

## شبیه سازی مولکولی شیرین سازی بیوگاز بوسیله نانو ساختار MIL-47

محمود رحمتی\*

دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

### چکیده

جذب و جداسازی دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید از بیوگاز بوسیله ساختار آلی فلزی MIL-47 توسط روش مونت کارلو بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی موجود هم خوانی خوب و قابل قبولی دارند. در ابتدا ایزوترم های جذب خالص، ترکیب دوتایی و سه تایی گازهای متان، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید نیز بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان می دهند که کاهش دما و افزایش فشار، افزایش جذب را به همراه دارند و جذب خالص گاز هیدروژن سولفید در ساختار آلی فلزی MIL-47 نسبت به سایر گازها بیشتر است. گزینش پذیری گاز دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید نسبت به گاز متان در ساختار MIL-47 به ترتیب ۰/۲ و ۲/۹ در دما و فشار محیط است. بنابراین ساختار MIL-47 برای جذب و جداسازی گاز دی اکسید کربن از بیوگاز مناسب نیست ولی قادر است گاز هیدروژن سولفید را بخوبی جدا کند.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:  
دریافت: ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۷  
دریافت پس از اصلاح: ۱۱ مهر ۱۳۹۷  
پذیرش نهایی: ۱۹ آبان ۱۳۹۷

کلمات کلیدی:

بیوگاز  
جداسازی  
هیدروژن سولفید  
دی اکسید کربن  
ساختار آلی فلزی  
شبیه سازی مونت کارلو

## ۱- مقدمه

ترکیبات گازی توسط ساختار آلی فلزی مطالعات بسیاری انجام شده است ولی کمتر به بررسی شیرین سازی بیوگاز توسط آنها پرداخته شده است. بررسی بیشتر این مطالعات نشان می دهد که از روش های آزمایشگاهی و شبیه سازی مولکولی برای بررسی عملکرد MOF استفاده می شود و عواملی چون دما، فشار، اندازه حفره، نوع ساختار و غیره می تواند خواص جذب و جداسازی آنها را تحت تاثیر قرار دهد.

امروزه با گسترش کامپیوترها استفاده از ابزارهای شبیه سازی بیش از گذشته به دلیل مزایایی چون کاهش هزینه، زمان، عدم محدودیت شرایط عملیاتی و ... مورد توجه محققان قرار گرفته است. مانند رامساهی<sup>۲</sup> و همکاران [۷] با استفاده از روش مونت کارلو به بررسی جذب گاز دی اکسید کربن درون ساختارهای آلی فلزی MIL-53(Al) و MIL-47 پرداخته اند. نتایج آنها هم خوانی قابل قبولی با داده های آزمایشگاهی دارد و همچنین اختلاف بین نتایج نیز مشاهده می شود و مقدار جذب گاز دی اکسید کربن درون ساختار MIL-47 نیز بیشتر از ساختار MIL-53(Al) است. لیو<sup>۳</sup> و همکار [۸] از شبیه سازی مولکولی برای بررسی جذب گزینش پذیری گازهای متان، نیتروژن و دی اکسید کربن در ساختارهای مختلف زئولیتی و همچنین ساختارهای آلی فلزی متفاوت (MIL-47) استفاده کرده اند. آنها گزارش کرده اند که گزینش پذیری گاز دی اکسید کربن و گاز متان نسبت به گاز نیتروژن به ترتیب در ساختارهای Cu-BTC و زئولیت DDR از سایر ساختارها بیشتر است. همچنین آنها نشان دادند که اختلافی بین داده های آزمایشگاهی و شبیه سازی وجود دارد. کارا و همکار [۹] از روش مونت کارلو برای بررسی جذب گازهای دی اکسید کربن، منواکسید کربن و نیتروژن در ساختارهای MOF استفاده کرده اند. آنها از میدان نیرو از میدان نیرو Universal به همراه میدان نیرو Dreiding برای محاسبه برهمکنش های گاز-گاز و گاز-MOF در شبیه سازی جذب استفاده کرده اند.

استفاده از انرژی های سبز و تجدید پذیر یکی از راهکارهای مهم و کارآمد در راستای حفظ و حمایت از محیط زیست است. در این بین استفاده از سوخت های بیولوژیکی نظیر بیوگاز، بیواتانول، بیو دیزل و غیره جایگزین سوخت های فسیلی می تواند از آلودگی بیشتر محیط زیست جلوگیری کند. در این بین استفاده از بیوگاز به دلیل استفاده از پسماندهای دور ریز کشاورزی، دامی و خانگی و همچنین فرآیند ساده تولید، علاوه بر تولید سوخت سبز و جلوگیری از آلودگی محیط زیست، مشکل دفع پسماند را برطرف کرده و در نهایت کود طبیعی ارزشمند برای گیاهان با کمترین آلایندهی و بهترین کیفیت تولید می کند [۱]. این مزایا سبب شده است که توجه ویژه ای در این زمینه به تولید بیوگاز شود.

در طی فرایند تولید بیوگاز گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید به همراه گاز متان تولید می شود که تقریباً بیوگاز تولیدی حاوی ۶۵ درصد گاز متان، ۳۵ درصد گاز دی اکسید کربن و ۱-۲ درصد گاز هیدروژن سولفید است [۲]. حضور گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید در بیوگاز باعث کاهش ارزش حرارتی بیوگاز و ایجاد خوردگی در خطوط انتقال می شود [۱، ۲]. بنابراین جذب و جداسازی گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید برای استفاده از این سوخت سبز و دوستانه محیط زیست الزامی است. از روش های مختلفی برای جداسازی ترکیبات گازی از یکدیگر استفاده می شود که یکی از این روش ها استفاده از جامدات متخلخل نانو حفره ای مانند زئولیت، نانولوله کربنی، ساختار آلی فلزی (MOF) و غیره است که از دیرباز در صنعت جداسازی از آنها استفاده می شود [۳-۶].

اخیراً با کشف ساختارهای آلی فلزی و با در نظر گرفتن خواص و عملکرد منحصر به فرد آنها، توجهات در زمینه جداسازی ترکیبات گازی به سمت این جامدات متخلخل معطوف شده است. بنابراین با در نظر گرفتن کارآمدی ساختارهای آلی فلزی می تواند از آنها به منظور شیرین سازی بیوگاز بهره برد. در زمینه بررسی خواص جذب و جداسازی

<sup>۲</sup>Ramsahye<sup>۳</sup>Liu<sup>۱</sup> Metal Organic Framework

## ۲-۱- روش مونت کارلو

در روش مونت کارلو مولکول ها در داخل جعبه شبیه سازی بصورت تصادفی جابجا می شوند و با تعیین تغییرات انرژی جعبه شبیه سازی، جابجایی مولکول ها تایید و یا رد می شود. این کار به تعداد میلیون بار انجام می شود تا مولکول ها در داخل جعبه شبیه سازی در موقعیت مناسب قرار گرفته و به تعادل برسند. در شبیه سازی مولکولی به روش مونت کارلو از الگوریتم متروپولیس برای ایجاد موقعیت های جدید استفاده می شود. در این الگوریتم با هر بار تکرار، به طور تصادفی یکی از مولکول های موجود در جعبه شبیه سازی بوسیله یک عدد تصادفی انتخاب و سپس توسط عدد تصادفی دیگری یک حرکت به این مولکول نسبت داده می شود [۲۰]. با توجه به ساختار مولکول مورد بررسی حرکات ایجاد، حذف، جابجایی، چرخش و خمش زاویه ای می تواند در نظر گرفته شود. سپس با توجه به نوع حرکت، تغییرات در سیستم اعمال و با استفاده از روابط تایید و یا رد مربوط به همان حرکت، حرکت پذیرفته و یا رد می شود. جزئیات بیشتر مربوط به روابط پذیرش و عدم پذیرش حرکات تصادفی در مطالعات قبلی نیز موجود است [۱۲].

برای شبیه سازی جذب تعادلی گاز درون مواد متخلخل باید از روش مونت کارلو مجموعه بندادی بزرگ<sup>۲</sup> (GCMC) استفاده کرد که در این روش حجم، دما و پتانسیل شیمیایی ثابت است، در حالی که تعداد مولکول ها می توانند در جعبه شبیه سازی تغییر کنند [۶، ۲۱، ۲۲]. باید در نظر داشت که پتانسیل شیمیایی تابعی از فوگاسیته گاز است، بنابراین در تمام روابط موجود در شبیه سازی از فوگاسیته استفاده می شود. از فرض گاز ایده آل برای استفاده از فشار بجای فوگاسیته برای تمامی گازها در شبیه سازی استفاده شده است. تعداد کل مراحل شبیه سازی مونت کارلو یک میلیون مرحله است که ۵۰ درصد آن برای رسیدن جعبه شبیه سازی به تعادل و ۵۰ درصد مابقی برای محاسبه مقدار جذب گاز در نظر گرفته شده است [۲۱، ۲۲].

نتایج حاصل از شبیه سازی آنها هم خوانی قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی داشته است.

هامون<sup>۱</sup> و همکاران [۱۰] برای بررسی جذب هیدروژن سولفید در دمای ثابت از ساختارهای MIL-47 و MIL-53(Cr) بهره برده اند. آنها در گزارش خود نشان دادند که نتایج حاصل از شبیه سازی مونت کارلو با داده های آزمایشگاهی اختلاف دارد اما بطور کلی همخوانی خوبی و قابل قبولی بین آنها نیز است. همچنین نتایج آنها تایید می کند که مقدار جذب گاز هیدروژن سولفید در ساختار MIL-47 از MIL-53(Cr) بیشتر است. اسکولیندار و همکار [۱۱] به بررسی خواص نفوذپذیری و انتقال گازهای متان، دی اکسید کربن، نیتروژن و هیدروژن درون ساختار MOF-5 و IRMOF-6 در دمای محیط با استفاده از روش دینامیک مولکولی پرداخته اند. آنها از میدان نیرو Universal برای مدل کردن برهمکنش های بین مولکول های گاز با یکدیگر و همچنین برهمکنش مولکول های گاز با ساختارهای MOF استفاده کرده اند.

در نهایت می توان بیان کرد که در مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی مونت کارلو با داده های آزمایشگاهی، اندکی اختلاف مشاهده می شود ولی از نظر مقدار و روند افزایش جذب با افزایش فشار، هم خوانی خوب و قابل قبولی با یکدیگر دارند [۱۲-۱۹]. بنابراین در این مطالعه از روش مونت کارلو به بررسی خواص جذب و جداسازی ساختار آلی فلزی MIL-47 پرداخته و پتانسیل این نانو ساختار را برای جذب و جداسازی ترکیبات گازی اضافی در بیوگاز نظیر گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید نیز بررسی می شود.

## ۲- شبیه سازی مولکولی و جزئیات

در شبیه سازی مولکولی با استفاده از برهمکنش بین مولکول های، رفتار آنها با یکدیگر بررسی می شود. برای بررسی فرآیند جذب تعادلی گاز در مواد متخلخل، از هر دو روش دینامیک مولکولی و روش مونت کارلو می توان استفاده کرد که روش مونت کارلو مرسوم تر از روش دینامیک مولکولی است.

<sup>2</sup>Grand Canonical Monte Carlo  
۷۱

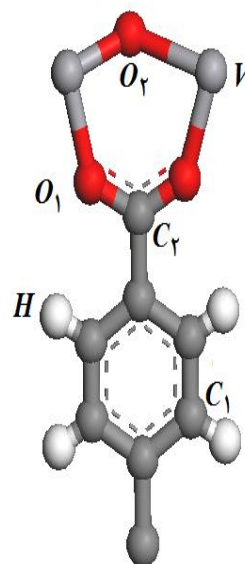
<sup>1</sup> Hamon

## ۲-۲- میدان نیرو برهمکنش

برای محاسبه تغییرات انرژی جعبه شبیه سازی، باید در هر مرحله از شبیه سازی مونت کارلو انرژی برهمکنش بین مولکولی محاسبه شود. در شبیه سازی جذب تعادلی گاز درون جاذب MOF، دو نوع برهمکنش گاز-گاز و برهمکنش گاز-MOF وجود دارد که شامل برهمکنش های پیوندی و غیر پیوندی است. بررسی مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه نشان می دهد که استفاده از میدان نیرو Universal برای محاسبه برهمکنش مولکول های گاز با یکدیگر و همچنین با ساختار آلی فلزی در شبیه سازی جذب گاز مناسب است و نتایج خوب و قابل قبولی را ارائه می دهد [۲۳-۲۵]. مقادیر بار جزئی مورد استفاده در برهمکنش کولمبیک برای اتم های تشکیل دهنده مولکول گازی و ساختار MIL-47 با استفاده از روش در جدول (۱) خلاصه شده است.

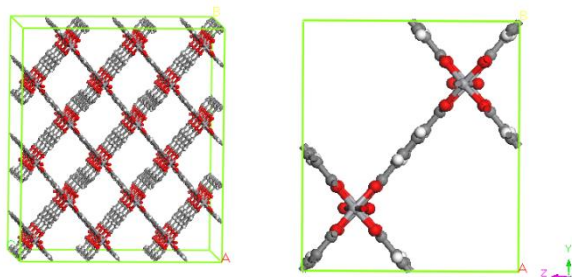
جدول (۱) بار جزئی مربوط به اتم های تشکیل دهنده ساختار MIL-47 و مولکول های گازی

نوع اتم	بار جزئی
V	۱/۲۳۶
O <sub>۱</sub>	-۰/۶۰۰
C <sub>۱</sub>	۰/۰۰۸
C <sub>۲</sub>	۰/۵۳۵
O <sub>۲</sub>	-۰/۱۵۰
H	۰/۱۳۶
C(CH <sub>۴</sub> )	-۰/۵۳۵
H(CH <sub>۴</sub> )	۰/۱۷۰
C(CO <sub>۲</sub> )	۰/۷۰۰
O(CO <sub>۲</sub> )	-۰/۳۵۰
S(H <sub>۲</sub> S)	-0.393
H(H <sub>۲</sub> S)	0.196



## ۳-۲- جعبه شبیه سازی

پس از انتخاب میدان نیرو برهمکنش مناسب، باید جعبه شبیه سازی ایجاد گردد بطوری که ساختار کریستالی MOF کاملاً بیانگر کریستال واقعی مد نظر باشد که برای این منظور از بانک های اطلاعاتی موجود در این زمینه استفاده شده است [۲۶]. در تمام مراحل شبیه سازی ساختار MOF به صورت ساختاری صلب و بدون انعطاف در نظر گرفته و جعبه شبیه سازی یک ابرسلول متشکل از ۳×۳×۳ سلول واحد MIL-47 است. در شکل (۱) تصویر شماتیکی از ساختار آلی فلزی MIL-47 و در جدول (۲) مشخصات یک سلول واحد از آن قابل مشاهده است.



شکل (۱) تصویر شماتیکی از ساختار مولکولی سلول واحد ساختار آلی فلزی MIL-47 و جعبه شبیه سازی

جدول (۲) خواص ساختاری جاذب MIL-47

ساختار	ترکیب اجزاء	اندازه سلول واحد (Å)
MIL-47	C <sub>۳۲</sub> H <sub>۱۶</sub> O <sub>۲۰</sub> V <sub>۴</sub>	۱۳/۹۳۹×۱۶/۱۴۳×۶/۸۱۸

## ۴-۲- جزئیات شبیه سازی

از شرایط مرزی متناوب برای ایجاد یک سیستم بی انتها استفاده شده است. برای کاهش زمان و حجم محاسبات از شعاع قطع ۱ nm برای برهمکنش جاذبه و دافعه واندروالسی و از روش جمع اوالد برای برهمکنش های بلند برد کولومبیک استفاده شده است.

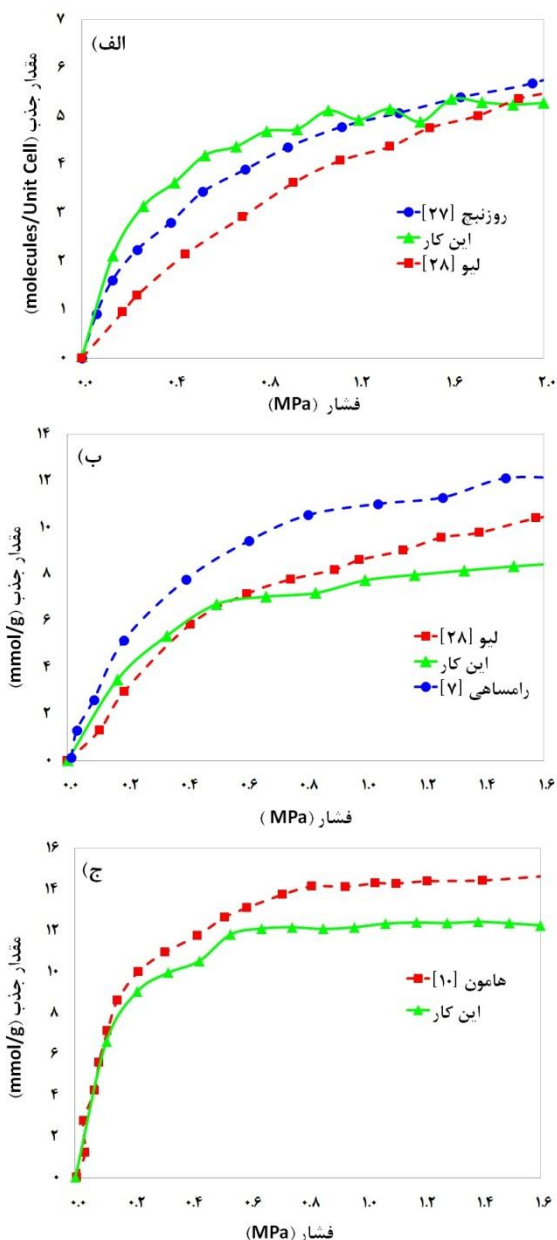
### ۳- نتایج و بحث

داده های آزمایشگاهی موجود در این زمینه مشاهده می شود. همانطوری که نتایج نشان می دهد همخوانی خوب و قابل قبولی بین نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی وجود دارند و برای هر دو گاز دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید در فشارهای کم هم خوانی بسیار خوبی بین نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی وجود دارد [۱۰].

هدف از این مطالعه بررسی و کاربرد ساختار MIL-47 در جذب و جداسازی گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید از بیوگاز و بررسی شرایط عملیاتی بهینه آن است. بنابراین در ابتدا باید به بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه سازی مونت کارلو پرداخت.

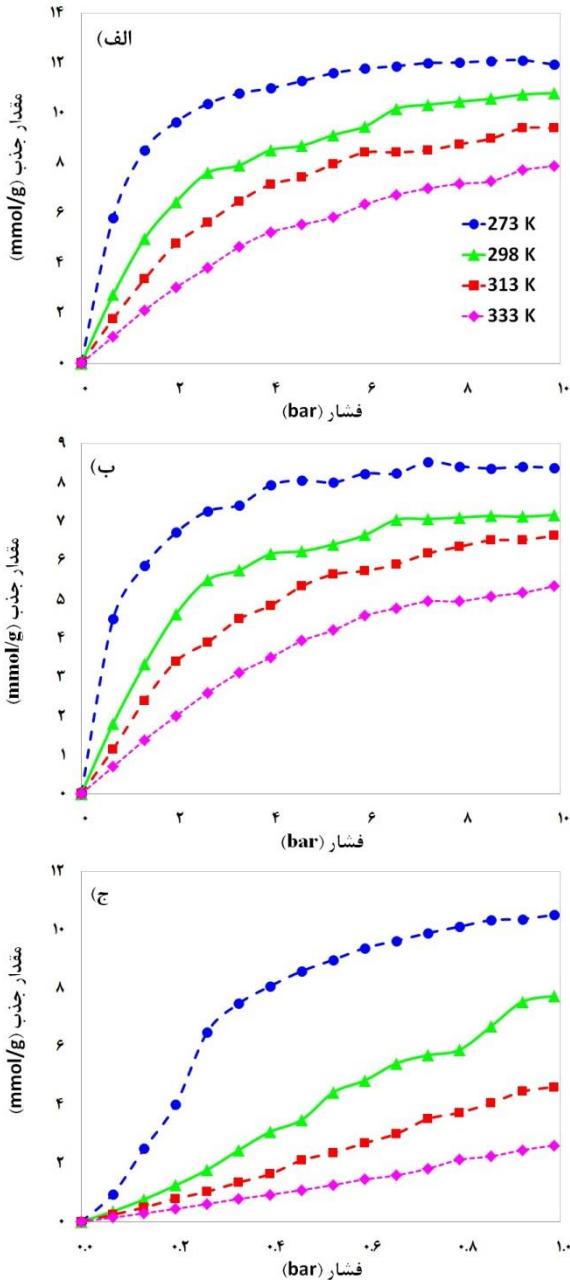
#### ۳-۱- بررسی صحت نتایج جذب گاز درون MIL-47

مطالعات انجام شده در زمینه جذب گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2\text{S}$  توسط ساختار MIL-47 نشان می دهد که جذب این گازها بصورت خالص انجام شده است ولی در مورد بیوگاز تا کنون مطالعه ای گزارش نشده است. بنابراین از داده های آزمایشگاهی موجود در این زمینه برای بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه سازی مولکولی به روش مونت کارلو استفاده می شود. در شکل (۲) نمودار جذب دما ثابت گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2\text{S}$  توسط ساختار MIL-47 در دمای ۳۰۳ K حاصل از شبیه سازی مونت کارلو مشاهده می شود. برای بررسی صحت نتایج شبیه سازی از داده های آزمایشگاهی و شبیه سازی موجود برای این گازها نیز استفاده شده است. برای جذب متان از نتایج شبیه سازی روسنیچ و همکاران [۲۷] و از داده های آزمایشگاهی لیو و همکاران [۲۸] استفاده شده است. همانطوری که نتایج در شکل ۲-الف) مشاهده می شود نتایج حاصل از شبیه سازی مونت کارلو در فشارهای بالا هم خوانی بسیار خوب و قابل قبولی با داده های آزمایشگاهی دارد اما در فشار کم مقداری اختلاف مشاهده می شود. همچنین در مطالعات شبیه سازی قبلی، این اختلاف مشاهده شده است که می تواند به دلیل خلوص ساختار MIL-47 و شرایط آزمایشگاهی و همچنین شکل جاذب که جاذب بصورت پودر یا کریستال باشد، بر مقدار جذب گاز قطعاً اثر خواهد داشت. بنابراین مقایسه نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی و شبیه سازی موجود نشان می دهد که میدان نیرو مورد استفاده برای شبیه سازی جذب گاز متان درون ساختار MIL-47 مناسب است و نتایج قابل قبولی را ارائه می دهد. در شکل ۲-ب) و ج) نتایج حاصل از شبیه سازی جذب گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید درون ساختار MIL-47



شکل (۲) جذب دما ثابت گازهای الف) متان، ب) دی اکسید کربن و ج) هیدروژن سولفید درون ساختار MIL-47

جداسازی هیدروژن سولفید از بیوگاز نیز عملکرد خوبی داشته باشد که در ادامه به بررسی رفتار گزینش پذیری این ساختار نیز پرداخته می شود.



شکل (۳) ایزوترم جذب گازهای الف) متان، ب) دی اکسید کربن و ج) هیدروژن سولفید در ساختار MIL-47 در دماهای مختلف

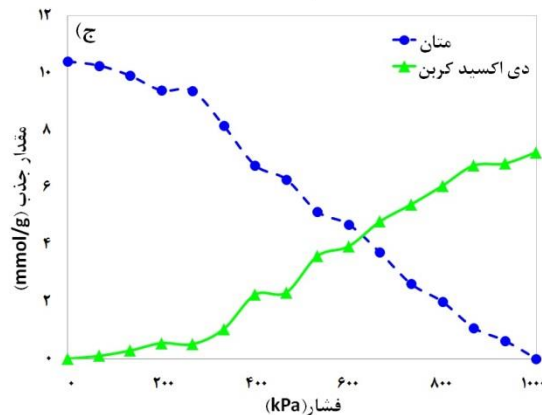
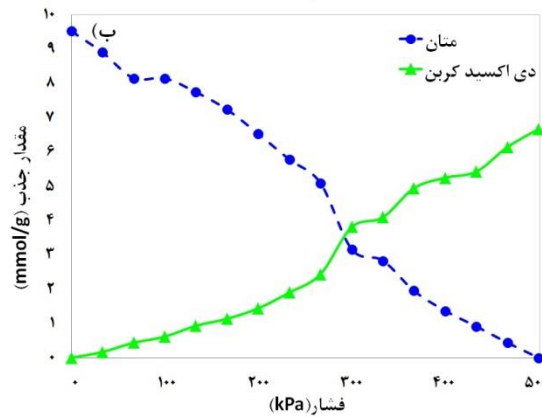
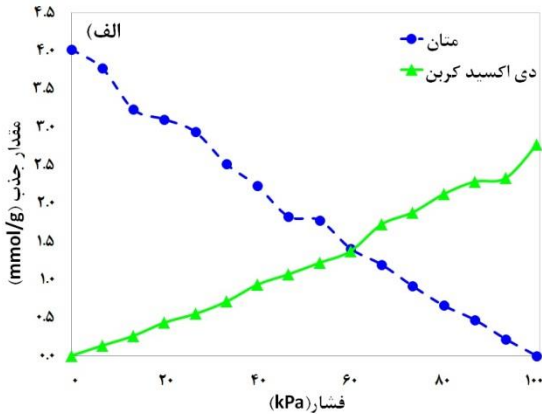
بنابراین با توجه به مقایسه انجام شده برای جذب گازهای متان، هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن درون ساختار MIL-47 می توان گفت که میدان نیرو Universal برای جذب این سه گاز مناسب است. بنابراین می توان از این میدان نیرو برای جذب چندتایی این گازها برای خالص سازی بیوگاز استفاده نمود و خواص گزینش پذیری ساختار MIL-47 را بررسی کرد.

### ۳-۲- جذب گاز خالص

جذب دما ثابت گازهای متان، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید بصورت خالص درون ساختار MIL-47 در دما و فشارهای مختلف توسط روش GCMC محاسبه و در شکل (۳) قابل مشاهده است. جذب دما ثابت گاز هیدروژن سولفید در فشارهای کم تا 1 bar در نظر گرفته شده است به دلیل اینکه بیوگاز شامل درصد بسیار کمی (۱-۲ درصد) هیدروژن سولفید و مابقی گازهای متان و دی اکسید کربن است. بطور کلی نتایج افزایش جذب را برای همه گازها با افزایش فشار نشان می دهند. در واقع در فشارهای پایین اول مولکول های گاز بصورت تک لایه جذب سطح داخلی ساختار شده و سپس با افزایش فشار سایر فضای خالی در ساختار توسط گاز اشغال می شود و همچنین نتایج نشان می دهند که با افزایش دما مقدار جذب گاز نیز کاهش می یابد. در واقع با افزایش دما جنبش مولکول ها زیاد می گردد و تمایل آنها برای قرار گیری درون ساختار MIL-47 کم می شود و در نتیجه مقدار جذب تعادلی کاهش می یابد. در نهایت نتایج در شکل (۳) الف) و ب) تایید می کند که با افزایش فشار بیش از 5 bar تقریباً مقدار جذب گازهای متان و دی اکسید کربن درون ساختار MIL-47 ثابت می شود. به منظور فهم بیشتر و همچنین مقایسه رفتار جذبی گازها، ایزوترم جذب گازهای متان، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید درون ساختار MIL-47 در دمای 298 K در شکل (۴) ترسیم شده است. همانطوری که نتایج نشان می دهند مقدار جذب هیدروژن سولفید نسبت به سایر گازها در حالت خالص بیشتر است. بنابراین می توان انتظار داشت که ساختار MIL-47 در جذب و

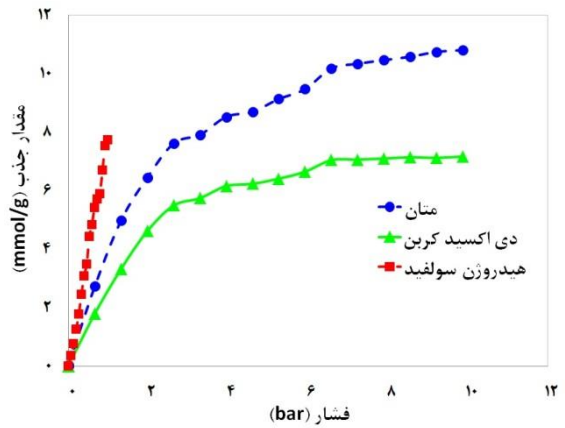
(۱)

در رابطه بالا  $y_i$  میزان جذب جزء  $i$  و  $x_i$  میزان غلظت جزء  $i$  در خوراک است.



شکل (۵) نمودار جذب رقابتی گاز متان و دی اکسید کربن توسط ساختار MIL-47 در فشارهای الف) 1 bar، ب) 5 bar و ج) 10 bar و دمای 298K

گزینه پذیرش گاز دی اکسید کربن نسبت به گاز متان در غلظت های مختلف خوراک در ساختار MIL-47 محاسبه و



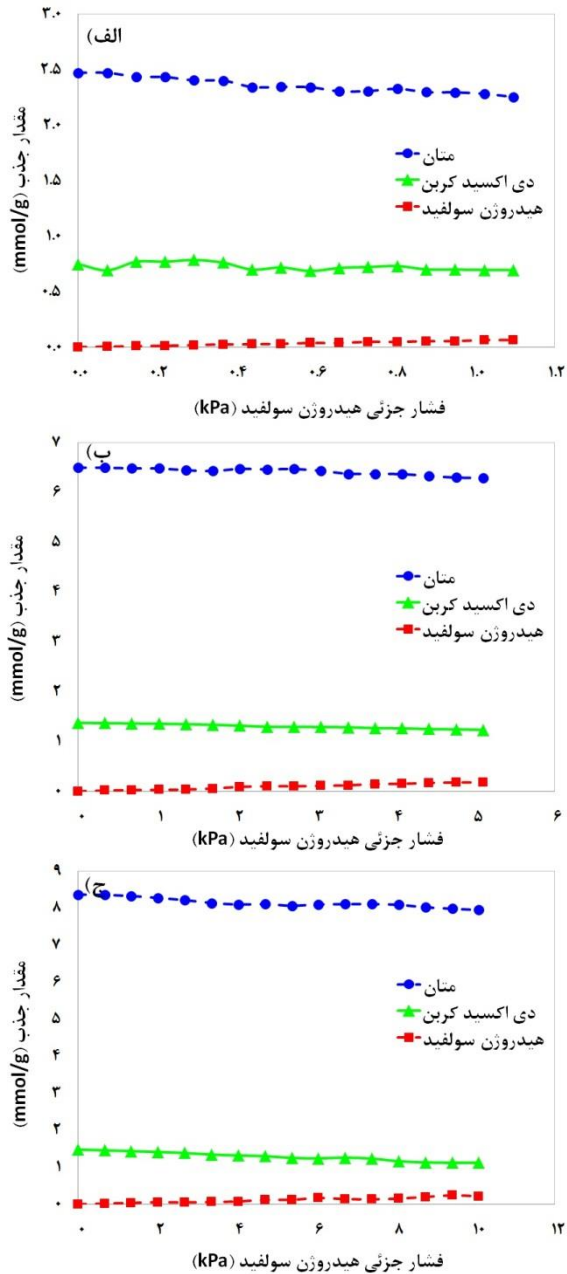
شکل (۴) مقایسه ایزوترم های جذب گازهای متان، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید در ساختار MIL-47 در دما 298 K

### ۳-۳- جذب ترکیبات دوتایی گاز

در دمای 298 K و فشار کل مختلف 1، 5 و 10 توسط روش مونت کارلو جذب رقابتی برای ترکیب دوتایی گاز متان/دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفته (لازم به ذکر است که بیوگاز شامل تقریباً 65 درصد گاز متان و 35 درصد گاز دی اکسید کربن است) و ایزوترم های جذبی آن در شکل (۵) مشاهده می شود. همانطوری که نتایج نشان می دهد با افزایش درصد گاز دی اکسید کربن در خوراک، مقدار جذب گاز متان کاهش و گاز دی اکسید کربن در ساختار MIL-47 افزایش می یابد. همچنین در خوراک با تقریباً 60 درصد مولی گاز دی اکسید کربن، مقدار جذب گاز متان و دی اکسید کربن برابر است و این رفتار با افزایش فشار کل نیز تقریباً تغییری نمی کند و مستقل از فشار کل است. بنابراین می توان گفت که جذب رقابتی گازهای دی اکسید کربن و متان مستقل از فشار کل آنها است. به منظور بررسی دقیق تر رفتار جذب رقابتی در در ساختار MIL-47 باید پارامتر گزینه پذیرش محاسبه و مورد بررسی قرار گیرد.

یکی از مهمترین پارامترها در بحث جداسازی ترکیبات گازی، گزینه پذیرش اجزاء نسبت به یکدیگر است که با  $S$  نمایش داده می شود. در واقع  $S_{ij}$  گزینه پذیرش جزء  $i$  را نسبت به جزء  $j$  را بیان می کند که بر اساس رابطه (۱) محاسبه می شود [۲۹]:

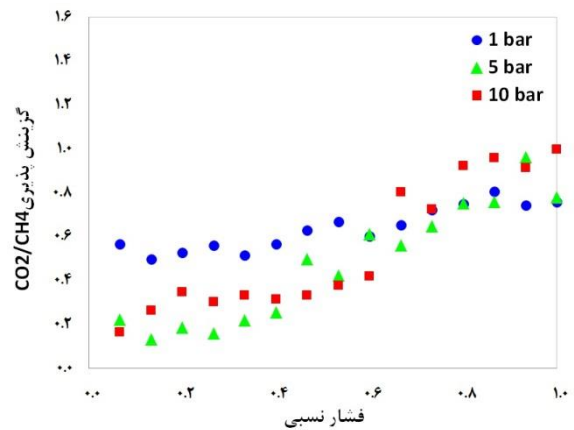
$$S_{ij} = \left( \frac{y_i}{y_j} \right) \left( \frac{x_j}{x_i} \right)$$



شکل (۷) جذب دما ثابت بیوگاز توسط ساختار MIL-47 در فشارهای (الف) 1 bar، (ب) 5 bar و (ج) 10 bar و دمای 298K

نتایج در شکل (الف) نشان می دهند که در فشار محیط با افزایش غلظت هیدروژن سولفید، مقدار جذب متان کاهش و دی اکسید کربن تقریباً ثابت می ماند.

در شکل (۶) ترسیم شده است. نتایج نشان می دهند با افزایش گاز دی اکسید کربن در خوراک، گزینش پذیری آن نسبت به گاز متان افزایش می یابد که شدت این افزایش به فشار کل خوراک نیز بستگی دارد. نتایج حاصل از شبیه سازی گزینش پذیری نشان می دهد که در غلظت های تا 0/40 درصد خوراک گاز متان (ترکیب بیوگاز) گزینش پذیری ساختار MIL-47 برای جذب و جداسازی دی اکسید کربن مناسب نیست بطوری که در فشار کل 5 bar این مقدار به حدود 0/2 می رسد و در فشار 1 bar به بیشترین مقدار خود یعنی حدود 0/6 می رسد. بنابراین می توان گفت که ساختار MIL-47 ساختار مناسبی برای جذب و جداسازی دی اکسید کربن از بیوگاز نمی باشد.



شکل (۶) نمودار گزینش پذیری گاز دی اکسید کربن نسبت به متان در ساختار MIL-47 و دمای 298K

### ۴-۳- جذب ترکیب سه تایی گاز

به منظور بررسی رفتار و اثر حضور گاز هیدروژن سولفید در بیوگاز جذب ترکیب سه تایی از گازهای متان، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید را در ساختار MIL-47 در دمای 298K و فشار کل مختلف برای ترکیب 35 درصد گاز دی اکسید کربن و مابقی گاز متان و هیدروژن سولفید توسط روش GCMC مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل از شبیه سازی در شکل (۷) ترسیم شده است. لازم به ذکر است که درصد گاز متان در بیوگاز از 55 تا 65 درصد متغیر است.



#### ۴- جمع بندی

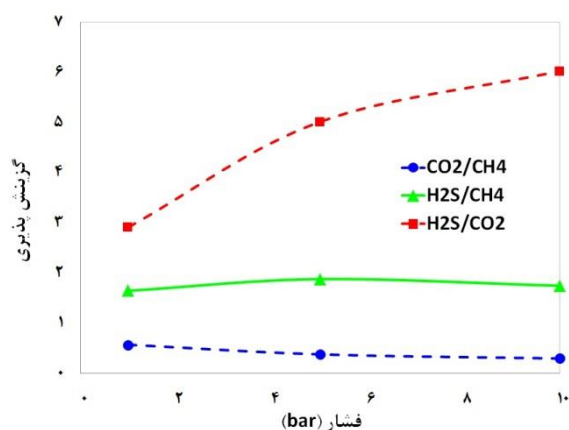
در این مطالعه ساختار آلی فلزی MIL-47 برای جذب و جداسازی گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید از بیوگاز در دمای محیط و فشارهای مختلف توسط روش GCMC مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که افزایش دما و کاهش فشار، کاهش جذب را برای همه گازها به همراه دارد. همچنین نتایج مربوط به گزینش پذیری گاز دی اکسید کربن نسبت به گاز متان نشان داد که ساختار MIL-47 تمایل چندانی به جذب و جداسازی گاز دی اکسید کربن ندارد. بنابراین برای جداسازی گاز دی اکسید کربن از بیوگاز، ساختار مناسبی نیست. حضور گاز هیدروژن سولفید در بیوگاز تاثیر چندانی بر گزینش پذیری ساختار MIL-47 برای گاز دی اکسید کربن نسبت به متان ندارد و در عوض این ساختار تمایل بسیار زیادی به گاز هیدروژن سولفید نسبت به سایر گازهای موجود در بیوگاز نشان می دهد بطوری که گزینش پذیری آن نسبت به گاز دی اکسید کربن در فشار ۱ bar برابر با ۲/۹ و با افزایش فشار تا ۱۰ bar تا مقدار ۶ نیز افزایش می یابد. بنابراین بررسی نتایج تایید می کند که ساختار آلی فلزی MIL-47 جاذب مناسب برای شیرین سازی بیوگاز از گاز هیدروژن سولفید است.

#### ۵- مراجع

- [۱] W.-C. Lin, Y.-P. Chen, and C.-P. Tseng (2013) "Pilot-scale chemical-biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas", *Bioresource technology*, 135, 283-291.
- [۲] Y. Belmabkhout, G. De Weireld, and A. Sayari (2009) "Amine-bearing mesoporous silica for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal from natural gas and biogas", *Langmuir*, 25, 13275-13278.
- [۳] J. Sumer, and S. Keskin (2017) "Molecular simulations of MOF adsorbents and membranes for noble gas separations", *Chemical Engineering Science*, 164, 108-121.
- [۴] A. Nalaparaju, M. Khurana, S. Farooq, I. Karimi, and J. Jiang (2015) "CO<sub>2</sub> capture in cation-exchanged metal-organic frameworks: Holistic modeling from molecular simulation to process optimization", *Chemical Engineering Science*, 124, 70-78.
- [۵] X.-z. Chu, S.-s. Liu, S.-y. Zhou, Y.-j. Zhao, W.-h. Xing, and C.-H. Lee (2016) "Adsorption behaviors of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on zeolites JSR and NanJSR using the GCMC simulations", *Adsorption*, 22, 1065-1073.
- [۶] J. Xu, W. Xing, H. Wang, W. Xu, Q. Ding, L. Zhao, W. Guo, and Z. Yan (2016) "Monte Carlo simulation study of the halogenated MIL-47 (V) frameworks: influence of functionalization on H<sub>2</sub>S adsorption and separation properties", *Journal of materials science*, 51, 2307-2319.

نتایج در شکل ۷-ب و ج تایید می کنند که با افزایش فشار کل، مقدار جذب هیدروژن سولفید افزایش و جذب متان و دی اکسید کربن با یک شیب کم، کاهش می یابد. بنابراین می توان گفت که ساختار MIL-47، توانایی بالایی در جذب هیدروژن سولفید از بیوگاز را دارد. در شکل (۸) نمودار تغییرات متوسط گزینش پذیری گاز هیدروژن سولفید نسبت به گازهای متان و دی اکسید کربن و همچنین گاز دی اکسید کربن نسبت به متان توسط ساختار MIL-47 تابعی از فشار کل در دمای ۲۹۸ K ترسیم شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش فشار کل گزینش پذیری گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید نسبت به گاز متان تغییری نمی کند و فقط با افزایش فشار کل گزینش پذیری گاز هیدروژن سولفید نسبت به گاز دی اکسید کربن افزایش چشمگیری پیدا می کند.

همچنین نتایج بوضوح نشان می دهد که ساختار MIL-47 تمایل بسیار زیادی به جذب و جداسازی گاز هیدروژن سولفید از بیوگاز دارد که نسب به گاز متان و دی اکسید کربن در فشار کل ۱ bar به ترتیب ۱/۶ و ۲/۹ برابر بیشتر است که این مقدار گزینش پذیری گاز هیدروژن سولفید نسبت به گاز متان در فشار ۱۰ bar به ۶ می رسد. بنابراین بطور کلی می توان گفت که ساختار MIL-47 ساختاری مناسب برای جذب و جداسازی گاز هیدروژن سولفید از بیوگاز است.



شکل (۸) گزینش پذیری گازهای هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن نسبت به گاز متان و گاز دی اکسید کربن در ساختار MIL-47 و دمای ۲۹۸ K

- Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon Nanotubes: Temperature, Pressure, and Pore Size Effects", *J. Phys. Chem. C* 111, 11912-11920.
- [١٩] M. G. Ahunbay, O. Karvan, and A. Erdem-Senatalar (2008) "MTBE adsorption and diffusion in silicalite-1", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 115, 93-97.
- [٢٠] M. Rahmati, and H. Modarress (2009) "Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by grand canonical Monte Carlo simulation", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 901, 110-116.
- [٢١] J. Jiang, S. I. Sandler, M. Schenk, and B. Smit (2005) "Adsorption and separation of linear and branched alkanes on carbon nanotube bundles from configurational-bias Monte Carlo simulation", *Physical Review B*, 72, 045447.
- [٢٢] S. J. Mahdizadeh, and S. F. Tayyari (2012) "Methane storage in homogeneous armchair open-ended single-walled boron nitride nanotube triangular arrays: a grand canonical Monte Carlo simulation study", *Journal of molecular modeling*, 18, 2699-2708.
- [٢٣] R. Babarao, and J. Jiang (2009) "Unprecedentedly high selective adsorption of gas mixtures in rho zeolite-like metal-organic framework: a molecular simulation study", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11417-11425.
- [٢٤] J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, and H.-C. Zhou (2011) "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1791-1823.
- [٢٥] X. Huang, J. Lu, W. Wang, X. Wei, and J. Ding (2016) "Experimental and computational investigation of CO<sub>2</sub> capture on amine grafted metal-organic framework NH<sub>2</sub>-MIL-101", *Applied Surface Science*, 371, 307-313.
- [٢٦] [http://helios.princeton.edu/mofomics/cgi-bin/list\\_structures.p](http://helios.princeton.edu/mofomics/cgi-bin/list_structures.p)
- [٢٧] N. Rosenbach Jr, H. Jobic, A. Ghoufi, T. Devic, M. Koza, N. Ramsahye, C. Mota, C. Serre, and G. Maurin (2014) "Diffusion of light hydrocarbons in the flexible MIL-53 (Cr) metal-organic framework: a combination of quasi-elastic neutron scattering experiments and molecular dynamics simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 14471-14477.
- [٢٨] J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao, and R. Zou (2017) "Selective H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Separation by Metal-Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 13249-13255.
- [٢٩] M. Rahmati, and H. Modarress (2013) "Selectivity of new siliceous zeolites for separation of methane and carbon dioxide by Monte Carlo simulation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 176, 168-177.
- [٣٠] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, T. Loiseau, and G. Férey (2007) "Adsorption of CO<sub>2</sub> in metal organic frameworks of different metal centres: Grand Canonical Monte Carlo simulations compared to experiments", *Adsorption*, 13, 461-467.
- [٣١] B. Liu, and B. Smit (2009) "Comparative molecular simulation study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation in zeolites and metal-organic frameworks", *Langmuir*, 25, 5918-5926.
- [٣٢] J. R. Karra, and K. S. Walton (2010) "Molecular simulations and experimental studies of CO<sub>2</sub>, CO, and N<sub>2</sub> adsorption in metal-organic frameworks", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 15735-15740.
- [٣٣] L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Oliviero, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, and G. De Weireld (2011) "Molecular insight into the adsorption of H<sub>2</sub>S in the flexible MIL-53 (Cr) and rigid MIL-47 (V) MOFs: infrared spectroscopy combined to molecular simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 2047-2056.
- [٣٤] A. I. Skoulidas, and D. S. Sholl (2005) "Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 15760-15768.
- [٣٥] M. Rahmati, and H. Modarress (2009) "Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by Grand Canonical Monte Carlo simulation", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 901, 110-116.
- [٣٦] M. Rahmati, and H. Modarress (2009) "Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature", *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4773-4778.
- [٣٧] Y. Zeng, X. Zhu, Y. Yuan, X. Zhang, and S. Ju (2012) "Molecular simulations for adsorption and separation of thiophene and benzene in Cu-BTC and IRMOF-1 metal-organic frameworks", *Sep. Purif. Technol.*, 95, 149-156.
- [٣٨] M. K. Song, and K. T. No (2007) "Molecular simulation of hydrogen adsorption in organic zeolite", *Catal. Today*, 120, 374-382.
- [٣٩] G. P. Lithoxoos, A. Labropoulos, L. D. Peristeras, N. Kanellopoulos, J. Samios, and I. G. Economou (2010) "Adsorption of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study", *J. Supercrit. Fluids* 55, 510-523.
- [٤٠] D. H. Jung, D. Kim, T. B. Lee, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi, and S. H. Choi (2006) "Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study on the Catenation Effect on Hydrogen Adsorption onto the Interpenetrating Metal-Organic Frameworks", *J. Phys. Chem. B*, 110, 22987-22990.
- [٤١] L. Huang, L. Zhang, Q. Shao, L. Lu, X. Lu, S. Jiang, and W. Shen (2007) "Simulations of Binary Mixture

# Molecular simulation of biogas sweetening by the MIL-47 nanostructure

Mahmoud Rahmati\*

Department of Chemical and Chemical Engineering, Graduate University of Advanced Technology,  
Kerman, Iran

---

## ABSTRACT

Absorption and separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide from biogas by the metal organic framework MIL-47 have been investigated by using the Monte Carlo method. The simulation results have a good agreement with the available experimental data. At first, the adsorption isotherm of pure, binary and ternary blend of methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide gases were studied. The simulation results show that the gas adsorption increases by decreasing and increasing in the temperature and pressure, respectively, and the pure absorption of hydrogen sulfide gas in the MIL-47 is higher than the other gases. The selectivity of carbon dioxide and hydrous sulfide relative to methane gas calculates 0.2 and 2.9 at ambient temperature and pressure, respectively. Therefore, the metal organic framework MIL-47 is not suitable for the absorption and separation of carbon dioxide gas, but it is good able to separation of hydrogen sulfide from biogas.

## ARTICLE INFO

---

Article history:

Received: May 9, 2018

Received in revised form: October 3, 2018

Accepted: November 10, 2018

---

**Key words:**

BioGas

Separation

Hydrogen sulfide

Carbon dioxide

Metal Organic framework

Monte Carlo simulation

All right reserved.

\* Corresponding author  
m.rahmati@kgut.ac.ir