



Molecular investigation of the effect of Tween surfactant on PEBA membrane in CO₂ separation process

Mahdi Elyasi Kojabad^{1*}, Parya Amirabedi¹

¹ Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

Received: 7 Jan 2024

Accepted: 17 Feb 2024

Abstract

In this research, pure polyether block amide (PEBA) membrane and PEBA membrane containing tween surfactant were made using molecular simulation and analyzed from a molecular point of view. In order to investigate the structure of the membranes, their density and free fraction volume were calculated. Also, the radial distribution function was plotted in order to investigate the interaction of CO₂ gas with PEBA polymer chains and tween molecules, and the permeability and solubility coefficients against CO₂ and N₂ gases were obtained. Moreover, the selectivity of CO₂ over N₂ was calculated for the membranes. The results showed an increase in the solubility and diffusion coefficients of CO₂, followed by an increase in the permeability of this gas by adding tween to the polymer matrix, while the selectivity of the membrane containing tween decreased due to the increase in the diffusion coefficient of N₂ in this membrane compared to the pure membrane.

Keyword: Membrane, Polyether Block Amide, Surfactant, Tween, Molecular Simulation.

* m.elyasi@bkatu.ac.ir

بررسی مولکولی اثر ماده فعال سطحی توئین بر روی غشای PEBA در فرایند جداسازی CO₂

مهدی الیاسی کجاباد^{1*}، پریا امیر عابدی¹

¹ استادیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران

دریافت: 1402/10/17 پذیرش: 1402/11/28

چکیده

در این پژوهش غشای پلی اتر بلاک آمید (Poly ether block amid, PEBA) خالص و نیز غشای پلی اتر بلاک آمید حاوی ماده فعال سطحی توئین با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی ساخته شده و از دیدگاه مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، به منظور بررسی ساختار غشاها، چگالی و کسر حجم آزاد آن‌ها محاسبه شد. همچنین تابع توزیع شعاعی به منظور بررسی برهمکنش گاز CO₂ با زنجیرهای پلیمری PEBA و مولکول‌های توئین رسم شده و ضرایب نفوذ و حلالیت در مقابل گازهای CO₂ و N₂ بدست آمد. علاوه بر این، انتخابگری CO₂ نسبت به N₂ برای غشاها محاسبه گردید. نتایج نشان از افزایش ضرایب حلالیت و نفوذ CO₂ و به دنبال آن افزایش عبور دهی این گاز با افزودن توئین به زمینه پلیمری را داشت در حالی که انتخابگری غشای حاوی توئین به دلیل افزایش ضریب نفوذ N₂ در این غشا نسبت به غشای خالص کم‌تر شد.

کلمات کلیدی: غشا، پلی اتر بلاک آمید، ماده فعال سطحی، توئین، شبیه‌سازی مولکولی.

* m.elyasi2116@gmail.com

1- مقدمه

دی‌اکسید کربن یک گاز گلخانه‌ای است که با به دام انداختن گرما در جو، به تغییرات آب و هوایی جهانی کمک می‌کند [1]. افزایش سطوح این گاز در جو، در درجه اول به فعالیت‌های انسانی مانند سوزاندن سوخت‌های فسیلی و جنگل‌زدایی مرتبط است که جوامع سیاره ما را تهدید می‌کند [2]. این گاز از این نظر منحصر به فرد است که عمر طولانی در جو داشته و صدها تا هزاران سال باقی می‌ماند. این بدان معنی است که کاهش انتشار دی‌اکسید کربن برای کاهش اثرات بلند مدت تغییرات آب و هوا بسیار مهم است. با این حال، جداسازی این گاز یک فرآیند چالش برانگیز است و می‌تواند پرهزینه و انرژی‌بر باشد [3]. مطالعات نشان می‌دهد، با فرآیندهای جداسازی، ممکن است بتوان به کاهش قابل توجهی در انتشار گازهای گلخانه‌ای دست یافته و آینده‌ای پایدارتر را ارتقا داد [4].

محققان روی روش‌های مختلفی برای جداسازی دی‌اکسید کربن از گازهای دودکش کار کرده‌اند، از جمله جذب با مایع، جذب با جامد و جداسازی مبتنی بر غشا که در این میان استفاده از فرایند غشایی به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر پایین بودن اثرات زیست‌محیطی و هزینه‌های عملیاتی و نیز راه‌اندازی آسان مورد توجه زیادی قرار گرفته است [5-6]. متداول‌ترین انواع غشاهای مورد استفاده برای جداسازی دی‌اکسید کربن غشاهای پلیمری هستند [7]. پلی اتر بلاک آمید یکی از پلیمرهایی است که انتخاب‌گری بالا برای جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن داشته و ساخت نسبتاً آسانی دارد [8]. مشکل اصلی این نوع غشا پایین بودن عبور دهی دی‌اکسید کربن است که مانع از کاربرد گسترده این غشا در صنعت جداسازی شده است. تحقیقات امروزی با هدف کشف و معرفی روش‌های مختلف برای غلبه بر این محدودیت انجام شده است. در این راستا، گروه تحقیقاتی ما اخیراً به بررسی روش‌هایی مانند استفاده از اکسیدهای فلزی، مایعات یونی و مواد آمینی در ساختار پلی اتر بلاک آمید [9، 12] پرداخته است.

مطالعات تحقیقاتی نشان داده است که استفاده از مواد فعال سطحی به‌عنوان عوامل جذب می‌تواند سرعت و کارایی جداسازی دی‌اکسید کربن را افزایش دهد [13]. استفاده از مواد فعال سطحی برای جداسازی دی‌اکسید کربن در سال‌های اخیر به دلیل پتانسیل آن‌ها برای مقرون به صرفه بودن، مصرف کم انرژی و دوستدار محیط‌زیست بودن مورد توجه قرار گرفته است [14]. مواد فعال سطحی ترکیباتی هستند که در ساختار خود دارای بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز بوده و بر اساس ساختار شیمیایی به نوع آنیونی، کاتیونی، غیر یونی و آمفولیتیک تقسیم می‌شوند [15]. لی¹ و همکاران [16] برای اولین بار، سورفکتانت آنیونی کلسیم لیگنو سولفونات² را به زمینه پلی اتر بلاک آمید باهدف افزایش عبور دهی دی‌اکسید کربن اضافه کردند. با توجه به وجود گروه‌های عاملی فنولی و اتری در ساختار این ماده فعال سطحی، افزودن آن به زمینه پلیمری باعث افزایش عبور دهی نسبت به غشای پلیمری خالص شد. سیماری³ و همکاران [17] دو نوع ماده فعال سطحی غیر یونی توئین 20 و توئین 80 را به زمینه پلیمری پلی اتر بلاک آمید باهدف جداسازی دی‌اکسید کربن از متان اضافه کردند. بر اساس نتایج به‌دست آمده، عبور دهی هر دو ماده فعال سطحی نسبت به پلیمر خالص افزایش یافت. مقادیر عبور دهی دی‌اکسید کربن 144 Barrer برای توئین 20 و Barrer 164 برای توئین 80 بود که به ترتیب 117 و 146 درصد بیشتر از پلیمر خالص بود. دانگ⁴ و همکاران [18] دو ماده

¹ Li² Calcium lingsulfonate³ Simari⁴ Dong

فعال سطحی توئین 20 و 21 را به زمینه پلیمری پلی اتر بلاک آمید به منظور جداسازی دی اکسید کربن از نیتروژن اضافه کردند. عبور دهی و انتخاب گری با افزودن هر دو نوع ماده فعال سطحی به ماتریس پلیمری در مقایسه با غشای خالص افزایش یافت. پلاک⁵ و همکاران [19] ماده فعال سطحی غیر یونی پلورونیک⁶ به همراه نانوذرات ZIF-8 را به زمینه پلی اتر بلاک آمید به منظور جداسازی دی اکسید کربن از نیتروژن و متان اضافه کردند که نتایج بیانگر افزایش عبور دهی دی اکسید کربن با افزودن ماده فعال سطحی بود.

در سال‌های اخیر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به یکی از ابزارهای مهم برای حل مسائل پیچیده پیش روی علوم مختلف قرار گرفته است. شبیه‌سازی مولکولی این امکان را فراهم می‌آورد که رفتار پلیمرها در مقیاس مولکولی مورد مطالعه قرار گیرد و تحلیل عمیق‌تری از پدیده‌های مختلف حاصل شود [20]. مطالعه سامانه‌های مختلف پلیمری در مقیاس مولکولی با آشکار کردن رفتار مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری اعم از آرایش یافتگی آن‌ها نسبت به یکدیگر، نحوه برقراری برهمکنش‌ها و آگاهی از سازوکارهای مولکولی، دانش طراحی سامانه‌ها را در کاربردهای گوناگون فراهم کرده است. تلاش‌های صورت گرفته در زمینه شبیه‌سازی به علت کاهش هزینه‌های ساخت مواد و ارائه اطلاعات مفید بدون انجام آزمایش‌های متعدد و پرهزینه، شبیه‌سازی مولکولی را به عنوان روشی کارآمد در گسترش و طراحی سامانه‌های مختلف پلیمری معرفی کرده است [21]. از این رو، استفاده از شبیه‌سازی مولکولی به منظور طراحی غشاهای مختلف پلیمری یکی از روش‌های مهم در راستای بررسی نحوه عملکرد و رفتار غشاهای در مقیاس مولکولی است. نرم‌افزار Materials Studio یک محیط مدل‌سازی و شبیه‌سازی کامل است که به محققان اجازه می‌دهد تا رابطه ساختار اتمی و مولکولی یک ماده با خواص و رفتار آن را پیش‌بینی و درک کنند. این نرم‌افزار در بسیاری از صنایع از جمله کاتالیزورها، پلیمرها، کامپوزیت‌ها، فلزات، آلیاژها، داروها، باتری‌ها کاربرد داشته و نرم‌افزاری جامع است [22]. با توجه به تحقیقات گذشته افزودن توئین به زمینه پلی اتر بلاک آمید به صورت تجربی انجام شده ولی در هیچ‌کدام از تحقیقات مذکور، به بررسی مولکولی غشاهای و نیز تأثیر مولکولی توئین بر روی غشا پرداخته نشده است. از آنجایی که بررسی غشاهای از نظر مولکولی باعث می‌شود تا دید بهتری از نحوه عملکرد اجزای مختلف در ساختار غشایی ارائه شده و تغییرات رفتاری غشاهای به راحتی قابل توجیه باشد، از این رو در این تحقیق با استفاده از نرم‌افزار Materials Studio به شبیه‌سازی غشای خالص و غشای حاوی ماده فعال سطحی پرداخته شده و ساختار و عملکرد آن‌ها از دیدگاه مولکولی مورد بررسی قرار گرفت.

2- جزئیات شبیه‌سازی مولکولی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی⁷ و مونت کارلو⁸ دو روش عمده شبیه‌سازی مولکولی هستند که تا حدی مکمل یکدیگرند. هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شامل سه مرحله آغاز، تعادل و پایان است. در مرحله آغاز، مکان و سرعت‌های اولیه، به طور دلخواه به ذرات نسبت داده می‌شوند. به علاوه فرم پتانسیل بین ذرات نیز، مشخص می‌گردد. سپس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با حل معادلات نیوتون شروع شده، حالت اولیه سیستم تغییر یافته و شبیه‌سازی تا برقراری تعادل

⁵ Polak

⁶ Pluronic

⁷ Molecular dynamic

⁸ Monte carlo method



ادامه می‌یابد. در تعادل، سیستم گذشته‌ی خود را فراموش می‌کند و تمامی پارامترهای ترمودینامیکی حول مقدار متوسط نوسان می‌کنند. پس از این مرحله، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر روی سیستم تعادلی جهت ایجاد آرایش‌های ممکنه روی فضای فاز به‌منظور متوسط‌گیری پارامترهای ترمودینامیکی انجام می‌شود. در شبیه‌سازی مونت کارلو موقعیت‌ها به‌صورت تصادفی و کاتوره‌ای ایجاد می‌شود. در این روش، اتم‌ها در موقعیت‌های اولیه قرار گرفته سپس به‌صورت تصادفی آن‌ها را به مکانی دیگر جابه‌جا کرده و انرژی پتانسیل در مکان اولیه را با تعداد آن در مکان بعدی مقایسه می‌کنند. حرکت‌هایی در این روش موردقبول‌اند که با کاهش انرژی پتانسیل همراه باشند در غیر این صورت، حرکت را انجام نداده و حرکت تصادفی دیگری را برای جابه‌جایی انتخاب می‌کنند. در این روش، تعداد حرکت‌های زیادی لازم است تا سیستم به تعادل برسد. درنهایت با متوسط‌گیری بر روی پیکربندی‌های حاصل از حداقل انرژی پتانسیل، خواص سیستم را محاسبه می‌نمایند. در این تحقیق از هر دو روش شبیه‌سازی مذکور استفاده شده است.

فاز اولیه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شامل دو مرحله اصلی است، ساخت غشاهای پلیمری در سلول‌های شبیه‌سازی و انتخاب میدان نیروی مناسب برای محاسبه انرژی برهمکنش بین اتم‌ها در سلول‌های شبیه‌سازی.

1-2 میدان نیرو

شبیه‌سازی دقیق یک سیستم با استفاده از میدان نیرو امکان‌پذیر است. میدان نیرو مجموعه‌ای از پیکربندی‌های سیستم را ایجاد می‌کند که از نظر آماری با توصیفات مکانیکی کوانتومی سازگار است [23]. میدان نیرو باید قادر به محاسبه تمام انرژی‌های برهمکنش ضروری ذرات در سیستم باشد و باید بتواند نتایج محاسبه شده منطبق با داده‌های تجربی تولید کند [24]؛ بنابراین، در مطالعه شبیه‌سازی مولکولی سیستم‌های چند ذره‌ای، میدان نیروی مناسب باید انتخاب شود. میدان نیروی مناسب باید برهمکنش‌های مهم را محاسبه کرده و برهمکنش‌های ضعیف بین اتم‌ها را نادیده بگیرد تا زمان محاسبات را کاهش دهد [25]. از میان میدان نیروهای نسل دوم نظیر PCFF⁹، CFF91¹⁰، MMFF93¹¹ و COMPASS¹² مورد استفاده برای پلی‌کربنات‌ها، پلی‌ساکاریدها، فلزات غیر آلی و زئولیت‌ها، CFF91 مورد استفاده برای هیدروکربن‌ها، پروتئین‌ها و گازهای پایدار، MMFF93 مورد استفاده برای گیرنده‌های لیگاند شامل نوکلئیک اسید و پروتئین‌ها و COMPASS مورد استفاده برای پلیمرها و فلزات آلی و معدنی هستند. میدان نیروی COMPASS علاوه بر این‌که برای استفاده در شبیه‌سازی غشاهای پلیمری مناسب است قادر به پیش‌بینی برای بازه بزرگی از مولکول‌ها در هر دو فاز جدا شده و تغلیظ شده است. در این تحقیق از نوع جدید و پیشرفته CAMPASS به نام COMPASSII استفاده شد که برای ساختارها پلیمری از رفتار مناسبی برخوردار بوده و برای جداسازی گازها در غشاهای پلیمری و محاسبه خواص پیچیده کاربرد دارد. [26].

2-2 ساخت سل (cell) غشایی

برای غشای خالص پلی اتر بلاک آمید (P) و غشای حاوی 20 درصد وزنی توئین 80 (PT)، سل غشایی با استفاده نرم‌افزار Materials Studio مدل 2017R2 (BIOVIA, San Diego) شبیه‌سازی شد. در این راستا، ابتدا مونومرهای

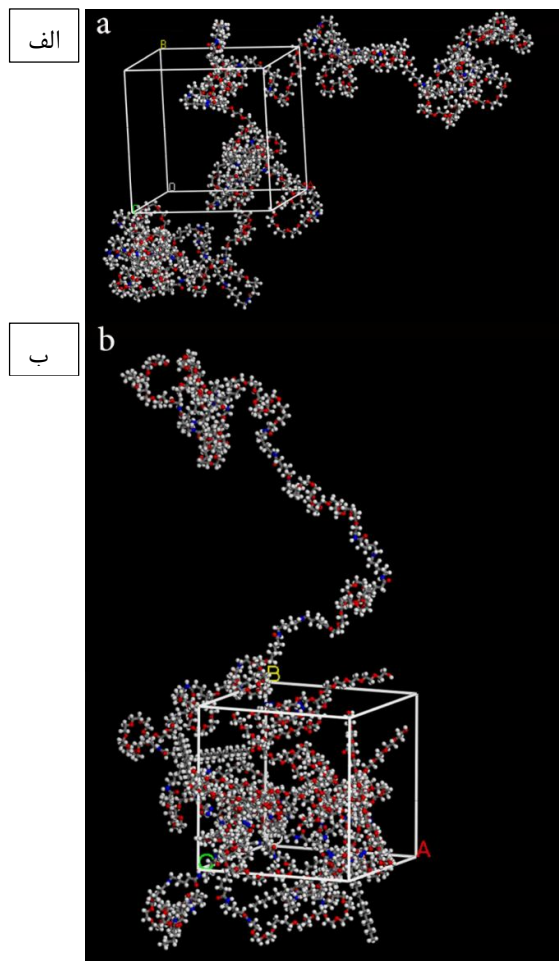
⁹ Polymer Consistent Force Field

¹⁰ Consistent Force Field 91

¹¹ Merck Molecular Force Field 93

¹² Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies

کوپلیمر پلی اتر بلاک آمید توسط ماژول “Build Module” و قسمت “Block Copolymer Builder Module” ساخته شده و سپس با استفاده از 20 واحد تکرار شونده، زنجیرهای پلیمری ایجاد شدند. با استفاده از این زنجیرها و با چگالی اولیه $0/6 \text{ g/cm}^3$ سل‌های غشایی ساخته شدند. شکل 1 ساختار سل‌های غشایی ساخته شده را نشان می‌دهد. به منظور ساخت سل‌های غشایی، زنجیر پلیمری مورد نظر به تنهایی و یا به همراه تعداد معینی از مولکول‌های توئین (20 درصد وزنی) با استفاده از ماژول “Amorphous Cell Module” در داخل سل شبیه‌سازی شده جانمایی شد. با توجه به اینکه سیستم‌های شبیه‌سازی خیلی کوچک‌تر از سیستم‌های شیمیایی و فیزیکی واقعی هستند. با توجه به اینکه در سامانه‌های کوچک به دلیل تجمع ذرات در سطح، اثرات سطحی اهمیت پیدا کرده و منجر به تغییر در خواص اندازه‌گیری شده می‌گردند، از این روش (pbc) periodic boundary conditions استفاده می‌گردد. اعمال روش pbc به این صورت است که اطراف هر سل مرکزی، 26 سل دیگر وجود دارد و با برداشتن دیواره‌ها، چگالی همه جا یکسان است. در نتیجه اثرات سطحی حذف می‌شوند که در “Amorphous Cell Module” این روش به صورت خودکار استفاده می‌شود.



شکل 1- ساختار سل‌های غشایی شبیه‌سازی شده: الف) P و ب) PT

سل‌های غشایی پس از ساخته شدن، از نظر انرژی و شکل هندسی بهینه شدند. برای دستیابی به ساختار ایده‌آل که در کم‌ترین سطح انرژی بوده و ساختار آن بسیار شبیه به پیکربندی واقعی باشد، سل‌های غشایی تحت شرایط NPT برای 1000 پیکو ثانیه قرار گرفتند، به این شکل که تعداد مولکول‌ها (N)، فشار (P) و دمای (T) سیستم ثابت نگه داشته شد. علاوه بر این، پس از این مراحل به منظور انجام بررسی دینامیکی، جعبه‌های غشایی در شرایط NVT حدود 3000 پیکو ثانیه قرار گرفتند، به این شکل که تعداد مولکول‌ها (N)، حجم (V) و دمای (T) سیستم ثابت نگه داشته شد.

2-3 کسر حجم آزاد (FFV¹³)

این یک مفهوم پذیرفته شده است که ساختار یک غشای پلیمری از دو فاز تشکیل شده است که عبارت‌اند از: یک پلیمر فاز جامد و یک حجم آزاد. حجم آزاد که با وجود حفره‌های زنجیره‌ای ایجاد می‌شود، مسیرهای متفاوتی را برای نفوذ گاز از میان غشای پلیمری فراهم می‌کند؛ بنابراین، حجم آزاد بر ضریب نفوذ گازها و انتخاب‌گری آن‌ها در غشاهای پلیمری تأثیر می‌گذارد. FFV به صورت معادله زیر محاسبه می‌شود که در آن V حجم کل سل غشایی بوده و V₀ حجم اشغال شده توسط پلیمر است [27].

$$FFV = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (1)$$

2-4 ضریب نفوذ

برای تعیین ضریب نفوذ گازها در زمینه غشایی با استفاده از روش دینامیک مولکولی، تعداد مولکول‌ها در ناحیه خوراک در طول شبیه‌سازی باید ثابت بماند؛ بنابراین با فرض ثابت نگه داشتن تعداد مولکول‌ها در منطقه خوراک، به منظور نفوذ مولکول گاز در مدت زمان 50 ps از ناحیه خوراک به داخل ناحیه نفوذ، مولکول نفوذ کرده باید حذف شده و در عوض یک مولکول در ناحیه خوراک می‌بایست وارد شود. این فرآیند باید در کل زمان شبیه‌سازی و شرایط NVT که در آن تعداد مولکول‌ها (N)، حجم (V) و دمای (T) سیستم ثابت نگه داشته می‌شود تکرار شود. در پایان شبیه‌سازی، مسیر مولکول‌های گازی که موفق به نفوذ از ناحیه خوراک به ناحیه نفوذ شده‌اند، پایش شده و میزان نفوذ گازها با استفاده از مسیر حرکت آن‌ها محاسبه شد. برای محاسبه ضریب نفوذ گازها در غشاهای پلیمری می‌توان از میانگین مربع جابجایی (MSD) استفاده کرد که از رابطه زیر به دست می‌آید. در این رابطه $r_i(0)$ و $r_i(t)$ به ترتیب بردارهای مکان اولیه و نهایی مولکول i هستند [28].

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

پس از محاسبه میانگین مربع جابجایی با استفاده از رابطه انیشتین (معادله 3) می‌توان ضریب نفوذ را برای گاز مورد نظر در زمینه پلیمری محاسبه کرد [29].

$$MSD = (2dD)t^n \quad (3)$$

D ضریب نفوذ، t زمان شبیه‌سازی، d تعداد ابعادی است که در آن ابعاد نفوذ صورت می‌گیرد.

¹³ Fractional free volume

2-5 ضریب حلالیت

به منظور محاسبه ضریب حلالیت گازها در هر یک از غشاها از روش مونت کارلو استفاده شد. در این راستا برای انجام محاسبات شبیه سازی، مولکول های گاز به صورت تصادفی در سلول های شبیه سازی پراکنده شدند. در میدان نیروی COMPASSII، فرآیند حلالیت با استفاده از نیروهای Vander waals و Coulombic شبیه سازی می شود. در روش مونت کارلو، از الگوریتم معروف Metropolis برای پذیرش یا رد حرکت مولکول گاز استفاده می شود. برای شبیه سازی حلالیت در فرآیند غشایی، می توان مولکول های حل شده را با احتمالات تصادفی ایجاد کرده، چرخانده، حرکت داده و از بین برد. در این راستا با انجام شبیه سازی در محدوده فشاری 0 تا 1 اتمسفر و در دمای ثابت، غلظت گاز نفوذ کننده نسبت به فشار می تواند رسم شود. لازم به ذکر است که در هر فشار 1000000 مرحله محاسباتی مونت کارلو به همراه 100000 مرحله تعادل سازی اولیه انجام شد. با استفاده از نمودار رسم شده و با به کارگیری معادله 4 می توان ضریب حلالیت را محاسبه کرد که در آن C غلظت گاز و P فشار است [30].

$$S = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{C}{P} \right) \quad (4)$$

ضریب عبور دهی و انتخاب گری

در غشاهای پلیمری چگال سازوکار عبور به طور معمول از نوع حلالیت-نفوذ است، به این ترتیب که ابتدا گاز مورد نظر در سطح پلیمر حل شده و در ادامه در عرض غشایی نفوذ می کند. از این رو در این غشاها ضریب عبور دهی به صورت حاصل ضرب ضریب نفوذ در ضریب حلالیت تعریف می شود (معادله 5) [31].

$$P = D \times S \quad (5)$$

انتخاب گری را می توان از طریق حاصل ضرب نسبت ضرایب نفوذ و حلالیت تعیین کرد. با توجه به معادله 8 انتخاب گری

گاز 1 به گاز 2 عبارت است از حاصل ضرب انتخاب گری حلالیتی^{۱۴} $\left(\frac{S_1}{S_2}\right)$ در انتخاب گری نفوذی^{۱۵} $\left(\frac{D_1}{D_2}\right)$ [32].

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \times \frac{S_1}{S_2} \quad (6)$$

3- نتایج و بحث

3-1 چگالی و FFV

با توجه به اینکه سازوکار عبور گاز در غشاهای ساخته شده در این تحقیق از نوع سازوکار حلالیت-نفوذ است، نفوذ گاز از میان غشا بستگی شدیدی به حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمری دارد به طوری که زنجیرهای پلیمری فشرده نشده و منعطف، به مولکول های گاز این امکان را می دهد که آزادانه از میان زمینه پلیمری عبور کنند. از این رو تعیین چگالی و FFV غشاها به منظور بررسی عملکرد غشایی حائز اهمیت هستند. جدول 1 چگالی و FFV غشاهای پلیمری را نشان می دهد. چگالی و FFV غشای خالص شبیه سازی شده نسبت به مقدار تجربی آن (اعداد داخل پرانتز) نزدیک بوده که می تواند حاکی از درست بودن فرایند شبیه سازی و پایداری باشد. چگالی غشای حاوی توئین نسبت غشای

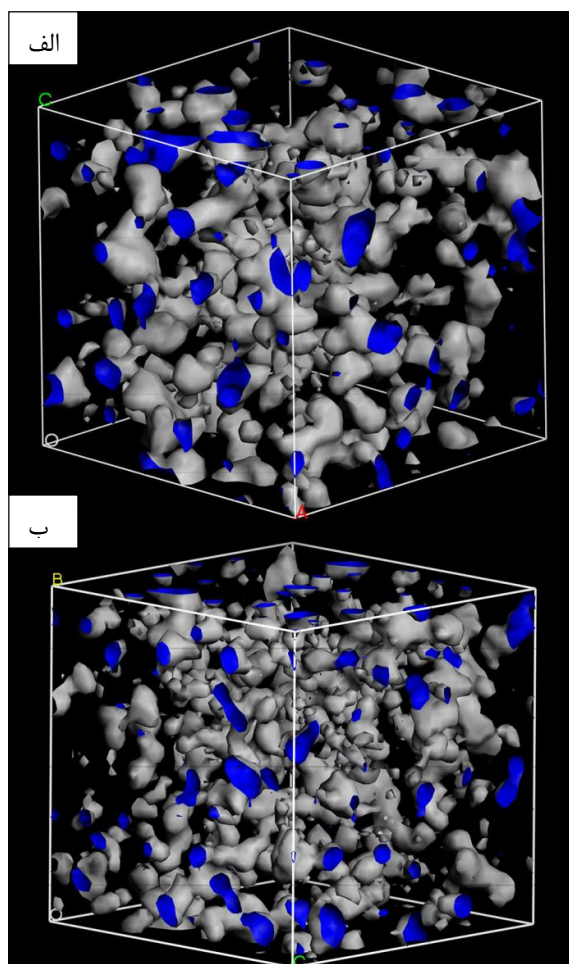
¹⁴ Solubility selectivity

¹⁵ Diffusivity selectivity

خالص کم‌تر شده است. دلیل این رفتار می‌تواند پایین بودن چگالی توئین نسبت به پلی اتر بلاک آمید باشد که اختلاط این دو ماده به کاهش چگالی منجر شده است. علاوه بر این کسر حجم آزاد غشای حاوی توئین نسبت به غشای خالص کم‌تر شده است. از آنجایی که توئین حالت مایع دارد، حضور ماده توئین در فضاهای خالی بین زنجیرهای پلیمری می‌تواند دلیل کاهش کسر حجم آزاد غشای حاوی این ماده نسبت به غشای خالص باشد. کاهش FFV به واسطه پر شدن فضاهای خالی اگر چه از یک طرف می‌تواند باعث کاهش میزان نفوذ گاز در زمینه غشایی شود اما از آنجایی که ماده پرکننده ماده فعال سطحی توئین است که تمایل شدیدی به جذب دی‌اکسید کربن دارد می‌تواند منجر به افزایش حلالیت این گاز در زمینه غشایی شود. نمایی از حجم آزاد غشای خالص و غشای حاوی توئین در شکل 2 آورده شده است.

جدول 1- دانسیته و FFV غشاهای شبیه‌سازی شده

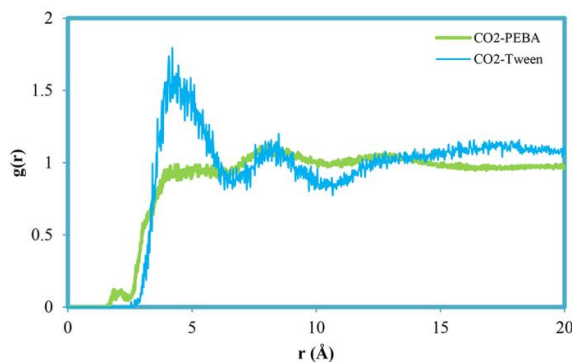
FFV	دانسیته (g/cm ³)	غشای شبیه‌سازی شده
0/12	1/12	P
0/11	1/11	PT



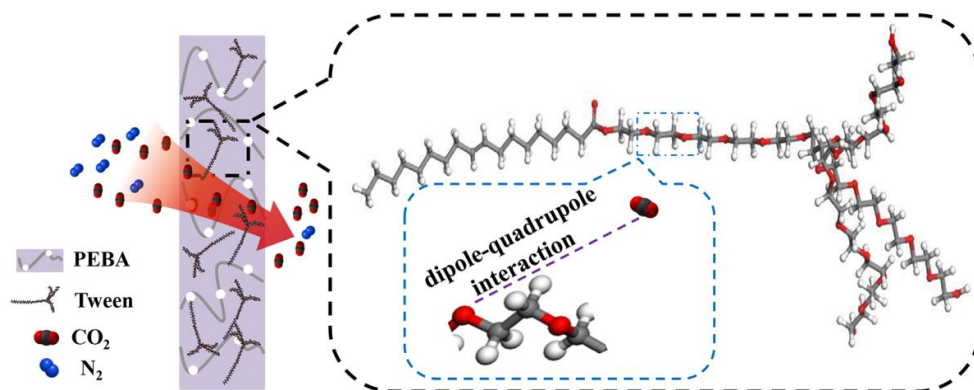
شکل 2- ساختار سل‌های غشایی شبیه‌سازی شده: الف) P و ب) PT

3-2 تابع توزیع شعاعی (RDF)¹⁶

RDF توزیع نسبی ذرات نسبت به هم دیگر را بیان کرده و درک مناسبی از برهمکنش بین مولکول‌ها و نیز تمایل آن‌ها به هم دیگر ارائه می‌دهد. از این رو به منظور بررسی برهمکنش دی‌اکسید کربن با پلی اتر بلاک آمید و توئین تابع توزیع شعاعی محاسبه شده و در شکل 3 آورده شده است. پیک بلند و شدید مربوط به تابع توزیع شعاعی دی‌اکسید کربن در اطراف توئین نشان از برهمکنش بالای این گاز با توئین دارد. این برهمکنش بالا که نشان از تمایل شدید توئین به دی‌اکسید کربن است می‌تواند به دلیل گروه‌های اتری زیادی که در ساختار این ماده فعال سطحی وجود دارد باشد. گروه‌های اتری توئین می‌توانند با گاز دی‌اکسید کربن برهمکنش دوقطبی-چهارقطبی لحظه‌ای ایجاد کرده و از این رو منجر به افزایش حلالیت این گاز در غشا شوند. شماتیکی از برهمکنش گاز دی‌اکسید کربن و گروه‌های اتری توئین در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 3- RDF مربوط به دی‌اکسید کربن نسبت به پلی اتر بلاک آمید و توئین



شکل 4- شماتیکی از برهمکنش گاز دی‌اکسید کربن و گروه‌های اتری توئین

3-3 ضریب حلالیت

ضریب حلالیت گازهای دی‌اکسید کربن و نیتروژن در غشای خالص و غشای حاوی توئین محاسبه شده و در جدول 2 آورده شده است. حل شدن یک پدیده ترمودینامیکی است که به برهمکنش بین مولکول‌های گاز و غشا وابسته است. در جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن، دی‌اکسید کربن دمای بحرانی خیلی زیادی نسبت به دو گاز دیگر

¹⁶ Radial distribution function

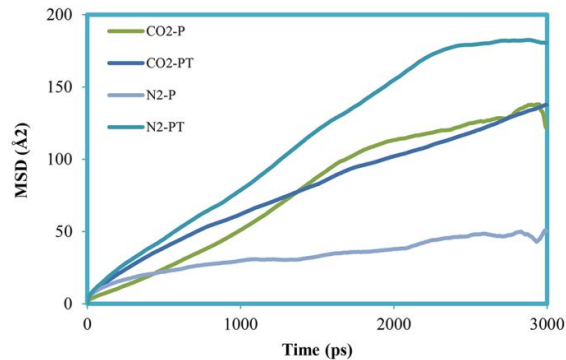
دارد که باعث می‌شود چگالش‌پذیری بالایی داشته و در نتیجه حلالیت بالایی نسبت به نیتروژن داشته باشد. علاوه بر این، سایت‌های قطبی موجود در دی‌اکسید کربن می‌توانند با گروه‌های عاملی موجود در زمینه‌های غشایی، برهمکنش ایجاد کرده و منجر به افزایش حلالیت این گاز شوند. از این رو با توجه به مطالب گفته شده، ضریب انتخاب‌گری حلالیتی دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن بیشتر از یک خواهد بود. واضح است که حلالیت گاز دی‌اکسید کربن با افزودن توئین بیشتر شده است. این رفتار می‌تواند به دلیل حضور گروه‌های اتری توئین در ساختار پلیمری باشد. از طرفی ضریب حلالیت نیتروژن در غشای حاوی توئین نسبت به غشای خالص کم‌تر است. این پدیده نشان می‌دهد با افزودن توئین به زمینه پلیمری برهمکنش بین نیتروژن و زمینه پلیمری کم‌تر شده که منجر به کاهش حلالیت این گاز شده است. مقایسه ضرایب حلالیت نشان می‌دهد که غشای حاوی توئین از نظر حلالیت، انتخاب‌گر شده است به عبارتی انتخاب‌گری حلالیتی غشا که نسبت حلالیت دی‌اکسید کربن به نیتروژن است با افزودن توئین بیشتر شده است.

جدول 2- ضریب حلالیت گاز CO₂ و N₂ در غشای خالص و غشای حاوی توئین

انتخاب‌گری حلالیتی	ضریب حلالیت N ₂ ($\times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$)	ضریب حلالیت CO ₂ ($\times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$)	غشای شبیه‌سازی شده
59/6	2/8	167/0	P
101/7	2/0	203/4	PT

3-4 ضریب نفوذ

میانگین مربع جابجایی دی‌اکسید کربن و نیتروژن در غشای خالص و غشای حاوی توئین در شکل 5 آورده شده است. با توجه به این شکل، ضریب نفوذ گازهای دی‌اکسید کربن و نیتروژن در غشای خالص و غشای حاوی توئین محاسبه شده و در جدول 3 آورده شده است. با توجه به اینکه اندازه مولکول دی‌اکسید کربن در مقایسه با نیتروژن کوچک است، این گاز می‌تواند به آسانی از بین زنجیرهای پلیمری نفوذ کرده و از این رو ضریب نفوذ بیشتری نسبت به نیتروژن داشته باشد. مطابق جدول مذکور ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن با افزودن توئین تا حدودی افزایش یافته است در حالی که ضریب نفوذ نیتروژن افزایش زیادی داشته است. از آنجایی که توئین به صورت مایع است اگر چه با قرارگیری در بین زنجیرهای پلیمری کسر حجم آزاد را کاهش داده اما به دلیل مایع بودن قابلیت مقاومت در برابر نفوذ گاز نیتروژن را نداشته و از این رو ضریب نفوذ این گاز افزایش یافته است. مقایسه ضرایب نفوذ نشان می‌دهد که غشای حاوی توئین از نظر نفوذ، کاهش انتخاب‌گری داشته است به عبارتی انتخاب‌گری نفوذی غشا با افزودن توئین کاهش یافته است.



شکل 5- میانگین مربع جابجایی CO_2 و N_2 در غشای خالص و غشای حاوی توئین

جدول 3- ضریب نفوذ گاز CO_2 و N_2 در غشای خالص و غشای حاوی توئین

انتخاب‌گری نفوذی	ضریب نفوذ N_2 ($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)	ضریب نفوذ CO_2 ($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)	غشای شبیه‌سازی شده
2/3	31/0	70/3	P
0/6	129/0	74/3	PT

3-5 ضریب عبور دهی و انتخاب‌گری

ضرایب عبور دهی دی‌اکسید کربن که حاصل ضرب ضریب نفوذ در ضریب حلالیت است محاسبه شده و در جدول 4 آورده شده است. مطابق جدول، ضریب عبور دهی محاسبه شده برای دی‌اکسید کربن نزدیک به مقدار تجربی آن (عدد داخل پرانتز) است که تأییدی بر روش شبیه‌سازی استفاده شده است. علاوه بر این، جدول مذکور نشان می‌دهد ضریب عبور دهی گاز دی‌اکسید کربن با افزودن توئین افزایش پیدا کرده است. افزایش عبور دهی دی‌اکسید کربن به دلیل افزایش ضرایب حلالیت و نفوذ این گاز است اگرچه بر اساس نتایج حاصل از جداول 2 و 3 سهم ضریب حلالیت در افزایش ضریب عبور دهی بیش‌تر است. علاوه بر این انتخاب‌گری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن که حاصل ضرب انتخاب‌گری حلالیتی در انتخاب‌گری نفوذی است در جدول 4 آورده شده است. واضح است که انتخاب‌گری غشای حاوی توئین نسبت به غشای خالص کم‌تر شده است. دلیل این رفتار کاهش انتخاب‌گری نفوذی بوده است. علیرغم افزایش انتخاب‌گری حلالیتی (جدول 2) انتخاب‌گری نفوذی شدیداً کاهش یافته (جدول 3) و منجر به کاهش انتخاب‌گری کلی شده است. این نتایج مطابق با نتایج حاصل از کارهای تجربی است [۱۸، ۱۹]. نکته قابل توجهی که از دیدگاه تجربی به آن پرداخته نشده، سهم هر یک از ضرایب حلالیت و نفوذ در افزایش عبور دهی دی‌اکسید کربن و نقش انتخاب‌گری نفوذی و حلالیتی در کاهش انتخاب‌گری دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن بوده است که در این کار با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی به آن پرداخته شد.

جدول 4- ضریب عبور دهی CO_2 و انتخاب‌گری CO_2/N_2 در غشای خالص و غشای حاوی توئین

انتخاب‌گری	ضریب عبور دهی	غشای
CO_2/N_2	CO_2 (Barrer)	شبیه‌سازی شده



137/1	(([33] 122) 117/4	P
61/0	151/1	PT

4- نتیجه گیری

در این تحقیق غشای خالص پلی اتر بلاک آمید و نیز غشای حاوی ماده فعال سطحی توئین با استفاده از شبیه سازی مولکولی ساخته شده و عملکرد آن ها از دیدگاه مولکولی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل از شبیه سازی، چگالی غشا با افزودن توئین کم تر شد که علت آن پایین بودن چگالی توئین در مقایسه با چگالی پلی اتر بلاک آمید بود. همچنین، کسر حجم آزاد غشای حاوی توئین نسبت به غشای خالص کم تر گردید که علت این پدیده نیز پر شدن فضاهای خالی بین زنجیرهای پلیمری به وسیله ماده فعال سطحی توئین بود. بررسی تابع توزیع شعاعی دی اکسید کربن نسبت به پلی اتر بلاک آمید و توئین نشان داد این گاز برهمکنش بالایی با توئین نسبت به پلی اتر بلاک آمید داشته که نشان از قابلیت بالای توئین در حل کردن دی اکسید کربن داشت. با محاسبه ضرایب حلالیت و نفوذ مشخص شد از آنجایی که ضرایب نفوذ و حلالیت هر دو در ضریب عبور دهی نقش دارند با افزایش ضرایب حلالیت و نفوذ برای گاز دی اکسید کربن در غشای حاوی توئین، عبور دهی این گاز نیز افزایش یافته است. این در حالی است که کاهش انتخابگری نفوذی و غلبه آن بر افزایش انتخابگری حلالیتی منجر به کاهش انتخابگری کل شده است.

5- منابع

- [1] T. Patil, S. Dharaskar, J. Pandya, S. Shinde, S. Sasi, M. Sillanpaa, C. Yoo, T.C. Sekhara, "Efficient CO₂/CH₄ separation using [Bmim][Ac]/Pebax-1657 supported ionic liquid membranes and its prediction by density functional theory", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol.124, pp. 103856, 2023.
- [2] S. Zare, A. Pouranfard, " Experimental and theoretical study of CO₂ absorption by Water-Ionic liquid-Piperazine solution using the method of Constrained Mixture Design", *Journal of Farayandno*, vol. 17, pp. 39-59, 2023.
- [3] Z. Tabandeh, A. Reisi-vanani, "Manipulation of the CO₂ capture capability of graphdiyne using transition metal decoration and charge injection : A DFT-D2 study", *Fuel*, vol.333, pp.126295, 2023.
- [4] M. Momeni, M.E. Kojabad, S. Khanmohammadi, Z. Farhadi, R. Ghalandarzadeh, A.A. Babaluo, M. Zare, "Impact of support on the fabrication of poly (ether-b-amide) composite membrane and economic evaluation for natural gas sweetening", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol.62, pp.236–246, 2019.
- [5] P. Amirabedi, K. pourkhanali, "An Overview of Emission Sources , Separation Methods and Valuable Crops Producing from CO₂", *Journal of Farayandno*, vol.17, pp. 39–59, 2023.
- [6] R. Ebadi, H. Maghsoudi, A.A. Babaluo, "Fabrication and characterization of Pebax-1657 mixed matrix membrane loaded with Si-CHA zeolite for CO₂ separation from CH₄", *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 90, 103947, 2019.
- [7] G. Energy, Z. Qin, Y. Ma, J. Wei, H. Guo, B. Wang, W. Jiang, L. Yao, L. Yang, Z. Dai, E.D. Eda, "Recent progress in ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation Cellulose acetate Carbon nanotube", *Green Energy & Environment*, 2023.
- [8] M.E. Kojabad, M. Momeni, A.A. Babaluo, M.J. Vaezi, "PEBA / PSf Multilayer Composite Membranes for CO₂ Separation : Influence of Dip Coating Parameters", *Chemical Engineering & Technology*, vol.43, pp.1451–1460, 2020.
- [9] M. Elyasi Kojabad, M. Nouri, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, R. Sardari, Z. Farhadi, M. Moharrami, "Alumina-PEBA/ PSf Multilayer composite membranes for CO₂ separation: experimental and molecular simulation studies", *Sci. Iran.*, vol.30, pp.2043-2055, 2022.
- [10] M.E. Kojabad, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, R.L.M. Sofla, H.G. Kahnamouei, "Comparison of

- acidic and basic ionic liquids effects on dispersion of alumina particles in Pebax composite membranes for CO₂/N₂ separation: Experimental study and molecular simulation", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol.9, pp.106116, 2021.
- [11] M.E. Kojabad, A. Babaluo, A. Tavakoli, "A novel semi-mobile carrier facilitated transport membrane containing aniline/poly (ether-block-amide) for CO₂/N₂ separation: Molecular simulation and experimental study", *Sep. Purif. Technol.*, vol.266, pp.118494, 2021.
- [12] M.E. Kojabad, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, H.G. Kahn mouei, "A novel high-performance facilitated transport membrane by simultaneously using semi-mobile and fixed carriers for CO₂/N₂ separation", *Process Saf. Environ. Prot.*, vol.156, pp.304–314, 2021.
- [13] P. Bernardo, G. Clarizia, "Enhancing Gas Permeation Properties of Pebax® 1657 Membranes via Polysorbate Nonionic Surfactants Doping", *Polym.*, vol. 12, 2020.
- [14] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, "Surfactants and Interfacial Phenomena", Fourth Edition, 2012.
- [15] X. kun Ma, N.H. Lee, H.J. Oh, J.W. Kim, C.K. Rhee, K.S. Park, S.J. Kim, "Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 358, pp.172–176, 2010.
- [16] Y. Li, X. Li, H. Wu, Q. Xin, S. Wang, Y. Liu, Z. Tian, T. Zhou, Z. Jiang, H. Tian, X. Cao, B. Wang, "Anionic surfactant-doped Pebax membrane with optimal free volume characteristics for efficient CO₂ separation", *J. Memb. Sci.*, vol.493, pp.460–469, 2015.
- [17] C. Simari, I. Nicotera, I.D. Perrotta, G. Clarizia, P. Bernardo, "Microscopic and macroscopic investigation on the gas diffusion in poly(ether-block-amide) membranes doped with polysorbate nonionic surfactants", *Polymer*, vol. 209, pp.122949, 2020.
- [18] L.L. Dong, C.F. Zhang, Y.Y. Zhang, Y.X. Bai, J. Gu, Y.P. Sun, M.Q. Chen, "Improving CO₂/N₂ separation performance using nonionic surfactant Tween containing polymeric gel membranes", *RSC Adv.*, vol.5, pp.4947–4957, 2015.
- [19] D. Polak, J. Sułkowska, M. Szwałt, "The influence of surfactant Pluronic P123 addition on the mixed matrix membrane PEBA 2533 – ZIF-8 separation properties", *Desalination Water Treat.*, vol.214, pp.64–73, 2021.
- [20] W. Tang, H. Lou, Y. Li, X. Kong, Y. Wu, X. Gu, "Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions", *J. Memb. Sci.* 581, pp. 93–104, 2019.
- [21] C. Hoon, E. Tocci, E. Fontananova, M.A. Bahattab, S.A. Aljlil, E. Drioli, "Mixed matrix membranes containing functionalized multiwalled carbon nanotubes: Mesoscale simulation and experimental approach for optimizing dispersion", *J. Memb. Sci.* 514, pp. 195–209, 2016.
- [22] Y. Liu, C. Chen, G. Lin, C. Chen, K.C. Wu, C. Lin, K. Tung, "Characterization and molecular simulation of Pebax-1657-based mixed matrix membranes incorporating MoS₂ nanosheets for carbon dioxide capture enhancement", *J. Memb. Sci.*, 582, pp. 358–366, 2019.
- [23] M. Asghari, M. Mosadegh, H. Riasat Harami, "Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation", *Chem. Eng. Sci.*, vol.187, pp. 67–78, 2018.
- [24] K. Golzar, H. Modarress, S. Amjad-iranagh, "Separation of gases by using pristine, composite and nanocomposite polymeric membranes: A molecular dynamics simulation study, *Journal of Membrane Science*, vol.539, pp. 238–256, 2017.
- [25] H. Khanmohammadi, B. Bayati, J. Rahbar Shahrouzi, A.A. Babaluo, A. Ghorbani, "Molecular simulation of the ion exchange behavior of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on different zeolites exchanged with sodium, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 103040, 2019.
- [26] M. Pazirofteh, M. Abdolmajidi, M. Samipoorgiri, M. Dehghani, A.H. Mohammadi, "Separation and transport specification of a novel PEBA-1074/PEG-400/TiO₂ nanocomposite membrane for light gas separation: Molecular simulation study", *J. Mol. Liq.*, vol.291, pp. 111268, 2019.

- [27] K. Golzar, S. Amjad-iranagh, M. Amani, H. Modarress, Molecular simulation study of penetrant gas transport properties into the pure and nanosized silica particles filled polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, vol.451, pp. 117–134, 2014.
- [28] M. Dehghani, M. Asghari, A. Fauzi, A.H. Mohammadi, "Molecular dynamics and Monte Carlo simulation of the structural properties, diffusion and adsorption of poly (amide-6-b-ethylene oxide)/Faujasite mixed matrix membranes", *Journal of Molecular Liquids*, vol.242, pp. 404–415, 2017.
- [29] C. Ling, X. Liang, F. Fan, Z. Yang, "Diffusion behavior of the model diesel components in different polymer membranes by molecular dynamic simulation", *Chemical Engineering Science*, vol.84, pp. 292–302, 2012.
- [30] M. Pazirofteh, M. Dehghani, S. Niazi, A.H. Mohammadi, M. Asghari, "Molecular dynamics simulation and Monte Carlo study of transport and structural properties of PEBA 1657 and 2533 membranes modified by functionalized POSS-PEG material", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 241, pp. 646–653, 2017.
- [31] B. Kruczek, M. Al-Lsmaily, J.G. Wijmans, "A shortcut method for faster determination of permeability coefficient from time lag Experiments", *Procedia Eng.*, vol.44, pp. 1396–1398, 2012.
- [32] H. Lin, Z. He, Z. Sun, J. Vu, A. Ng, M. Mohammed, J. Kniep, T.C. Merkel, T. Wu, R.C. Lambrecht, "CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂capture - Part I: Membrane development", *J. Memb. Sci.*, vol.457, pp. 149–161, 2014.
- [33] L. Wang, Y. Li, S. Li, P. Ji, C. Jiang, "Preparation of composite poly(ether block amide) membrane for CO₂ capture", *J. Energy Chem.* 23, pp. 717–725, 2014.