شبیه‌سازی مولکولی جداسازی گازها به روش غشایی: مرور کلی، چالش‌ها و چشم‌انداز آتی

امیر آقایی لیواری[1]، سیما مجیدی[2]، سیامک پاکدل[2]، حمید عرفان‌نیا[3*]

۱. دانشجوی کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲. دکترا، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: herfan@tabrizu.ac.ir

مقاله‌ی مروری

صفحه ۶۹ - ۸۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۹

چکیده

در صنایع گازی، جداسازی مخلوط‌های گازی با استفاده از روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد که نیازمند مصرف بالای انرژی هستند. تکنولوژی غشا امروزه به دلیل نیاز به فضای عملیاتی کمتر، آسیب‌رسانی کمتر به محیط‌زیست، صرفه اقتصادی و راندمان بالای انرژی یکی از تکنولوژی‌های پرکاربرد در صنایع است. کاربرد این تکنولوژی در زمینه‌های صنعتی مختلف مانند نمک‌زدایی و تصفیه آب، صنایع دارویی، پالایش و پتروشیمی و جداسازی گازها منجر به تقاضای بالا برای غشاها و همچنین پیشرفت در این زمینه شده است. مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به روشن شدن برخی از مسائل مبهم در زیر بخش‌های مختلف تکنولوژی غشا کمک کرده است. شبیه‌سازی‌های مولکولی ابزار قدرتمندی برای کامل کردن شواهد تجربی یا پیش‌بینی خواص انتقال گازهای مختلف برای جداسازی هستند؛ زیرا می‌توانند اطلاعات ساختاری را در سطح اتمی ارائه دهند که در نتیجه آن می‌توان اطلاعات ساختاری غشاها و برهمکنش ذرات در مقیاس اتمی را به دست آورد.

کلیدواژه‌ها: شبیه‌سازی مولکولی، جداسازی گاز، غشا، فیلتراسیون، نانو فناوری

۱. مقدمه

روش‌های متداول جداسازی گازها شامل تقطیر، فرآیندهای برودتی، جذب و جداسازی غشایی است که برحسب نوع فرآیند و اقتصاد آن انتخاب روش صورت می‌گیرد. فناوری غشایی که برای جداسازی مخلوط‌های گازی به کار می‌رود، از لحاظ جنبه‌های کلی اقتصادی، فنی، اندازه فشرده، عملکرد آسان نسبت به سایر تکنیک‌های جداسازی معمولی، ایمنی و زیست‌محیطی با عملیات واحد معمولی، مانند تقطیر و جذب، رقابت می‌کند[۱-۴]. بازیابی محصولات با ارزش بالا از جریان‌های صنعتی مختلف (مانند بخارات آلی از جریان‌های گازی، هلیوم از گاز طبیعی) یک کاربرد جالب است که بازار جدیدی را برای غشاهای جداسازی گاز ایجاد کرده و مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی را به همراه داشت[۵]. امروزه غشاهای جداسازی گاز در زمینه‌های متعددی مانند جداسازی هیدروژن، جداسازی اکسیژن از نیتروژن، جداسازی گاز طبیعی (جداسازی دی‌اکسید کربن)، جداسازی بخار-بخار مورد استفاده قرار می‌گیرند[۶].

غشاهای جداسازی گازی از زمانی که در اوایل دهه ۱۹۸۰ وارد بازار شدند، برای بسیاری از کاربردها مانند

جداسازی نیتروژن، هیدروژن، هلیوم و تولید گاز طبیعی رشد چشمگیری داشته‌اند و از دلایل این رشد می‌توان به‌سادگی کارکرد، فشرده بودن، وزن سبک، جداسازی سریع، ثبات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول، عملکرد قوی در حضور رطوبت یا سایر آلاینده‌ها و سهولت افزایش راندمان انرژی بالا اشاره کرد[۷-۱۱]. نفوذ گاز در غشاء توسط نیروی محرکه اختلاف فشار در سراسر غشاء هدایت می‌شود. کلید توسعه یک فرآیند غشایی موفق، طراحی سیستمی است که به جداسازی هدفمند با مصرف انرژی حداقلی دست می‌یابد. غشاهای بهینه باید دارای گزینش‌پذیری[1] بالا برای به دست آوردن خلوص محصول مورد نیاز، نفوذپذیری بالا و لایه انتخابی نازک برای افزایش نفوذپذیری و کاهش سطح غشاء مورد نیاز باشند[۹]. این پتانسیل در غشاهای جداسازی گاز وجود دارد که در صورت در دسترس قرار گرفتن غشاهای انتخابی بیشتر، به شدت رشد کنند[۱۲].

توسعه فناوری غشاء اغلب با استفاده از روش‌های آزمون و خطا انجام می‌شود و از این رو فرآیندی کند بوده که مقرون به صرفه اقتصادی نمی‌باشد. یک رویکرد جایگزین، انجام مطالعات بنیادی در سطح مولکولی است که بهتر است ویژگی‌های مولکولی غشاء برای افزایش شار و حفظ نفوذپذیری بالا اندازه‌گیری شود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک تکنیک محاسباتی قدرتمند است که با حل معادله حرکت نیوتن، مولکول‌های در حال تعامل در یک سیستم را از طریق میدان نیروی معین بررسی می‌کند. در دهه‌های گذشته، دینامیک مولکولی به دلیل کاربرد وسیع آن برای فیزیک جریان پیچیده و دقت آن، با موفقیت برای مطالعه جریان در مقیاس نانو استفاده شده است. در این مطالعه ابتدا توضیح مختصری از فرآیندهای جداسازی غشایی در گازها و طبقه‌بندی غشاهای پرکاربرد در زمینه جداسازی گازها و سپس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در این زمینه ارائه می‌شود. درنهایت، برخی از تحقیقات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی که جداسازی غشایی مخلوط‌های گازی را بررسی کرده‌اند، ارزیابی خواهند شد.

۲. فرآیندهای جداسازی غشایی در گازها

عملکرد غشاهای جداسازی گاز، بر اساس اصل نفوذ انتخابی از سطح غشا، با نیروی محرکه فشار خارجی اعمالی، می‌باشد. سرعت نفوذ هر گاز به حلالیت آن در مواد غشایی و به‌سرعت نفوذ گاز بستگی دارد. گازهای با حلالیت بالا و مولکول‌های کوچک و در حالت کلی با ضریب نفوذ بالا، خیلی سریع از غشا عبور می‌کنند. برای جداسازی مخلوط‌های مولکولی، چندین فرآیند غشایی با موفقیت اعمال شده‌اند که این فرآیندها در غشاها و نیروهای محرکی که برای جداسازی استفاده می‌شوند و همچنین در حوزه کاربرد و ارتباط فنی و اقتصادی می‌توانند بسیار متفاوت باشند. فرآیندهای جداسازی غشایی به‌عنوان نیروی محرکه از اختلاف فشار هیدرواستاتیک مانند میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون، گرادیان غلظت مانند دیالیز یا پتانسیل الکتریکی مانند الکترودیالیز استفاده می‌کنند[۱۳].

میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون اساساً فرآیندهای یکسانی هستند و فقط در اندازه ذرات جدا شده و غشاهای مورد استفاده و در نتیجه میزان اعمال فشار خارجی متفاوت می‌باشند. اصطلاح میکروفیلتراسیون زمانی استفاده می‌شود که ذرات با قطرهای بین ۰/۱ تا ۱۰ پیکومتر از یک حلال و سایر اجزای با وزن مولکولی کم جدا شوند[۱۳, ۱۴]. غشاهای مورد استفاده برای میکروفیلتراسیون ساختارهای متقارن ریز متخلخل و برای اولترا فیلتراسیون ساختارهای نامتقارن هستند. فرآیند جداسازی اولترافیلتراسیون زمانی استفاده می‌شود که اجزایی که قرار است جدا شوند، مولکول‌های واقعی یا ذرات کوچکی باشند که قطر آن‌ها از ۰/۳ پیکومتر که مطابق با حد تفکیک میکروسکوپ نوری است، بزرگتر نباشد[۱۳].پیشرفت‌های اخیر در نانومواد، فرآیند توسعه غشاهای جداسازی گاز را به‌شدت متحول کرده است و سطوح غیرقابل دسترس، کنترل بر عملکرد و ویژگی‌های غشا را فراهم می‌کند. در سال‌های اخیر تأثیر نانومواد بر کارایی جداسازی، گزینش‌پذیری و یکپارچگی ساختاری در سناریوهای مختلف جداسازی گاز مورد توجه و ارزیابی قرار گرفته است[۱۵]. غشای نانوفیلتراسیون به‌عنوان یک فرآیند غشایی تحت‌فشار طبقه‌بندی می‌شود که بین غشای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون قرار می‌گیرد. اندازه منافذ غشا در محدوده ۰/۲ تا ۲ نانومتر با برش وزن مولکولی (MWCO)[2] از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ دالتون می‌باشد.

با نظر به اینکه نفوذ مولکول‌ها وابسته به نفوذپذیری و ضخامت غشا است و با توجه به اینکه نفوذ با کاهش ضخامت غشا، افزایش می‌یابد، در نتیجه غشاهای خیلی نازک به‌ویژه غشاهای نانوساختار کامپوزیتی، بارزترین نفوذپذیری را ارائه

1. Selectivity
2. Molecular weight cut off

می‌کنند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای غشاهای لایه نازک نانو کامپوزیت[1] جداسازی و فیلتراسیون گازهای مختلف از مخلوط بر اساس اندازه مولکولی، شکل و قطبیت آن‌هاست[۱۶].

۳. مکانیزم عمل

فرآیند غشایی جداسازی گاز مبتنی بر جذب ماده نفوذپذیر به غشاء، نفوذ با انتشار از طریق غشاء و دفع در سمت فشار پایین غشا می‌باشد[۱۲]. در جداسازی غشایی، گازها تحت یک گرادیان فشار، در لایه‌های غشا حل شده و نفوذ می‌کنند. مولکول‌های غیر تراوا که در سمت جریان خوراک باقی می‌مانند، به‌عنوان جریان نگهدارنده از واحد غشایی خارج می‌شوند. انتخاب مناسب غشا در جداسازی غشایی مخلوط گازها بسیار مهم است چرا که عملکرد نهایی ماژول جداسازی گاز را تعیین می‌کند[۵].

نفوذ مولکول‌های گاز را می‌توان برحسب نیروی محرکه غلظت توسط قانون اول فیک تعریف کرد:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \qquad (۱)$$

در اینجا J_i شار جزء i در غشا است، D_i و C_i ضریب انتشار و غلظت گاز محلول در غشاء هستند و x یک مختصات جهت است. اگر در فرآیند نفوذ، انحلال و شستشوی گاز در حالت تعادل فرض شود، غلظت C_i گاز محلول در سطح مشترک در غشاء ممکن است به فشار جزئی یک جزء توسط قانون هانری مرتبط باشد:

$$C_i = K_i P_i \qquad (۲)$$

K_i ثابت حلالیت است و P_i و C_i فشار جزئی و غلظت در غشای جزء i هستند. با ادغام و کاربرد معادلات (۱ و ۲) در سیستم‌های غشایی، معادله (۳) حاصل می‌شود:

$$J_i = \frac{D_i k_i (P_i' - P_i'')}{\Delta x} \qquad (۳)$$

در اینجا Δx ضخامت غشاء، P'_i و C''_i فشار جزئی جزء i، به ترتیب، در دو طرف بالادست و پایین‌دست غشا هستند. اگر جزء نفوذ کننده گاز باشد، ضریب توزیع با ضریب حلالیت قانون هنری یکسان خواهد بود. باید در نظر گرفت که نفوذپذیری یک گاز غیر ایده‌آل ثابت نیست، بلکه تابعی از غلظت و فشار است. در بسیاری از موارد، فرآیندهای چند مرحله‌ای برای جداسازی مؤثر اجزایی که فقط کمی از نظر نفوذپذیری متفاوت هستند، ضروری هستند[۱۳].

۴. غشاها مورد استفاده در فرایند فیلتراسیون گازی

برای کاربرد جداسازی گازها، بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی هر گاز یک ماده غشایی انتخاب می‌گردد، زیرا این مواد باید به روشی پیشرفته برای جداسازی مخلوط‌های گازی خاص طراحی شوند. علاوه بر این مورد، مواد پایدار باید در فرآیند جداسازی غشایی گاز مورد اعمال قرار گیرند[۱۲]. خواص جداسازی گازی غشاها به مواد از لحاظ نفوذپذیری، عوامل جداسازی و پیکربندی غشاء به‌عنوان مثال غشاهای تخت و فیبر توخالی، ساختار و ضخامت غشاء، طراحی سیستم و ماژول بستگی دارد. غشاء می‌تواند همگن یا ناهمگن، باردار یا بدون بار، متقارن یا نامتقارن، متراکم یا متخلخل باشد[۱۲, ۱۳].

۴-۱. غشاهای پلیمری یا آلی

در صنعت کاربردهای مختلفی برای غشاهای پلیمری وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به جداسازی گاز اشاره کرد [۷]. پلیمرها قابلیت تحمل دماهای بالا و محیط‌های شیمیایی تهاجمی را ندارند. علاوه بر این، زمانی که این نوع غشا به‌ویژه ماژول‌های فیبر توخالی در محیط‌هایی مانند کارخانه‌های پتروشیمی، پالایشگاه‌ها و تصفیه گاز طبیعی اعمال می‌شوند، هیدروکربن‌های سنگین در جریان‌های گاز خوراک می‌توانند مشکل‌ساز باشند. به‌طور معمول غشاهای پلیمری در مقایسه با مواد متخلخل، به دلیل داشتن حجم آزاد کم، گزینش‌پذیری بالا و توان عملیاتی پایینی از خود بروز می‌دهند[۱۲].

۴-۲. غشاهای غیر آلی یا معدنی

با گذر زمان کارایی غشاهای پلیمری به دلیل رسوب‌گیری، تخریب شیمیایی و ناپایداری حرارتی روند کاهشی پیدا می‌کند. تمام این عوامل منجر به تغییر گرایش به سمت غشاهای معدنی شده است[۷]. این غشاها علاوه بر داشتن پایداری حرارتی و شیمیایی قابل‌توجه در مقایسه با غشاهای پلیمری، شار گازی بسیار بالاتری دارند و از این رو، به مرور زمان به‌طور فزاینده‌ای برای جداسازی مخلوط‌های گازی مورد بررسی قرار می‌گیرند[۱۷]. غشاهای معدنی متراکم در رفتارهای جداسازی خود بسیار خاص هستند[۷].

1. Thin film nanocomposit

۴-۲-۱. غشاهای بر پایه گرافن

گرافـن و مشـتقات آن پتانسیل قابل توجهی برای توسـعه غشـاهای فیلتراسیـون فـوق نـازک نانومتخلخـل بـا قابلیـت جداسـازی مولکـولی دارند. غشـاهای نانـو فیلتراسیون مبتنی بـر گرافن با سـاختارهای متمایـز می‌تواننـد پدیده‌های جدید انتقـال را بـرای جداسـازی گاز ارائه دهنـد[۱۸, ۱۹].

گرافـن اکسیـد (GO)[1]، مشـتقی از گرافـن بـا تعـداد زیادی گـروه کربوکسیـل، هیدروکسیل، اپوکسـی و کربونیل، بـه دلیـل سـاختار دو بعـدی منحصـر بـه فـرد و خـواص فیزیکوشیمیـایی قابل‌کنتـرل خـود، توجـه زیـادی را به خود جلـب کرده‌انـد. عـلاوه بـر این، ایـن ماده بـه دلیـل دارا بودن خـواص بسیار عـالی مانع انتخـابی و الک دقیق در جداسـازی مولکول‌هـا، به‌طور گسـترده در بسـیاری از زمینه‌هـا از جمله تصفیـه هـوا و جداسـازی آب اسـتفاده می‌شـود[۲۰].

نانولوله‌هـای کربـنی (CNT)[2]، از غشـاهای سـه بعـدی بـر پایـه گرافن، اسـتوانه‌های در مقیـاس نانـو از گرافن رول شـده بـوده و می‌تـوان آن‌هـا را در یـک یـا هـر دو انتهـا بـا نیـم فولـرن پوشـاند. CNT هـای تـک جـداره (SWNT)[3] دارای قطـر بیـرونی در محـدوده ۵۰-۲۰ نانومتـر بـا قطـر داخـلی ۴۰-۱۰ نانومتـر هسـتند. نانولوله‌هـای چنـد جـداره (MWNT)[4] می‌تواننـد قطـر بیـرونی از ۲ نانومتـر (نانولوله‌هـای دو جـداره) تـا ۱۰۰ نانومتـر بـا ده‌هـا دیـوار داشـته باشـند [۲۱]. ایـن نانولوله‌ها خواص بسیار مناسـبی از جملـه سـطح ویـژه بـالا، سـاختار منافـذ بـاز بـه هـم پیوسـته و قابـل تنظیـم را نشـان می‌دهنـد.CNT هـا بـه دلیـل خـواص مکانیـکی، حـرارتی، الکتریـکی و شیمیـایی قابل‌توجـه آن‌هـا مـورد توجـه قـرار گرفتنـد. [۲۲].

۴-۲-۲. زئولیت‌ها

زئولیت‌هـا، آلومینوسیلیکات‌هـای کریسـتالی تشـکیل شـده توسـط یک شـبکه سـه بعـدی از چهـار وجـهی SiO_4 و $A1O_4$ ، بـا انـدازه منافـذ در سـطح مولکـولی و کمتـر از ۲ نانومتـر و خاصیـت جـذب مناسـب هسـتند. معمـولاً ایـن غشـاها بر روی تکیه گاه‌هـای متخلخل برای ایجاد اسـتحکام مکانیـکی آمـاده می‌شـوند، زیـرا لایـه خـود بسیـار شـکننده اسـت [۲۳]. تقریبـاً ۱۰۰ نـوع سـاختاری مختلـف از زئولیت شـناخته شـده اسـت کـه هـر کـدام انـدازه، شـکل و اتصـال متقابـل متمایـز خـود را دارنـد. عـلاوه بـر ایـن، چارچـوب سـاختار می‌توانـد باعـث ایجـاد خـواص آبدوسـتی، آبگریزی، اسـیدی یـا بـازی در ایـن سـاختار منفـذی شـود[۲۴].

۴-۲-۳. چهارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)[5]

MOFهـا به‌عنـوان مـواد نانـو متخلخـل کریسـتالی بـا پتانسیـل کاربردهـای مختلـف ظهـور کرده‌انـد. سـطح تمـاس بـالا (اغلـب ۷۰۰۰-۵۰۰ مترمربـع بـر گـرم)، منافـذ قابـل تنظیـم، انعطاف‌پذیـری و پایـداری حـرارتی و فیزیکی، MOFهـا را بـه رقیـبی در حـال ظهور بـرای مـواد متخلخل ماننـد زئولیت‌هـا و کربن‌هـای فعـال تبدیل می‌کنـد. ترکیب سیسـتماتیک منابـع فلـزی کـه معمـولاً از فلـزات واسـطه تشـکیل شـده‌اند و لیگاندهای آلی آنیونی چنـد دندانه، ایجاد انواع سـاختارها و مـواد شیمیـایی MOF را با طیـف وسیعی از امکانـات کاربـردی، مانند جداسـازی گاز بـا صرفه‌جویی در انـرژی و ذخیره‌سـازی گاز ممکـن می‌سـازد [۲۵]. MOFs فرصت‌هـای بی‌سـابقه‌ای را بـرای جداسـازی گازهـای مبتنی بر غشـاء (به‌عنـوان مثال، جداسـازی الفین/پارافیـن) به دلیل کنترل آسـان بر انـدازه منافـذ و عملکرد ارائـه می‌دهند[۲۶].

۴-۲-۴. غشاهای ماتریس مخلوط (MMMs)[6]

ساخت غشاهای ماتریس مخلوط جهت بهبود عملکرد و اصلاح ساختار غشاهای پلیمری، مطرح شدند [۵, ۶]. غشای ماتریس مخلوط پتانسیل افزایش گزینش‌پذیری، نفوذپذیری یا هر دو را نسبت به غشاهای پلیمری موجود، ناشی از افزودن ذرات معدنی با ویژگی‌های جداسازی برتر ذاتی خود دارند [۷]. با وجود تمام مزیت‌های ذکر شده، این نوع غشاها با چالش‌های مهمی مانند پراکندگی ناهمگن در محتوای پرکننده بالا، هزینه بالا، مشکلات تولید در مقیاس تجاری و شکنندگی مواجه هستند[۵, ۱۲].

۵. اهداف و روش دینامیک مولکولی

در طی دهه‌هـای گذشـته، مـواد متـداولی کـه به‌صـورت گسـترده‌ای برای جداسـازی تحت شـرایط دمای بـالا به دلیل

1. Graphen oxide
2. Carbon nanotube
3. Single wall nano tube
4. Multi wall nano tube
5. Metal organic framwork
6. Mixed matrix membranes

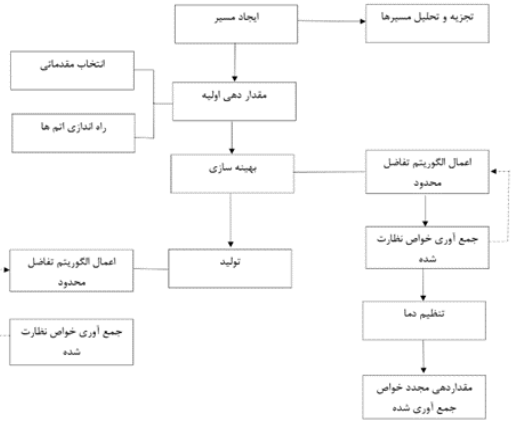
مقاومت حرارتی و خوردگی بالا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از غشاهای معدنی از جمله زئولیت، چارچوب‌های فلزی آلی (MOFs) و ساختارهای مبتنی بر کربن از جمله غشاهای خانواده گرافن[۱۱, ۲۷]. در میان آن‌ها، مواد کربنی عمدتاً به دلیل دسترسی آسان، هزینه کم بودن و پایداری حرارتی بالا به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند[۱۱, ۲۸]. توصیف تجربی این مواد با تعدادی چالش، از جمله تعیین سطح تماس، توزیع اندازه حفرات، تراکم و گونه‌های گروه‌های سطحی و ماهیت توپولوژیک ساختارهای حفره-دار و غیره مواجه است. در این راستا، شبیه‌سازی‌های مولکولی مسیری مستقیم از خواص مولکول‌های برهمکنش به خواص ترمودینامیکی فازهای حجیم آن‌ها را ارائه می‌کنند[۱۱, ۲۹]؛ بنابراین، توصیف بهبود یافته از مواد و درک بیشتر از مکانیسم نفوذ و جذب تنها می‌تواند از یک تلاش مشترک ترکیبی از تحقیقات ساختاری حاصل شود[۱۱].

دو ابزار اصلی مدل‌سازی مولکولی مورد استفاده روش مونت‌کارلو (MC)[1] و دینامیک مولکولی می‌باشند. اطلاعات اساسی مورد نیاز در این شبیه‌سازی‌ها که به‌طور انحصاری قابلیت اطمینان و دقت نتایج شبیه‌سازی را تعیین می‌کند، تعاملات مولکولی هستند[۱۱]. شبیه‌سازی‌ها می‌توانند معمولاً در یک رویکرد ارزان‌تر در مقایسه با روش‌های تجربی برای رسیدگی به جنبه‌های ناشناخته خاصی از یک سیستم استفاده شوند[۳۰].

اصطلاح «شبیه‌سازی مولکولی» به روش‌های محاسباتی اشاره می‌کند که در آن برهمکنش‌های مولکولی به‌صراحت در نظر گرفته می‌شوند. شبیه‌سازی مولکولی یک مزیت نسبت به آزمایش‌ها در امکان مطالعه سیستماتیک و کنترل شده متغیرهای مختلف در ارتباط با سیستم مورد مطالعه، جداسازی و کمی کردن اثر هر یک از آن‌ها دارد[۳۱].

۶. اجرای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی

تمرکز دینامیک مولکولی بر ایجاد مسیرها و سپس تجزیه و تحلیل آن‌ها برای توضیح ویژگی‌های سیستم در نظر گرفته شده است. ایجاد مسیرهای فاز-فضا به‌طور کلی شامل سه روش مرحله اصلی مقداردهی اولیه، تعادل و تولید است. همان‌طور که در (شکل ۱) نشان داده شده است، نتایج دو مرحله اول تعادل در مرحله تولید به کار گرفته شده است. این مراحل داده‌های خام را برای تخمین خواص و تجزیه و تحلیل ایجاد می‌کنند [۳۲, ۳۳].



شکل ۱: مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی } خطوط نقطه‌چین گام‌های بازگشتی را نشان می‌دهد

یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی معمولی با ایجاد ساختارهای اولیه و مسیرهای ورودی شروع می‌شود. چندین جنبه مهم اعم از اندازه سیستم شبیه‌سازی، شرایط مرزی و تعداد اتم‌ها نیز در این مرحله تعیین می‌گردند. انتخاب یک پتانسیل بین اتمی مناسب، لازمه اصلی برای توسعه یک مدل اتمی است؛ بنابراین، قبل از تولید داده‌ها، بر اساس یک میدان نیروی انتخاب شده (FF)[2]، همبستگی بین اتم‌ها باید تعریف شود[۳۰]. چند نمونه از میدان‌های نیرو متداول شامل UFF، DREIDING، CVFF، CHARMM، COMPASS، OPLS، می‌باشند.

۷. پارامترهای بررسی عملکردی سیستم‌های جداسازی گازی

دسته‌ای از پارامترهای دینامیک مولکولی، خواص ساختارهای مولکولی خاص در مجاورت غشاها را هدف قرار می‌دهند. یک نمونه عالی از این مفهوم، رفتار مولکول‌ها در نزدیکی غشاها است. جهت‌گیری، رفتار پیوند و خواص انتقال این مولکول‌ها می‌تواند بر عملکرد غشاء تأثیر بگذارد. در اینجا به معرفی این دسته از خواص می‌پردازیم.

۷-۱. مقادیر انرژی

میزان انرژی دسته‌ای از داده‌های اولیه مهم است که

1. Monte-Carlo
2. Force field

می‌توان از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی دریافت کرد[۳۴]. با استفاده از یک FF، می‌توان همبستگی‌های پیوندی و غیرپیوندی را تعریف کرد. برهمکنش‌های پیوندی با کشش پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی بیان شده و برهمکنش‌های غیرپیوندی توسط واندروالس و برهمکنش‌های الکترواستاتیک پوشش داده می‌شوند.

۷-۲. میانگین جابجایی مربع، نفوذ، عبوردهی گاز و گزینش‌پذیری

ضریب نفوذ (D) یک پارامتر مهم در علم غشاء برای توصیف گذردهی مولکول‌ها و انتخاب پذیری است. در سیستم‌هایی با رفتارهای نفوذی بخصوص در سیستم‌های گازی، میانگین جابجایی مربع (MSD)[1] به‌صورت خطی با زمان افزایش پیدا می‌کند که بر این اساس، اکثر مقالات هنگام گزارش چنین پارامتری، طرح‌های خطی و متناسب را منعکس می‌کنند. MSD نشان دهنده جابجایی یک ذره (نافوذ) از طریق محیط متخلخل است. ضریب نفوذ (D) می‌تواند از شیب رابطه MSD با زمان بر اساس معادله انیشتین به دست آید[۳۵, ۳۶].

محاسبه میزان نفوذ گاز و گزینش‌پذیری برای بررسی عملکرد غشا در شرایط مختلف ضروری است. در سیستم‌های جداسازی غشایی گازها، اغلب از اصطلاح نفوذ (ρ)[2] برای بیان بهره‌وری غشا استفاده می‌شود. نفوذ گاز به‌عنوان تعداد مولکول‌های گاز (n) که در یک زمان معین (t) در اثر اختلاف فشار در امتداد غشا (ΔP)، از سطح غشا (A) عبور می‌کنند[۳۷, ۳۸]، معمولاً با واحد GPU[3] در قالب معادله زیر گزارش می‌شود:

$$\rho = \frac{n}{A.t.\Delta P} \qquad (۴)$$

گزینش‌پذیری نشان‌دهنده توانایی یک غشا برای انجام جداسازی انتخابی یک مولکول خاص از یک مخلوط گازی است[۳۹]. در واقع، گزینش‌پذیری یک عامل تعیین‌کننده در دستیابی به خلوص بالای یک محصول است. گزینش‌پذیری مولکول A نسبت به B به‌صورت زیر تعیین می‌شود:

$$S_{A/B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \qquad (۵)$$

که در آن x و y به ترتیب کسر مولی مولکول‌ها در بخش خوراک و بخش خلأ است.

مولکول‌های گازی که برهمکنش‌های وان‌درووالسی قوی با غشا دارند به‌راحتی جذب سطح غشا می‌شوند، اما به دلیل همین برهمکنش‌های نسبتاً قوی‌تر واندروالسی نمی‌توانند از منافذ غشا عبور کنند. انتظار معمول در نانومواد غشایی این است که گونه‌های به‌شدت جذب شونده کندتر از گونه‌هایی که جذب ضعیف‌تری دارند، نفوذ می‌کنند[۴۰].

۷-۳. پتانسیل نیروی متوسط (PMF)[4]

PMF یکی از عوامل تعیین‌کننده تغییرات ترمودینامیکی انرژی آزاد یک سیستم در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است که برای مطالعه انرژی سیستم به‌عنوان تابعی از پارامتر مختصات استفاده می‌شود. در واقع، PMF می‌تواند مانع انرژی را که یک جزء حین عبور از یک فاصله خاص و در مختصات خاص نزدیک و از میان غشا با آن روبرو شود، تعیین کند. با توجه به اینکه نمی‌توان به تعداد کافی از فضای سیستم در حین شبیه‌سازی نمونه‌برداری کرد، لذا آنالیز PMF با استفاده از روش نمونه‌برداری چتری[5] محاسبه می‌شود [۴۱]. در این خصوص، محاسبه بین مرکز جرم گاز که از یک موقعیت مشخص و در امتداد جهت مشخص تا مرکز حفره غشا با یک گام معین تا موقعیت نهایی منتقل می‌شود. خروجی این آنالیز، پروفایل انرژی تک گونه‌ای است که با در نظر گرفتن اثرات گونه‌های دیگر از میان منافذ غشا عبور می‌کند.

۸. بررسی منابع

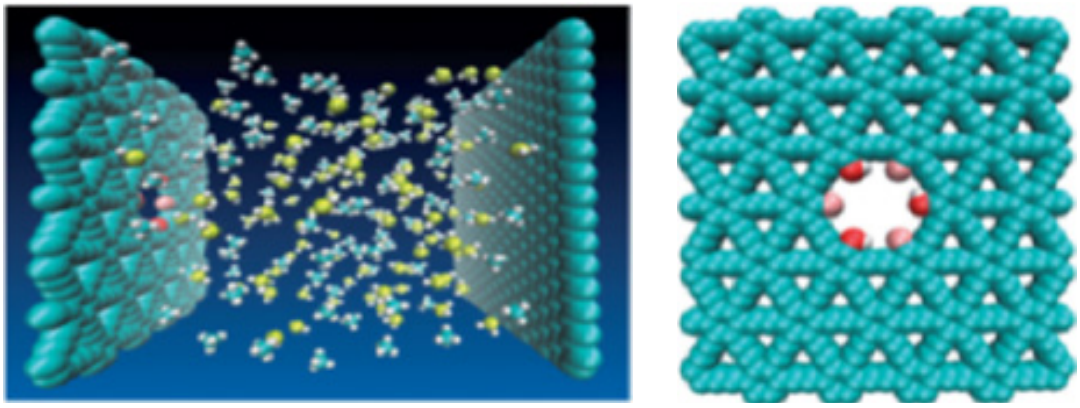
مطالعات نشان داده‌اند که یک غشای ایده‌آل برای جداسازی گاز باید تا حد امکان نازک و از نظر مکانیکی مقاوم بوده و اندازه منافذ به‌خوبی تعریف شده باشد. این ویژگی‌ها شار حلال آن را به حداکثر رسانده، آن را از شکستگی حفظ کرده و گزینش پذیری آن را تضمین می‌کند [۴۲]. همان‌طور که در قسمت‌های قبل توضیح داده شد، غشاهای مختلفی از نظر جنس و ساختار، برای جداسازی گازها مورد مطالعه قرار گرفته و عملکرد آن‌ها با به‌کارگیری شبیه‌سازی دینامیک

1. Mean square displacement
2. Permeance
3. Gas Permeation Unit
4. Potential of mean force
5. Umbrella sampling

مولکولی بررسی شده است. در ادامه به‌مرور مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر مربوط به عملکرد هر دسته از غشاها در جداسازی گازها پرداخته خواهد شد.

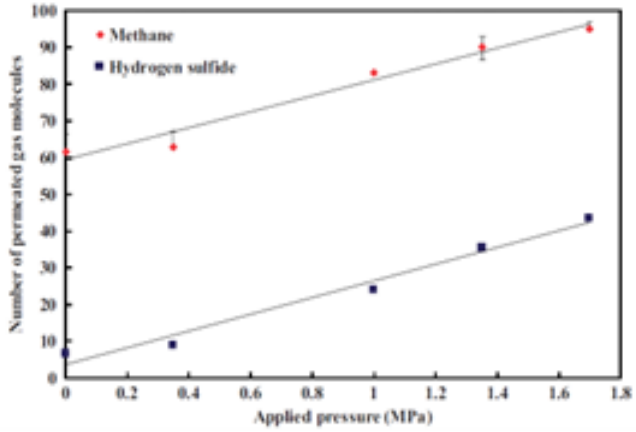
۸-۱. غشاهای کربنی

در سال ۲۰۱۹ جعفرزاده و همکاران[۴۳] عملکرد غشای گرافن با یک حفره عامل‌دار شده با هیدروکسیل و فلوئور برای جداسازی مخلوط CH_4/H_2S را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۲). نتایج نشان دادند اگرچه اندازه حفره غشا برای عبور مولکول‌های گاز CH_4 و H_2S بزرگ است، اما عملکرد مؤثر گروه‌های عاملی روی لبه منافذ، غشای گرافینی نانومتخلخل را برای جداسازی متان از مخلوط CH_4/H_2S مناسب و انتخابی می‌کنند (شکل ۳).



(الف) (ب)

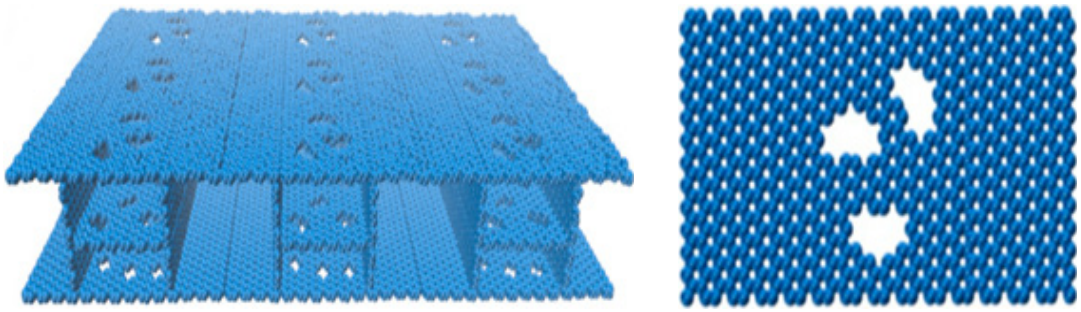
شکل ۲: (الف) غشای گرافین نانومتخلخل با هیدروکسیل (OH-) و فلوئور (F-) به‌عنوان عملکردهای شیمیایی در لبه منافذ، (ب) جعبه شبیه‌سازی شده که حاوی غشای گرافین، نانوصفحه گرافن، متان و مولکول‌های سولفید هیدروژن است[۴۳]



شکل ۳: تعداد مولکول‌های متان و سولفید هیدروژن تراوش شده از طریق منافذ غشاء گرافین در فشارهای مختلف اعمال شده در طول زمان شبیه‌سازی ۲۰ نانوثانیه[۴۳]

در سال ۲۰۲۰ سباستین مورارو و همکاران [۴۴] در مطالعه خود، یک ساختار غشایی محوری بهینه‌سازی شده را برای دستیابی به نفوذپذیری و انتخاب پذیری بالا ارائه کردند که ساخته شده از چندین لایه گرافنی پوشیده شده از دیواره‌های گرافنی بوده (شکل ۴) و برای جداسازی تدریجی هیدروژن از مخلوطی از گازهای حاوی مولکول‌های H_2، CO، N_2، CO_2، CH_4 و آب استفاده شد. شبیه‌سازی‌های غیرتعادلی (NEMD)[1] با اعمال نیروی خارجی بر روی مولکول‌های گاز به‌منظور تسریع نفوذ انجام شدند. در این مطالعه نشان داده شد که نفوذپذیری کلی مجموعه نزدیک به مقادیر تعیین شده برای منافذ گرافن تک لایه و به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از غشاهای پلیمری است.

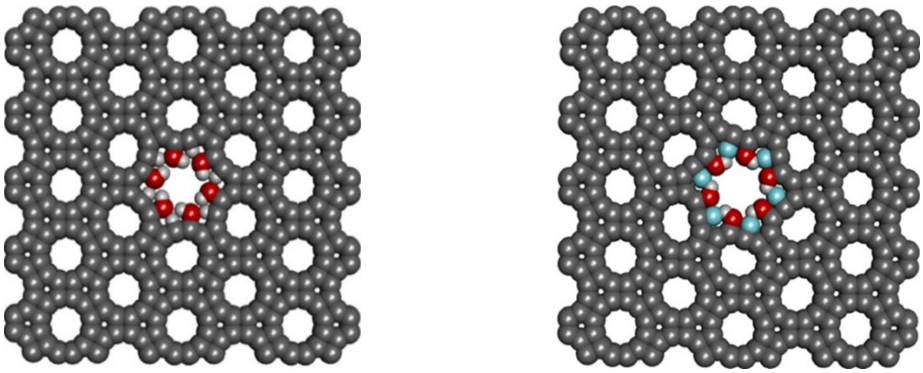
1. Nonequilibrium molecular dynamics



(ب) (الف)

شکل ۴: ویژگی‌های ساختاری سیستم شبیه‌سازی. (الف) غشاء استفاده شده؛ (ب) ساختار واحد مورد استفاده در شبیه‌سازی[۴۴]

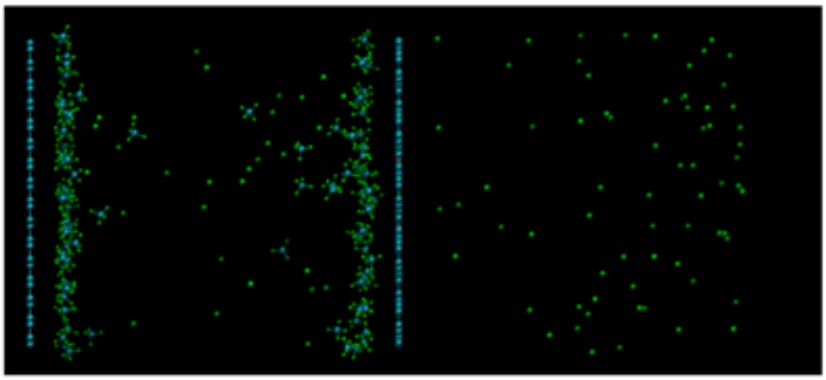
پاکدل و همکاران [۴۵] در سال ۲۰۲۲ دو نوع حفره عامل‌دار شده را بر روی غشای گرافنیلن (شکل ۵) برای مطالعه و مقایسه عملکرد جداسازی هلیوم و متان با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادند.



(ب) (الف)

شکل ۵: غشای گرافنیلن با (الف) منافذ کربوکسیل و فلوئور و (ب) منافذ کربوکسیل و هیدروژن. (رنگ های خاکستری، قرمز، سفید و فیروزه‌ای به ترتیب C ،O ،H و F هستند[۴۵]

حداکثر نفوذ هلیوم در این سیستم حدود GPU۱۰[۷] از طریق غشای گرافنیلن عامل‌دار در دمای اتاق به دست آمد که بسیار بالاتر از غشای گرافنیلن دست نخورده است که نشان دهنده نفوذپذیری و گزینش‌پذیری بالا غشای گرافنیلن عامل دار برای جداسازی هلیوم می‌باشد (شکل ۶). همچنین برهمکنش‌های واندروالس (vdW) بین مولکول‌های گاز و سطح غشا، محاسبات پتانسیل نیروی میانگین (PMF) برای مطالعه نفوذ مولکول‌های گاز در سراسر غشاء نشان دهنده سد انرژی بالاتر در مقابل مولکول‌های متان، علیرغم برهمکنش‌های قوی‌تر بین آن‌ها و سطح غشاء می‌باشد.



شکل ۶: تصویر نقشه پروفایل دانسیته مخلوط گازی در گرافنیلن با منافذ عامل‌دار در فشار kPa ۵۰۰ کیلو پاسکال و دمای اتاق، پس از ۱۰ نانوثانیه، رنگ‌های سبز، سفید و فیروزه‌ای نشان دهنده اتم‌های He ،H و C می‌باشند[۴۵]

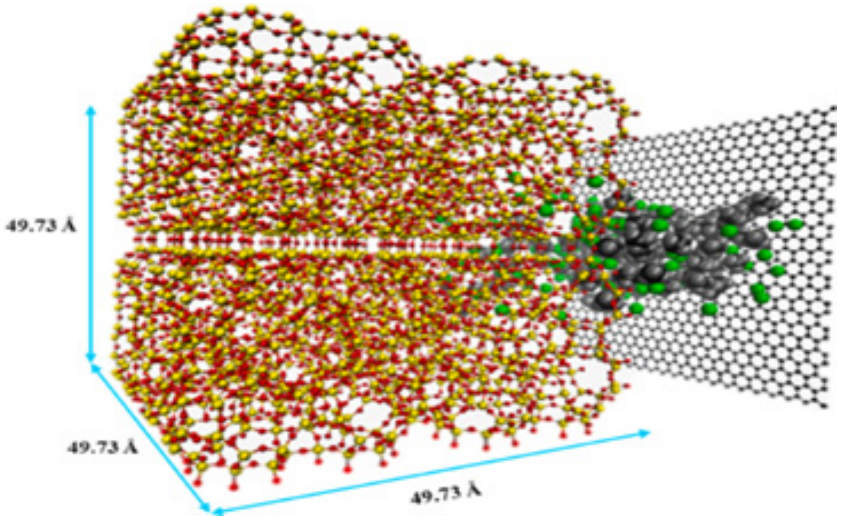
۸-۲. غشاهای پلیمری اصلاح شده ماتریس مخلوط (MMM)

در مطالعه ای توسط ریاست و همکاران [۴۶] شبیه‌سازی مولکولی شامل دینامیک مولکولی و روش‌های مونت کارلو برای تعیین ضرایب نفوذ و حلالیت مولکول‌های گاز H_2، CH_4، O_2، CO_2 و N_2 برای تخمین نفوذ گاز در غشاهای ماتریس مخلوط (MMM) ساخته شده از پلی کربنات (PC)، پلی نیترو آنیلین (pNA) و زئولیت A4 انجام دادند. آنالیزهای تابع توزیع شعاعی و جداسازی مانند جابجایی میانگین مربع، چگالی و ایزوترم‌های جذب در MMM ها نشان دادند که غشای PC ساده بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر MMMهای آماده شده نشان می‌دهد. مطالعه دیگر باهدف بررسی اثر نانوذرات سیلیس بر رفتار انتقال گازها با غلظت‌های متفاوت در غشاهای سیلیس/PSF انجام شد. تکنیک‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر روی MMMها تحت شرایط مخلوط گازهای CO_2/CH_4 و اثر افزایش درصد وزنی سیلیس انجام شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد افزایش فضای خالی با افزایش درصد وزنی سیلیس باعث افزایش نفوذ گازهای مخلوط شد [۴۷].

سلحشوری و همکاران [۴۸] از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی اثر بارگذاری نانوذرات سیلیس بر خواص انتقال گازهای CH_4، H_2 و N_2 در یک غشای پلیمری کامپوزیت پلی سولفون/سیلیکا استفاده کردند. این مطالعه با مقادیر متغیر بارگذاری سیلیس در شبیه‌سازی در نظر گرفته شد. نتایج تجربی و شبیه‌سازی با هم تطابق خوبی داشتند و نشان دادند که بارگذاری ذرات سیلیس عامل مهم در عملکرد غشاء بود.

۸-۳. غشای زئولیتی

در مطالعه‌ای محمدزاده و همکاران [۴۹]، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی جداسازی گاز هلیم از متان را از طریق غشای زئولیت نوع PWN سیلیس خالص (Si-PWN) (شکل ۷) مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که این غشای می‌تواند نفوذپذیری بالا برای هلیوم GPU ۱/۲۲×۱۰^{۶} و گزینش‌پذیری فوق‌العاده هلیوم نسبت به مولکول‌های متان را برآورده کند.

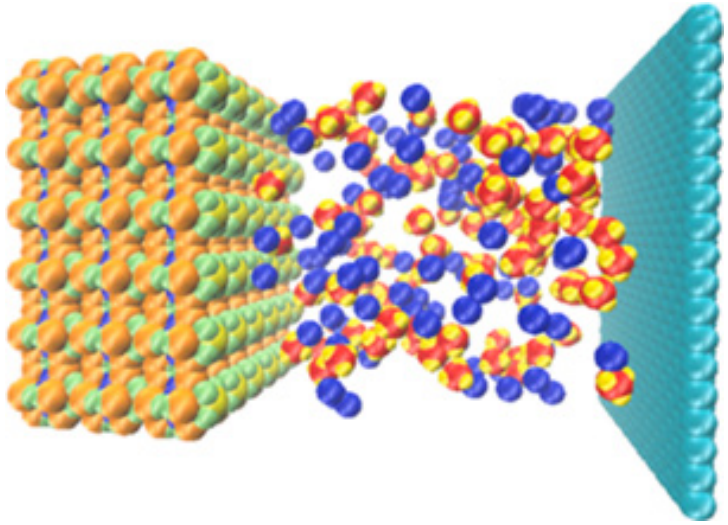


شکل ۷: شماتیک سیستم شبیه‌سازی جداسازی هلیم و متان شامل غشای زئولیتی Si-PWN [۴۹]

حسن‌زاده و همکاران [۵۰] شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای ارزیابی عملکرد غشاء نوع DDR سیلیس خالص برای جداسازی کریپتون و زنون (Kr/Xe) انجام دادند. شبیه‌سازی‌ها در فشار خارجی صفر تا ۵۰ مگاپاسکال به در مدت ۲۰ نانوثانیه انجام شدند. غشاء بهترین نفوذپذیری و گزینش پذیری را در فشار MPa ۱۰ و دمای ۳۷۳ کلوین برای کریپتون و برابر $mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ ۱۷۷/۲۵×۵$^{-۱۰}$ را نشان داد.

۸-۴. غشاهای نانو متخلخل چارچوب فلزی آلی (MOF)

رضایی و همکاران [۵۱] توانایی غشاء SIFSIX-3-Cu(MOF) (شکل ۸) برای جداسازی دو گاز هلیم و متان توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داده‌اند که غشاء SIFSIX-3-Cu می‌تواند هم گزینش‌پذیری و هم نفوذپذیری بالا را برای جداسازی He داشته و با نفوذ بالای به دست آمده هلیوم در حدود GPU ۱/۶۴×۱۰^{۶} و گزینش‌پذیری فوق‌العاده بالای He نسبت به مولکول‌های CH_4 از حد بالایی رابسون پیشی بگیرد.



شکل ۸: شماتیک جعبه شبیه‌سازی شامل غشای SIFSIX-3-Cu برای جداسازی مخلوط گازی هلیوم و متان. رنگ‌های قرمز، زرد، آبی، فیروزه‌ای، نارنجی و سبز به ترتیب C، H، He، C و در غشا سبز تیره هیدروژن، سبز کم رنگ فلوئور، بنفش نیتروژن و نارنجی کربن است[۵۱]

نتایج به دست آمده از این سه مطالعه مقایسه خوبی از عملکرد سه نوع غشا در بررسی جداسازی گازهای هلیوم و متان به دست می‌دهد و انجام مطالعات بعدی را در زمینه رفتار این گازها در حضور غشاها با ساختار مختلف روشن می‌سازد.

در مطالعه دیگر با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، ضریب نفوذ و گزینش پذیری و خواص ساختاری CH_4 و H_2S خالص و مخلوط آن‌ها در چارچوب آلی-فلزی MIL-47(V) مورد بررسی قرار گرفت. مکان‌های جذب مولکول‌های گاز در شبکه با استفاده از توابع توزیع شعاعی (RDFs) و رفتار نفوذ مولکول‌های گاز با استفاده از نمودارهای چگالی دوبعدی و پروفیل‌های انرژی آزاد مورد بررسی قرار گرفت [۵۲].

۹. چشم‌انداز و چالش‌ها: مسیرهای آینده‌ها

با توجه به چشم‌انداز فناوری ۲۰۲۰ منتشر شده توسط روکو، علوم مولکولی محاسباتی و فناوری‌های محاسباتی یکی از زمینه‌های بسیار مهم برای حال و آینده است. با توجه به فرایند وقت‌گیر سنتز تجربی مواد غشایی جدید با آزمون و خطا در آزمایشگاه برای کاربردهای مختلف، یک روش راه حل ممکن طراحی مواد مناسب با مدل‌سازی مولکولی است. هدف نهایی مدل‌سازی چند مقیاس پیش‌بینی خواص ماکروسکوپی یک فرایند از اصول اولیه، یعنی شروع از مقیاس کوانتومی و انتقال اطلاعات به مقیاس‌های مولکولی و درنهایت پردازش مقیاس‌ها است. هدف و چشم‌انداز فرایندی که در زمینه غشاها تحقیق و بررسی می‌شود، ادغام مواد طراحی شده از ساختارهای اتمی و ارزیابی عملکرد در این فرایند است. یکی از فعالیت‌های کلیدی در زمینه فناوری غشایی، توسعه مداوم مواد غشایی است و از طرفی برای اطمینان از یک سیستم جذب غشایی موفق، طراحی فرایند و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی بسیار مهم است. جنبه‌هایی نیز باید در مورد طراحی سیستم غشایی برای جذب مورد بررسی قرار گیرند که شامل بررسی سیستماتیک در مورد تأثیر پارامترهای عملیاتی (به‌عنوان مثال، ترکیب خوراک، ظرفیت غشایی، خلوص، فشار، دما و ...) بر عملکرد جداسازی غشایی و شناسایی شرایط عملیاتی بهینه برای یک ماده غشایی خاص می‌باشد[۵۳].

با پیشرفت در مدل‌سازی و شبیه‌سازی، مطالعات نظری باعث تحقیقات تجربی شده است. یک مثال برجسته که در آن شبیه-سازی رایانه‌ای بینش‌هایی را ارائه می‌دهد، غشای جداسازی گاز نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها، استفاده از مواد جدید (به‌عنوان مثال، CNTها و گرافن) را در غشاها توسعه داده است. در کاربردهای غالب، شبیه‌سازی و مدل‌سازی رایانه‌ای تا حد زیادی به جامعه مهندسی با چشم‌انداز پیش‌بینی ترکیب، دینامیک و ساختار مخلوط‌های سیال بسیار پیچیده کمک کرده است. دانستن همه این‌ها کمک می‌کند تا مواد و استراتژی‌های جدیدی برای فناوری‌های

جداسازی کارآمد طراحی گردند. انجام مدل‌سازی رایانه‌ای در سطح منافذ، مسیری را برای توصیف عملکرد غشا با دقت بسیار بالا باز می‌کند. دینامیک مولکولی یک رویکرد قوی برای شبیه‌سازی جریان مایعات و گازها در محیط‌هایی با دامنه نانومتری یا کمتر است[۲۷].

در حالی که مزایای سیستم‌های جداسازی غشایی از نظر تطبیق‌پذیری و هزینه‌های اقتصادی روشن است، تعدادی از ویژگی‌ها باید بهبود یابند و تحقیقات در این جهت قرار دارند[۱۱]. پیش‌نیاز هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واقع‌بینانه یک مدل مناسب است و روش‌های آماده‌سازی و پتانسیل‌های تعامل نباید دست‌کم گرفته شوند. به شرطی که این موارد تحقق یافته باشند، دینامیک مولکولی نه‌تنها می‌تواند داده‌های تجربی واقعی را تکمیل کند، بلکه به‌عنوان راهی برای کشف مشکلاتی که در مطالعه تجربی دشوار است، پیش‌بینی شود [۵۴].

رویکردهای دینامیک مولکولی می‌تواند به کشف رمز و راز مواد پیچیده، چگونگی تعامل آن‌ها با محیط خود و نحوه رفتار فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی کمک کند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، دینامیک مولکولی می‌تواند برای بررسی موارد فعلی در حال انجام یا پیش‌بینی مسیر آینده علوم مواد و زمینه‌های بیولوژیکی استفاده شود. طرف اول برنامه‌های کاربردی ابزارهای محاسباتی به‌خوبی تثبیت شده است، در حالی که نقش دوم دینامیک مولکولی همچنان یک چالش است. فرایند پیش‌بینی به خودی خود یک کار پیچیده است و زمانی که به دنبال پیش‌بینی آینده است، می‌تواند پیچیده‌تر باشد. حتی اگر پیش‌بینی‌های آینده مبتنی بر دینامیک مولکولی، مبتنی بر علوم مواد ۲ تا ۳ بعدی باشد، این کار هنوز چالش برانگیز است. با نشانه‌های پیشرفت در این زمینه، گفته می‌شود که تا سال ۱۰ سال آینده قابلیت‌های محاسباتی، یک میلیون برابر مهم‌تر و کارآمدتر از فناوری‌های فعلی خواهد بود که می‌تواند شبیه‌سازی‌های بزرگتر و طولانی‌تر را به شیوه‌ای سریع‌تر و کارامدتر انجام دهد. اعتقاد بر این است که دینامیک مولکولی به‌طور خاص و چارچوب‌های محاسباتی در یک تصویر گسترده‌تر، باید با رویکردهای تجربی کار کند تا دارای درجه بالاتری از اعتبار باشد[۳۰].

۱۰. نتیجه‌گیری

فناوری غشایی که برای جداسازی مخلوط‌های گازی به کار می‌رود، از لحاظ جنبه‌های کلی اقتصادی، فنی، اندازه فشرده، عملکرد آسان نسبت به سایر تکنیک‌های جداسازی معمولی، برتری دارند. محققان به‌طور گسترده غشاهای کارآمدتری برای جداسازی گازها را بررسی و توسعه داده‌اند. اخیراً چندین غشا و جاذب بهبود یافته متشکل از نانو ورقه‌ها و نانولوله‌های مبتنی بر کربن، زئولیت‌ها و MOFهای نانوساختار برای بهبود انتخاب‌پذیری، نفوذپذیری و ظرفیت جذب پیشنهاد شده‌اند. پژوهش‌ها در فناوری‌های غشایی در سطح مولکولی از طریق شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای، مشاهده و مقایسه ویژگی‌ها و برهم‌کنش‌ها بین غشاها و مخلوط‌های گازی را ممکن می‌سازد که معمولاً به دست آوردن و ارزیابی با روش‌های تجربی دشوار است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند نقش مؤثری در پیش‌بینی عملکرد جداسازی گازها از طریق غشاهای نانوساختاری داشته باشد.

مراجع:

[1]. Aniqa Imtiaz, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Asim Jilani, Imran Ullah Khan, Roziana Kamaludin, Javed Iqbal, & Abdullah G Al-Sehemi, (2022). "Challenges, opportunities and future directions of membrane technology for natural gas purification: a critical review". Membranes, 12(7), 646.

[2]. Amir Hossein Behroozi, Vahid Vatanpour, Louise Meunier, Mohammad Mehrabi, & Ehssan H Koupaie, (2023). "Membrane fabrication and modification by atomic layer deposition: processes and applications in water treatment and gas separation". ACS Applied Materials & Interfaces, 15(11), 13825-13843.

[3]. José M Luque-Alled, César Moreno, & Patricia Gorgojo, (2023). "Two-dimensional materials for gas separation membranes". Current Opinion in Chemical Engineering, 39, 100901.

[4]. Maria-Chiara Ferrari, (2023). "Recent developments in 2D materials for gas

science, 9(1-2), 121-189.

[14]. JW McBain & SS Kistler, (1928). “Membranes for ultrafiltration, of graduated fineness down to molecular sieves”. The Journal of General Physiology, 12(2), 187-200.

[15]. Gauri Hazarika & Pravin G Ingole, (2024). “Nano-enabled gas separation membranes: Advancing sustainability in the energy-environment Nexus”. Science of The Total Environment, 173264.

[16]. Didem Aydin, İlkay Hilal Gübbük, & Mustafa Ersöz, (2024). “Recent advances and applications of nanostructured membranes in water purification”. Turkish Journal of Chemistry, 48(1), 1-20.

[17]. Majid Pakizeh & Minoo Soltani, (2011). “An overview of various type of nanocomposite membranes, manufacturing methods and their application in gas separation”. Journal of Iranian Chemical engineering, 9.

[18]. Byung Min Yoo, Jae Eun Shin, Hee Dae Lee, & Ho Bum Park, (2017). “Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications”. Current opinion in chemical engineering, 16, 39-47.

[19]. Poonam Kumari, Kumud Malika Tripathi, Lokesh Kumar Jangir, Ragini Gupta, & Kamlendra Awasthi, (2021). “Recent advances in application of the graphene-based membrane for water purification”. Materials Today Chemistry, 22, 100597.

[20]. Liu Yang, Fengchun Jia, Zhaoge Juan, Dehao Yu, Liyue Sun, Yu Song, Yanxin Wang, Linjun Huang, & Jianguo Tang, (2023). “High-permeable graphene oxide/graphitic carbon nitride composite nanofiltration membrane for selective separation of dye and desalination”. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(2), 109306.

separation membranes”. Current Opinion in Chemical Engineering, 40, 100905.

[5]. Paola Bernardo & Gabriele Clarizia, (2013). “30 years of membrane technology for gas separation”. Chem. Eng., 32, 1999-2004.

[6]. MA Aroon, AF Ismail, T Matsuura, & MM Montazer-Rahmati, (2010). “Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review”. Separation and purification Technology, 75(3), 229-242.

[7]. Reza Abedini & Amir Nezhadmoghadam, (2010). “Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms”. Petroleum & Coal, 52(2), 69-80.

[8]. Yong Ding, (2019). “Perspective on gas separation membrane materials from process economics point of view”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(2), 556-568.

[9]. Haiqing Lin, (2014). “Integrated membrane material and process development for gas separation”. Current Opinion in Chemical Engineering, 4, 54-61.

[10]. Pratibha Pandey & RS Chauhan, (2001). “Membranes for gas separation”. Progress in polymer science, 26(6), 853-893.

[11]. Daniel Bahamon, Mohammad RM Abu-Zahra, & Lourdes F Vega, (2019). “Molecular simulations of carbon-based materials for selected CO_2 separation and water treatment processes”. Fluid Phase Equilibria, 492, 10-25.

[12]. Paola Bernardo, Enrico Drioli, & Giovanni Golemme, (2009). “Membrane gas separation: a review/state of the art”. Industrial & engineering chemistry research, 48(10), 4638-4663.

[13]. H Strathmann, (1981). “Membrane separation processes”. Journal of membrane

[21]. SM Sanip, AF Ismail, PS Goh, T Soga, M Tanemura, & H Yasuhiko, (2011). “Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes”. Separation and Purification Technology, 78(2), 208-213.

[22]. Ahmed O Rashed, Andrea Merenda, Takeshi Kondo, Marcio Lima, Joselito Razal, Lingxue Kong, Chi Huynh, & Ludovic F Dumée, (2021). “Carbon nanotube membranes–strategies and challenges towards scalable manufacturing and practical separation applications”. Separation and Purification Technology, 257, 117929.

[23]. Catia Algieri & Enrico Drioli, (2021). “Zeolite membranes: Synthesis and applications”. Separation and purification technology, 278, 119295.

[24]. JDF Ramsay & S Kallus, “Zeolite membranes”, in Membrane Science and Technology. 2000, Elsevier. p. 373-395.

[25]. Qihui Qian, Patrick A Asinger, Moon Joo Lee, Gang Han, Katherine Mizrahi Rodriguez, Sharon Lin, Francesco M Benedetti, Albert X Wu, Won Seok Chi, & Zachary P Smith, (2020). “MOF-based membranes for gas separations”. Chemical reviews, 120(16), 8161-8266.

[26]. Miral Shah, Michael C McCarthy, Sonny Sachdeva, Alexander K Lee, & Hae-Kwon Jeong, (2012). “Current status of metal–organic framework membranes for gas separations: promises and challenges”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(5), 2179-2199.

[27]. Majid Shahbabaei & Daejoong Kim, (2022). “Nanofluidics for gas separation applications: the molecular dynamics simulation perspective”. Separation & Purification Reviews, 51(2), 245-260.

[28]. R Ben-Mansour, MA Habib, OE Bamidele, M Basha, NAA Qasem, ABDULMALIK Peedikakkal, T Laoui, & MJAE Ali, (2016). “Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations–a review”. Applied Energy, 161, 225-255.

[29]. N Quirke, (1986). “Molecular simulation: progress and prospects”. Fluid Phase Equilibria, 29, 283-306.

[30]. Arash Mollahosseini & Amira Abdelrasoul, (2021). “Molecular dynamics simulation for membrane separation and porous materials: A current state of art review”. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 107, 107947.

[31]. Linghong Lu, Shanshan Wang, Erich A Müller, Wei Cao, Yudan Zhu, Xiaohua Lu, & George Jackson, (2014). “Adsorption and separation of CO_2/CH_4 mixtures using nanoporous adsorbents by molecular simulation”. Fluid Phase Equilibria, 362, 227-234.

[32]. Hannah Ebro, Young Mi Kim, & Joon Ha Kim, (2013). “Molecular dynamics simulations in membrane-based water treatment processes: A systematic overview”. Journal of membrane science, 438, 112-125.

[33]. Sima Majidi, Hamid Erfan-Niya, Jafar Azamat, Soroush Ziaei, Eduardo R Cruz-Chú, & Jens Honore Walther, (2023). “Membrane based water treatment: insight from molecular dynamics simulations”. Separation & Purification Reviews, 52(4), 336-352.

[34]. Arash Mollahosseini, Srija Argumeedi, Amira Abdelrasoul, & Ahmed Shoker, (2020). “A case study of poly (aryl ether sulfone) hemodialysis membrane interactions with human blood: Molecular

in molecular simulation of nanoporous graphene membranes for gas separation". Journal of the Korean Physical Society, 71, 54-62.

[43]. Roghayeh Jafarzadeh, Jafar Azamat, & Hamid Erfan-Niya, (2019). "Molecular dynamics study for CH4/H2S separation through functionalized nanoporous graphyne membrane". Petroleum Science and Technology.

[44]. Sebastian Muraru & Mariana Ionita, (2020). "Super carbonaceous graphene-based structure as a gas separation membrane: a non-equilibrium molecular dynamics investigation". Composites Part B: Engineering, 196, 108140.

[45]. Siamak Pakdel, Hamid Erfan-Niya, & Jafar Azamat, (2022). "Efficient separation of He/CH4 mixture by functionalized graphenylene membranes: A theoretical study". Journal of Molecular Graphics and Modelling, 115, 108211.

[46]. Hossein Riasat Harami, Amir Dashti, Pooria Ghahramani Pirsalami, Suresh K Bhatia, AF Ismail, & PS Goh, (2020). "Molecular simulation and computational modeling of gas separation through polycarbonate/ p-nitroaniline/zeolite 4A mixed matrix membranes". Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(38), 16772-16785.

[47]. Khadija Asif, Serene Sow Mun Lock, Syed Ali Ammar Taqvi, Norwahyu Jusoh, Chung Loong Yiin, Bridgid Lai Fui Chin, & Adrian Chun Minh Loy, (2021). "A molecular simulation study of silica/polysulfone mixed matrix membrane for mixed gas separation". Polymers, 13(13), 2199.

[48]. Iman Salahshoori, Ahmad Seyfaee, Aziz Babapoor, Frances Neville, & Roberto Moreno-Atanasio, (2021). "Evaluation of the effect of silica nanoparticles, temperature dynamics simulation and experimental analyses". Computer Methods and Programs in Biomedicine, 197, 105742.

[35]. Doros N Theodorou, (1996). "Molecular simulations of sorption and diffusion in amorphous polymers". PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-, 32, 67-142.

[36]. Yuri Yampolskii, Ingo Pinnau, & Benny D Freeman, "Materials science of membranes for gas and vapor separation". 2006, Wiley Online Library.

[37]. Dmitri D Iarikov & S Ted Oyama, "Review of CO_2/CH_4 separation membranes", in Membrane science and technology. 2011, Elsevier. p. 91-115.

[38]. Ahmad Fauzi Ismail, K Chandra Khulbe, & Takeshi Matsuura, (2015). "Gas separation membranes". Switz. Springer, 10, 973-978.

[39]. Zhongde Dai, Jing Deng, Xuezhong He, Colin A Scholes, Xia Jiang, Bangda Wang, Hongfang Guo, Yulie Ma, & Liyuan Deng, (2021). "Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives". Separation and Purification Technology, 274, 119044.

[40]. Sang Eun Jee & David S Sholl, (2009). "Carbon dioxide and methane transport in DDR zeolite: insights from molecular simulations into carbon dioxide separations in small pore zeolites". Journal of the American Chemical Society, 131(22), 7896-7904.

[41]. Glenn M Torrie & John P Valleau, (1977). "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling". Journal of computational physics, 23(2), 187-199.

[42]. S Mahmood Fatemi, Aminreza Baniasadi, & Mahrokh Moradi, (2017). "Recent progress

and pressure on the performance of PSF/PEG/SiO2 mixed matrix membranes: A molecular dynamics simulation (MD) and design of experiments (DOE) study". Journal of Molecular Liquids, 333, 115957.

[49]. Mina Mohammadzadeh, Siamak Pakdel, Jafar Azamat, & Hamid Erfan-Niya, (2024). "High-efficient helium purification through a novel Si-PWN zeolite membrane: Insights from molecular simulations". Computational Materials Science, 237, 112895.

[50]. Amir Hasanzadeh, Siamak Pakdel, Jafar Azamat, Hamid Erfan-Niya, & Alireza Khataee, (2021). "Atomistic understanding of gas separation through nanoporous DDR-type zeolite membrane". Chemical Physics, 540, 110985.

[51]. Hossein Rezaei, Hamid Erfan-Niya, Jafar Azamat, & Siamak Pakdel, (2023). "Efficient helium separation through SIFSIX-3-Cu membrane: a molecular dynamics study". Computational Materials Science, 223, 112143.

[52]. Rungroj Chanajaree, Wutthigrai Sailuam, & Kompichit Seehamart, (2022). "Molecular self-diffusivity and separation of CH_4/H_2S in metal organic framework MIL-47 (V)". Microporous and Mesoporous Materials, 335, 111783.

[53]. Xuezhong He, Daniel R Nieto, Arne Lindbråthen, & May-Britt Hägg, (2017). "Membrane system design for CO_2 capture: from molecular modeling to process simulation". Process Systems and Materials for CO_2 Capture: Modelling, Design, Control and Integration, 249-281.

[54]. Sylvie Neyertz, (2013). "Gas transport in dense polymeric membranes, molecular dynamics simulations". Encyclopedia of Membrane Science and Technology, 1-21.

IRANIAN JOURNAL OF GAS ENGINEERING

Volume 12 / Issue 3 / NO. 23 / Autumn 2025 / Pages 69-84

Journal Homepage: www.ijge.irangi.org

Molecular Dynamics Simulations of Membrane-Based Gas Separation: Overview, Challenges and Future Perspectives

Amir Aghaei- Livar[1], Sima Majidi[2], Siamak Pakdel[2], Hamid Erfan-Niya[3*]

1. M.Sc. Student, Department of Chemical Enginnerig, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Ph.D., Department of Chemical Enginnerig, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
3. Associated Professor, Department of Chemical Enginnerig, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

REVIEW ARTICLE

Article History:
Received: 07 October 2025
Revised: 07 November 2025
Accepted: 10 November 2025

Keywords:
Molecular dynamics simulation
Gas separation
Nanotechnology
Membrane
Filtration

ABSTRACT

The gas separation from the mixture of gases is carried out using different methods in the industries. The membrane technology was expanded in the separation field since its efficiency and appropriate operational characteristics were elucidated using various kinds of membranes. Todays, the membrane technology is one of the most widely used process in the industries due to lower energy requirements, compact size, less damage to the environment, and higher economic efficiency. Computational studies and molecular dynamics (MD) simulations have clarified some obscures in the field of the membrane technology. MD simulations are powerful tools to complement experimental evidence or predict the transport phenomena of various gases for separation of the special molecules. Particularly due to integrating Newton's equations of motion for all atoms in a system, as they can provide direct structural and dynamical information at the atomic level. As a result, the interaction of the particles on the atomic scale can be obtained.

DOR: 20.1001.1.2510.1106.1404.07.15

How to cite this article

A. Aghaei- Livar, S. Majidi, S. Pakdel, H.Erfan-Niya, Molecular Dynamics Simulations of Membrane-Based Gas Separation: Overview, Challenges and Future Perspectives. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2025; 12(3): 69-84. (https://ijge.irangi.org/article_735143.html)

* Corresponding Author.
E-mail address: herfan@tabrizu.ac.ir, (H. Erfan-Niya).

Available online 21 December 2025
25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.
This is an open access article under the CC BY license. (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0)