

## Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2023.374028.1256



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Molecular Simulation of Adsorption of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gas Mixtures Onto Si-CHA Zeolite Using the Monte Carlo Method

E. Shabani<sup>1</sup>, J. Rahbar Shahrouzi<sup>2\*</sup>, S. Abbasi Sedaghat<sup>1</sup>, H. Maghsoudi<sup>2</sup>, S. Ziaei<sup>3</sup>

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

3- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: shahrouzi@sut.ac.ir

### Abstract

In this work, the Monte-Carlo molecular simulation was applied to study the adsorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from natural gas onto silica chabazite zeolite. The isothermal adsorption curves of pure CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S on zeolite were simulated in a pressure range of 0-200 kPa at the temperature of 298, 323 and 348 K. The heat of adsorption analysis indicated that the physical adsorption has occurred. The simulation results showed a good agreement with experimental data and the average relative error of simulated results in 298 K for those gases were reported as 18.31%, 6.6%, and 9.8%, respectively. The isotherm of dual and triple combinations of these gases has been studied in the composition range of 70-90% of CH<sub>4</sub>. Results indicate that the tendency of chabazite for adsorption of H<sub>2</sub>S is much more than two other gases, because of its high polarity. In addition, results report that the selectivity of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on chabazite in dual and triple gas mixtures are almost 2 and 4, respectively.

Received: 27 November 2022

Accepted: 9 April 2023

Page Number: 85-99

### Keywords:

Adsorption,  
Chabazite Zeolite,  
Hydrogen Sulfide,  
Molecular Simulation,  
Monte Carlo Method

### Please Cite this Article Using:

Shabani, E., Rahbar Shahrouzi, J., Abbasi Sedaghat, S., Maghsoudi, H., & Ziaei, S. (2024). Molecular Simulation of Adsorption of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gas Mixtures Onto Si-CHA Zeolite Using the Monte Carlo Method. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 85-99, [In Persian].



DOI: 10.22034/ijche.2023.374028.1256

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## شبیه‌سازی مولکولی جذب سطحی مخلوط گازهای $\text{CH}_4$ و $\text{CO}_2$ ، $\text{H}_2\text{S}$ روی زئولیت Si-CHA با استفاده از روش مونت کارلو

الهام شعبانی<sup>۱</sup>، جواد رهبر شهروزی<sup>۲\*</sup>، صبا عباسی صداقت<sup>۱</sup>، حافظ مقصودی<sup>۲</sup>، سروش ضیائی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: shahrouzi@sut.ac.ir

### چکیده

در این مقاله شبیه‌سازی مولکولی مونت کارلو برای مطالعه حذف  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  از جریان گاز طبیعی با زئولیت چابازیت بررسی شده است. ابتدا، منحنی ایزوترم جذب  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  به صورت خالص بر روی زئولیت Si-CHA در محدوده فشار ۰-۲۰ کیلوپاسکال در دماهای ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین شبیه‌سازی و با نتایج تجربی مقایسه شد، به طوری که میانگین خطای حساب شده از شبیه‌سازی، نسبت به داده‌های تجربی برای گازهای مذکور در دمای ۲۹۸ کلوین به ترتیب ۱۸/۳، ۶/۶ و ۹/۸ درصد به دست آمد. آنالیز گرمای جذب نیز حاکی از جذب فیزیکی هر سه گاز بود. در ادامه، ایزوترم‌های ترکیبات دوجزئی و سه‌جزئی گازهای فوق در محدوده ترکیب ۷۰-۹۰٪ گاز  $\text{CH}_4$  بررسی شد. نتایج نشان داد که تمایل زئولیت چابازیت به جذب  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  به دلیل عامل قطبیت بالای آن بیشتر از گاز متان است؛ به طوری که انتخاب پذیری چابازیت هم در مخلوط‌های دوجزئی و هم سه‌جزئی برای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  نسبت به متان به ترتیب حدود ۲ و ۴ به دست آمده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۰

شماره صفحات: ۸۵ تا ۹۹

### کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،  
زئولیت چابازیت،  
هیدروژن سولفید،  
شبیه‌سازی مولکولی،  
روش مونت کارلو

\* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

شعبانی، الهام، رهبر شهروزی، جواد، عباسی صداقت، صبا، مقصودی، حافظ، و ضیائی، سروش. (۱۴۰۳). شبیه‌سازی مولکولی جذب سطحی مخلوط گازهای  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  روی زئولیت Si-CHA با استفاده از روش مونت کارلو، نشریه مهندسی شیمی/ایران، ۲۳(۱۳۲)، ۸۵-۹۹.

$$M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

که در این فرمول،  $n$  ظرفیت کاتیون  $M$  و  $w$  تعداد مولکول‌های آب به‌ازای سلول واحد (درجهٔ آب‌دارشدن زئولیت) است [۶]. چابازیت (CHA) به‌عنوان زیرشاخهٔ زئولیت‌ها بسته‌به نسبت سیلیسیوم به آلومینیوم و نوع کاتیون می‌تواند از نوع Ca-CHA، K-CHA، Na-CHA و Sr-CHA باشد [۷،۸].

از طرفی، برای درک بهتر پدیده‌های جذب سطحی و نفوذ می‌توان با استفاده از شبیه‌سازی‌های کامپیوتری میزان جذب را پیش‌بینی کرد به‌طوری‌که اخیراً در سال ۲۰۲۲، رفتار جذب مخلوط‌های دوجزیی گاز هیدروژن‌سولفید و آلکان‌های سبک ( $\text{H}_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_6$ ،  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2\text{S}/\text{C}_3\text{H}_8$ ) بر روی چهار نوع از زئولیت‌های نانومتخلخل (DDR، CHA، ACO، CAS) با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی با رویکرد مونت‌کارلو مطالعه شده است [۹]. نتایج نشان داد که زئولیت‌هایی که دارای اندازهٔ حفره‌های ریزتری هستند، عملکرد بهتری برای جداسازی گاز هیدروژن‌سولفید از مخلوط  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  دارند؛ به‌طوری‌که داده‌های خروجی مرتبط با گزینش‌پذیری  $\text{H}_2\text{S}$  تحت شرایط محیطی بیان‌گر این بود که در مخلوط‌های  $\text{H}_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_6$  و  $\text{H}_2\text{S}/\text{C}_3\text{H}_8$  به‌همراه زئولیت‌هایی که قطر حفره‌های آن‌ها بزرگتر بود نمی‌توان عملاً انتظار گزینش و جداسازی هیدروژن‌سولفید را داشت. کمی قبل‌تر در سال ۲۰۲۱، سونگ و همکاران [۱۰] به بررسی جذب  $\text{H}_2\text{S}$  از مخلوط‌گازی بر روی انواع زئولیت‌ها (CHA، BEA، MFI، LTA، FAU) پرداختند. آن‌ها این کار را به‌روش GCMC به‌منظور پیش‌بینی رفتار جذب بین جاذب و جذب‌شونده انجام دادند. به‌علاوه، برای افزایش ظرفیت جذب  $\text{H}_2\text{S}$ ، ساختار زئولیت را با کاتیون‌های فلزی اصلاح کردند؛ به‌طوری‌که با محاسبات تئوری تابع چگالی، میزان وابستگی زئولیت‌های کاتیونی به  $\text{H}_2\text{S}$  را بررسی کردند. بنابراین براساس یافته‌ها نشان دادند که زئولیت با اندازهٔ حفره‌های بین ۷ تا ۹ آنگستروم و سطح در دسترس بیشتر تمایل به جذب موثرتری در ۳۱۳ کلین و فشار اتمسفریک دارد و به‌صورت کلی برای جزء هیدروژن‌سولفید خالص، CHA بیشتر مولکول‌های  $\text{H}_2\text{S}$  را در فشار اتمسفر جذب می‌کند، در حالی که FAU برای حذف  $\text{H}_2\text{S}$  در فشار اشباع مناسب‌تر است.

## ۱. مقدمه

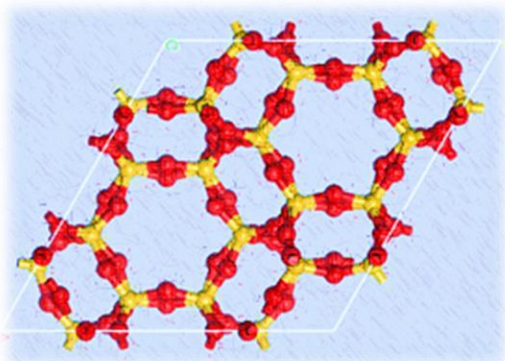
از آنجایی‌که وجود گازهای اسیدی هیدروژن‌سولفید و کربن‌دی‌اکسید باعث بروز مشکلاتی همچون مسمومیت کاتالیست و خوردگی در فرایندهای شیمیایی می‌شود، حذف و جداسازی این گازها از گاز طبیعی نقش مهمی در فرایندهای پالایش گاز ایفا می‌کند. برای جداسازی این گازها روش‌های گوناگونی همچون جذب در مایع، فرایند غشایی، فرایند حذف بیولوژیکی و جذب سطحی پیشنهاد شده‌است [۱]. جذب سطحی را می‌توان به‌عنوان فرایندی تعریف کرد که در آن مادهٔ جذب‌شونده از یک فاز گاز یا مایع حرکت می‌کند و یک لایهٔ تک‌مولکولی سطحی روی یک فاز متراکم جامد یا مایع تشکیل می‌دهد. اکثر جاذب‌ها موادی بسیارمتخلخل هستند و جذب سطحی عمدتاً روی دیوارهٔ حفره‌ها و یا جایگاه‌های فعال در داخل ذره امکان می‌پذیرد. امروزه برای طراحی یک فرایند جذب، ابتدا ساختار منافذ، تخلخل، انرژی‌های برهمکنش، و دیگر مشخصه‌های جاذب را از پیش مطالعه و بر مبنای آن، جاذب مناسب را انتخاب می‌کنند [۲]. در مقیاس مولکولی، جذب سطحی عمدتاً ناشی از برهمکنش بین جایگاه‌های فعال سطح جاذب و گونه‌های در حال جذب است؛ به‌طوری‌که با توجه به این نیروها، فرایند جذب را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: جذب فیزیکی و جذب شیمیایی. جذب فیزیکی به‌وسیلهٔ برهمکنش نیروهای بین‌مولکولی (به‌عنوان مثال، نیروهای واندروالس) ایجاد می‌شود و جذب ناشی از پیوندهای شیمیایی شامل تشکیل و تخریب پیوندها، جذب شیمیایی است [۳،۴]. در این راستا، از مهم‌ترین جاذب‌هایی که در صنعت برای جذب  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  استفاده می‌شوند، عبارت‌اند از: کربن فعال، زئولیت‌ها، نانولوله‌های کربنی، جاذب‌های ساخته‌شده از اکسید فلزات و غیره [۲]. در این بین استفاده از زئولیت‌ها به‌دلیل ساختار منظم و اندازهٔ حفره‌های قابل تنظیم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تاریخچهٔ کشف زئولیت به سال ۱۷۵۶ بازمی‌گردد که کرونستد<sup>۱</sup> نخستین زئولیت معدنی را با نام استیلیت<sup>۲</sup> کشف کرد [۵]. زئولیت‌ها جامدات هیدراتهٔ بلورین با منافذ ریز هستند که دارای حفره‌هایی با ابعاد ۳ تا ۱۵ آنگستروم‌اند. فرمول شیمیایی یک زئولیت براساس سلول واحد بلورشناسی، به‌عنوان کوچک‌ترین واحد ساختاری به‌صورت رابطهٔ (۱) نشان داده می‌شود:

3. Song et al.

1. Cronstedt  
2. Stilbite

متروپلیس- هستینگز<sup>۷</sup> برای تعیین جایگاه مولکول‌ها در سلول به کار گرفته شد.

شبیه‌سازی مولکولی به روش مونت کارلو متشکل از سه مرحله متوالی است. مرحله اول به عنوان پیش‌فراورش، حداقل سازی انرژی است که همه ساختارهای سامانه با مدول فورسایت روی پیکربندی پایین‌ترین سطح انرژی پتانسیل پایدار می‌شود (شکل (۱)). دوم، به تعادل‌رسانی انجام می‌شود، به طوری که کمیت‌های ترمودینامیکی و خواص ساختاری کنترل می‌شود و در انتهای این مرحله، مرحله تولید آغاز می‌شود که شامل محاسبه نیروهاست [۱۶]. از سوی دیگر، با در نظر گرفتن زمان معقول شبیه‌سازی (تعداد گام‌های تعادلی  $10^5$  و تعداد گام‌های تولیدی  $10^6$ )، به منظور اطمینان بیشتر، این برنامه با  $10^7$  گام تولیدی و  $10^6$  گام تعادلی به اجرا درآمد، به طوری که تعداد گام‌های مربوط به فوگاسیته، ۱۰ در نظر گرفته شد. با در نظر گرفتن شعاع قطع<sup>۸</sup>  $12^{\text{Å}}$  آنگسترومی برای سامانه [۱۷]، برهمکنش‌های واندروالسی بر پایه اتم و روش جمع‌زنی قسمت الکترواستاتیک (روش جمع اوالد<sup>۹</sup>) با دقت محاسبه<sup>۳</sup>  $10^{-3}$  به کار گرفته شد.



شکل ۱. ساختار مولکولی زئولیت چابازیت بهینه شده.

Figure 1. Molecular structure of optimized chabazite zeolite.

### ۳. نتایج و بحث

در این مقاله ابتدا تلاش شده است که میزان جذب گازهای خالص را بر روی زئولیت چابازیت بررسی و آن‌ها را با مقادیر تجربی مقایسه کنیم، سپس میزان جذب مخلوط‌های گازی دوجزئی و سه‌جزئی را بررسی کنیم.

7. Metropolis-Hastings Algorithm  
8. Cut-Off  
9. Ewald

مقصودی و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۳ جذب هم‌دمای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CH}_4$  را روی زئولیت Si-CHA در محدوده دما و فشار معین به صورت تجربی اندازه گرفتند که دو ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup> و تات<sup>۲</sup> به خوبی جذب متان و گازهای اسیدی را در شرایط آزمایشگاهی توضیح می‌دهند. طبق نتایج، برای گاز کربن دی‌اکسید جذب بالا با گرمای جذب پایین گزارش شده، بنابراین می‌توان زئولیت CHA را جاذب خوبی برای حذف گازهای اسیدی از گاز متان یافت. اما از آنجایی که نتایج فقط برای هر گاز به صورت خالص گزارش شده و لازم است که اثر گازهای مختلف برهم و ایزوترم جذب هر کدام بررسی شود، لذا در تحقیق حاضر تلاش شده است که با بهره‌گیری از شبیه‌سازی مولکولی، منحنی‌های جذب ترکیبات دوجزئی و سه‌جزئی از گازهای مد نظر بررسی شود تا در نهایت بتوان از نتایج آن برای شیرین‌سازی گاز طبیعی استفاده کرد.

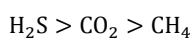
### ۲. محاسبات شبیه‌سازی

در این تحقیق برای شبیه‌سازی مولکولی از برنامه متریالز استودیو<sup>۳</sup> با میدان نیروی کامپس<sup>۴</sup> استفاده شده است، به طوری که به شکل کاملاً مشخصی در مرجع [۱۲]، به کارگیری این نوع از میدان نیرو را به منظور مطالعه جذب گاز تأیید می‌کند، با این تفاوت که استفاده از این میدان نیروها به طور خاص برای مدل‌سازی جذب گاز بهینه‌سازی نشده‌اند. پس از ساخت ساختار مولکولی زئولیت چابازیت که در این پژوهش چابازیت سیلیسیومی فاقد آلومینیوم با فرمول شیمیایی  $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$  (شکل (۱)) در نظر گرفته شده و حذف تقارن ساختار ایجاد شده، ابتدا با مدول فورسایت<sup>۵</sup> ساختار شبکه بهینه شد. سپس با استفاده از مدول سورپشن<sup>۶</sup>، فرایند جذب هم‌دمای شبیه‌سازی شد، به طوری که به عنوان ورودی این مدول، فوگاسیته فاز گاز مورد نیاز برای شبیه‌سازی از فشار بخار اشباع اجزا و ضرایب فعالیت در فاز متراکم حساب شد. به علاوه، فایل خروجی مدول جذب شامل گرمای ایزوستریک جذب و میانگین کل انرژی سامانه بود [۱۵-۱۳]. باتوجه به ساختار ساده و کوچک مولکول‌های جذب‌شونده، روش زنجیره مارکوف-مونت کارلو یا به عبارتی، الگوریتم

1. Langmuir  
2. Toth  
3. Materials Studio  
4. Compass  
5. Forcite  
6. Sorption

میزان خطای کل داده‌ها کمتر از ۲۰ درصد است. هر چند به‌طور کلی، میزان جذب متان بر روی زئولیت چابازیت به‌مقدار کم و بیشینه میزان جذب آن در این محدوده فشاری و دمایی، در حدود  $1 \text{ mmol/g}$  (در دمای ۲۹۸ کلین) برآورد شده است. همان‌طور که در شکل (۲-ب) دیده می‌شود، با توجه به نتایجی که به‌صورت تجربی مقصودی و همکاران [۱۱] در دمای ۲۹۸ کلین بر روی جذب هیدروژن سولفید با استفاده از زئولیت چابازیت انجام داده‌اند، شبیه‌سازی مولکولی تطابق خوبی با نتایج آن‌ها نشان داده است. از این رو می‌توان برای سایر دماها نیز میزان جذب را با شبیه‌سازی مولکولی پیش‌بینی کرد. با توجه به شکل (۲-ج) مشاهده شده است که نتایج شبیه‌سازی جذب کربن‌دی‌اکسید خالص بر روی زئولیت CHA نیز، در سه دمای متفاوت هم‌خوانی خوبی با نتایج تجربی دارد و میزان آن نسبت به جذب خالص متان مقادیر بالاتری دارد. هم‌چنین میزان خطای گزارش شده در این حالت از ۱۰ درصد تجاوز نمی‌کند. با توجه به شکل (۲) می‌توان به این نتیجه رسید که میزان جذب هیدروژن سولفید نسبت به میزان جذب خالص متان و کربن‌دی‌اکسید، مقادیر بالاتری را نشان می‌دهد و خطای نسبی داده‌های شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی معادل با ۹/۸٪ در دمای ۲۹۸ کلین است.

مجموعه جذب گاز روی یک جاذب جامد، وابسته به طبیعت برهمکنش جاذب- جذب‌شونده است. برای یک جاذب غیرقطبی (زئولیت‌های سیلیکاتی خالص که هیچ یونی در ساختار خود ندارند مانند زئولیت CHA) برهمکنش‌های جاذب- جذب‌شونده، نیروهای جاذبه و دافعه است. این نیروها تابعی از قطبیت مولکول‌های جذب‌شونده هستند. با این حال دوقطبی‌های لحظه‌ای نیز می‌توانند تأثیرگذار باشند، ولی مولکول‌های جذب‌شونده با قطبیت بالا (مانند هیدروژن سولفید) بیشتر به سطح جاذب غیرقطبی جذب می‌شوند. با توجه به توضیحات گفته‌شده، می‌توان علت بالا بودن میزان جذب هیدروژن سولفید را فهمید و به نتیجه‌گیری کلی زیر در ارتباط با میزان جذب بر روی زئولیت چابازیت رسید:



در جدول (۲) خطای نسبی مقایسه نتایج شبیه‌سازی شده با نتایج تجربی برای جذب گازهای خالص آورده شده است.

جدول ۱. بارهای جزئی (مولیکن) حساب‌شده با مدول DMOL3 برای تمام اتم‌های سامانه.

Table 1. Partial charges (mulliken) calculated by DMOL3 module for all system atoms.

Site	q (e)
Si (zeolite)	1.549
O (zeolite)	-0.774 (avg.)
C (CH <sub>4</sub> )	-0.738
H (CH <sub>4</sub> )	0.184
C (CO <sub>2</sub> )	0.484
O (CO <sub>2</sub> )	-0.242
H (H <sub>2</sub> S)	0.251
S (H <sub>2</sub> S)	-0.501

### ۳-۱ جذب گازهای خالص بر روی زئولیت چابازیت

نرم‌افزار متریالز استودیو، نتایج شبیه‌سازی مولکولی جذب را به‌صورت منحنی نشان می‌دهد که در این منحنی‌ها مقدار جذب را با واحد تعداد مولکول جذب‌شونده به‌ازای واحد سلول در برابر فشار کل (برحسب کیلوپاسکال) گزارش می‌دهد. با استفاده از رابطه (۲) می‌توان واحد مقدار جذب‌شونده را به میلی‌مول (جذب‌شونده) بر گرم (جاذب) تبدیل کرد:

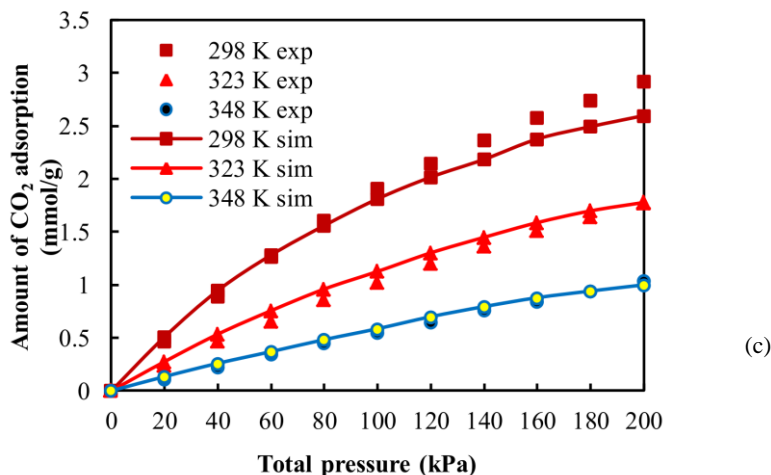
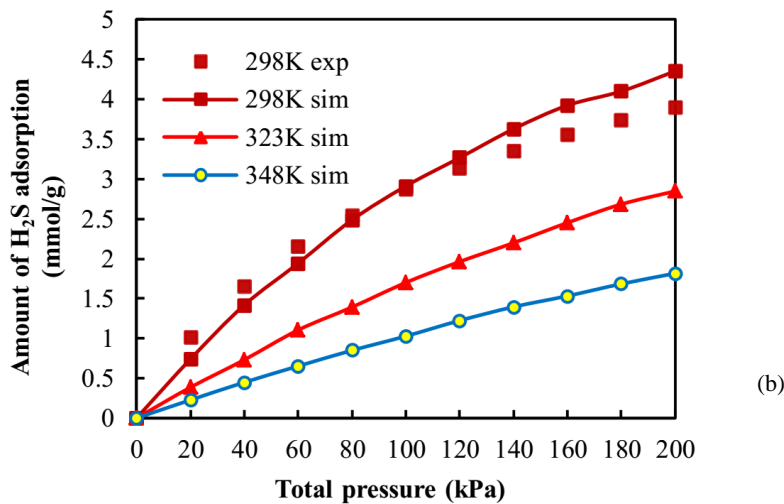
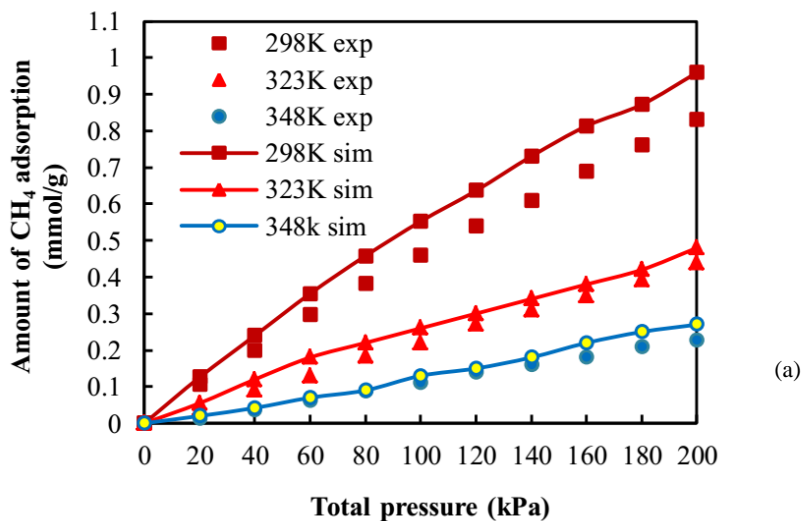
$$q_e = \frac{N_e}{\sum_i x_i \times M_i} \quad (2)$$

که در این رابطه،  $q_e$  مقدار ماده جذب‌شده،  $N_e$  تعداد مولکول جذب‌شده به‌ازای واحد سلول و  $X_i$  تعداد اتم‌های نوع  $i$  زئولیت و  $M_i$  جرم مولی اتم نوع  $i$  است.

مقایسه نتایج شبیه‌سازی با مقادیر تجربی [۱۱] در شکل (۲) نشان داده شده است. برای محاسبه میزان خطای نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی از رابطه (۳) استفاده می‌شود.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (q^{sim} - q^{exp})^2 \quad (3)$$

با توجه به شکل (۲-ا) مشاهده می‌شود که در دماهای ۳۲۳ و ۳۴۸ کلین نتایج شبیه‌سازی تطابق قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی دارد؛ ولی در دمای ۲۹۸ کلین، مقداری انحراف مشاهده می‌شود.



شکل ۲. مقایسه نتایج شبیه‌سازی و تجربی جذب گازهای خالص متان، کربن‌دی اکسید و هیدروژن‌سولفید بر روی زئولیت (چابازیت) در سه دمای مختلف.

Figure 2. Comparison of simulation and experimental results of adsorption of pure methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide gases on zeolite (chabazite) at three different temperatures.

جدول ۲. خطای نسبی نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی جذب گازهای خالص بر روی زئولیت چابازیت برحسب درصد.

Table 2. Relative error of the simulation with the experimental results of adsorption of pure gases on Chabazite zeolite in terms of percentage.

Gas type	Adsorption temperature		
	298 K	323 K	348 K
CH <sub>4</sub>	18.31	19	17
CO <sub>2</sub>	6.57	8.8	8.07
H <sub>2</sub> S	9.81	-	-

که در این رابطه،  $q_{\mu}$  میزان جذب‌شونده بر روی جاذب برحسب  $mmol/g$  بیشینه میزان جذب مربوط به جذب‌شونده بر روی جاذب،  $p$  فشار کل و  $b$  ثابت جذب است، به طوری که استفاده از مدل لانگمویر در این پژوهش نسبت به مدل فروندلیچ به دلایلی از جمله تشریح بهتر جذب گازها در جامدات ارجح است. باتوجه به جدول (۳) نتیجه می‌شود که در اکثر موارد، نتایج همخوانی خوبی با نتایج تجربی دارند، ولی در برخی موارد تطابق خوبی مشاهده نمی‌شود که این عدم تطابق ممکن است در نتیجه خطاهایی باشد که در شبیه‌سازی جذب گاز بر روی زئولیت وجود دارد؛ به طوری که یقیناً انتخاب نوع میدان نیرو در به وجود آمدن خطا در مشخصه‌های هم‌دمای لانگمویر مؤثر است. علاوه بر این، به دلیل این که طیف گسترده‌ای از مواد معدنی (غیرآلی-آلی) در ZEO و MOFهای جدید وجود دارد، مشخصه‌های میدان نیرو برای این مواد جدید در دسترس نیستند یا در برخی موارد نادرست هستند، که تحقیقات را در موارد خاصی محدود می‌کند. در برخی موارد نیز ممکن است داده‌های تجربی دارای خطای اندازه‌گیری و عدم قطعیت باشند.

### ۲-۳ محاسبه مشخصه‌های هم‌دمای جذب لانگمویر

برای بررسی جذب گازها روی جاذب از مدل ایزوترم لانگمویر استفاده شده است؛ زیرا مدل لانگمویر پایه نظری دارد و با فرض تک‌لایه بودن جذب، برای فرایند جذب گازها در جامدات مناسب‌تر است و هم‌چنین مشخصه‌های ایزوترم لانگمویر تفاسیر کمی دارد و می‌توان ظرفیت جذب را هم از این مدل حساب کرد. باتوجه به معادله هم‌دمای لانگمویر و نتایج شبیه‌سازی مولکولی جذب گازها، مشخصه‌های جذب برای جذب خالص گازهای کربن‌دی‌اکسید، متان و هیدروژن سولفید در سه دما، حساب و در جدول (۳) نشان داده شده و با مشخصه‌های جذب لانگمویر به دست آمده در مرجع [۱۱] مقایسه شده است. در مدل جذبی لانگمویر که از رابطه (۴) به دست می‌آید، فرض می‌شود که برهمکنش بین جاذب- جذب‌شونده از برهمکنش بین جذب‌شونده-جذب‌شونده، بیشتر است.

$$q_{\mu} = q_{\mu s} \left( \frac{bp}{1+bp} \right) \quad (4)$$

جدول ۳. مقایسه مشخصه‌های هم‌دمای لانگمویر به دست آمده از شبیه‌سازی با نتایج تجربی.

Table 3. Comparison of Langmuir isotherm parameters obtained from simulation with experimental results.

Gas type	Temp (K)	$q_{\mu s}^{sim} \left( \frac{mol}{kg} \right)$	$b^{sim} (MPa^{-1})$	$q_{\mu s}^{Exp} \left( \frac{mol}{kg} \right)$	$b^{Exp} (MPa^{-1})$
H <sub>2</sub> S	298	9.2	4.5	5.72	10.36
	298	4.93	5.7	6.8	3.84
CO <sub>2</sub>	323	4.98	2.9	6.07	2.06
	348	3.87	1.7	5.57	1.13
CH <sub>4</sub>	298	3.58	1.81	3.21	1.71
	323	3.9	0.72	2.47	1.07
	348	0.6	0.9	1.83	0.7

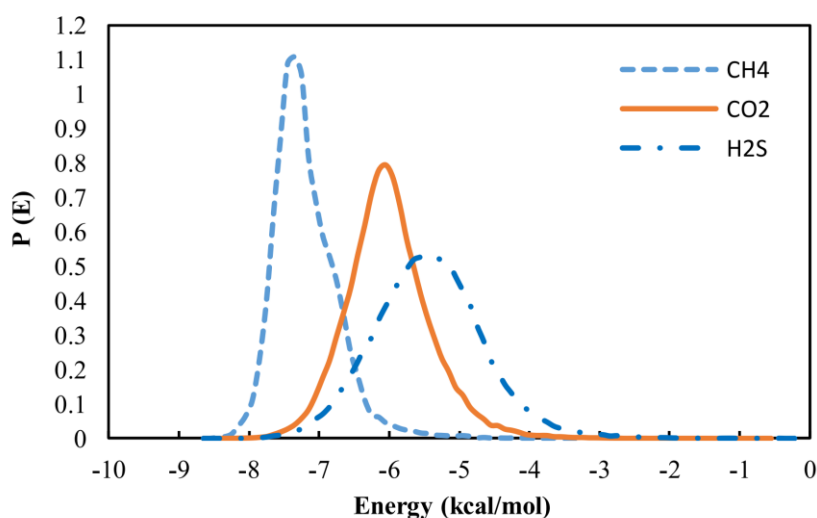
## ۳-۳ گرمای جذب

برهمکنش بین مولکول‌های جذب‌شونده با زئولیت، تغییر انرژی به‌همراه دارد که در نتیجه گرمای جذب نیز ایجاد می‌شود. در شکل (۳)، یک حالت توزیع انرژی شبیه‌سازی شده در عمل جذب مرتبط با پژوهش حاضر نشان داده شده است. با استفاده از برنامه متریز استودیو، گرمای جذب گازها بر روی زئولیت CHA نیز حساب شد که در جدول (۴) با گرمای جذب به‌دست‌آمده از راه تجربی مقایسه شد، به‌شکلی که گرمای جذب در دو حالت شبیه‌سازی و تجربی تقریباً با یکدیگر همخوانی خوبی دارند و با توجه به این نکته که اگر گرمای جذب کمتر از ۵۵/۹ kcal/mol باشد، جذب از نوع فیزیکی است، به‌طوری‌که از مقادیر به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که جذب از نوع فیزیکی است.

## ۳-۴ جذب مخلوط دوجزئی گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید

## بر روی زئولیت چابازیت

در این حالت با سه ترکیب درصد متفاوت از گازهای متان به کربن‌دی‌اکسید به‌ترتیب شامل ۹۰ به ۱۰، ۸۰ به ۲۰ و ۷۰ به ۳۰ در دمای ۲۹۸ کلوین از راه شبیه‌سازی بررسی شد. با در نظر گرفتن شکل (۴) این نتیجه دریافت می‌شود که با افزایش ترکیب درصد کربن‌دی‌اکسید و کاهش ترکیب درصد متان، منحنی جذب این دو گاز به یکدیگر نزدیک می‌شوند.



شکل ۳. احتمال توزیع انرژی مربوط به شبیه‌سازی جذب هر سه گاز به‌صورت مجزا بر روی زئولیت CHA در ۲۹۸K.

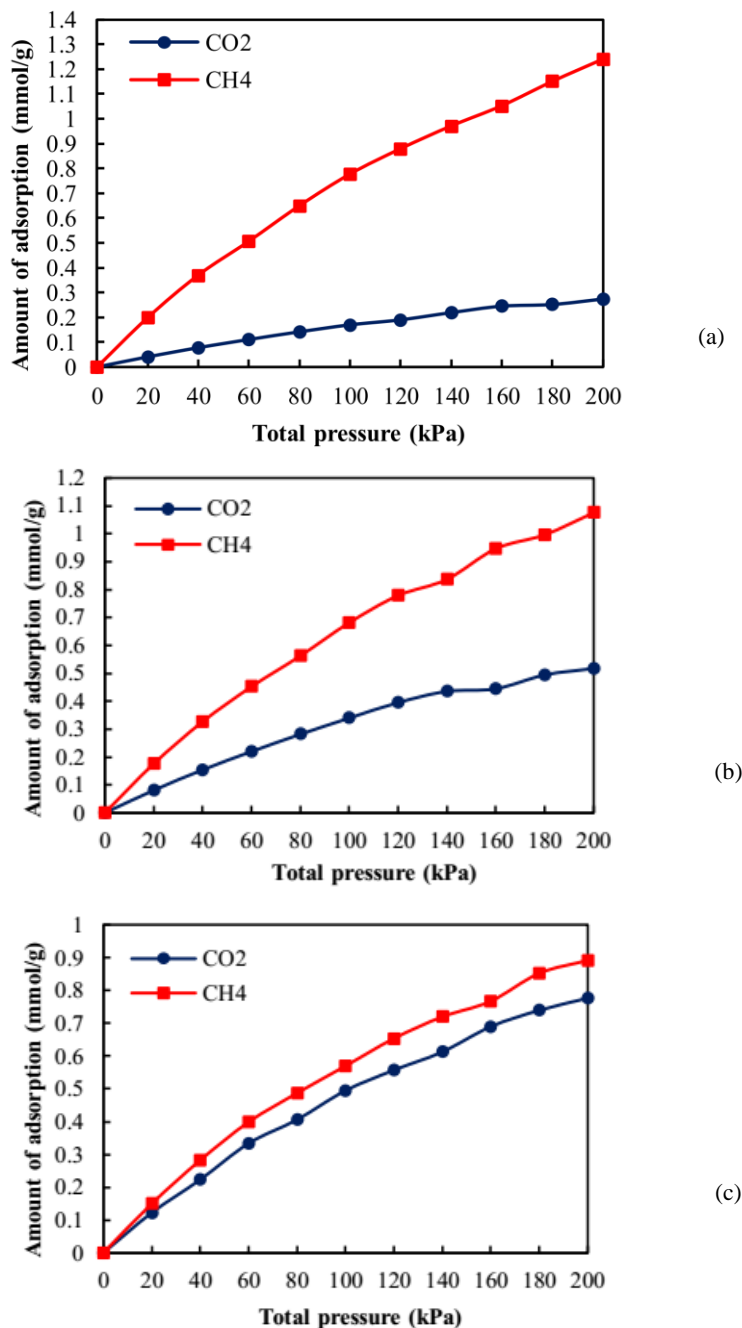
Figure 3. Probability of energy distribution related to the simulation of the adsorption of all three gases separately on CHA zeolite in 298K.

جدول ۴. مقایسه گرمای جذب به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی جذب گازها با نتایج تجربی.

Table 4. Comparison of the heat of adsorption obtained from simulation with experimental results.

Adsorbed molecule	$\Delta H^{\text{exp}}$ (kcal/mol)	$\Delta H^{\text{sim}}$ (kcal/mol)
$\text{CO}_2$	4.96	5.01
$\text{CH}_4$	3.77	3.82
$\text{H}_2\text{S}$	-	5.61





شکل ۴. نتایج شبیه‌سازی جذب مخلوط دو جزئی متان و کربن‌دی‌اکسید به ترتیب با ترکیب درصدی (a) ۹۰-۱۰، (b) ۸۰-۲۰ و (c) ۷۰-۳۰

Figure 4. The simulation results of the adsorption of a two-component mixture of methane and carbon dioxide, respectively, by composition percentages of (a) 90-10, (b) 80-20, and (c) 70-30

کربن‌دی‌اکسید می‌شود. برای درک بهتر میزان جذب گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید می‌توان از مفهوم انتخاب‌پذیری بر روی زئولیت چابازیت استفاده کرد، بدین معنی که انتخاب‌پذیری دو مولکول متفاوت بر روی جاذب زئولیت با استفاده از رابطه (۵) قابل محاسبه است:

همان‌طور که در شکل (۴-ا) پیداست، به‌طور مثال در فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال جذب متان چهار برابر جذب کربن‌دی‌اکسید است و در شکل (۴-ب) در همان فشار جذب متان دو برابر و در شکل (۴-ج) منحنی جذب کربن‌دی‌اکسید به منحنی جذب متان نزدیک شده و تقریباً جذب متان ۱/۲ برابر جذب

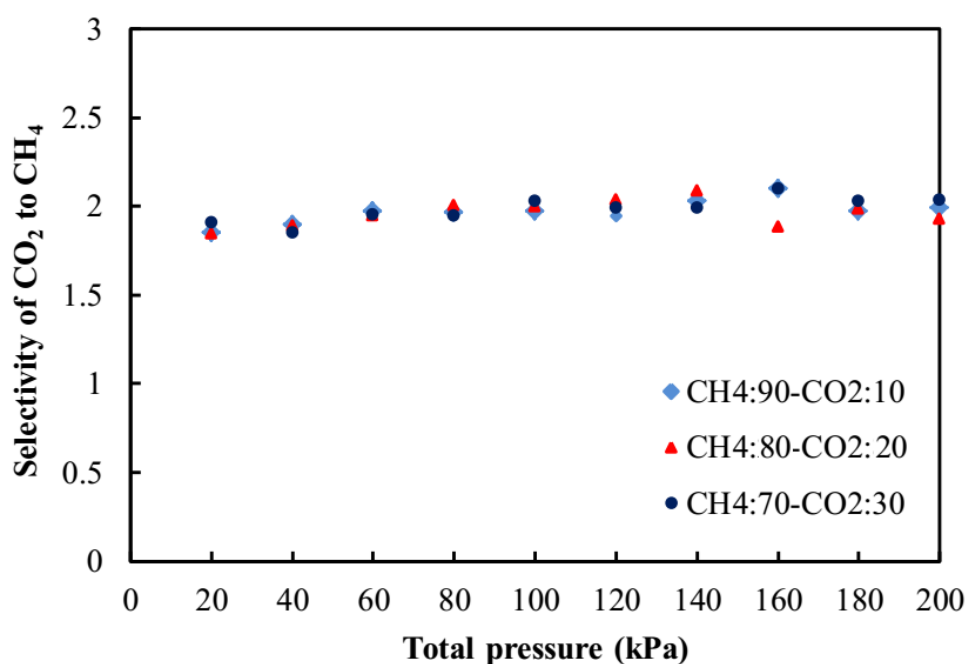
هیدروژن سولفید به ترتیب ۹۰ به ۱۰، ۸۰ به ۲۰ و ۷۰ به ۳۰ شبیه‌سازی انجام شده است. باتوجه به نتایج شبیه‌سازی که در شکل (۶) نشان داده شده است، دریافت می‌شود که به‌طور مثال در فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال، جذب متان برای نسبت ۹۰ به ۱۰، تقریباً ۲/۵ برابر جذب هیدروژن سولفید است، ولی وقتی که ترکیب درصد هیدروژن سولفید بالاتر می‌رود، جذب آن نیز افزایش می‌یابد؛ به طوری که در ترکیب ۸۰ به ۲۰، جذب هر دو گاز تقریباً برابر می‌شود و وقتی که ترکیب درصد هیدروژن سولفید به ۳۰٪ افزایش می‌یابد، جذب آن به دو برابر جذب متان می‌رسد. به‌طور کلی در حالت‌هایی که ترکیب درصد متان خیلی زیاد نباشد، عامل قطبی بودن هیدروژن سولفید بر عامل کم بودن ترکیب درصد آن غلبه می‌کند.

$$S_{i/j} = \frac{\left(\frac{x}{y}\right)_i}{\left(\frac{x}{y}\right)_j} \quad (5)$$

که در این رابطه  $S_{i/j}$  میزان انتخاب‌پذیری جزء  $i$  نسبت به جزء  $j$ ،  $x$  مقادیر جذب‌شده گاز بر روی جاذب با استفاده از نتایج شبیه‌سازی و  $y$  مقادیر اولیه گاز در فاز سیال در هنگام شروع فرایند جذب است. باتوجه به شکل (۵) مشاهده می‌شود که انتخاب‌پذیری کربن‌دی‌اکسید نسبت به متان تقریباً برابر با ۲ برآورد شده است؛ چراکه کربن‌دی‌اکسید به دلیل چهارقطبی بودن جذب بهتری بر روی زئولیت چابازیت نشان داده است.

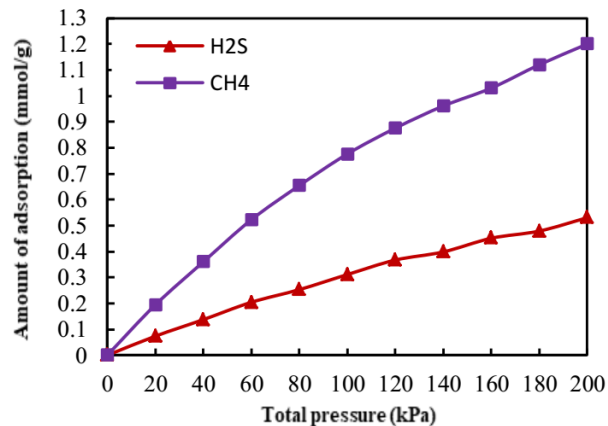
### ۳-۵ جذب مخلوط دوجزئی متان و هیدروژن سولفید بر روی زئولیت چابازیت

همانند حالت قبل، با ترکیب درصدهای مختلف برای متان و

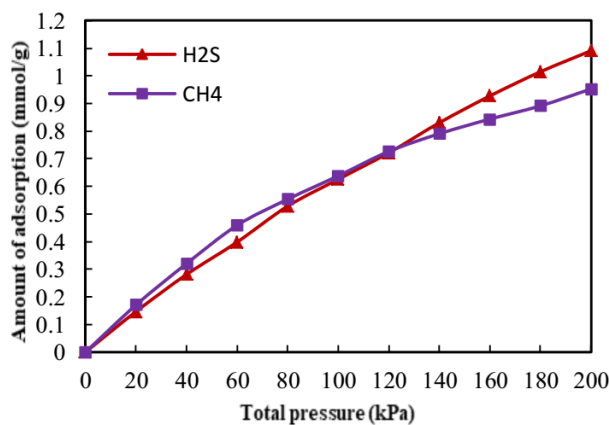


شکل ۵. نتایج مربوط به انتخاب‌پذیری مخلوط دوجزئی متان و کربن‌دی‌اکسید بر روی زئولیت چابازیت.

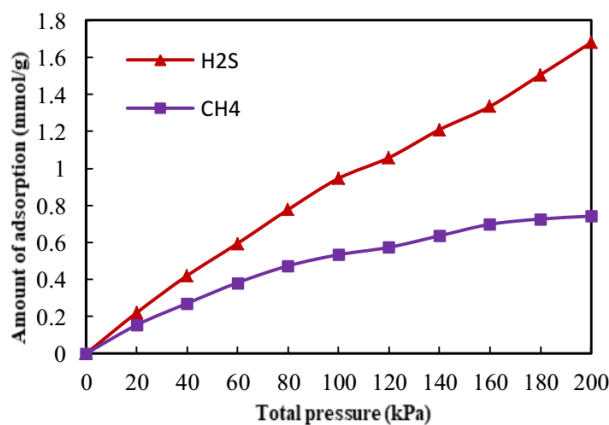
Figure 5. The results related to the selectivity of the two-component mixture of methane and carbon dioxide on chabazite zeolite.



(a)



(b)



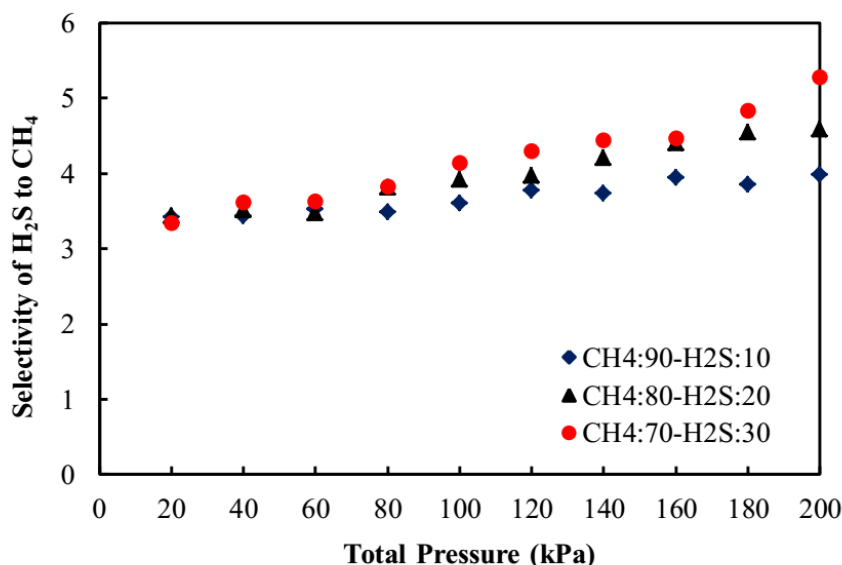
(c)

شکل ۶. نتایج شبیه‌سازی جذب مخلوط دوجزئی متان و هیدروژن سولفید به ترتیب با ترکیب درصدی (a) ۹۰-۱۰، (b) ۸۰-۲۰ و (c) ۷۰-۳۰.

Figure 6. The simulation results of the adsorption of the two-component mixture of methane and hydrogen sulfide, respectively, by composition percentages of (a) 90-10, (b) 80-20, and (c) 70-30.

مشاهده می‌شود که با افزایش فشار میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن سولفید نسبت به متان افزایش پیدا می‌کند، به طوری که میزان متوسط آن در بازه فشار مذکور، برابر با ۴ است.

باتوجه به شکل (۷) و توضیحات ارائه شده برای انتخاب‌پذیری و جذب بالاتر هیدروژن سولفید در ترکیب درصدی بالاتر، انتخاب‌پذیری هیدروژن سولفید نسبت به متان بر روی زئولیت چابازیت از مقدار ۳/۳ در فشار ۲۰ کیلوپاسکال به ۵/۳ در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال می‌رسد.



شکل ۷. نتایج مربوط به انتخاب پذیری مخلوط دوجزئی متان و هیدروژن سولفید بر روی زئولیت چابازیت.

Figure 7. The chabazite on lfdesu hydrogen and methane of mixture component-two the of selectivity the of results.

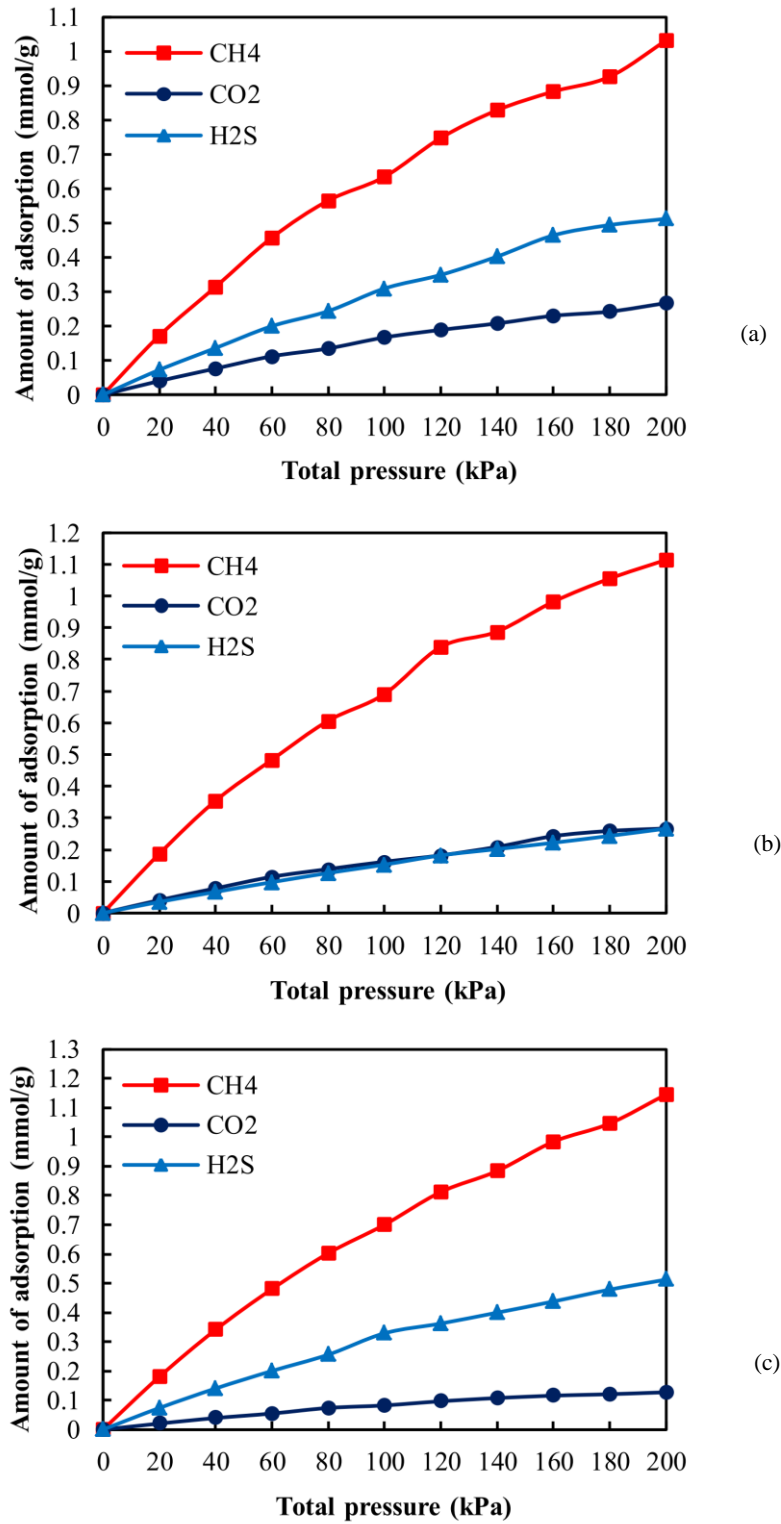
تقریباً یکسان شده است. علت این امر، ترکیب درصد بالاتر کربن دی اکسید نسبت به هیدروژن سولفید و قطبیت بیشتر هیدروژن سولفید نسبت به کربن دی اکسید است، به طوری که این دو عامل باعث می شود نمودار جذب کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید تقریباً بر هم منطبق شوند. در شکل (۸-ب) مشاهده می شود که وقتی ترکیب درصد هیدروژن سولفید دو برابر کربن دی اکسید است، جذب آن تقریباً ۴ برابر می شود، در حالی که میزان جذب تقریباً نصف متان است. از طرف دیگر، میزان ترکیب درصد متان ۸/۵ برابر هیدروژن سولفید است، به طوری که می توان به قابلیت بالای جذب هیدروژن سولفید به وسیله چابازیت صحه گذاشت.

همانند دو حالت قبل برای نشان دادن انتخاب پذیری در مخلوط سه جزئی از رابطه (۴) استفاده شده است، به شکلی که انتخاب پذیری دو گاز دیگر بر حسب متان بررسی شد. همان طوری که در شکل (۹) نشان داده شده است، انتخاب پذیری کربن دی اکسید نسبت به متان همانند مخلوط دوجزئی کربن دی اکسید و متان تقریباً برابر با ۲ و انتخاب پذیری هیدروژن سولفید نسبت به متان همانند مخلوط دوجزئی هیدروژن سولفید و متان تقریباً ۴ برآورد شده است.

### ۳-۶ جذب مخلوط سه جزئی گازهای متان، کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید بر روی زئولیت چابازیت

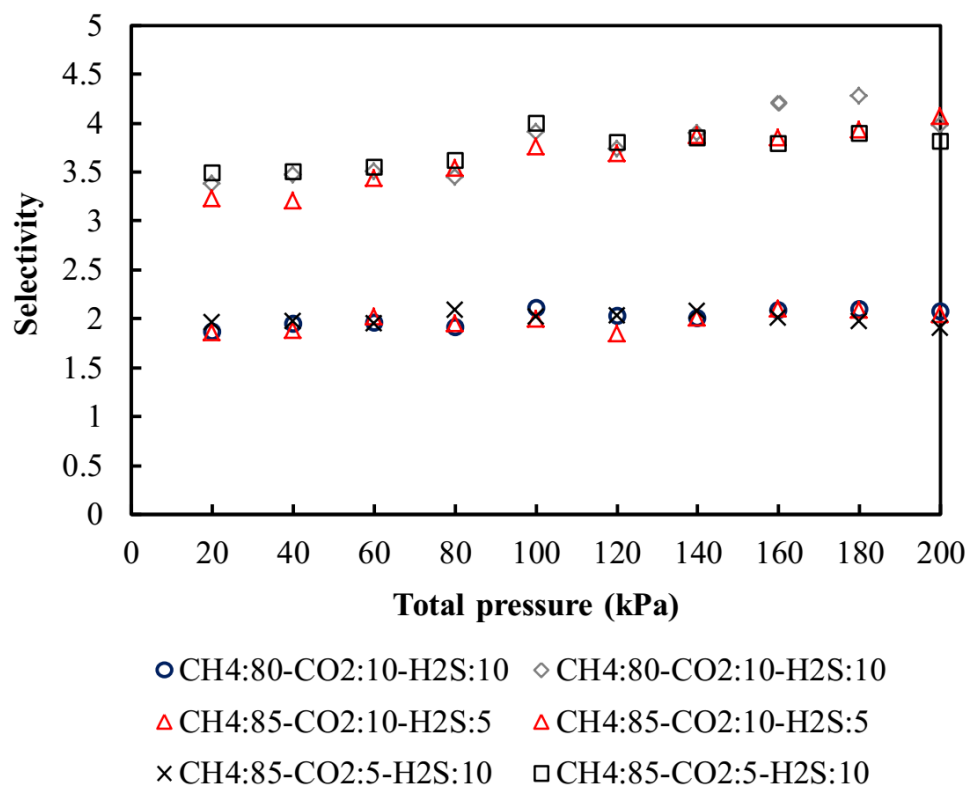
نظر به این که در تصفیه حالت واقعی گاز طبیعی سهم عظیمی از آن را مولکول های متان تشکیل می دهد، برای نزدیک شدن نتایج شبیه سازی به واقعیت، شبیه سازی مخلوط سه جزئی در حالتی انجام شده است که ترکیب درصد متان بیشتر از سایر گازها باشد. باتوجه به این که در حالت واقعی ۸۰ الی ۸۵ درصد از گاز طبیعی متشکل از متان است، شبیه سازی با سه ترکیب درصد متفاوت برای متان، کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید به ترتیب ۸۰-۱۰-۱۰، ۸۵-۱۰-۵ و ۸۵-۵-۱۰ در دمای ۲۹۸ کلوین بررسی شد.

باتوجه به شکل (۸) که شبیه سازی های جذب مخلوط سه جزئی گازها را بر روی زئولیت CHA نشان می دهد، این نتیجه حاصل می شود که جذب متان در هر حالت به دلیل بالا بودن ترکیب درصد آن از سایر گازها بیشتر است. جذب هیدروژن سولفید در حالتی که ترکیب ۱۰٪ را دارد، از جذب کربن دی اکسید بالاتر است؛ زیرا هیدروژن سولفید قطبیت بیشتری نسبت به کربن دی اکسید دارد. درحالتی که ترکیب درصد کربن دی اکسید بیشتر از هیدروژن سولفید است (شکل (۸-ب))، جذب هر دو گاز کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید



شکل ۸. نتایج شبیه‌سازی جذب مخلوط سه‌جزئی متان، کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن‌سولفید به‌ترتیب با ترکیب درصدی ۸۰-۱۰-۱۰ (a)، ۸۵-۱۰-۵ (b) و ۸۵-۵-۱۰ (c).

Figure 8. Simulation results of three-component mixture adsorption of methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide, respectively, by composition percentages of (a) 80-10-10, (b) 85-10-5, and (c) 85-5-10.



شکل ۹. نتایج مربوط به انتخاب‌پذیری مخلوط سه‌جزئی متان، کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن سولفید بر روی زئولیت چابازیت. اشکال دایره‌ای و مثلثی به ترتیب مربوط به انتخاب‌پذیری کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن سولفید نسبت به متان هستند.

Figure 9. The results related to the selectivity of the ternary mixture of methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide on chabazite zeolite. The circular and triangular shapes are respectively related to the selectivity of carbon dioxide and hydrogen sulfide over methane.

کلوین نشان می‌دهد. در جذب مخلوط دوجزئی متان و هیدروژن سولفید، در حالت‌هایی که ترکیب درصد متان خیلی زیاد نباشد، عامل قطبی بودن هیدروژن سولفید بر عامل کم بودن ترکیب درصد آن غلبه می‌کند و جذب هیدروژن سولفید بیشتر می‌شود. هم‌چنین با توجه به قطبیت بالای آن، انتخاب‌پذیری هیدروژن سولفید نسبت به متان حدود ۴ حساب شد که با افزایش فشار گاز، مقدار انتخاب‌پذیری نیز افزایش می‌یابد. در جذب مخلوط دوجزئی متان و کربن‌دی‌اکسید، با افزایش ترکیب درصد کربن‌دی‌اکسید و کاهش ترکیب درصد متان، منحنی جذب این دو گاز به یکدیگر نزدیک می‌شود؛ زیرا به علت قطبیت کربن‌دی‌اکسید، به‌طور کلی جذب آن از متان بیشتر است و در حالی که اختلاف ترکیب درصد متان و کربن‌دی‌اکسید کم باشد، میزان جذب متان و کربن‌دی‌اکسید به یکدیگر نزدیک می‌شود. نتایج محاسبه انتخاب‌پذیری کربن‌دی‌اکسید نسبت به متان که برابر با ۲ شده است نیز حاکی از همین واقعیت

#### ۴. نتیجه‌گیری

شبه‌سازی مولکولی جذب هم‌دمای گازهای هیدروژن سولفید، متان و کربن‌دی‌اکسید روی زئولیت Si-CHA در محدوده فشاری صفر تا ۲۰۰ کیلوپاسکال و در دماهای ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین به صورت جذب خالص گازها و مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی گازها بررسی شد. نتایج شبه‌سازی مولکولی جذب گاز هیدروژن سولفید بر روی زئولیت چابازیت با نتایج تجربی موجود تطابق خوبی نشان داد و هیدروژن سولفید به دلیل داشتن برهمکنش قوی با جاذب، میزان جذب بالاتری نسبت به جذب کربن‌دی‌اکسید و متان داشت. مشخصه‌های جذب براساس مدل لانگمویر و نتایج شبه‌سازی برای هر سه گاز در دماهای مختلف با مقادیر تجربی تطابق خوبی داشت. با توجه به نتایج جذب گازهای خالص بر روی زئولیت چابازیت، نتیجه‌گیری شد که میزان جذب هیدروژن سولفید نسبت به میزان جذب متان و کربن‌دی‌اکسید خالص مقادیر بالاتری را در دمای ۲۹۸

- [8] Castillo, J. M. (2010). Molecular simulations in microporous materials: adsorption and separation [PhD thesis, University of Granada].
- [9] Kristóf, T., & Bucsay, D. (2022). Atomistic simulation study of the adsorptive separation of hydrogen sulphide/alkane mixtures on all-silica zeolites. *Molecular Simulation*, 48(1), 31-42. <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1914336>.
- [10] Song, L., Du, X., Chen, Y., Yang, Z., Ran, J., Yang, G., Shi, Q., & Xue, Z. (2021). Screening of zeolites for  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption in mixed gases: GCMC and DFT simulations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 328, 111495. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111495>.
- [11] Maghsoudi, H., & Soltanieh, M. (2014). Simultaneous separation of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  by a high silica CHA-type zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 470, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.025>.
- [12] Vujčić, B., & Lyubartsev, A. P. (2016). Transferable force-field for modelling of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and Ar in all silica and  $\text{Na}^+$  exchanged zeolites. *Modelling and simulation in Materials science and Engineering*, 24(4), 045002. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/4/045002>.
- [13] Bahamón García, D. (2015). New generation adsorbents for gas separation: from modeling to industrial application [PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona].
- [14] Ahmed, A. (2015). Molecular Simulation Study of Gas Storage and Separation by Novel Micropore Architectures [PhD thesis, Swinburne University of Technology].
- [15] Jia, J., Song, H., & Jia, P. (2023). Molecular Simulation of Methane Adsorption Properties of Coal Samples with Different Coal Rank Superposition States. *ACS omega*, 8(3), 3461-3469. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07471>.
- [16] Jalili, S. (2011). Computer Simulations (molecular dynamics & monte carlo) (2nd ed.). K. N. Toosi University Press. [In Persian]
- [17] Hasanzadeh, A., Azamat, J., Pakdel, S., Erfan-Niya, H., & Khataee, A. (2020). Separation of noble gases using CHA-type zeolite membrane: insights from molecular dynamics simulation. *Chemical Papers*, 74, 3057-3065. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01139-9>.
- است. از نتایج مربوط به جذب سه جزئی گازهای کربن دی‌اکسید، متان و هیدروژن سولفید مشاهده شد که به علت بالابودن ترکیب درصد متان در گاز طبیعی، میزان جذب آن از دو گاز دیگر بیشتر خواهد بود. در حالتی که ترکیب درصد هیدروژن سولفید ۱۰٪ باشد، چون قطبیت آن بیشتر از کربن دی‌اکسید است، میزان جذب بالاتری خواهد داشت و در ترکیب درصد ۱۰٪ از کربن دی‌اکسید، عامل بالابودن قطبیت هیدروژن سولفید با ترکیب درصد بالای کربن دی‌اکسید برابری می‌کند و منحنی‌های جذب این دو به یکدیگر نزدیک می‌شود. نتایج مربوط به انتخاب پذیری مخلوط سه جزئی برحسب متان همانند حالت دوجزئی برای کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید به ترتیب در حدود ۲ و ۴ گزارش شده است که نشانگر قطبیت بالاتر هیدروژن سولفید نسبت به کربن دی‌اکسید است.

#### مراجع

- [1] Vahidi, M., Shahri, S., Goharrokhi, M., Khakdaman, H. R., Abdollahi, N. A., & Hosseini, J. M. (2010). Thermodynamic Study of  $\text{H}_2\text{S}$  Solubility in Aqueous Solutions of MDEA, MEA, DIPA and DEA. *Journal of Petroleum Research*, 20(63), 49-56. [In Persian]
- [2] Kohl, A. L., & Nielsen, R. (1997). *Gas purification*. Elsevier.
- [3] Yi, H., Deng, H., Tang, X., Yu, Q., Zhou, X., & Liu, H. (2012). Adsorption equilibrium and kinetics for  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  on zeolites FAU and LTA. *Journal of hazardous materials*, 203, 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.091>.
- [4] Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of  $\text{CO}_2$  capture by absorption and adsorption. *Aerosol and air quality research*, 12(5), 745-769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- [5] Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (Eds.). (2012). *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers.
- [6] Mafra, L., Vidal-Moya, J. A., & Blasco, T. (2012). Structural characterization of zeolites by advanced solid state NMR spectroscopic methods. In *Annual reports on NMR spectroscopy*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397020-6.00004-0>.
- [7] Smit, B., & Krishna, A. (2003). Molecular simulations in zeolitic process design. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 557-568. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00580-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00580-8).