

تعیین مشخصه های جذب سطحی چند لایه متان بر روی نانو لوله های کربنی تک دیواره انتها باز توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی

رسول محمدیخواه^۱، علی محبی^{۲*}، حسن هاشمی پور^۳ و حسین ابوالقاسمی^۴

۱. واحد مدلسازی و کنترل فرآیند، پژوهشکده مهندسی توسعه فرآیند، پژوهشگاه صنعت نفت
۲. بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان (amohebbi@uk.ac.ir)
۳. بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
۴. دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده های فنی دانشگاه تهران، تهران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۲ آبان ۹۰ دریافت پس از اصلاح: ۲۷ دی ۹۱ پذیرش نهایی: ۳ بهمن ۹۱	در این مطالعه با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مشخصه های جذب سطحی متان بر روی نانو لوله های کربنی تک دیواره انتها باز مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند. این مشخصه ها شامل فاصله تعادلی جذب در لایه های جذبی مختلف، همدماهای جذب سطحی، ضریب انتقال جرم خود نفوذی، ظرفیت حرارتی و انتروپی دیفرانسیلی سیستم می باشند. همچنین اثرات تغییر قطر نانو لوله بر روی مشخصه های مذکور نیز بررسی شده است. هندسه های جذبی نیز بطور کیفی تجزیه و تحلیل شده اند که حاکی از اشکال هندسی متفاوتی از فاز جذبی هستند. نتایج نشان میدهند که فشار بهینه برای جذب سطحی در دماهای ۷۷ و ۲۹۸ درجه کلوین به ترتیب برابر ۴ و ۱۲ مگا پاسکال است که در مقایسه با مخازن تحت فشار گاز طبیعی با فشار بالای ۳۰ بار بسیار ایمن تر جلوه می نماید. مقدار جذب سطحی در دمای محیط تقریباً برابر ۶۲ درصد مقدار آن در دمای ۷۷ درجه کلوین است که نشان دهنده پتانسیل عظیم نانو لوله های کربنی در جذب گازها است.
کلمات کلیدی: پوشش سطحی جذب سطحی دینامیک مولکولی ضریب خود نفوذی ظرفیت حرارتی نانو لوله کربنی	
* عهده دار مکاتبات	حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

شده است. همچنین برخی از خواص ترمودینامیکی مهم در خلال عملیات جذب سطحی مورد ارزیابی قرار گرفته اند که از آنها می‌توان در طراحی مخازن جذب گاز استفاده کرد. جنبه های ناشناخته و مکانیسم جذب سطحی چند لایه در دماها و فشارهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفته اند و خواصی مانند انتروپی دیفرانسیلی، ضریب نفوذ و ظرفیت حرارتی ویژه به کمک روابط ترمودینامیک آماری محاسبه شده اند. اثرات نوع نانو لوله، قطر و کاپرالیته آن نیز بر روی خواص مذکور بررسی شده اند.

۲- روش کار

در این مطالعه معادلات حرکت حاکم بر سیستم در شکل هامیلتونی آن بصورت عددی حل شده است. جزئیات این معادلات در اشکال گوناگون نیوتنی، هامیلتونی و لاگرانژی در مرجع مربوطه به تفصیل بحث شده اند [۷]. با فرض پایستگی انرژی و ساده سازی به معادلات حرکت همیلتونین^۱ برای یک سیستم ایزوله می‌رسیم:

$$\frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{P_i}{m} = \dot{r}_i \quad (1)$$

$$\frac{\partial H_i}{\partial r_i} = -\dot{P}_i \quad (2)$$

که در این معادلات درجه مشتق نسبت به زمان با تعداد نقطه بر روی متغیر مربوطه نمایش داده شده است. برای سیستمی متشکل از N مولکول کروی، این روابط نمایشگر $6N$ معادله دیفرانسیل مرتبه اول هستند که با $3N$ معادله حرکت مرتبه دوم نیوتن، هم ارز و معادل اند. برای یک سیستم کلاسیک، معادله‌های حرکت همیلتونین پایستگی انرژی را ارضا میکنند و در نتیجه روش مناسبی را برای تولید نقاط حالت متوالی که از رشته کانونی^۲ نمونه برداری شده باشند، فراهم می‌کنند. تابع پارش گسسته رشته کانونی که برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیستم استفاده می‌شود، عبارت است از:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma) / k_B T) \quad (3)$$

و یا در شکل شبه کلاسیکی برای یک سیستم اتمی داریم:

در خصوص شبیه سازی مولکولی فرآیند جذب سطحی گازها بر روی نانولوله های کربنی مطالعات نسبتاً اندکی صورت گرفته است. اخیراً با توجه به موضوعات کاربردی مهمی چون مخازن ذخیره سازی گاز طبیعی، انتقال گازها، جداسازی مخلوط های گازی، تغییر خواص نانو لوله ها توسط جذب گاز و نانو حسگرها اهمیت این موضوع بیش از پیش نمود پیدا کرده است [۱ و ۲]. امروزه تقاضا برای مصرف سوخت پاک توسط وسایل نقلیه ای که سوخت هایی نظیر نفت، بنزین و یا ذغالسنگ مصرف می‌کنند، رو به افزایش است. هیدروژن و گاز طبیعی که قسمت اعظم آن متان است، بعنوان جایگزین سوخت های فسیلی معرفی شده اند. بنابر این ذخیره متان در مخازنی ایمن و سبک، هدف بسیار مهمی تلقی می‌شود. گاز طبیعی فشرده برای استفاده وسایل نقلیه در سیلندرهایی استیل سنگین و در فشارهای بالاتر از ۲۵ تا ۳۰ بار ذخیره می‌شوند [۲ و ۳]. این سیلندرها جدا از قیمت تمام شده بالا کاملاً غیر ایمن هستند. این موضوع در حالی است که گاز طبیعی جذب شده برای استفاده وسایل نقلیه به فشارهایی بمراتب کمتر از مقادیر یاد شده در یک مخزن سبک نیاز دارد. لذا علاوه بر ایمنی کافی، هزینه های ساخت و ذخیره گاز را هم بشدت کاهش می‌دهد [۳ و ۴]. از طرف دیگر این مخازن سبک، انتقال گاز طبیعی را توسط این روش توجیه پذیر می‌کنند. اخیراً نانو لوله های کربنی توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده اند زیرا این مواد خواص جالب و شگفت انگیزی مثل تخلخل یکنواخت، قدرت کشش مکانیکی و هدایت الکتریکی بالایی دارند. بکیاروا و همکارانش جذب سطحی تک لایه متان را بر روی نانو لوله های کربنی تک دیواره بررسی کردند [۵]. چندین مطالعه مرتبط نیز در خصوص شبیه سازی از طریق تئوری تابعیت دانسیته انجام شده است [۱ و ۶]. در خصوص دینامیک مولکولی و روش های مونت کارلو مطالعات اندک و محدودی انجام شده است که شاید از تعداد انگشت های دست هم فراتر نمی‌رود. بهرحال اندازه گیری برخی خواص ترمودینامیکی از راه آزمایش ناممکن است حال آنکه با یک شبیه سازی ساده می‌توان بسیاری از این خواص را بدست آورد. بعلاوه جذب سطحی چند لایه متان نیز بررسی نشده است و بسیاری از جنبه های جذب چند لایه هنوز هم ناشناخته باقی مانده است. در این مطالعه به کمک شبیه سازی دینامیک مولکولی در یک مجموعه کانونی به برخی از این ابهامات پاسخ داده

¹ - Hamiltonian

² - Const-NVT

است. ویريال کل یک سیستم واقعی برابر مجموع یک بخش مربوط به گاز ایده آل ($-3pV$) و یک سهم ناشی از برهمکنش میان ذره ها است. بنابراین:

$$W = -3pV + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} = -3Nk_B T \quad (7)$$

اگر $dU(r_{ij})/dr_{ij}$ به صورت $-f_{ij}$ (نیروی مؤثر میان دو اتم i و j) نوشته شود، عبارت زیر برای فشار به دست می آید:

$$p = \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} f_{ij} \right] \quad (8)$$

نیروها نیز در بخشی از انتگرال گیری از معادلات حرکت محاسبه می شوند. پتانسیل ۱۲ - ۶ لندارد - جونز برای برآورد برهمکنشهای بین متان و نانولوله پیشنهاد شده است [۹]:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

مقادیر پارامترهای σ و ϵ/k_B برای مولکول متان در منابع ذکر شده اند [۹، ۱۰، ۱۱]. تعیین پارامترهای واندروالسی برای این برهمکنشها فرآیندی دشوار و وقت گیر است. معمولاً فرض می شود که پارامترهای برهمکنشهای ضربدری^۲ را می توان با استفاده از قوانین اختلاط^۳ از پارامترهای اتمی خالص به دست آورد. اغلب از قوانین اختلاط لورنتس - برتولت^۴ استفاده می شود که در آن قطر برخورد^۵ (σ_{AB}) برای برهمکنش بین $A - B$ از میانگین حسابی مقادیر دو جزء خالص و عمق چاه آن (ϵ_{AB}) نیز از میانگین هندسی مقادیر خالص محاسبه می شود.

$$\sigma_{AB} = 1/2(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (10)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \epsilon_{BB}} \quad (11)$$

بهر حال بطور کلی در یک شبیه سازی مولکولی، معادلات حرکت در گامهای زمانی یکنواخت یا غیر یکنواخت تا زمانی که سیستم حول حالت تعادل نوسان کند، حل می شوند. در پایان از روابط ترمودینامیک آماری و ارزیابی تابع پارش خواص ترمودینامیکی کلاسیک از خواص اتمی سیستم مثل موقعیت ها و مومنتوم ها محاسبه خواهند شد.

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int (dr^N dP^N \exp(-H(r^N, P^N)/k_B T)) \quad (4)$$

فاکتور شامل ثابت پلانک در معادله (۴) متناظر با نقطه صفر انتروپی برای گازهای کامل است. در مکانیک آماری، محاسبه خواص سیستم با محاسبه تابع پارش مربوطه ارزیابی می شود. انرژی پتانسیل که تنها وابسته به موقعیت مولکولها است و بخش اساسی ترم غیر ایده آل تابع پارش را تشکیل میدهد، با میانگین گیری از مقادیر لحظه ای آن در گام های مختلف شبیه سازی محاسبه می شود. این کمیت حین انجام شبیه سازی در هر گام محاسبه می شود و با استفاده از آن نیروها و بخش غیر ایده آل تابع پارش به دست می آیند. نهایتاً با در دست داشتن تابع پارش، خواص ترمودینامیکی قابل مشاهده سیستم معین خواهد شد.

با کنترل ظرفیت گرمایی به صورت تابعی از دما، می توان تبدیل فازها را تشخیص داد. علاوه بر این، می توان ظرفیت های گرمایی محاسبه شده را با نتایج تجربی مقایسه کرد یا برای امتحان کردن مدل انرژی یا روش شبیه سازی، از آن سود جست. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت به صورت مشتق جزئی انرژی درونی (انرژی کل) نسبت به دما در حجم ثابت تعریف می شود:

$$C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

بنابراین، با انجام مجموعه ای از شبیه سازی ها در دماهای مختلف و سپس مشتق گیری از انرژی نسبت به دما، می توان ظرفیت گرمایی را محاسبه کرد. مشتق گیری را می توان به صورت عددی انجام داد و یا یک تابع چند جمله ای را بر داده ها منطبق کرد و آنگاه از این تابع به صورت تحلیلی مشتق گرفت. محاسبه ظرفیت گرمایی در یک شبیه سازی نیز با استفاده از افت و خیزهای لحظه ای انرژی امکان پذیر است.

$$C_V = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle / k_B T^2 \quad (6)$$

فشار نیز در شبیه سازی ها معمولاً با استفاده از قضیه ویريال کلازیوس^۱ محاسبه می شود [۸]. ویريال به صورت مقدار مورد انتظار مجموع حاصل ضرب مختصات ذره ها در نیروهای وارد بر آنها تعریف می شود. شکل ریاضی این تعریف به صورت $W = \sum x_i \dot{P}_{x_i}$ است که x_i یک مختصه (مثلاً مختصه x ، y یا z اتم) و \dot{P}_{x_i} مشتق اول اندازه حرکت در راستای آن مختصه است (که بنا به قانون دوم نیوتن برابر نیرو است). بر اساس قضیه ویريال، مقدار ویريال برابر $-3Nk_B T$

² - cross interactions

³ - mixing rules

⁴ - Lorentz - Berthelot

⁵ - collision diameter

¹ - virial theorem of Clausius

۱-۲- شرایط و جزئیات شبیه سازی

معمولا سیستم مورد نظر در یک جعبه شبیه سازی در ابعاد نانو متری محصور و شبیه سازی معطوف به داخل جعبه می شود. برای پتانسیل نسبتا کوتاه برد لنارد - جونز طول لبه سلول باید بزرگتر از حدود 6σ باشد [۱۲]. از طرفی پتانسیل لنارد - جونز به سرعت با فاصله افت می کند، به طوری که در $2/5 \sigma$ مقدار انرژی پتانسیل لنارد - جونز تنها ۱٪ مقدار آن در σ است. بنابراین، می توان از برهمکنش میان اتم هایی که در فاصله زیادی از هم قرار دارند، صرف نظر کرد. موتور یک برنامه شبیه سازی دینامیک مولکولی، انتگرال گیر زمانی آن است. با حل معادله های حرکت همیلتونین مسیر سیستم به دست می آید که خواص مختلفی را می توان با استفاده از آن محاسبه کرد. یک روش استاندارد برای انتگرال گیری عددی از معادله های حرکت روش های تفاضل محدود است. الگوریتم های مختلفی بر مبنای روش تفاضل محدود ابداع شده اند [۱۳، ۱۴]. الگوریتم ورلت [۱۳] متداول ترین روش انتگرال گیری از معادله های حرکت در شبیه سازی های دینامیک مولکولی است که در این مطالعه نیز از آن استفاده شده است. این روش با استفاده از $r(t)$ ، $a(t)$ و $r(t - \delta t)$ موقعیت های جدید در زمان بعدی، $r(t + \delta t)$ را محاسبه می کند. این کار با استفاده از معادله زیر انجام می شود:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (12)$$

محاسبه سرعت ها برای محاسبه مسیرها لازم نیست، اما برای تخمین انرژی جنبشی (و در نتیجه انرژی کل) مفید است. با استفاده از رابطه زیر می توان سرعت ها را به دست آورد:

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (13)$$

سرعت های اولیه ذره ها را می توان از توزیع ماکسول - بولتزمن در دمای مورد نظر انتخاب کرد:

$$P(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right] \quad (14)$$

این معادله احتمال اینکه در دمای T سرعت اتم i با جرم m_i برابر v_{ix} باشد، را پیش بینی می کند. توزیع ماکسول - بولتزمن یک توزیع گاوسی است که می توان آن را با استفاده از یک مولد اعداد تصادفی در کد نویسی رایانه ای به دست آورد. شار انتقال جرم ماده (یعنی، مقدار ماده ای که در واحد زمان از واحد سطح می گذرد) یا J_z برابر است با ضرب نفوذ (D) ضرب در گرادیان غلظت. این رابطه همان قانون اول نفوذ

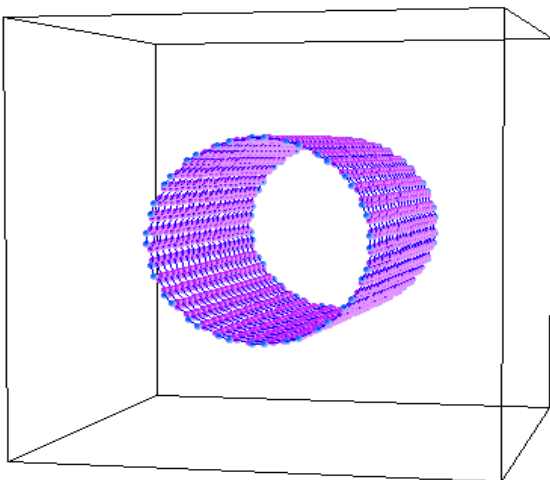
فیک است. ضرایب انتقال معمولا انتگرال زمانی از ۰ تا ∞ یک تابع خود همبسته تعادلی وابسته به زمان است. انیشتین رابطه زیر را برای ضرایب انتقال پیشنهاد کرد که برای زمانهای طولانی کاملا معتبر است:

$$2tD = 1/3 \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (15)$$

بنابراین، با استفاده از رابطه اینشتین می توان ضریب نفوذ را در یک شبیه سازی تعادلی به دست آورد. برای این کار، جابجایی مربع میانگین به صورت تابعی از زمان رسم می شود و سپس کوشش می شود تا رفتار حدی آن در $t \rightarrow \infty$ به دست آید. در یک مجموعه کانونی کنترل دما و ثابت نگه داشتن آن از جمله ملزومات شبیه سازی است. تغییرات زیاد دما در چنین مجموعه ای باعث واگرایی محاسبات می شود. ساده ترین روش کنترل دما آن است که در هر گام زمانی سرعت ها را در فاکتور λ ضرب کنیم [۱۵]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{new}}{T(t)}} \quad (16)$$

شبیه سازی جذب سطحی متان بر روی نانو لوله های کربنی در رسته کانونی در چندین دما و فشار مختلف انجام گرفته است. همچنین فرآیند جذب بر روی چندین نانو لوله تک دیواره مختلف با دانسیته های متان مختلف انجام شده است. در کلیه نانو لوله های تولید شده طول پیوند کربن - کربن ثابت و برابر 1.452 \AA انتخاب شده است. سلول شبیه سازی مکعبی انتخاب شده است و نانو لوله مورد نظر در مرکز آن چنان قرار داده شده است که راستای محور نانو لوله همپراز با جهت y باشد (شکل ۱).



شکل (۱) نانو لوله کربنی (۲۰،۲۰) با ۱۶۰۰ مولکول کربن در سلولی فرضی به حجم $95 \times 95 \times 95 \text{ \AA}^3$

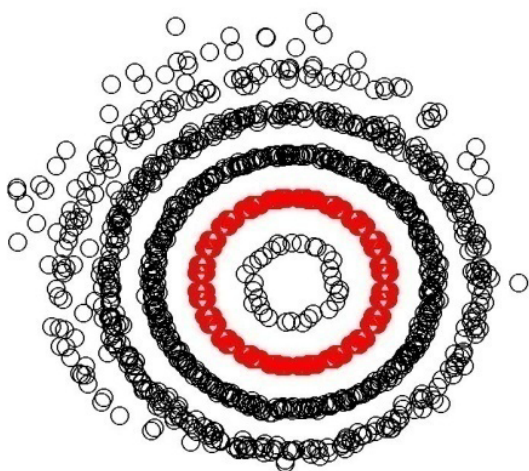
تعریف شده است که در آن M یک عدد صحیح بزرگتر از ۲ می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبه مقدار پوشش سطحی (دبی جذب)

در فشارهای کم یا دماهای بالا یک پوشش تک لایه در سطح خارجی و داخلی (با افزایش فشار یا کاهش دما) نانو لوله مشاهده می شود. پوشش های دوم، سوم و بیشتر بعد از اضافه کردن تعداد اتم ها (افزایش فشار یا کاهش دما) و فقط پس از تکمیل تک لایه به صورت متوالی تشکیل خواهند شد. فاصله تعادلی بین سطح نانو لوله و اولین پوشش در حدود ۳/۴۹۳ آنگستروم بدست آمده است. مقدار تجربی این کمیت، ۳/۴۵ آنگستروم اندازه گیری شده است که بیانگر توافق عالی بین نتایج شبیه سازی و نتایج تجربی می باشد [۱۶]. جدول ۱ نتایج حاضر را برای تک لایه اول بیرونی با نتایج تجربی و محاسبه ای توسط تئوری های متفاوت مقایسه کرده است.

فاصله تعادلی برای پوشش داخلی کمی بیشتر و برابر ۳/۶۱۵ آنگستروم است. این واقعیت بخاطر وجود نیروهای لنارد - جونز در طرف مقابل مولکول است. نتیجتاً چون مولکول از جهات مختلف به سمت نانو لوله کشیده می شود، نیروی های جاذبه در جهت جذب مطلوب کمتر و نهایتاً فاصله تعادلی جذب کمی افزایش یافته است. هندسه عجیب تعادلی جذب متان در شکل ۲ برای ۱۰۵۶ مولکول بعد از ۲۰۰۰۰ fs از شروع شبیه سازی نشان داده شده است.



شکل (۲) هندسه شبه لوزی جذب داخلی و هندسه دوار جذب خارجی مولکول های متان.

طول جعبه شبیه سازی در رسته کانونی برابر 95 \AA ($25\sigma_{methane}$) و طول فاصله برش برای قطع پتانسیل و نیروها در تمامی موارد برابر $r_{cutoff} = 3.5\sigma_{methane}$ انتخاب شده اند. موقعیت های اولیه مولکولهای متان بصورت شبکه مکعبی وجوه پر^۱ در نظر گرفته شده اند. برای رفع همپوشانی های ناخواسته که موجب نیروهای زیاد و واگرایی محاسبات می شود، مولکول های متانی که از $\sigma_{methane}$ به نانو لوله نزدیک تر بوده اند، حذف شده اند. تعداد اتم های کربن موجود در سلول شبیه سازی بر حسب نوع نانو لوله متغیر بوده است. مثلاً برای (۱۰،۱۰) تعداد ۱۵۲۰ اتم کربن در جعبه حضور داشته اند. سرعت های اولیه بدون بعد توسط توزیع ماکسول برای کل مولکول های متان در هر سه جهت طوری انتخاب شدند که قانون بقای ممنتوم را ارضا کند. طول گام زمانی در همه شبیه سازی ها برابر $1fs = 10^{-15} s$ انتخاب شده است و محاسبات تا ۱۲۰۰۰۰ (۱۲۰ ps) گام زمانی دنبال شدند (در واقع طول فاز به تعادل رساندن ۸۰ ps و طول فاز میانگین گیری ۱۲۰ ps در نظر گرفته شده است). به عبارت دیگر تعداد پیکربندیهای سیستم تا رسیدن به حالت تعادل ۸۰۰۰۰ و تعداد پیکربندیهای دخیل در میانگین گیری خواص مشاهده پذیر ۱۲۰۰۰۰ انتخاب شده اند. در این سیستم خاص پتانسیل معروف لنارد - جونز برای مدل سازی تمامی برهمکنش ها اعم از سیال - سیال، سیال - سطح و کربن - کربن در نظر گرفته شده است. در این سیستم چون نیروهای الکترو استاتیک و چند قطبی های لحظه ای وجود ندارند، این مدل بخوبی می تواند سیستم را توصیف کند. برای برهمکنشهای برد - بلند (که برد آنها بیشتر از فاصله برش است) تصحیحات برد بلند لنارد - جونز برای انرژی پتانسیل و فشار و ... در نظر گرفته شده اند [۱۵]. زمان تعادل با استفاده از مقدار انرژی پتانسیل حول مقدار کمینه آن محاسبه شده است. این زمان مطابق با زمانی است که سیستم حول مقدار کمینه انرژی با دامنه متناسب با دما در نوسان است. در خصوص چگالی سیستم و نحوه انتخاب آن در مجموعه کانونی می بایست این نکته را ذکر کرد که در این تحقیق مجموعه ای از شبیه سازی های کانونی انجام شده است که در هر یک از این شبیه سازی ها تعداد مولکولها، حجم و دما ثابت فرض شده اند. تعداد مولکولها از ۳۲ مولکول شروع و به ۳۲۰۰۰ مولکول ختم شده است. نحوه انتخاب این اعداد از فرمول شبکه مکعبی وجوه پر تبعیت میکند که بصورت $N=4M^3$

^۱ - FCC

جدول (۱) مقایسه مقدار تعادلی فاصله جذب تک لایه متان بر روی نانو لوله کربنی (۱۰،۱۰).

کمیت محاسبه شده	کار حاضر	[۱۶] (تجربی)	[۱۷] (شبیه سازی)	[۱۸] (شبیه سازی)
فاصله تعادلی (Å)	۳/۴۹۳	۳/۴۵	۳/۳۴	۳/۰۶
درصد انحراف از مقدار تجربی (%)	۱/۲۴	۰	۳/۱۹	۱۱/۳

در این مطالعه فاصله تعادل برای لایه های دوم و سوم برای نخستین بار به ترتیب ۶/۷۷۴ و ۱۰/۶۲ آنگستروم محاسبه شده اند. تابع توزیع شعاعی^۱ مربوط به جذب سطحی برای ۳۲، ۵۰۰ و ۱۳۵۰۰ مولکول متان در دمای ۱۳۰ درجه کلون در شکل ۳ آورده شده است. تابع توزیع شعاعی حاضر به نحوی تعریف شده است که بیانگر فاصله مولکولها از سطح جاذب (نانو لوله) باشد یعنی $g(r_{f-s})$ بررسی و محاسبه شده است. از بررسی این تابع به کلیه تفاسیر بالا و نحوه انفصال و شکل گیری لایه ها در جذب چند لایه پی میبریم و فاصله تعادلی جذب را میتوانیم براحتی برای هر لایه محاسبه کنیم. در این مطالعه فاصله تعادل برای لایه های دوم و سوم برای نخستین بار به ترتیب ۶/۷۷۴ و ۱۰/۶۲ آنگستروم محاسبه شده اند. تابع توزیع شعاعی مربوط به جذب سطحی برای ۳۲، ۵۰۰ و ۱۳۵۰۰ مولکول متان در دمای ۱۳۰ درجه کلون در شکل ۳ آورده شده است. تابع توزیع شعاعی حاضر به نحوی تعریف شده است که بیانگر فاصله مولکولها از سطح جاذب (نانو لوله) باشد یعنی $g(r_{f-s})$ بررسی و محاسبه شده است. از بررسی این تابع به کلیه تفاسیر بالا و نحوه انفصال و شکل گیری لایه ها در جذب چند لایه پی میبریم و فاصله تعادلی جذب را میتوانیم براحتی برای هر لایه محاسبه کنیم. مقدار پوشش سطحی بصورت نسبت تعداد مولکول متان جذب شده به تعداد اتم کربن نانو لوله تعریف شده است [۱۹]:

$$\theta = \frac{(N_{methane})_{ads}}{N_{carbon}} \quad (17)$$

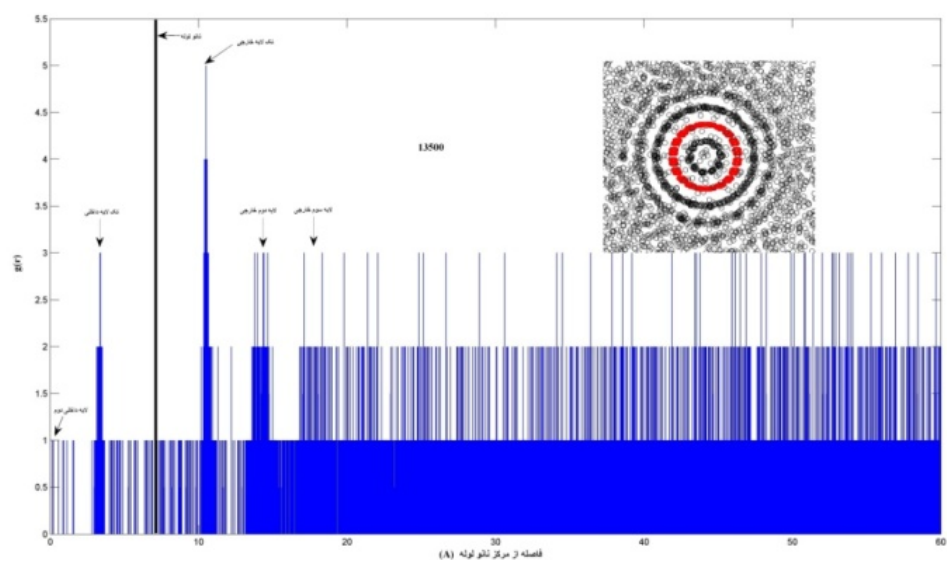
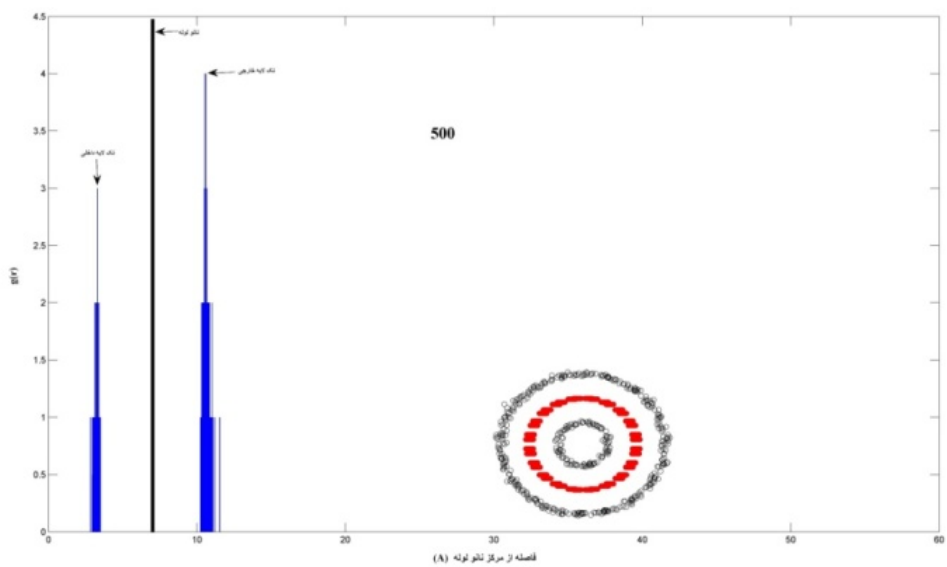
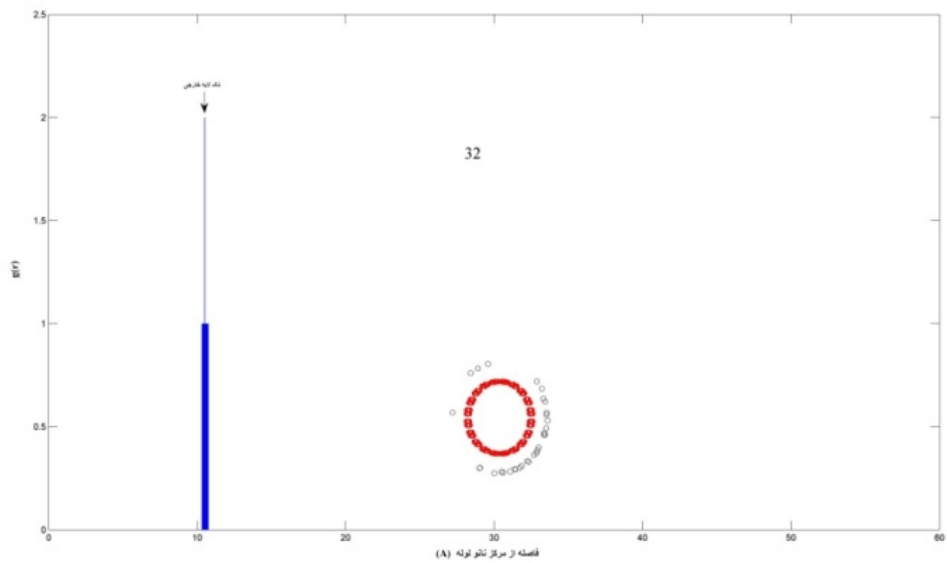
این کمیت می تواند بر حسب واحدهای وزنی، مولی، سطحی و ... نیز بیان شود [۲۰]. شکل تابعی همدمای جذب سطحی متان در دمای ۷۰ درجه کلون تا آستانه فشار ۱۰ مگاپاسکال بر روی نانو لوله کربنی (۱۰،۱۰) پس از انجام حجم عظیمی از شبیه سازی های کانونی بصورت شکل ۴ بدست آمده است. همانطوریکه این شکل نشان میدهد، با افزایش فشار، مقدار جذب نیز یک روند کلی صعودی را در

پیش میگیرد. رفتار ناساز لایه سوم جذب احتمالا بخاطر ممانعت فضایی مولکول ها و مقاومت آنها در مقابل افزایش فشار است. توجهی بهتر این است که با افزایش فشار لایه جذبی سوم چگال تر می شود اما بخاطر نیروهای نگهدارنده سطحی ضعیف تر نسبت به لایه های اول و دوم (که متناسب با فاصله هستند)، مولکول های متان تمایل به دفع یکدیگر را پیدا می کنند. عبارت دیگر در حالت حدی در فشار حدود ۴ مگاپاسکال نیروهای دافعه بین مولکول های جذبی در این لایه بر نیروی نگهدارنده اعمال شده از طرف نانو لوله غلبه می کنند. این نیرو در فشار ۵/۲ مگاپاسکال به مقدار بیشینه خود می رسد (پوشش به یک کمینه موضعی می رسد).

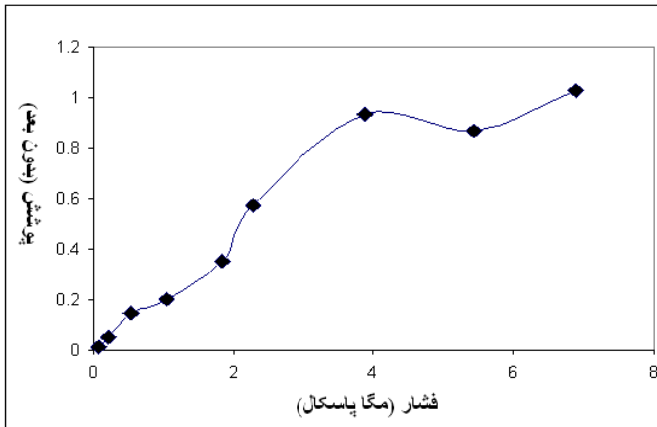
این رفتار با شدت خیلی کمتر برای لایه دوم نیز در همین مقادیر فشار اتفاق می افتد. چنین نتیجه ای چه بصورت تئوری و چه بصورت تجربی بنا به تحقیقات ما تاکنون در هیچ منبع معتبری ذکر نشده است. همچنین مقدار کلی جذب در تمامی این لایه ها در شکل ۵ آمده است که مطالب بالا را کاملا تایید می کند. مطلب حائز اهمیت دیگر در مورد این شکل این است که دبی جذب در دمای ۷۰ درجه کلون، در فشار ۷ مگاپاسکال تقریبا برابر واحد می شود. به بیان صحیحتر، در این شرایط به تعداد مولکول های کربن نانو لوله، مولکول متان بر روی سطح آن جذب می شوند و بنابراین مولکول های متان تمام مکان های جذبی را اشغال می کنند. می توان نتیجه گرفت که فشار بهینه برای انجام عملیات جذب، ۳/۷ مگاپاسکال است زیرا پوشش در این فشار برابر ۰/۹۳ مقدار نهایی آن است یعنی ۹۳٪ از کل مکان های جذبی توسط مولکول های متان اشغال می شوند (شکل ۵). این نتیجه گیری در هر دمای دیگری نیز می تواند با همین روند ادامه پیدا کند که از نظر صنعتی برای مصارف مخازن ذخیره گاز یا صادرات آن بسیار مورد علاقه است. بهر حال از شکل ۴ واضح است که اگر فقط جذب تک لایه مد نظر باشد، در این دما فشاری معادل ۲ مگاپاسکال برای تکمیل جذب کافی است.

^۱ - Radial distribution function

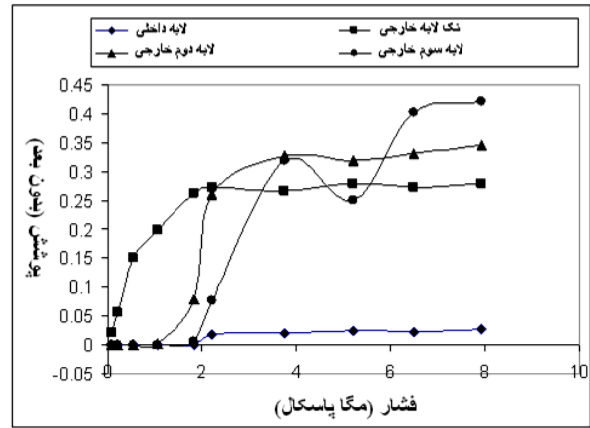
تعیین مشخصه های جذب سطحی چند لایه متان بر روی نانولوله های کربنی تک دیواره انتها باز توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی



شکل (۳) تابع توزیع شعاعی برای ۳ شبیه سازی متفاوت در دمای ۱۳۰ درجه کلونین.



شکل (۵) پوشش کلی جذب بر حسب فشار.

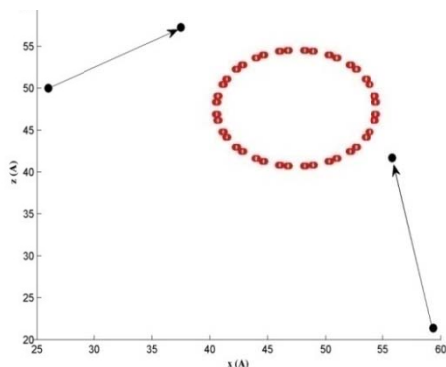


شکل (۴) پوشش جذب سطحی مولکول های متان بر روی سطح نانو لوله کربنی در دمای ۷۰ K.

پیدا کرد. بنابراین در حالت تئوری مقادیر دبی دفع سطحی برای بازیابی متان را می توان بسادگی با این روش و با در نظر گرفتن تقریبی مناسب محاسبه کرد. روندی که در این شکل مشاهده می شود کاملاً مشابه روندی است که از جذب تجربی متان بر روی کربن فعال بدست آمده است [۲۱].

۳-۳- ردیابی مولکولی

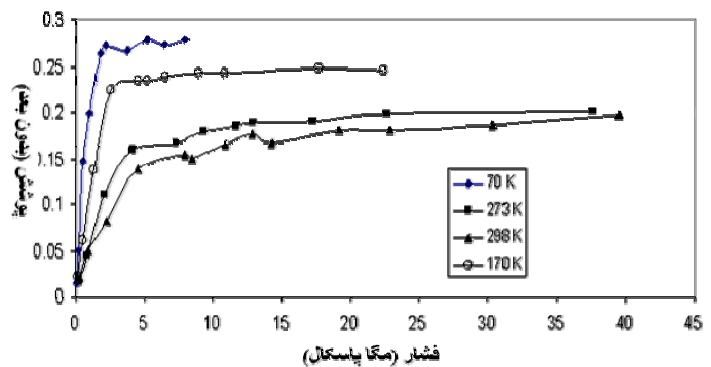
در این تحقیق برای درک بهتر فرآیند جذب سطحی و همچنین حرکت زمانی مولکول ها، تعداد محدودی از مولکول ها تحت نظر گرفته شده اند و مسیر آنها را تا رسیدن به موقعیت تعادل بررسی شده است. این عمل جالب ما را برای درک پدیده نفوذ در ادامه راهنمایی خواهد کرد. شکل ۷ درجیه دو مولکول متان را در فشار ۸/۹۳ مگاپاسکال و دمای ۱۷۰ درجه کلون نشان می دهد. موقعیت اولیه و تعادلی این دو مولکول توسط دو سر پیکان مشخص شده اند.



شکل (۷) ردیابی دو مولکول متان در مختصات واقعی

۳-۲- اثرات دما بر روی پوشش جذب سطحی

به منظور بررسی اثرات دما بر روی جذب سطحی، شبیه سازی ها در چندین دمای مختلف انجام شد و مشخص شد که بدرستی با افزایش دما، مقدار پوشش سطحی کاهش می یابد. پوشش های جذب سطحی برای تک لایه اول در چندین دما در شکل ۶ نشان داده شده اند. این شکل اثرات شدید دما را بر روی لایه های ظرفیت نشان می دهد. هر چقدر مولکول های متان از سطح نانو لوله فاصله بگیرند (لایه های دوم و سوم و ...)، اثرات دما در مورد آنها چشمگیرتر است زیرا نیروهای نگهدارنده سطحی (از نوع پتانسیل سطحی) در مقابل نیروهای دمایی (از نوع جنبشی) مغلوب تر خواهند شد هر چند که فشار هم بسیار زیاد باشد. با افزایش دما، مقادیر پوشش سطحی به سرعت تنزل پیدا می کنند لذا بهتر است که در صورت امکان عملیات جذب سطحی در دماهای پایین انجام شود. نکته جالب دیگر در مورد این شکل اینست که با تفریق کردن مقادیر پوشش سطحی در دو دمای متفاوت، می توان به مقدار متان بازیابی شده (دفع سطحی شده) دست



شکل (۶) بررسی اثرات دما بر روی پوشش سطحی تک لایه.

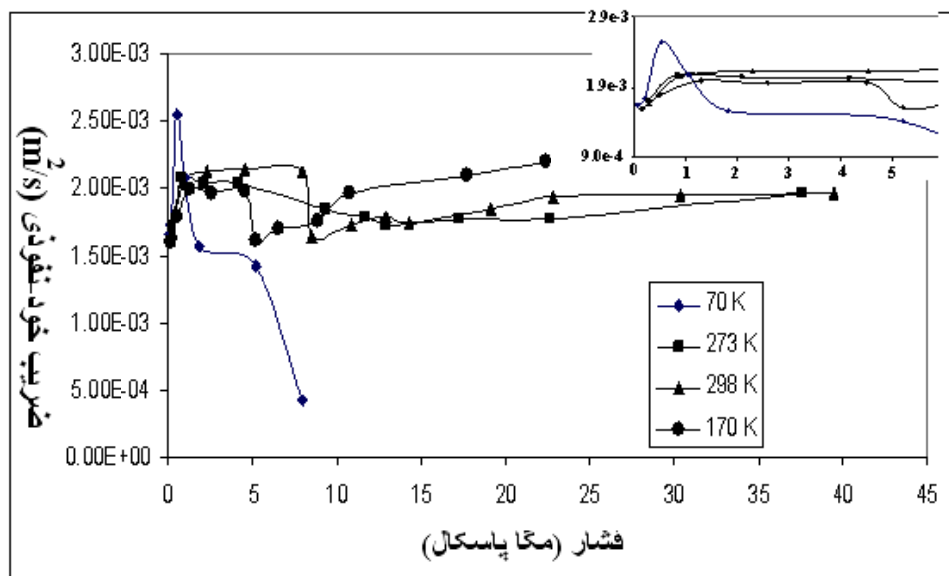
حدی آن در $t \rightarrow \infty$ به دست آورده شود. شکل ۸ تابعیت دمایی و فشاری این ضریب را نشان میدهد. یاد آور می شویم که پدیده نفوذ طبق پیش فرض یک پدیده سه بعدی در نظر گرفته شده است حال آنکه با دقت مناسبی می توان آنرا دو بعدی در نظر گرفت.

همانطوریکه شکل ۸ نشان می دهد بطور کلی ضریب انتقال جرم نفوذی با افزایش فشار ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. برای تفسیر این موضوع میتوان گفت که در فشارهای کم با افزایش فشار و تعداد مولکولها تا موقعیکه این افزایش سد مهمی در برابر انتقال مولکولها نباشد، ضریب خود نفوذی افزایش می یابد زیرا دامنه سیر یک مولکول در بالک گاز با افزایش تعداد افزایش می یابد و مسیر طی شده توسط مولکول افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر مولکولها یک سد مهم در برابر نفوذ مولکولی ایجاد شده و مسیر آزاد میانگین مولکول کمتر شده و نتیجتاً ضریب خود نفوذی کاهش می یابد. با افزایش دما میتوان بطور تقریبی نتیجه گرفت که ضریب خود-نفوذی افزایش می یابد. این واقعیت به کمک تئوری جنبشی گازها قابل اثبات است زیرا با افزایش دما نوسانات مولکولی زیادتر می شود و نتیجتاً عمل انتقال آنها ساده تر انجام خواهد شد.

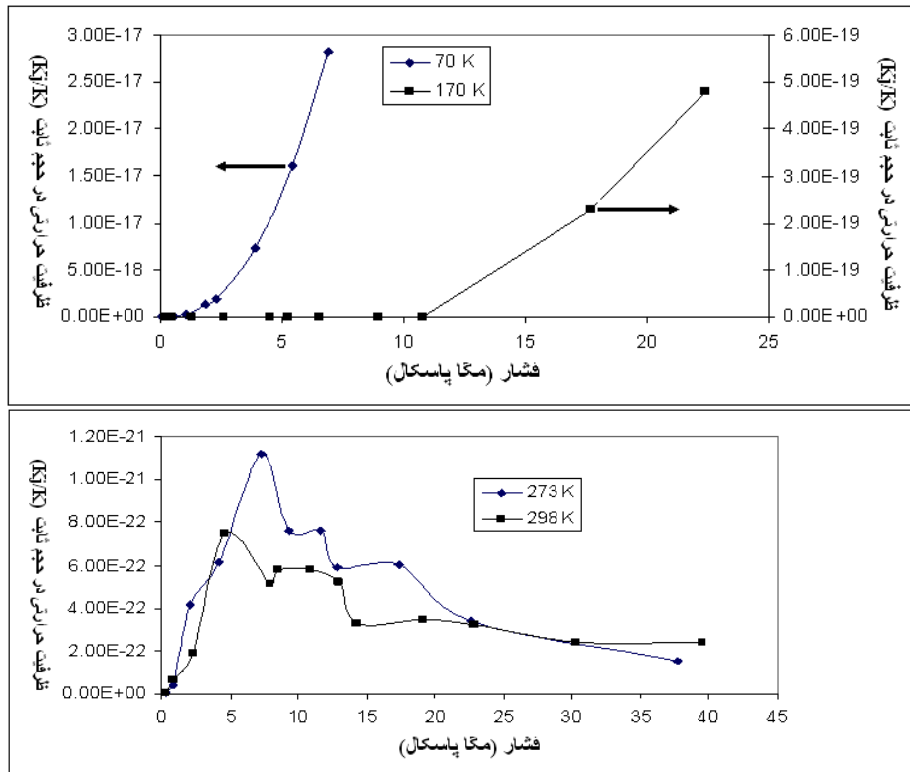
مولکول سمت راست در لایه اول و مولکول سمت چپ در لایه دوم جذب شده اند. نکته این است که در راستای عمود بر صفحه کاغذ (جهت محور نانولوله) حرکت نفوذی بسیار کوچک است. بهر شکل مشخص شد که در فشارهای کم که مطابق با چگالی کم و تعداد کم مولکولها است، مولکولهای جذب شده با مرور زمان فقط در تک لایه اول جای می گیرند حال آنکه با افزایش تعداد مولکولها و پر شدن ظرفیت لایه اول تا حدود ۸۵ درصد، جذب در لایه بعدی شروع می شود. هیچ معیار قابل توجهی برای تشخیص اینکه کدام مولکول با توجه به فاصله اولیه اش در چه لایه ای جذب می شود، یافت نشد. و لذا میتوان نتیجه گرفت که عمل تبادل مولکول بین لایه ها حتی در شرایط تعادل نیز وجود دارد لیکن نرخ خالص انتقال بین لایه ها صفر است.

۳-۴- ضریب انتقال جرم خود نفوذی

برای محاسبه ضریب نفوذ توده جذب شونده دو راه وجود دارد. در این مطالعه با استفاده از رابطه انیشتین (۱۵) در زمان های طولانی این ضریب پیش بینی شده است. برای بدست آوردن نتایج معتبر سعی شده است که جابجایی مربع میانگین به صورت تابعی از زمان رسم شود و سپس رفتار



شکل (۸) ضریب خود-نفوذی متان بر حسب فشار در دماهای مختلف.



شکل (۹) ظرفیت گرمایی ویژه کل فرآیند جذب سطحی در چهار دمای متفاوت بر حسب فشار.

۳-۵- محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت

یکی از مهمترین خواص ترمودینامیکی، ظرفیت حرارتی است زیرا برای محاسبه انرژی داخلی سیستم، انتروپی و انتالپی و ... از آن استفاده می شود. معمولاً ظرفیت حرارتی تابعی از دما و فشار است [۲۲]. ظرفیت حرارتی کل فرآیند که انرژی داخلی کل را می دهد، توسط رابطه (۶) محاسبه شده است و نتایج در ادامه آورده شده اند. رابطه ظرفیت گرمایی با فشار بنحوی است که با افزایش فشار، این خاصیت ترمودینامیکی ابتدا افزایش می یابد اما سپس کاهش می یابد تا نهایتاً به یک مقدار خاص همگرا شود. تابعیت دمایی این ضریب بگونه ای است که با افزایش دما این ضریب کاهش می یابد. شکل ۹ این تابعیت را نشان می دهد.

به جهت امتحان، در دمای ۷۰ درجه کلوین و فشار ۶/۸ مگا پاسکال، ظرفیت حرارتی بدست آمده توسط شبیه سازی $49 \text{ KJ} / \text{Kmol} \cdot \text{K}$ بوده است که با مقدار بدست آمده توسط معادله پنگ - رابینسون (با استفاده از نرم افزار هایسیس^۱) $45.8 \text{ KJ} / \text{Kmol} \cdot \text{K}$ تطابق کامل دارد.

۳-۶- محاسبه تغییرات انتروپی دیفرانسیلی جذب

سطحی

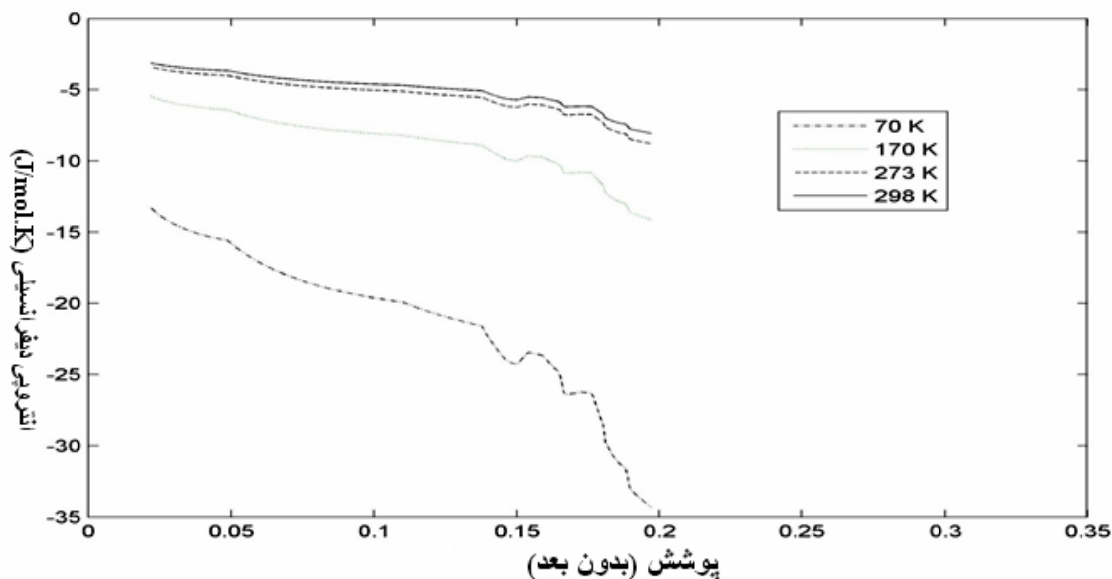
انتروپی دیفرانسیلی یک فرآیند که از توالی حالتها تشکیل شده است، برای جذب سطحی بصورت زیر تعریف شده است [۲۳]:

$$\Delta S_{ads} = -\frac{Q_{st}}{T} - R \ln \frac{f}{f_0} \quad (18)$$

اگر حالت ایده آل را برای گاز قائل شویم، ترم دوم معادله (۱۸) صفر می شود. این فرض در فشارهای کم تا متوسط کاملاً نزدیک به واقعیت است. بنابراین می توان چنین نوشت:

$$\Delta S_{ads} = -\frac{Q_{st}}{T} \quad (19)$$

انتروپی دیفرانسیلی فرآیند از رابطه (۱۹) محاسبه شده است. مقادیر انتالپی ایزواستریک (Q_{st}) از همدماهای جذب سطحی در چندین دما قابل استحصال هستند و مقادیر آنها را میتوان در منابع خاصی یافت [۹]. شکل زیر تابعیت تغییرات انتروپی را بعنوان تابعی از پوشش سطحی تک لایه و دما نشان می دهد.



شکل (۱۰) تغییرات انتروپی دیفرانسیلی جذب سطحی بر حسب پوشش سطحی در دماهای گوناگون.

مطالعه بعثت برخی محدودیت ها فقط مقایسه نتایج در دمای ثابت ۲۹۸ درجه کلوین گزارش شده اند.

جدول (۲) فاصله تعادلی جذب بر روی نانولوله های مختلف.

فاصله تعادلی درونی (Å)	فاصله تعادلی بیرونی (Å)	قطر (Å)	نوع نانولوله
جذب درونی نداردیم.	۳/۲۸	۶/۹۳	(۵،۵)
جذب درونی نداردیم.	۳/۴۳	۱۰/۴	(۷،۸)
۳/۶۱	۳/۴۹	۱۳/۸۶۵	(۱۰،۱۰)
۳/۴۱	۳/۵۰	۲۷/۷۳	(۲۰،۲۰)

روندی که از جدول ۲ استنتاج می شود عبارتست از: هر چقدر که قطر بیشتر باشد، فاصله تعادلی بیرونی بیشتر خواهد بود.

۳-۸- بررسی هندسه جذب

نتایج شبیه سازی ها نشان می دهند که هندسه های جذب بر روی نانولوله های مختلف، بسیار متفاوتند. لایه های جذبی داخلی برای نانولوله های (۵،۵) و (۷،۸) هرگز تا فشارهای معمول تشکیل نمی شوند در حالیکه در نانولوله (۲۰،۲۰) در فشارهای متوسط نیز دو لایه داخلی تشکیل می شود. جذب دو لایه داخلی برای نانولوله (۱۰،۱۰) در

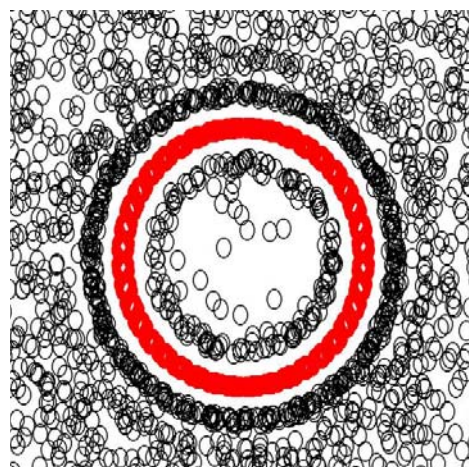
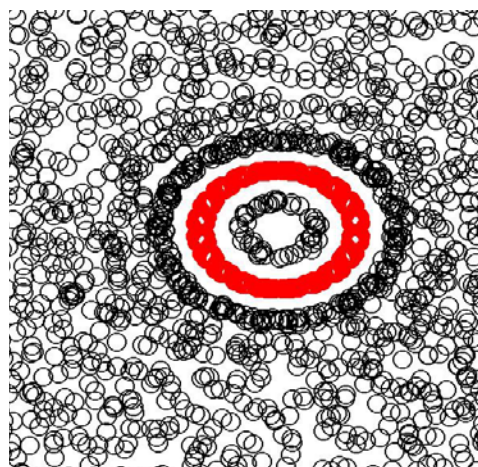
این شکل بدرستی نشان داده است که با افزایش فشار (پوشش)، انتروپی یا بی نظمی فرآیند کاهش می یابد در حالیکه افزایش دما، این خاصیت ترمودینامیکی را افزایش می دهد. این شکل بوضوح نشان می دهد که تغییرات انتروپی هم تابعی از دما است و هم تابعی از فشار. در دماهای بالا و فشارهای کم (حالت ایده آل) این خاصیت ترمودینامیکی فقط به دما وابسته است و تابعیت فشاری آن ناچیز و قابل صرف نظر است.

۳-۷- اثرات قطر نانوتیوب

جذب سطحی بر روی نانولوله های مختلف انجام گرفته است و بدنبال آن اثرات قطر و کاپرالیته بر روی خواص متنوع جذب، ارزیابی شده اند. بطور کلی فاصله جذب تعادلی در نانولوله های مختلف تقریباً مساوی است. بهر حال ما انتظار داریم که با افزایش قطر نانولوله این فاصله افزایش یا کاهش یابد. با افزایش قطر، سطح جذب در حالت حدی به یک سطح هموار نزدیک می شود و مانند یک سطح مسطح (مثلاً گرافین) رفتار می کند. این موضوع به اثبات رسیده است که هر چقدر سطح جذبی هموار تر باشد، در حالت حدی سطح کاملاً صاف، مقدار جذب نیز بر روی آن بیشتر است. این رفتار خاص در مورد نانولوله ها در طی شبیه سازی ها بررسی شده است. جدول زیر فاصله تعادلی را برای برخی نانولوله های متفاوت نشان می دهد. بهر حال برای یک بررسی جامع تر نیاز است که فاصله های تعادلی در دما و فشار یکسان مقایسه شوند. در این

متفاوت در دمای ۲۹۸ درجه کلون نشان می دهد.

فشارهای مورد بررسی مشاهده نشد. شکل ۱۱ هندسه های مختلف جذبی را برای چند شبیه سازی نمونه با نانو لوله های



شکل (۱۱) تغییرات هندسه جذب تعادلی برای نانو لوله (۲۰،۲۰) در سمت راست و نانو لوله (۱۰،۱۰) در سمت چپ در دمای ۲۹۸ درجه کلون.

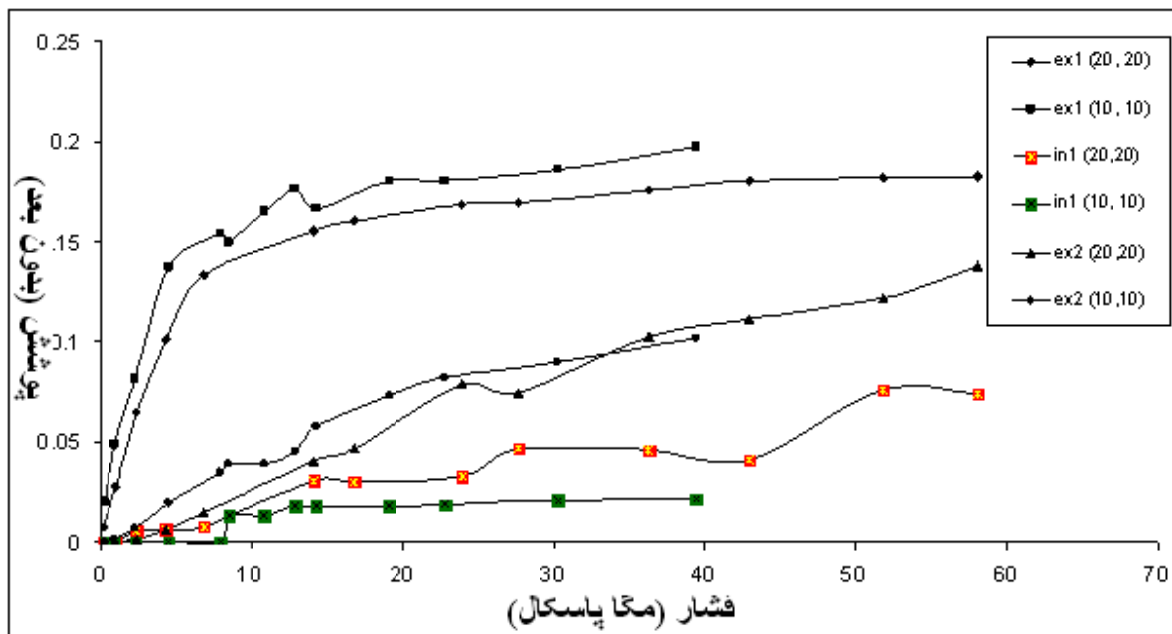
این شکل نشان می دهد که با افزایش قطر پوشش تک لایه خارجی کاهش می یابد در حالیکه دومین پوشش خارجی و پوشش داخلی افزایش می یابند. سوال اینست که اثر افزایش قطر جاذب بر روی پوشش جذبی کلی به چه صورت است؟ برای پاسخ به این سوال، نمی توان به شکل ۱۲ استدلال کرد. بر اساس همین موضوع پوشش های جذب کلی برای هر دو نانو لوله محاسبه شده اند. نتایج را می توان در شکل ۱۳ مشاهده کرد.

همانطور که ملاحظه می شود، در فشارهای کم تا متوسط با افزایش قطر پوشش سطحی کاهش می یابد. با افزایش فشار، این رویکرد عوض شده و با افزایش قطر پوشش سطحی نیز افزایش می یابد. لذا عامل فشار نقش تعیین کننده را بازی می کند. در ادامه مشخص شد که کاپرالیته نانو لوله ها (در صورت داشتن قطر یکسان) هیچ اثری بر روی خواص جذب سطحی و پوشش سطحی ندارد. به بیان دیگر، نتایج جذب بر روی نانو لوله (۵،۱۰) با نانو لوله (۱۰،۵) کاملاً یکسان است (زیرا قطر آنها مشابه است).

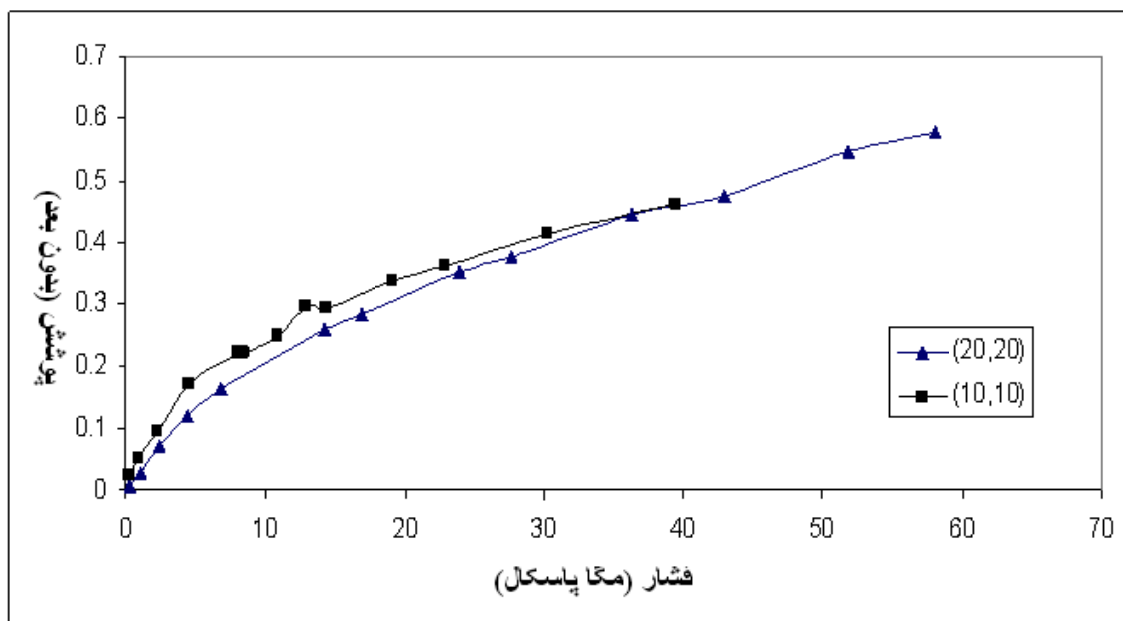
این شکل مشخص می کند که با افزایش قطر، هندسه لایه اول جذبی داخلی از هرم با قاعده لوزی به یک هرم شش وجهی لانه زنبوری تغییر می کند. همچنین در خصوص تک لایه جذب خارجی نیز با افزایش قطر، هندسه پوشش جذبی به هرم استوانه ای نزدیکتر می شود. بعلاوه واضح است که اگر چه با افزایش قطر، سطح جذب زیادتر می شود اما ضخامت آن بعلت کم شدن نیروهای جذبی کاهش می یابد. لایه دوم جذبی داخلی با افزایش قطر تشکیل می شود که در شکل سمت راست به وضوح دیده می شود.

۳-۹- بررسی دبی جذب

دبی های جذبی بر روی نانو لوله های مختلف محاسبه شده اند. در این مطالعه فقط نتایج مربوط به دو نانو لوله متداول (۱۰،۱۰) و (۲۰،۲۰) گزارش شده اند زیرا محدوده فشاری آنها تقریباً مشابه است. پوشش های جذبی چند لایه در دمای ۲۹۸ درجه کلون بر حسب فشار برای این دو مورد در شکل ۱۲ نشان داده شده اند.



شکل (۱۲) مقایسه پوشش های جذبی چند لایه بر روی دو نانو لوله کربنی متفاوت.



شکل (۱۳) مقایسه پوشش جذب کلی بر روی دو نانو لوله کربنی متفاوت در دمای ۲۹۸ درجه کلوین.

پاسکال را بر روی نانو لوله مرجع (۱۰ و ۱۰) ایجاد میکند) به عنوان نمونه در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به این جدول مشخص می شود که بطور کلی ضریب انتقال جرم به قطر نانو لوله بستگی ندارد. این مطلب کاملاً قابل قبول است زیرا شبیه سازی ها در حجم ثابت انجام شده است.

۳-۱۰- بررسی ضریب خود نفوذی در فشار ثابت

ضریب خود نفوذی متان جهت جذب سطحی بر روی نانو لوله های مختلف محاسبه شده است. به هر حال ممکن است با افزایش دامنه جذب، این ضریب نیز تغییر کند. برای دریافتن رابطه این ضریب با قطر، می توان شبیه سازی ها را در دما و تعداد مولکول یکسان انجام داد و اثر قطر را مشاهده کرد. اثر قطر بر روی ضریب انتقال جرم در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و با تعداد مولکول یکسان (که فشاری معادل ۲۵ مگا

صرفه تر بنظر میرسد. فاصله تعادلی جذب سطحی در لایه های مختلف جذب سطحی برای نخستین بار گزارش شده اند که برای تک لایه جذب خارجی توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی از خود نشان داده است. همدماهای پوششهای چند لایه جذبی متان نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند. با افزایش دما پوشش سطحی بطور قابل ملاحظه ای کم می شود بطوریکه مقدار پوشش کلی در دمای ۲۹۸ درجه کلون تنها ۶۲ درصد مقدار آن در دمای ۷۷ درجه کلون است. خواص انتقالی و ترمودینامیکی مثل ضریب انتقال جرم خود نفوذی، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت و انتروپی دیفرانسیلی سیستم به کمک نظریه ترمودینامیک آماری محاسبه شده اند. نتایج نشان میدهند که ضریب خود نفوذی متان با افزایش فشار ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد اما با افزایش دما این ضریب بطور مطلق افزایش می یابد. اثرات کایرالیت و قطر نانو لوله نیز بر روی مشخصه های جذب سطحی بررسی شده اند. بطور کلی تغییر قطر نانو لوله اثر چندانی بر روی مشخصه های جذبی ندارد و تنها ظرفیت حرارتی در حجم ثابت را بمقدار قابل ملاحظه ای تحت الشعاع خود قرار میدهد.

علائم و نشانه ها

واحد بر مبنای سیستم SI	شرح	نشانه
m/s ²	شتاب	<i>a</i>
J/K	ظرفیت گرمایی در حجم ثابت	<i>C_V</i>
m ² /s	ضریب نفوذ	<i>D</i>
J	انرژی کل	<i>E</i>
N, Pa	نیرو، فوگاسیته، سیال	<i>f</i>
Pa	فوگاسیته در فشار مرجع	<i>f₀</i>
J. s	ثابت پلانک	<i>h</i>
J	همیلتونین	<i>H</i>
Kg/m ² . s	شار انتقال جرم	<i>J</i>
J/K	ثابت بولتزمن	<i>k_B</i>
Kg	جرم مولکول	<i>m</i>
-	تعداد مولکول	<i>N</i>
Pa	فشار	<i>p</i>
Kg. m/s	اندازه حرکت، تابع توزیع احتمال	<i>P</i>
J	گرمای ایزواستریک جذب	<i>Q_{st}</i>
بدون بعد	تابع پارش	<i>Q</i>
m	مختصات	<i>r</i>
J/mol. K	انتروپی دیفرانسیلی ویژه، جامد	<i>S</i>
s	زمان	<i>t</i>
K	دما	<i>T</i>
J	انرژی پتانسیل	<i>U</i>

جدول (۳) ضریب انتقال جرم نفوذی متان بر روی نانو لوله های مختلف در دمای ۲۹۸ درجه کلون.

ضریب انتقال جرم × 1000 (m ² /s)	قطر (Å)	نانو لوله
۲/۰۲	۶/۹۳	(۵،۵)
۲/۰۹	۱۰/۴	(۷،۸)
۱/۹۵	۱۳/۸۶۵	(۱۰،۱۰)
۲/۰۹	۲۷/۷۳	(۲۰،۲۰)

۳-۱۱- بررسی ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

این خاصیت نیز در مورد نانو لوله های مختلف محاسبه شده است. در شرایطی مشابه با شرایط جدول ۴ که ذکر آن پیشتر رفت، تغییرات این خاصیت با قطر نانو لوله بررسی و نتایج در جدول زیر ارائه شده اند.

جدول (۴) ظرفیت حرارتی کل بر روی نانو لوله های مختلف در دمای ۲۹۸ درجه کلون.

ظرفیت حرارتی (Kj/K)	قطر (Å)	نوع نانو لوله
۵/۴۱×۱۰ ^{-۲۱}	۶/۹۳	(۵،۵)
۵/۲۵×۱۰ ^{-۲۱}	۱۰/۴	(۷،۸)
۳/۲۰×۱۰ ^{-۲۱}	۱۳/۸۶۵	(۱۰،۱۰)
۳/۰۹×۱۰ ^{-۲۱}	۲۷/۷۳	(۲۰،۲۰)

بنظر می رسد که با افزایش قطر ظرفیت گرمایی به طور کلی کاهش می یابد. این تغییرات میتواند تلویحا وابستگی این ضریب را به فشار بیان کند زیرا با تعداد مولکول متان یکسان، فشار القایی مولکولهای گاز به دیواره بسته به قطر نانو لوله ها و پوشش سطحی متفاوت است.

۴- نتیجه گیری

شبیه سازی دینامیک مولکولی جذب سطحی متان بر روی نانو لوله های کربنی با قطرهای متفاوت در دما و فشارهای مختلف انجام شده است. نتایج حاکی از آنست که فشارهای بهینه جذب سطحی متان در دماهای ۰،۷۷، ۱۷۰، ۲۷۳ و ۲۹۸ درجه کلون تقریبا برابر با ۴، ۴/۵، ۸ و ۱۲ مگا پاسکال هستند که در مقایسه با مخازن تحت فشار ذخیره گاز طبیعی با فشارهای بالای ۳۰ بار بسیار ایمن تر و مقرون به

open ended single-walled carbon nanotubes”, 2010 *International Conference on Chemical Engineering and Applications*, 26-28 February, Singapore.

[11] R. Mohammadikhah, H. Abolghasemi, A. Mohebbi and H. Hashemipour (2009) “On the separation of methane by open ended single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics study”, *First conference on the separation science and engineering*, 29-31 May, Kerman, Iran.

[12] D. Frenkel and B. Smith (1996) *Understanding molecular simulations: from algorithms to applications*, Academic Press, New York.

[13] L. Verlet (1967) “Computer experiments on classical fluids”, *Physical Review Letters*, 159, 98-103

[14] C. W. Gear (1971) *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ

[15] M. P. Allen and T. J. Tildesley (1990) *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford

[16] G. Vadali, G. Ihm, H. Y. Kim, and M. W. Cole (1991) “Potential of physical adsorption”, *Journal of Surface Science Reports*, 12, 133-181

[17] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J. P. Lu (2002) “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles”, *Journal of Nanotechnology*, 13, 195-200

[18] P. A. Denis (2008) “Methane adsorption inside and outside pristine and N-doped single wall carbon nanotubes”, *Journal of Chemical Physics*, 353, 79-86.

[19] F. Rouquerol, I. Rouquerol, and K. Sing (1999) *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, London.

[20] X. Zhang and W. Wang (2002) “Methane adsorption in single-walled carbon nanotubes arrays by molecular simulation and density functional theory”, *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 289-295.

[21] B. U. Choi, D. K. Choi, Y. W. Lee, B. K. Lee and S. H. Kim (2003) “Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen and hydrogen onto activated carbon”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, 603-7.

[22] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo (1999) *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 3ed, Prentice-Hall.

[23] A. L. Myers (2002) “Thermodynamics of adsorption in porous materials”, *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, 48, 145-160.

m/s	سرعت	v
m^3	حجم	V
J	ویریال	W
m	قطر برخورد	σ
J	عمق چاه پتانسیل	ε
-	حالت فازی	Γ
بدون بعد	فاکتور مقیاس کننده سرعت	λ
-	عملگر تفاضل	δ
J/mol. K	ثابت جهانی گازها	R
m	محیط دایره	π
-	متوسط مجموعه ای	$\langle \rangle$

مراجع

[1] T. Ebbesen (1997) *Carbon nanotube, preparation and properties*, CRC Press

[2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus (1998) *Physics properties of carbon nanotubes*, World Scientific, New York

[3] J. W. Lee, H. C. Kang, W. G. Shim, C. Kim and H. Moon (2006), “Methane adsorption on multi-walled carbon nanotube”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(3), 963-967.

[4] D. Castello, J. Monge, M. A. de la Lillo, D. Amoros and A. Solano (2002) “Advances in the study of methane storage in porous carbon nanotube materials”, *Journal of Fuel*, 81, 1777-803.

[5] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Lijima, H. Tanaka, H. Kahoh and K. Kaneco (2003) “Single-wall nanostructured carbon for methane storage”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4681-84.

[6] K. R. Matranga, A. L. Myers and E. D. Glandt (1992) “Storage of natural gas by adsorption on activated carbon”, *Journal of Chemical Engineering Science*, 47, 1569-79.

[7] H. Goldstein (1980), *Classical mechanics*, 2ed, Addison Wesley.

[8] A. Munster (1969) *Statistical thermodynamics*, Springer Press, Berlin

[9] S. Shokri, R. Mohammadikhah, H. Abolghasemi, A. Mohebbi, H. Hashemipour, M. Ahmadi-Marvast and Sh. Jafari Nejad (2010) “Molecular dynamic simulation of multilayer methane adsorption on/in open ended single-walled carbon nanotubes”, *International Journal of Chemical Engineering and Application*, Vol.1, Issue (1).

[10] S. Shokri, R. Mohammadikhah, H. Abolghasemi, A. Mohebbi, H. Hashemipour, M. Ahmadi-Marvast and Sh. Jafari Nejad (2010) “Simulation of methane adsorption on

Determination of Multilayer Methane Adsorption Characteristics on Open Ended Single-Walled Carbon Nanotubes by Molecular Dynamics Simulation

R. Mohammadikhah¹, A. Mohebbi^{2,*}, H. Hashemipour³, H. Abolghasemi⁴

1. Research Institute of Petroleum Industry, Tehran.

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman (amohebbi@uk.ac.ir)

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

4. School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran.

ABSTRACT

In this study, multilayer methane adsorption characteristics on open ended single-walled carbon nanotubes were investigated. These characteristics include adsorption equilibrium distance, adsorption isotherms, self-diffusivity, isosteric heat and differential entropy of system. The effect of nanotube diameter changes on the mentioned characteristics was also investigated. Moreover, adsorption geometries were analyzed qualitatively that showed the existence of different geometries from adsorbate phase. The results showed that the optimum pressures for methane adsorption at temperatures of 77 and 298 K are 4 and 12 MPa respectively. This confirms that the adsorbed natural gas is safer than compressed natural gas in high pressure vessels with pressures above 30 bars. The adsorption capacity at room temperature was approximately 62 % of its value at 77 K. This means that there is a high potential for gas adsorption on carbon nanotubes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12 Nov 2011

Received in revised form: 16 Jan 2013

Accepted: 22 Jan 2013

Key words:

Surface coverage

Adsorption

Molecular dynamics simulation

Self-diffusivity

Isosteric heat

Carbon nanotube

All right reserved.

* Corresponding author