعت هسته‌ای استفاده می‌شود، می‌توان به عنوان کُند کننده در کاهش

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: haghghi.behzad@gmail.com

جرم مولکولی H_2 است و حجم مولکولی D_2 کمی از H_2 کم‌تر است، طبق قانون نفوذ مولکولی گراهام، D_2 در مقایسه با H_2 باید نفوذپذیری بیش‌تری را نشان دهد [۱۰]. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که به دلیل برهمکنش‌های مولکولی قوی، D_2 را نمی‌توان از H_2 جداسازی کرد [۱۰]. بنابراین استفاده از زئولیت‌های این پژوهش برای جداسازی این مخلوط بی‌ثمر است.

همچنین پژوهشی برای جداسازی D_2 از H_2 در دو دمای ۷۷ و ۲۹۵ K توسط زئولیت‌های NaX که با MnO_2 اصلاح شده است انجام شد [۱۱]. نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت جذب هیدروژن در ۲۹۵K با استفاده از NaX نیمه اصلاح شده با MnO_2 تا ۳۰٪ افزایش خواهد داشت در حالی که جذب هیدروژن در دمای ۷۷K حتی با اصلاح کامل NaX توسط MnO_2 کم‌تر می‌شود. این نتیجه‌ها نشان داد که با ۴٪ اصلاح NaX، اختلاف بین ظرفیت جذب هیدروژن و دوتریم در ۹bar و ۷۷K حدود ۱۱٪ است در حالی که این اختلاف برای نمونه‌ها در دمای ۲۹۵K بسیار کوچک‌تر است [۱۱]. در واقع، کلید جداسازی D_2 از H_2 در یک مخلوط دوتایی، افزایش اختلاف جذب یکی نسبت به دیگری در خلل و فرج نانومتری جاذب است. این مهم می‌تواند از تغییر شرایط ترمودینامیکی تا تغییر نانو ساختارها و جاذب مورد بررسی و تحلیل قرار گیرد.

اخیرا پژوهش دیگری برای جداسازی D_2 از H_2 از یک مخلوط دوتایی در بازه دمایی ۳۰ الی ۷۷K با استفاده از زئولیت A۵ انجام شد [۱۲]. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین جداسازی در دمای ۳۰K و کم‌ترین جداسازی در ۵۰K و فشار ۵۰mbar به ترتیب مقدارهای ۸/۸۳ و ۳/۹۶ را داشته است [۱۲]. نتیجه‌های این نشان می‌دهد که از نظر ترمودینامیکی دما نسبت به فشار در جداسازی D_2 از H_2 دارای اهمیت‌تر است.

از دیگر پژوهش‌های مهم دیگر در این زمینه، مقایسه جذب D_2 و H_2 در دمای ۷۷K در زئولیت‌های A۵، Y و X۱۰ است [۱۳]. نتیجه‌ها این پژوهش نیز نشان داد که ضریب جداسازی در A۵ بیش‌ترین و در X۱۰ کم‌ترین بوده است. همچنین با افزایش قطر روزه‌ها یک جاذب، اثر جداسازی ایزوتوپ هیدروژن کاهش یافته است [۱۳]. پژوهش‌های همانند دیگری نیز در این راستا انجام شده است که در آن‌ها جداسازی D_2 از H_2 را در زئولیت‌های گوناگون بررسی کرده‌اند که نتیجه‌های آن‌ها قابل ملاحظه نیست [۱۴].

در برخی از پژوهش‌ها با دستکاری در نسبت Si/Al در یک زئولیت نتیجه‌های جداسازی تغییر کرده است. به طور نمونه، جداسازی

غریب مولکولی توسط نانو ساختارهایی مانند زئولیت‌ها، نانولوله‌ها، چارچوب‌های آلی-فلزی می‌تواند هزینه‌های تولید دوتریم برای تولید و پژوهش برق هسته‌ای را کاهش دهد [۵]. به همین علت همواره در تلاش برای پیدا کردن روش‌ها، ترکیب‌های شیمیایی و ابزارهایی هستند تا بتوانند به این مهم دست پیدا کنند. یکی از روش‌هایی که پژوهشگران معتقدند می‌تواند به طور سریع‌تر و کارآمدتر دوتریم را استخراج کند، به‌کارگیری غشاهای ویژه غشاهایی با ضخامت اتمی است [۷-۵].

از جمله ترکیب‌های شیمیایی که جزو نانو ساختارها نیز محسوب می‌شوند زئولیت‌ها هستند که به عنوان غشاهایی برای جذب و جداسازی گازها و سیالات از دیر باز به ویژه در صنایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند. زئولیت‌ها مواد معدنی هستند که ب‌طور عمده از آلومینوسیلیکات تشکیل شده‌اند و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به عنوان جاذب سطحی است. زئولیت‌ها به‌طور گسترده‌ای در صنعت برای تصفیه آب، به عنوان جاذب و برای تهیه مواد پیشرفته استفاده می‌شوند. همچنین در پزشکی و کشاورزی نیز کاربرد دارند. زئولیت‌های طبیعی نیز یافت می‌شوند. موارد استفاده زئولیت‌های سنتزی و طبیعی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها نشأت می‌گیرد که خود آن‌ها هم به نوبه خود تابعی از ساختمان بلوری و ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها است. از جمله کاربردهای زئولیت‌ها در راکتورها، بازسازی آن‌ها و کاربرد در مدیریت زباله‌های اتمی است [۸]. شکل ۱، ساختار بلوری برخی از زئولیت‌های مهم را نشان می‌دهد.

یکی از پژوهش‌های اخیر در مورد توانایی جداسازی ایزوتوپی زئولیت‌ها، گزارش جداسازی موفقیت آمیز با حداقل مصرف انرژی با استفاده از یک زئولیت دارای کاتیونهای سزیم است که جداسازی ایزوتوپی H_2/D_2 را نشان داده است. این جداسازی در دمای متوسط ۲۹۳ K و فشار ۰/۱۷ MPa انجام شده است. استفاده از این زئولیت که به نوع CHA معروف است (برای توصیف بهتر ساختار بلوری آن به شکل ۱ رجوع شود)، برای جداسازی ایزوتوپی گازهای هیدروژن و دوتریم می‌تواند از لحاظ انرژی در مقایسه با روش‌های جداسازی فعلی ایزوتوپی مانند تقطیر سرمازایی^۱ (تولید دماهای خیلی کم) مؤثرتر بوده (همراه با کاهش مصرف انرژی) و برای جدا کردن D_2 با غلظت کم ۱/۵۶٪ از H_2 کاربرد داشته باشد [۹].

در پژوهش دیگری، برای جداسازی D_2/H_2 (جداسازی D_2 از H_2) در یک مخلوط دوتایی در دمای اتاق از زئولیت SOD، LTA و FAU استفاده شد [۱۰]. از آن جا که جرم مولکولی D_2 دو برابر

(۱) Cryogenic

با توجه به بررسی مقاله‌های مهم، می‌توان نتیجه گرفت که نوع ساختار جاذب یعنی ساختار بلوری، شکل روزنه‌ها علاوه بر عامل ترمودینامیکی دما می‌تواند بر جداسازی D_2 از H_2 در مخلوط دوتایی آن‌ها مؤثر باشند. این ایده موجب شده است تا این پژوهش با در نظر گرفتن تعداد پانزده زئولیت گوناگون (شکل ۱) که دارای شکل روزنه‌های گوناگونی هستند، جداسازی D_2 از H_2 در مخلوط دوتایی آن‌ها با کسر مولی یکسان و در دمای ۷۷K را مورد بررسی قرار دهد. به این ترتیب، بخش‌های ۲ و ۳ به نظریه و جزئیات شبیه‌سازی مونت-کارلو در مجموعه بندادی بزرگ خواهد پرداخت. همچنین بخش ۴ نتیجه‌های به دست آمده را تحلیل و بررسی می‌کند و بخش ۵ نتیجه‌گیری نهایی را ارائه می‌نماید.

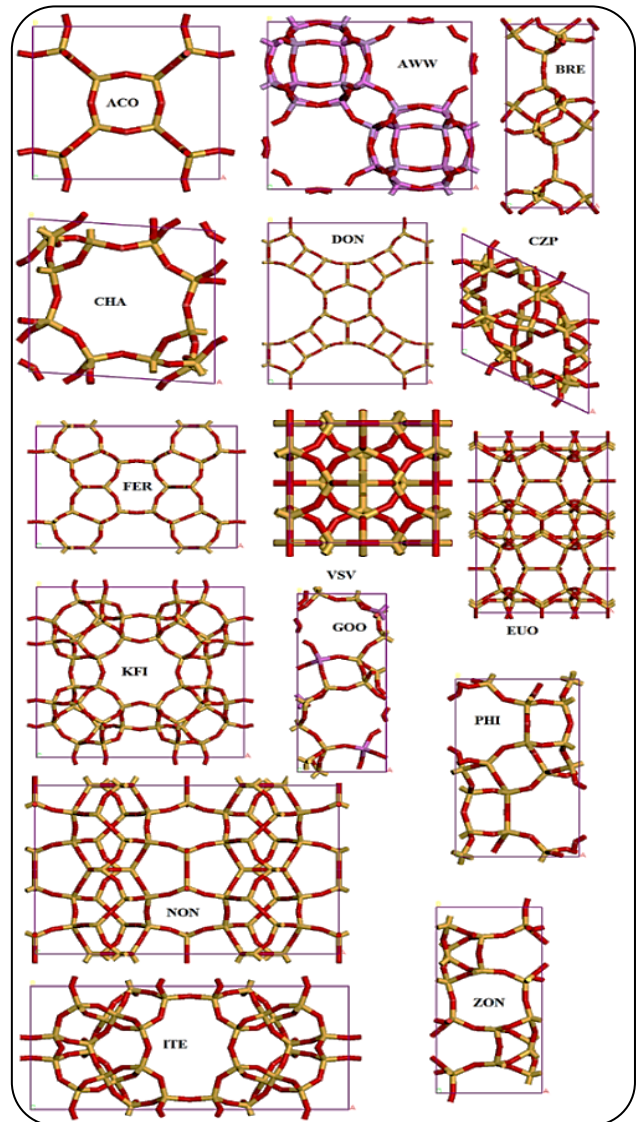
نظریه شبیه‌سازی مونت-کارلو در مجموعه بندادی بزرگ

در این نوع از شبیه‌سازی مونت-کارلو، از مجموعه بندادی بزرگ استفاده می‌شود. در مکانیک آماری، مجموعه بندادی بزرگ مجموعه آماری است که برای نشان دادن حالت‌های ممکن یک سامانه مکانیکی از ذره‌ها که در تعادل ترمودینامیکی (گرمایی و شیمیایی) با یک مخزن هستند استفاده می‌شود [۱۷]. این سامانه باز است، به این معنا که سامانه می‌تواند انرژی و ذره‌ها را با یک مخزن مبادله کند، به طوری که حالت‌های ممکن سامانه می‌تواند در هر دو انرژی کل و تعداد کل ذره‌های آن‌ها متفاوت باشد. حجم سامانه، شکل و مختصات بیرونی دیگر در همه حالت‌های ممکن سامانه، یکسان نگه داشته می‌شود. متغیرهای ترمودینامیکی، پتانسیل شیمیایی (μ) و دمای مطلق (T) هستند. مجموعه همچنین وابسته به متغیرهای مکانیکی مانند حجم (V) است که تحت تأثیر حالت درونی سامانه است. بنابراین این مجموعه گاهی مجموعه $VT\mu$ نیز نامیده می‌شود. در طول شبیه‌سازی هر یک از این سه پارامتر ترمودینامیک ثابت هستند. بنابراین تعداد کل ذره‌ها، N دارای افت و خیز است [۱۸]. بر این اساس تابع پارش مجموعه بندادی بزرگ $\mathcal{E}(V, T, \mu)$ به صورت زیر است:

$$\mathcal{E}(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{\frac{\mu N - E_{Nj}(V)}{k_B T}} \quad (1)$$

که در این معادله ثابت بولتزمن است. همچنین N ، μ ، T و $E_{Nj}(V)$ به ترتیب، تعداد ذره‌ها، پتانسیل شیمیایی، دمای مطلق و انرژی تراز j ام هستند. این تابع نقش پلی را دارد که از یک طرف به ویژگی‌های میکروسکوپی سامانه بستگی دارد و از طرف دیگر به ویژگی‌های ماکروسکوپی سامانه بستگی دارد (معادله ۲):

$$PV = k_B T \ln \mathcal{E}(V, T, \mu) \quad (2)$$



شکل ۱ - ساختار بلوری زئولیت‌هایی که در این مقاله از آن‌ها استفاده شد

بر پایه جذب در زئولیت‌های FAU دارای کاتیون‌های کوچک‌تر، بیش‌تر است [۱۵]. مقاله‌هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، جداسازی D_2 / H_2 را به صورت تجربی بررسی کرده بودند اما در این زمینه کم و بیش و به تعداد انگشت شماری مقاله‌ها با روش بررسی نظریه و محاسبه‌ها یا تلفیقی از روش‌های تجربی و محاسبه‌های عددی نیز یافت می‌شود. از جمله آن‌ها مقاله با عنوان غربال‌های مولکولی برای جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن است [۱۶]. نتیجه‌های این پژوهش که در سال ۲۰۱۹ میلادی منتشر شده است نشان داده است که پدیده غربال کوانتومی می‌تواند مسیری نوینی برای جداسازی‌های ایزوتوپی فراهم کند، هرچند نتیجه‌های آن چنان متفاوتی را گزارش نکرده‌اند [۱۶].

اشاره شد، شبیه‌سازی در مجموعه بندادی بزرگ در پتانسیل شیمیایی ثابت انجام می‌شود. پتانسیل شیمیایی یک کمیت ترمودینامیکی مهم برای محاسبه‌های تعادل فاز است. در طول سال‌ها چندین روش برای محاسبه پتانسیل شیمیایی به روش شبیه‌سازی مولکولی ارایه شده است. یکی از کارآمدترین روش‌ها به گونه‌ای است که یک ذره به صورت آزمایشی در درون سامانه قرار داده می‌شود و تغییر در انرژی پتانسیل محاسبه می‌شود. پتانسیل شیمیایی از نسبت تابع سامانه دارای $N + 1$ مولکول به تابع سامانه دارای N مولکول محاسبه می‌شود که در آن هر دو سامانه در شرایط همانند دما، حجم کل و فشار هستند. در عمل این نسبت به روش قرار دادن تصادفی مولکول فرضی در سامانه N مولکولی و محاسبه انرژی برهمکنش مولکول قرار داده شده با مولکول‌های باقی‌مانده مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۹]. در شبیه‌سازی مونت‌کارلو در مجموعه بندادی بزرگ، علاوه بر بررسی مجموعه از لحاظ انرژی و مناسب بودن آن، در مرحله بعد باید پتانسیل شیمیایی سامانه نیز اندازه‌گیری شود که به روش ذکر شده انجام می‌شود. البته نخست باید پتانسیل شیمیایی مخزن گاز مورد نظر با معادله زیر مشخص شود:

$$\mu_{start} = \mu^{\circ} + RT \ln P = k_B T \ln(\rho \Lambda^3) + RT \ln P \quad (۹)$$

در معادله اخیر μ_{start} پتانسیل شیمیایی اولیه یعنی پتانسیل شیمیایی مخزن گاز مورد نظر است و μ° پتانسیل شیمیایی استاندارد است. دانسیته ρ ، نیز با به کار بردن معادله گاز ایده‌آل محاسبه می‌شود. سپس در هر مرحله از شبیه‌سازی پس از حذف و اضافه و جابه‌جایی ذره‌ها و پس از این که از لحاظ انرژی بررسی شدند، پتانسیل شیمیایی هر مرحله توسط معادله زیر:

$$\mu_{simul.} = -k_B T \ln \left[\frac{1}{\rho \Lambda^3} \right] = -k_B T [\ln \langle \exp[-U(r)/k_B T] \rangle] \quad (۱۰)$$

محاسبه می‌شود و در صورتی که پتانسیل شیمیایی سامانه با پتانسیل شیمیایی مخزن گاز مورد نظر یکی شود شبیه‌سازی به پایان می‌رسد. در معادله ۱۰، $\mu_{simul.}$ پتانسیل شیمیایی سامانه شبیه‌سازی است.

جزئیات شبیه‌سازی مونت-کارلو در مجموعه بندادی بزرگ

شبیه‌سازی با استفاده از نرم افزار MUSIC [۲۰] برای محاسبه جذب گازها انجام شد. در این پژوهش ساختار همه زئولیت‌ها صلب، در نظر گرفته شد و شرایط مرزی تناوبی اعمال شد. جداسازی با در نظر گرفتن معادله زیر از ایزوترم جذب در ۷۷K و فشار کلی ۱/۰ atm محاسبه شد.

معادله (۲)، معادله پتانسیل ترمودینامیکی میکروسکوپی نامیده می‌شود. به عبارت دیگر این تابع در مجموعه بندادی بزرگ، همان نقشی را دارد که از ترمودینامیک آماری انتظار می‌رود (یعنی مرتبط کردن ویژگی‌های میکروسکوپی به ویژگی‌های میکروسکوپی). با توجه به این که پتانسیل شیمیایی به فعالیت λ ربط دارد:

$$\mu = k_B T \ln \lambda \quad (۳)$$

پس می‌توان نوشت:

$$E(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q(N, V, T) \quad (۴)$$

که در معادله اخیر $Q(N, V, T)$ تابع پارش مجموعه بندادی است. بنابراین معادله (۱) را می‌توان به صورت معادله (۵) نوشت:

$$E(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, V, T) e^{N\mu/k_B T} \quad (۵)$$

همچنین معادله اخیر را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z(T, V, N)}{\Lambda(T)^{3N} N!} e^{N\mu/k_B T} \quad (۶)$$

که Z را انتگرال پیکربندی می‌نامند، چون به موقعیت مولکول‌ها یا به عبارت دیگر به پیکربندی مجموعه ذره‌ها در سامانه بستگی دارد و به صورت زیر است:

$$Z(N, V, T) = \int dr^N \exp[-U(r^N)/k_B T] \quad (۷)$$

که در این معادله $U(r^N)$ انرژی برهمکنش و Λ را طول موج گرمایی دوبروی می‌نامند:

$$\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T} \quad (۸)$$

که در این معادله m جرم ذره است. یک شبیه‌سازی مونت-کارلو مجموعه بندادی بزرگ روش مناسبی برای شبیه‌سازی حالت تعادل جذب فیزیکی گاز بر روی نانو-ساختارهای متصل به مخزن گاز مورد نظر، با دما و فشار تعریف شده است. در این روش، برای فرایند جذب گاز، ساختار جاذب به یک مخزن گاز متصل شده است و گاز به درون جاذب نفوذ می‌کند. در حالت تعادل، دما و پتانسیل شیمیایی گاز جذب شده برابر با دما و پتانسیل شیمیایی گاز درون مخزن است. در یک شبیه‌سازی مونت-کارلو مجموعه بندادی بزرگ دما و پتانسیل شیمیایی مخزن و ساختار جاذب، به عنوان داده‌های معلوم به الگوریتم داده می‌شود و تعداد مولکول‌های گاز جذب شده و انرژی جذب، در حالت تعادل قابل محاسبه است. همان‌گونه که پیش‌تر نیز

اتم‌های آبی و H و سبز D و اتم بدون جرم، بنفش رنگ هستند. بارهای اتمی در شکل مشخص هستند.

با توجه به ماهیت کاتوره‌ای بودن شبیه‌سازی مونت-کارلو، خطای آماری آن قابل تخمین است. بر اساس خطا می‌توان تصمیم گرفت آیا تفاوت مشاهده شده در نتیجه‌های جذب شده بین دو مولکول معنادار است یا خیر. همان‌گونه که از معادله‌ها مشخص است هدف، محاسبه پتانسیل شیمیایی یا تعداد ذره‌های جذب شده است. خطای روش به کار گرفته شده در حدود چند مولکول است. این مسئله موجب تغییرهای قابل ملاحظه‌ای در نتیجه محاسبه‌ها نمی‌شود.

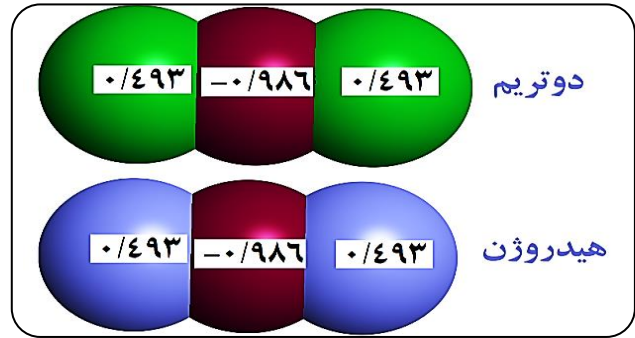
نتیجه‌ها و بحث

پس از انجام محاسبه‌ها و جمع‌آوری داده‌های زئولیت‌های مورد بررسی بر حسب این که کدام مناسب‌تر است برای جداسازی D_2 یا H_2 دسته بندی شدند. نمودار ۱، نشان دهنده مقدار جداسازی و دسته‌بندی زئولیت‌ها است.

همان‌گونه که از نمودار ۱ مشخص شده است، زئولیت‌های VSV و ZON برای جداسازی D_2 از مخلوط دوتایی مناسب‌تر (به ترتیب با مقدارهای جداسازی ۱/۴۶ و ۱/۲۸) و زئولیت‌های ACO و EUO هر دو با مقدار جداسازی ۱/۲۹ برای جداسازی H_2 از مخلوط دوتایی مناسب‌تر هستند. برای تفسیر این مقادارها از جداسازی می‌بایست نمودارهای توزیع انرژی و نیز سلول‌های شبیه‌سازی شده زئولیت‌ها دارای D_2 و H_2 را مورد بررسی قرار داد. سلول‌های شبیه‌سازی شده زئولیت‌ها می‌توانند درک ما را از انواع روزه‌ها و نقش اتمی آن‌ها در جذب و در نتیجه در جداسازی بیش‌تر نمایند.

به همین منظور، نمودارهای ۲ و ۳ که احتمال توزیع انرژی در زئولیت‌های دارای بیش‌ترین جداسازی یعنی VSV، ZON، ACO و EUO را باهم مقایسه می‌نمایند، ارائه شدند. همچنین شکل‌های ۳ و ۴ شمای توزیع انرژی در این زئولیت‌ها را نشان می‌دهند.

همان‌گونه که نمودارهای ۲ و ۳ نشان می‌دهند، در زئولیت‌هایی که احتمال توزیع انرژی D_2 بیش‌تر از H_2 است، جداسازی آن نیز بیش‌تر و برعکس در زئولیت‌هایی که احتمال توزیع انرژی H_2 بیش‌تر از D_2 است، جداسازی آن نیز بیش‌تر است. شایان ذکر است که احتمال توزیع انرژی از احتمال برهمکنش‌های بیش‌تر ناشی می‌شود. بنابراین داشتن احتمال برهمکنش زیادتر موجب می‌شود تا گازها در میدان



شکل ۲ - مدل‌های سه جایگاهی هیدروژن و دوتریم

$$S = \frac{q_{D_2}}{q_{H_2}} \frac{p_{D_2}}{p_{H_2}} \quad (10)$$

در این معادله S ضریب جداسازی، q_{D_2} مقدار گاز جذب شده D_2 و p_{D_2} فشار جزئی آن است. نیز q_{H_2} مقدار گاز جذب شده H_2 و p_{H_2} فشار جزئی آن است [۲۱-۲۳].

برهمکنش‌های کوتاه برد در فاصله‌های قطع^۱ ثابت، کمی کم‌تر از نصف کوچک‌ترین طول جعبه شبیه‌سازی مد نظر واقع شدند. هر اجرای شبیه‌سازی شامل 2×10^6 حرکت تصادفی با احتمال‌های ثابت در هر مرحله مونت-کارلو است که 1×10^6 حرکت اول مربوط به دوره تعادل در نظر گرفته شد و 1×10^6 حرکت نهایی برای محاسبه میانگین مجموعه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت.

برای شبیه‌سازی، مجموعه‌ای از پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز^۲ برای توصیف اتم‌های چارچوب زئولیت‌ها از میدان نیروی عمومی^۳ [۲۴] یا درایدینگ^۴ [۲۵] استفاده شد. همچنین هیدروژن و دوتریم توسط یک مدل سه جایگاهی لنارد-جونز [۲۶] مدل شدند که بار اتمی روی هر اتم قرار داده شده است و مرکز مدل از اتم بدون جرم دارای بار^۵ استفاده شده است (شکل ۲). همچنین برهمکنش‌های الکترواستاتیک توسط الگوریتم جمع‌الو^۶ [۲۷] محاسبه شدند. برای محاسبه‌های الکترواستاتیکی لازم است تا بار اتمی اتم‌های زئولیت‌ها نیز محاسبه شود. به این منظور نخست اطلاعات ساختاری آن‌ها از منابع معتبری که سنتز آن‌ها را گزارش کرده بودند، استخراج شد. سپس توسط محاسبه‌های تابعی چگالی محل اتم‌های هیدروژن در ساختار سه بعدی هر زئولیت پهنه شد. در پایان توسط روش تعادل باری توسعه یافته^۷ [۲۸] بار اتمی اتم‌های زئولیت‌ها به دست آمد.

(۱) cut-off

(۳) Universal Force Field (UFF)

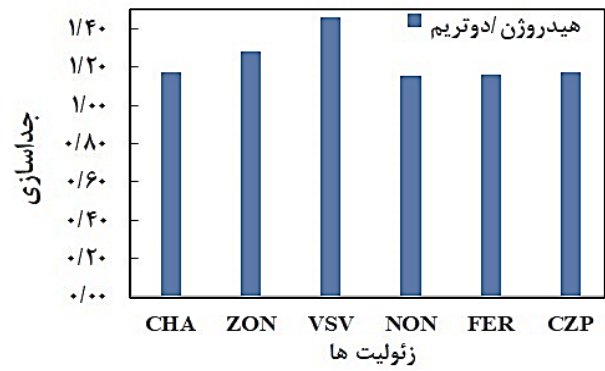
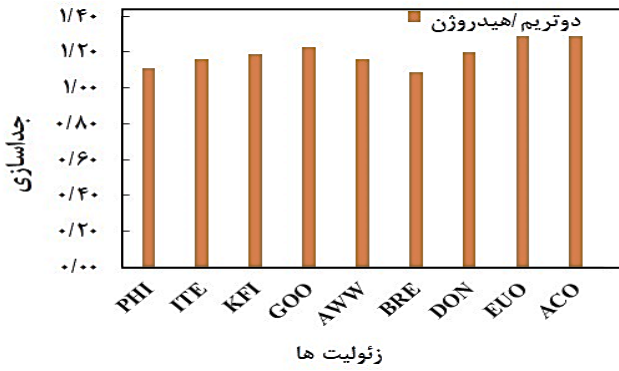
(۵) Dummy atom

(۷) Extended Charge equilibration (EC)

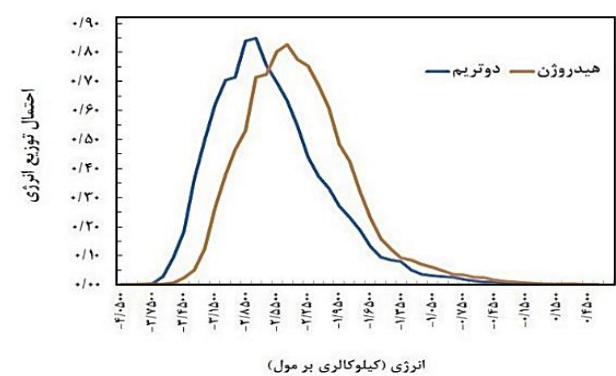
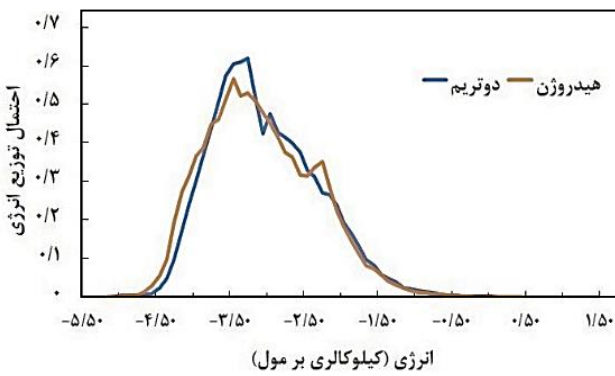
(۲) Lennard-Jones potential

(۴) DREIDING

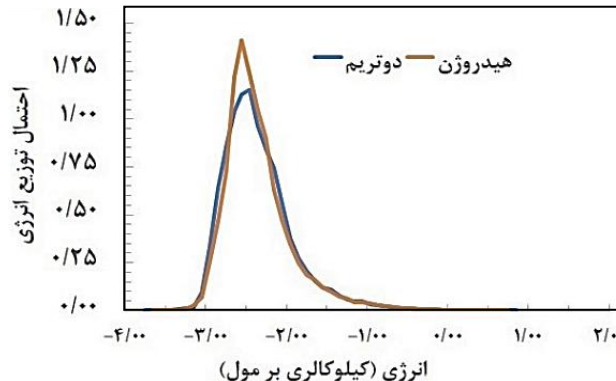
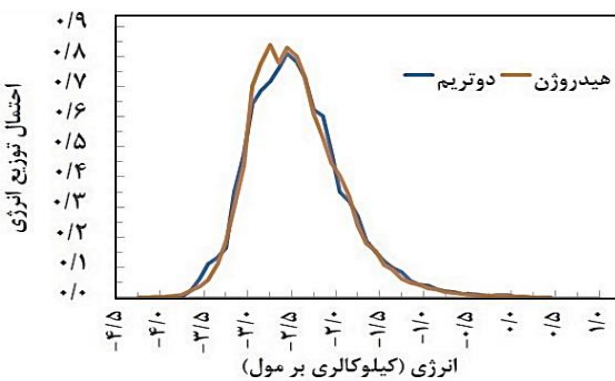
(۶) Ewald sum



نمودار ۱ - جداسازی D_2 / H_2 (راست) و H_2 / D_2 (چپ).



نمودار ۲ - توزیع انرژی برای جداسازی D_2 / H_2 در زئولیت‌های VSV (راست) و ZON (چپ)

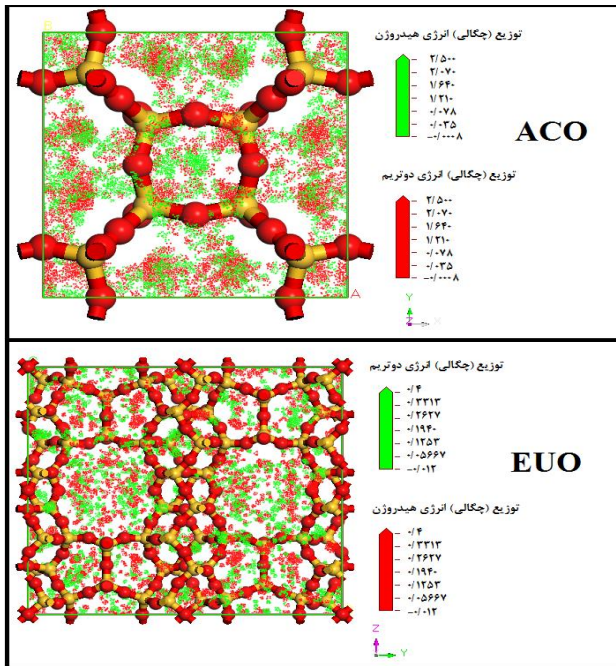


نمودار ۳ - توزیع انرژی برای جداسازی H_2 / D_2 در زئولیت‌های ACO (بالایی) و EUO (پایینی).

شکل‌های ۳ و ۴ نشان دهنده توزیع نسبتاً یکنواخت انرژی جذب در زئولیت‌ها هستند. همان‌گونه که در این شکل‌ها مشخص است، نقطه‌های رنگی مستعد جذب این گازها هستند. ذکر این نکته دارای اهمیت است که در مسئله جداسازی منظور جداسازی اضافی^۱ است که در همه مطالعه‌های تجربی و آزمایشگاهی مد نظر است. در واقع در نانو ساختارها، جداسازی براساس برهمکنش اتفاق می‌افتد.

نیروی اتم‌های زئولیت‌ها قرار گیرند و این به معنی جداسازی بهینه می‌باشد. به مفهوم خیلی ساده جداسازی یعنی یک گاز برهمکنش بیش‌تری نسبت به گاز دیگر با اتم‌های زئولیت داشته باشد. همچنین، شکل ۵ نمایش‌دهنده سلول‌های زئولیت‌های دارای H_2 و D_2 است. جدول ۱ مقادارهای انرژی‌های به‌دست آمده در پایان شبیه‌سازی جذب H_2 و D_2 را در زئولیت‌های نشان می‌دهد.

(1) excess



شکل ۴ - شمای توزیع انرژی برای جداسازی H_2 / D_2 در زئولیت‌های ACO (بالایی) و EUO (پایینی). نقطه‌های رنگی قرمز و سبز، احتمال جذب گازها در موقعیت‌های جذبی زئولیت‌ها را نشان می‌دهند.

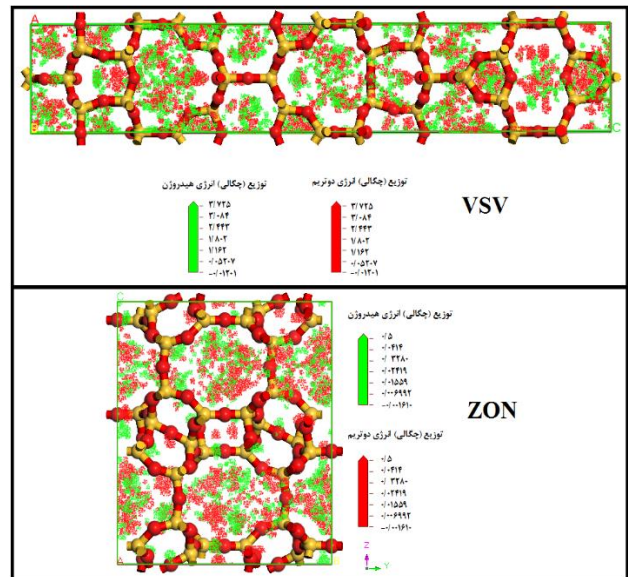
واندروالسی بین برهمکنش H_2 و D_2 با زئولیت‌ها وجود ندارد. البته این قابل پیشبینی است، زیرا این دو گاز ایزوتوپ یکدیگر و از نظر شیمیایی همانند هم هستند. اگرچه از نظر بار الکتریکی نیز هر دو گاز همانند هستند اما اختلاف انرژی الکترواستاتیکی بین برهمکنش H_2 و D_2 با زئولیت‌ها وجود دارد که عامل اصلی در اختلاف در سایر انرژی‌ها است. به نظر می‌رسد که وجود اختلاف انرژی الکترواستاتیکی بین برهمکنش H_2 و D_2 با زئولیت‌ها به علت شکل روزنه‌های زئولیت‌ها است که در ادامه بیش‌تر به آن پرداخته می‌شود. شایان ذکر است که چنان‌چه پرسشی از این قسم مطرح شود که "آیا اختلاف انرژی الکترواستاتیکی بین برهمکنش H_2 و D_2 با زئولیت‌ها به علت شکل روزنه‌های زئولیت‌ها است یا اندازه آن‌ها؟" خود می‌تواند به عنوان ایده بعدی این مقاله مورد توجه قرار گیرد. به طور اساسی یکی از چالش‌هایی که این مقاله به آن دست یافته است چگونگی ارتباط معنادار اندازه روزنه‌ها و شکل آن‌ها در جداسازی ایزوتوپ‌ها است که نیازمند مطالعه‌ها گسترده در حیطه مکانیک کوانتومی و دینامیک مولکولی است.

با توجه به نمودارهای ۲ و ۳ و نیز نتیجه‌های شکل‌های ۳ و ۴ و ۵ می‌توان به خوبی نتیجه گرفت که شکل روزنه‌های نانو ساختارها

جدول ۱ - انرژی‌ها در پایان شبیه‌سازی به تفکیک در واحد $\frac{kCal}{mole}$

انرژی غیرپیوندی	انرژی برهمکنش	انرژی کل	پتانسیل بندادی بزرگ
VSV -۹۸/۱۷۵۱	۴۲۵۸/۹۴۳۰	-۹۸/۱۷۵۱	-۹۸/۱۷۵۱
ZON -۱۴۸/۹۱۷۴	۵۲۹۷/۴۸۰۰	-۱۴۸/۹۱۷۴	-۱۴۸/۹۱۷۴
ACO -۳۹/۶۰۳۵	۱۸۱۲/۱۷۲۰	-۳۹/۶۰۳۵	-۳۹/۶۰۳۵
EUO -۱۵۹/۰۳۶۶	۷۶۸۳/۷۷۶۰	-۱۵۹/۰۳۶۶	-۱۵۹/۰۳۶۶

انرژی بین مولکولی	انرژی الکترواستاتیکی	انرژی واندروالسی
VSV ۴۳۵۷/۱۱۸۰	-۹۸/۱۷۵۱	۰/۰۰۰۰
ZON ۵۴۴۶/۳۹۷۰	-۱۴۸/۹۱۷۴	۰/۰۰۰۰
ACO ۱۸۵۱/۷۷۵۰	-۳۹/۶۰۳۵	۰/۰۰۰۰
EUO ۷۸۴۲/۸۱۲۰	-۱۵۹/۰۳۶۶	۰/۰۰۰۰



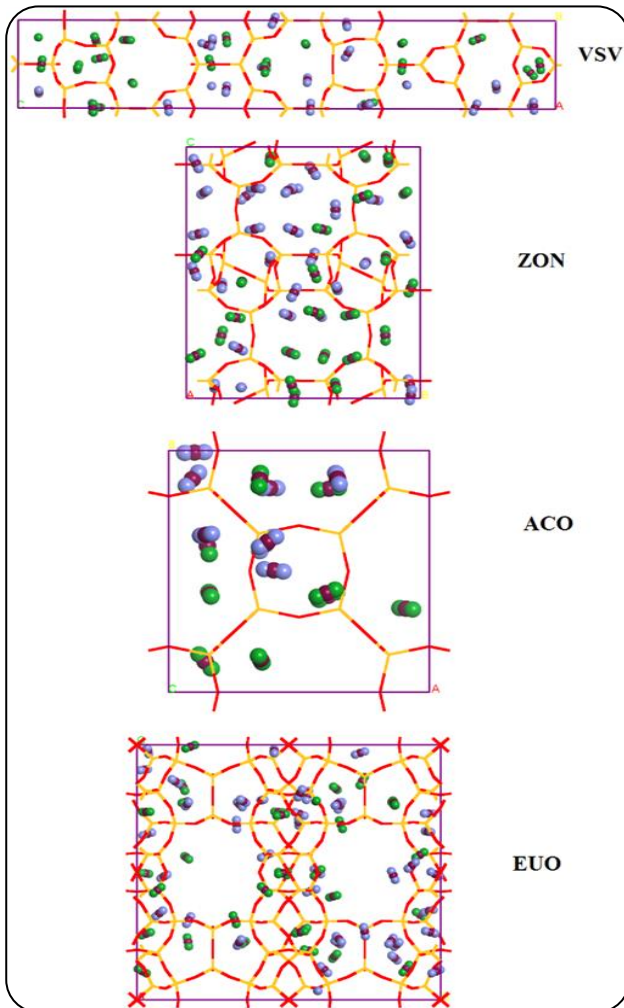
شکل ۳ - شمای توزیع انرژی برای جداسازی D_2 / H_2 در زئولیت‌های VSV (بالایی) و ZON (پایینی). نقطه‌های رنگی قرمز و سبز، احتمال جذب گازها در موقعیت‌های جذبی زئولیت‌ها را نشان می‌دهند.

نه به دام انداختن^(۱) در فضاهای خالی اجزا در شبیه‌سازی به دام می‌افتند که این مقدار باید از محاسبه‌ها حذف شود تا جداسازی اضافی به دست آید. بنابراین در مقوله جداسازی، صرف داشتن فضای خالی بدون داشتن برهمکنش کارساز نیست.

نتیجه‌های شکل ۵ و شکل‌های ۳ و ۴ به طور کاملاً مشخصی نشان می‌دهند که فرضیه اصلی^(۲) این پژوهش که گازها، متمایل هستند تا در میدان برهمکنشی اتم‌های زئولیت‌ها قرار گیرند، مورد تایید قرار می‌گیرد. شایان ذکر است که این میدان انرژی، به دست آمده برهمکنش بین اتم‌های گازها و زئولیت است. جدول ۱ اختلاف انرژی‌های برهمکنش بین H_2 و D_2 با زئولیت‌ها را مقایسه می‌کند. همان‌گونه که در جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد، اختلاف انرژی

(۱) trap

(۲) null hypothesis



شکل ۵ - تصویرهایی از زئولیت‌های دارای گازهای جذب شده

روش‌های محاسبه‌ها در بررسی دینامیک ذره‌ها، روش دینامیک مولکولی است که از تنوع نتیجه‌های آن از حوصله این پژوهش خارج است و نتیجه‌های آن می‌تواند به عنوان پژوهش دیگری ارایه و مورد ارزیابی واقع شود.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های جذب گازهای H_2 و D_2 و بررسی جداسازی آن‌ها به وسیله روش شبیه‌سازی مونت-کارلوی بندادی بزرگ روی ۱۵ نوع زئولیت گوناگون در دمای ۷۷K و فشار محیط محاسبه و ارایه شدند. هدف این مقاله بررسی تأثیر شکل روزنه‌های زئولیت‌ها بر جداسازی ایزوتوپی گاز هیدروژن است. نتیجه‌ها نشان دادند که نوع ساختار جاذب یعنی ساختار بلوری روزنه‌ها در کنار عامل ترمودینامیکی دما می‌تواند بر جداسازی D_2 از H_2 در مخلوط دوتایی آن‌ها مؤثر باشند.

در برهمکنش با مولکول‌های گازها مؤثر است. این نتیجه در جداسازی گازهای H_2 و D_2 نشان می‌دهد که شکل روزنه‌ها می‌تواند حتی با این که نقش پتانسیلی این گازها یکسان است، بر جداسازی آن‌ها از یکدیگر مؤثر واقع شوند.

شایان ذکر است که نقش پتانسیلی این گازها یکسان است. این یعنی انرژی‌های کوتاه‌برد و انرژی‌های بلند‌برد در هر گاز یکسان است. (یکسان بودن برهمکنش‌های لنارد-جونز یعنی یکسان بودن پارامترهای لنارد-جونز اتم‌های H و D) یکسان بودن انرژی‌های بلند‌برد یعنی یکسان بودن برهمکنش الکترواستاتیکی اتم‌های H و D که به علت یکسان بودن بارهای اتمی H و D و اتم بدون جرم است. بنابراین، شکل روزنه‌های نانومتری در جداسازی این دو گاز که تنها از نظر جرمی باهم متفاوت هستند عامل مؤثری است. در این‌جا مسئله این است که این دو گاز از نظر جرمی باهم فرق دارند و اندازه هر دو کم و بیش یکی است. لذا این جداسازی یک غربال مولکولی ساده نیست، بلکه اثر اندازه روزنه‌های زئولیت‌ها هم مؤثر است. این مسئله در نانو ساختارها اتفاق نوبینی نیست و البته باید بیش‌تر مورد بررسی قرار گیرد و خود اثرهای شکل روزنه زئولیت‌های به یک یا چند بررسی دیگر نیازمند است. در این‌جا این ایده مطرح می‌شود که غربال‌های نانومتری، وقتی همه پارامترهای دو گاز همانند هستند و تنها دو گاز از نظر جرمی باهم فرق دارند با اثر گذاری که بین برهمکنش‌های دو گاز با شکل نانوروزنه‌ها دارند موجب جداسازی آن‌ها می‌شوند.

اکنون سوال اصلی این است که چه عاملی بر شکل‌گیری شکل روزنه‌ها مؤثر است؟ قطعاً پاسخ به سوال پژوهشگران را به سوی شیمی روزنه‌ها نانومتری سوق می‌دهد. این که هر روزنه با چه اتم‌هایی و با چه آرایش هیبریداسیونی تشکیل شده باشد، منجر به شکل‌گیری شکل خاصی از روزنه‌ها خواهد شد. با نگاهی اجمالی به ساختار اتمی زئولیت‌های VSV، ZON، ACO و EUO می‌توان دریافت که همه این زئولیت‌ها از اتم‌های Si و O تشکیل شده‌اند، اما شکل روزنه‌های آن‌ها متفاوت است. زئولیت‌های VSV، ZON و ACO از نظر شکل روزنه‌ها دارای دو نوع شکل روزنه متفاوت هستند، در حالی که زئولیت EUO سه نوع شکل روزنه متفاوت دارد. در واقع به طور واضح می‌توان نتیجه‌گیری کرد که شاید بنا بر نتیجه‌های به‌دست آمده از محاسبه‌های این مقاله، تنوع شکل روزنه‌ها در زئولیت‌ها می‌تواند عامل مؤثری در جداسازی گازهای H_2 و D_2 باشد. اگرچه به نظر می‌رسد که جداسازی بر اساس دینامیک ذره‌ها نیز باید مورد بررسی قرار گیرد [۲۹] که از جمله

بولتسمان انرژی. با دانستن تابع پارش همه ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه قابل حصول است. مرجع: علی مقاری، مباحث پیشرفته در مکانیک آماری تعادلی و غیر تعادلی، جلد اول (ویراست دوم)، انتشارات دانشگاه تهران ۱۳۹۸

شاید علت اصلی در عملکرد بهتر برخی از زئولیت‌ها داشتن تنوع روزه‌ها در ساختار بلوری آن‌ها است و این بدان معنی است که زئولیت‌های پیچیده‌تری که دارای انواع شکل روزه‌های گوناگون باشند، می‌توانند به عنوان غربالگر جرمی ایزوتوپی گاز هیدروژن رفتار مساعدتری نشان دهند. همچنین مقاله حاضر پیشنهاد می‌کند که با روش‌های دیگری مانند روش دینامیک مولکولی می‌توان رفتار دینامیکی گازها و در نتیجه توابع توزیع شعاعی برهمکنش‌های اتمی گازها با اتم‌های زئولیت‌ها را مورد بررسی و ارزیابی قرار داد و سازوکار عمل جذب سطحی گازها و نقش اتمی روزه‌ها را توصیف نمود.

پی‌نوشت

تابع پارش در واقع یک جمع‌بندی بر روی عامل بولتسمان کمیت متناظر با هنگرد آماری منتخب می‌باشد. به عنوان نمونه در هنگرد بندادی، تابع پارش عبارت است از جمع‌بندی بر روی عامل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۹

مراجع

- [1] Bosch H.-S., Hale G.M., [Improved Formulas for Fusion Cross-Sections and Thermal Reactivities](#), *Nuclear Fusion*, **32**: 611-631 (1992). <https://doi.org/10.1088/0029-5515/32/4/I07>
- [2] Jones S.E., [Muon-Catalysed Fusion Revisited](#), *Nature*, **321**: 127-133 (1986). <https://doi.org/10.1038/321127a0>
- [3] Kushner D.J., Baker A., Dunstall T.G., [Pharmacological uses and Perspectives of Heavy Water and Deuterated Compounds](#), *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, **77**: 79-88 (1999). <https://doi.org/10.1139/y99-005>
- [4] Vértes A., Nagy S., Klencsár Z., Lovas R.G., "Handbook of Nuclear Chemistry: Elements and Isotopes: Formation, Transformation, Distribution", Kluwer Academic Publishers (2003).
- [5] Lozada-Hidalgo M., Zhang S., Hu S., Esfandiari A., Grigorieva I.V., Geim A.K., [Scalable and Efficient Separation of Hydrogen Isotopes using Graphene-based Electrochemical Pumping](#), *Nature Communications*, **8**: 15215/1-15215/5 (2017). [doi:10.1038/ncomms15215](https://doi.org/10.1038/ncomms15215) (2017).
- [6] Aoki K., Ogata Y., Kusakabe K., Morooka S., [Applicability of Palladium Membrane for the Separation of Protium and Deuterium](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**: 325-332 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00071-2)
- [7] Tanaka S., Kiyose R., [Isotope Separation of Hydrogen and Deuterium by Permeation through Palladium Membrane](#), *Journal of Nuclear Science and Technology*, **16**: 923-925 (1979). <https://doi.org/10.1080/18811248.1979.9730997>
- [8] Baerlocher C., McCusker L.B., [Database of Zeolite Structures](#), <http://www.iza-structure.org/databases/>

- [9] Physick A.J.W., Wales D.J., Owens S.H.R., Shang J., Webley p.A., Mays T. J., Ting V. P., [Novel Low Energy Hydrogen–Deuterium Isotope Breakthrough Separation using a Trapdoor Zeolite](#), *Chemical Engineering Journal*, **288**: 161-168 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.040>
- [10] Friebe S., Wang N., Diestel L., Liu Y., Schulz A., Mundstock A., Caro J., [Deuterium/hydrogen Permeation through Different Molecular Sieve Membranes: ZIF, LDH, Zeolite](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **216**: 127-132 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.034>
- [11] Shi J., Li J., Wu E., [Adsorption of Hydrogen and Deuterium in MnO₂ Modified NaX Zeolites](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **152**: 219-223 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.029>
- [12] Xiong R., Xicohtencatl R.B., Zhang L., Li P., Yao Y., Sang G., Chen C., Tao T., Luo D., Hirscher M., [Thermodynamics, Kinetics and Selectivity of H₂ and D₂ on Zeolite 5A below 77K](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **264**: 22-27 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.12.035>
- [13] Chu X.-Z., Cheng Z. -P., Xiang X.-X., Xu J.-M., Zhao Y.-J., Zhang W.-G., Shun J., [Separation Dynamics of Hydrogen Isotope Gas in Mesoporous and Microporous Adsorbent Beds at 77 K: SBA-15 and Zeolites 5A, Y, 10X](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 4437-4446 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.031>
- [14] Kotoh K., Kimura K., Nakamura Y., Kudo K., [Hydrogen Isotope Separation using Molecular Sieve of Synthetic Zeolite 3A](#), *Fusion Science and Technology*, **54**: 419-422 (2008). <https://doi.org/10.13182/FST08-A1844>
- [15] Giraudet M., Bezverkhyy I., Weber G., Dirand C., Macaud M., Bellat J.-P., [D₂/H₂ Adsorption Selectivity on FAU Zeolites at 77.4 K: Influence of Si/Al Ratio and Cationic Composition](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **270**: 211-219 (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.026>
- [16] Perez-Carbajo J., Parra J.B., Ania C.O., Merkling P.J., Calero S., [Molecular Sieves for the Separation of Hydrogen Isotopes](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**: 18833-18840 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02736>
- [17] Frenkel D., Smit B., “[Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications](#)”, Academic Press, Orlando (2001).
- [18] Keizer J., “[Statistical Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes](#)”, Springer, New York (1987).
- [19] Widom B., [Some Topics in the Theory of Fluids](#), *Journal of Chemical Physics*, **39**: 2808-2812 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1734110>
- [20] Gupta A., Chemmpath S., Sanborn M.J., Clark L.A., Snurr R.Q., [Object-Oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling](#), *Molecular Simulation*, **29**: 29-46 (2003). <https://doi.org/10.1080/0892702031000065719>

- [21] Taheri S., Shadman M., Soltanabadi A., Ahadi Z., **Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Hydrogen Physisorption in Li- and K-Doped Single-Walled Silicon Carbide Nanotube**, *International nano letters*, **4**: 81-90 (2014). <http://dx.doi.org/10.1007/s40089-014-0123-6>
- [22] Motallebipour M.S., Karimi-Sabet J., Maghari A., **4He/3He Separation using Oxygen-Functionalized Nanoporous Graphene**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**: 12414-12422 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9CP01364D>
- [23] Izadi M., Maghari A., Zhang W., Duin A.C.T., **Reactive Molecular Dynamics Simulation for Isotope-Exchange Reactions in H/D Systems: ReaxFFHD Development**, *Journal Chemical Physics*, **152**: 224111/1-224111/10 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0008386>
- [24] Huang H., Zhnag W., Liu D., Zhong C., **Understanding the Effect of Trace Amount of Water on CO₂ Capture in Natural Gas Upgrading in Metal–Organic Frameworks: A Molecular Simulation Study**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**: 10031-10038 (2012). <https://doi.org/10.1021/ie202699r>
- [25] Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A., **DREIDING: a Generic Force Field for Molecular Simulations**, *Journal of Physical Chemistry*, **94**: 8897-8909 (1990). <https://doi.org/10.1021/j100389a010>
- [26] Darkrim F., Levesque D., **Monte Carlo Simulations of Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon**, *Journal of Chemical Physics*, **109**: 4981-4984 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.477109>
- [27] Wells B.A., Chaffee A.L., **Ewald Summation for Molecular Simulation**, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **11**: 3684-3695 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00093>
- [28] Wilmer C.E., Kim K.C., Snurr R.Q., **An Extended Charge Equilibration Method**, *Journal Physical Chemistry Letter*, **3**: 2506-2511 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz3008485>
- [29] Banijamali F.S., Maghari A., Schutz G., Hirscher M., **Hydrogen and Deuterium Separation on Metal Organic Frameworks based on Cu- and Zn-BTC: an Experimental and Theoretical Study**, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, **27**: 1-18 (2021). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-021-00323-x>