

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جداسازی مخلوط متانول و اتانول

با استفاده از غشاء گرافن اکسید لایه‌ای

جعفر عظمت

دانشکده علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

در فرایندهای صنعتی مختلف از جمله صنایع داروسازی از حلال‌های مختلفی استفاده می‌شود که این حلال‌ها به صورت پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند. اگر بتوان مخلوط حلال‌های استفاده شده در فرایندهای صنعتی را از هم جداسازی کرده تا به حلال‌های خالص دست پیدا کرد، به دو هدف عمده می‌توان رسید. نخست، مانع از ورود این حلال‌های آلی به محیط زیست شده و دوم، می‌توان دوباره از این حلال‌ها استفاده کرد و مانع از دور ریز آنها شد. بر این اساس، در این پژوهش دو حلال آلی متانول و اتانول مورد توجه قرار گرفته و جداسازی مخلوط آنها بررسی شده است. برای جداسازی این مخلوط از غشاء نانوساختار دو بعدی گرافن اکسید استفاده شده است. نتایج نشان داد با ایجاد ساختار لایه‌ای از این غشاء با فاصله مناسب لایه‌ها از همدیگر، می‌توان غشایی با انتخاب پذیری خوب نسبت به مولکول‌های متانول ایجاد کرد. همچنین، می‌توان از این نوع غشا برای جداسازی سایر مخلوط حلال‌ها نیز استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جداسازی، متانول، اتانول، گرافن اکسید لایه‌ای.

azamat@cfu.ac.ir:ایمیل نویسنده مسئول

۱-مقدمه

در بخشی از صنایع به خصوص صنایع داروسازی با توجه به ماهیت صنعت مورد نظر، در مراحل مختلف کار، حلال‌های آلی بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد که این فرایند از دو منظر قابل توجه است. اول این که مصرف این حلال‌ها بار مالی بسیاری به شرکت‌های داروسازی وارد می‌کند و دوم این که ورود این حلال‌های آلی به محیط زیست به صورت پساب‌های صنعتی خود مشکل دیگری را ایجاد می‌کند. حال اگر به هر طریقی بتوان از این حلال‌های آلی دوباره استفاده کرد، هم برای صنایع مورد نظر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود و هم آلاینده‌های وارد شده به محیط زیست منتج از این صنایع، کاهش خواهد یافت.

در این راستا توجه به نانومواد می‌تواند راهگشای چنین مشکلاتی باشد. زیرا این نانومواد دارای توجیه اقتصادی و نیز محیط زیستی هستند. در بین این نانومواد، نانوساختارهای دوبعدی به واسطه بازدهی و قابلیت بالا در فرایندهای جداسازی، کاربردهای بسیار گسترده‌ای به عنوان غشاء در بخش‌های مختلف صنعت یافته‌اند [۱]. بر همین اساس، در صنایع امروزی توجه به استفاده از مواد نانوساختار رو به افزایش است. به تازگی، در بین نانوساختارهای دوبعدی، نگاه ویژه‌ای به ساختارهای بر پایه گرافن شده است. یکی از این نانومواد دوبعدی، غشاء دوبعدی گرافن اکسید است.

گرافن اکسید از اتم‌های کربن، اکسیژن و هیدروژن تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2

به هم متصل شده‌اند که فرمول شیمیایی خطی به صورت $C_xO_yH_z$ را ایجاد می‌کنند [۲] که می‌تواند دارای گروه‌های عاملی اپوکسی، کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد و به صورت تک لایه و یا چند لایه با روش‌های مختلف سنتز شود [۳]. روش هامر یکی از متداولترین روش‌های ساخت گرافن اکسید است که با اکسایش گرافیت در محلول پتاسیم پرمنگنات در اسید سولفوریک بدست می‌آید [۴]. انواع گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی یا لبه گرافن شامل موارد زیر است:

- گروه هیدروکسیل بر و لبه گرافن اکسید
- گروه اپوکسی بر گرافن اکسید
- گروه کربونیل در لبه گرافن اکسید
- گروه کربوکسیل در لبه گرافن اکسید

مقدار و تعداد قرارگیری این گروه‌های عاملی بر گرافن اکسید، خواص متمایز و متفاوتی به آن می‌دهد. به‌طور کلی خواص و ساختار گرافن اکسید بستگی به نحوه سنتز و درجه اکسیداسیون آن دارد [۵]. همان‌طور که گرافیت مجموعه‌های از صفحات گرافن انباشته شده بر روی هم می‌باشد، اکسید گرافیت را نیز می‌توان نتیجه قرار گرفتن صفحات گرافن اکسید بر روی هم در نظر گرفت که فاصله این صفحات با یکدیگر بسته به آب موجود بین ۶ تا ۱۰ آنگستروم است [۶]. گرافن اکسید قابلیت تبدیل به گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته را دارا است و از دیگر مزایای آن بواسطه حضور گروه‌های عاملی

استفاده قرار می‌گیرد و به این شکل که پروتئین‌ها را تغییر داده و چربی را حل می‌کند. سپس، میکروارگانیسم‌ها را از بین می‌برد و این عمل فقط بر میکروب‌ها و ویروس‌ها و قارچ‌ها اثر می‌گذارد. از اتانول با غلظت بالا در حل کردن بسیاری از داروهای محلول در آب استفاده می‌شود. در بسیاری از داروها از اتانول به عنوان نگهدارنده‌های ضد میکروبی استفاده می‌شود از جمله در استامینوفن، و رانیتیدین. یکی دیگر از کاربردهای اتانول در صنعت سوخت است به نحوی که می‌توان از این ماده به عنوان سوخت در خودروها استفاده کرد. سوخت اتانول باعث کاهش آلاینده‌گی نیز می‌شود.

جداسازی توسط غشاء می‌تواند مزایایی نسبت به فرایندهای جداسازی قبلی داشته باشد [۱۲، ۱۳]. تکنولوژی غشاء در فرایندهای جداسازی به دلیل فقدان آلودگی، عملیات آسان، کارایی بالا و مصرف انرژی و هزینه کم، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۴، ۱۵]. غشاء مناسب برای فرایندهای جداسازی باید دارای انتخاب پذیری بالا و مقاومت خوب در شرایط مختلف باشد [۱۶]. کارایی این فناوری به انتخاب مواد غشایی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها و مکانیسم نفوذ در آن‌ها بستگی دارد [۱۷]. دو عامل مهم در جداسازی در غشاها، نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری آن است [۱۸].

در زمینه جداسازی مخلوط حلالهای متانول/اتانول توسط غشاء گرافن اکسید تاکنون کار تجربی و تئوری صورت نگرفته است و از این رو، این پژوهش به عنوان اولین مطالعه تئوری می‌باشد. البته به منظور جداسازی این دو حلال از همدیگر تعداد محدودی کارهای تجربی به روش‌های متفاوتی انجام شده که در ادامه به برخی از آنها اشاره خواهد شد. در یک کار پژوهشی لیندا سندستروم^۱ و همکارانش، به بررسی روند جداسازی متانول و اتانول از گازهای سنتز شده توسط غشاء ژئولیتی MFI پرداختند [۱۹]. در کار آنها بالاترین فاکتور جداسازی متانول/هیدروژن، برای غشای قطبی‌تر با کمترین نسبت Si/Al مشاهده شد. در حالی که بالاترین فاکتور جداسازی اتانول/هیدروژن، برای غشای کمتر قطبی شده با بالاترین نسبت Si/Al، مشاهده شد. هر دو مورد آزمایش شده در دمای اتاق مشاهده شد. در نهایت، پروژه پژوهشی آنها نشان داد که متانول یا اتانول می‌تواند با استفاده از غشا MFI با موفقیت از هیدروژن و دی اکسید کربن جدا شود.

در کاری دیگر الکساندرا یو^۲ و همکارانش، تصفیه اتانول از متانول را از طریق تبخیر با استفاده از غشای polybenzoxazinoneimide بررسی کردند [۲۰]. در تبخیر مخلوط متانول/اتانول در محدوده غلظتی از ۵ تا ۲۰ درصد وزنی متانول در خوراک، متانول با فاکتور جداسازی بالا، از غشای مورد استفاده نفوذ کرد. انرژی فعال سازی متانول و نفوذ

اکسیژن دار می‌توان به سهولت در پخش شونده‌گی در آب و محلول‌های آلی اشاره کرد و این ماده به منظور بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی بسپارها و سرامیک‌ها بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. این موضوع موجب می‌شود که این ماده پتانسیل بالایی برای کاربردهای مختلف را دارا باشد. در همین راستا، در این پژوهش، از این غشاء برای جداسازی مخلوط متانول/اتانول استفاده شد. این مطالعه با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صورت گرفت. روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به عنوان یکی از روش‌های محاسباتی در بررسی عملکرد غشاها در زمینه‌های مختلف همچون تصفیه آب، فرایندهای دارورسانی، غشاهای زیستی و جداسازی حلال‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است که این امر موجب کاهش اتلاف وقت و هزینه در بررسی کارایی غشاها شده است. روشهای شبیه‌سازی از لحاظ کم هزینه بودن، کنترل پذیر بودن و برخی مزایای دیگر نسبت به روش‌های آزمایشگاهی برتر هستند [۷، ۸].

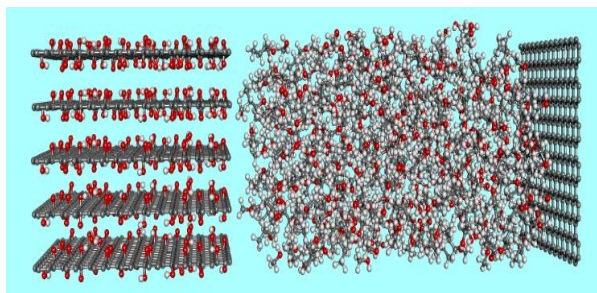
متانول (CH_3OH) که متیل الکل، الکل چوب کاربنول یا الکل متبلیک نیز نامیده می‌شود، ساده‌ترین نوع الکل از مجموعه الکل‌های آلی است. شعله سوختن متانول بی‌رنگ است و در موتورهای که سیستم احتراق داخلی دارند، به طور محدودی به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. متانول بیشتر با تقطیر مخرب چوب تولید می‌شده است. متانول آلی یا بیومتانول، متانولی است که از چوب یا ترکیبات آلی ساخته می‌شود که منبعی تجدید پذیر برای سوخت می‌باشد. همچنین می‌تواند جایگزین سوخت‌هایی با مشتقات نفتی شود. روش مدرن تهیه متانول بر اساس ترکیب مستقیم گاز مونوکسید کربن و هیدروژن در حضور کاتالیست است [۹، ۱۰]. متانول خالص ماده مهمی در سنتز شیمیایی است. از مشتقات آن برای ساخت تعداد زیادی از ترکیبات استفاده می‌شود، مانند مواد رنگی، رزین، داروها و عطرها مصنوعی. همچنین از آن در ضد یخ خودرو، در سوخت موشک و به عنوان حلال عمومی استفاده می‌شود. همچنین، متانول سوختی با اکتان بالا و با سوزش تمیز است که به طور بالقوه می‌تواند جایگزین مهمی برای بنزین در وسایل نقلیه باشد. متانول بویی دارد که شبیه الکل اتیل اما یک سم خطرناک است. بسیاری از موارد ناپیایی یا مرگ ناشی از نوشیدن مخلوط حاوی آن است.

اتانول (الکل اتیل) با فرمول مولکولی $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ از دیرباز برای بشریت شناخته شده است و بیشتر از طریق تخمیر آب میوه‌ها تولید شده است. اتانول در پزشکی به عنوان یک ضد عفونی کننده استفاده می‌شود. اتانول الکلی ساده است که دارای بوی خاص با قابلیت اشتعال و شعله‌ور شدن را دارد. با توجه به این که اتانول نقطه انجماد پایینی دارد، در صنعت یخ سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. همچنین به دلیل حلالیت بالا، در صنایع عطرسازی و رنگ‌سازی کاربرد دارد. محلول اتانول با درصد بالای ۷۰ به عنوان ضد عفونی کننده مورد

¹ Linda Sandström

² Alexandra Yu

جلوگیری کند (شکل ۱). برای جلوگیری از جابجایی، صفحه گرافن در جعبه شبیه‌سازی در طول شبیه‌سازی ثابت شد. در مورد غشاء گرافن اکسیدی استفاده شده نیز اتم‌های سطح آن غشا قادر به حرکت بودند (انعطاف پذیر) ولی حرکت اتم‌های کربن غشاء با نیروی هارمونیک $1/2 \text{ kcal. mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ محدود شده بودند.



شکل ۱. جعبه شبیه‌سازی شامل پنج غشاء گرافن اکسید، متانول، اتانول و گرافن (رنگ‌های قرمز، سفید و سیاه به ترتیب اتم‌های اکسیژن، هیدروژن و کربن هستند).

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط نرم افزار NAMD2.14 [۲۳] انجام شد و در شبیه‌سازی‌های انجام شده، از میدان نیروی CHARMM 27 استفاده شد و از نرم افزار VMD 1.9.4 برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد [۲۴]. در میدان نیروها برای محاسبه برهمکنش‌های غیرپیوندی ($U_{\text{nonbonded}}$) بین گونه‌های مختلف، از برهمکنش‌های واندوالسی (U_{vdw}) و الکترواستاتیکی (کولمبی U_c) استفاده می‌شود که به صورت رابطه زیر تعریف می‌شوند:

$$U_{\text{nonbonded}} = U_{\text{vdw}} + U_c = 4 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left[\left(\frac{(\sigma_i + \sigma_j)^{12}}{2r_{ij}} \right) - \left(\frac{(\sigma_i + \sigma_j)^6}{2r_{ij}} \right) \right] + \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

که در آن r_{ij} فاصله بین دو ذره، ϵ_i و σ_i پارامترهای لئاردجونز و q نشانگر بارهای جزئی اتمها است. از سوی دیگر، برای محاسبه برهمکنش‌های غیرپیوندی بین گونه‌های مختلف در یک سیستم از قوانین ترکیب لورنز-برتوله استفاده می‌شود که به شکل زیر است که:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \times \epsilon_j}, \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2)$$

در ابتدا سلول شبیه‌سازی با به حداقل رساندن انرژی، تعادل یافت و پس از رسیدن به دمای مورد نظر، هر شبیه‌سازی در مدت زمان ۱۰ نانوثانیه با گام زمانی ۱ فمتوثانیه اجرا شد. به منظور اطمینان از صحت نتایج شبیه‌سازی، هر شبیه‌سازی حداقل ۴ بار تکرار شد و سپس از نتایج حاصل از آنها میانگین گیری شد. تمام شبیه‌سازی‌های تحت مجموعه کانونیکال که دما

اتانول از طریق غشاء با استفاده از معادله نوع آرنیوس با استفاده از داده‌های تبخیر در دماهای ۲۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد محاسبه شد و نتایج نشان داد که مولکول‌های متانول به هنگام نفوذ از غشا با سد انرژی کمتری در مقایسه با اتانول مواجه می‌شوند و بنابراین، سرعت متانول در تبخیر بیشتر بود. در یک مطالعه تجربی دیگر یوین تانگ^۱ و همکارانش، به بررسی جداسازی مخلوط متانول-اتانول-آب با استفاده از غشا زئولیتی ZIF-8 پرداختند [۲۱]. آنها در این کار ابتدا غشای مورد نظر خود را سنتز کردند و سپس، از آن برای جداسازی حلال‌ها استفاده کردند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که در فشارهای پایین، غشای تهیه شده در مقابل مخلوط حلال متانول/اتانول بیشتر نسبت به جذب متانول حساس بوده و آنرا جذب می‌کند. همچنین، این غشا در جداسازی مخلوط آب/اتانول نیز موثر بود و باعث جذب اتانول در فشارهای پایین شد.

با توجه به مطالب عنوان شده و با توجه به این که جداسازی مخلوط‌های حلال‌های آلی از اهمیت زیادی برخوردار است [۲۲]، پس، در این پژوهش بررسی جداسازی مخلوط حلال‌های آلی متانول/اتانول توسط غشاء دو بعدی گرافن اکسید لایه‌ای با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد توجه قرار گرفت. همچنین، با اعمال پارامترهای تنظیم‌کننده مناسب مانند نوع فاصله بین غشاها، دما، فشار اعمالی، و غلظت گونه‌ها عملکرد جداسازی مورد بررسی قرار گرفت یافت.

۲- بخش محاسبات

دراین کار پژوهشی، از غشای گرافن اکسید جهت جداسازی مخلوط متانول/اتانول استفاده شد و به منظور مطالعه فرایند مورد نظر از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شد. ساختار غشاء گرافن اکسید استفاده شده ابتدا با نرم افزارهای مناسب تهیه شد و سپس با استفاده از محاسبات کوانتومی ساختار مورد نظر بهینه شد. جعبه شبیه‌سازی شامل غشاهای گرافن اکسید، متانول و اتانول با ابعاد $30 \times 26 \times 150 \text{ \AA}^3$ ساخته شد. در وسط جعبه شبیه‌سازی پنج غشاء گرافن اکسیدی طوری بر روی هم قرار گرفتند که فاصله بین آنها همانند کانالی برای عبور گونه‌های مورد نظر عمل کند و ساختار غشاء گرافن اکسید لایه ای را ایجاد کند. فاصله بین این غشاهای گرافن اکسیدی یکی از متغیرهایی بود که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت مقدار بهینه آن بدست آمد که به طور مفصل در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد. مخلوط اولیه متانول/ اتانول مورد نظر به تعداد ۲۰۰ مولکول متانول و ۲۰۰ مولکول اتانول در قسمت خوراک جعبه شبیه‌سازی قرار گرفت. در انتهای قسمت خوراک از صفحه گرافن به عنوان دیوار جداکننده استفاده شد تا از تداخل سمت چپ و راست غشاء

¹ Yiwen Tang

و حجم و تعداد مولکول ثابت است، اجرا شد و دمای سیستم با استفاده از ترموستات لانگوین کنترل شد [۲۵]. این ترموستات در نرم افزار NAMD که در این کار برای انجام شبیه سازی ها استفاده شده است، ترموستات اصلی محسوب می شود. به همین دلیل از این ترموستات استفاده شد.

برهم کنش های وان دروالسی در فاصله قطع ۱۲ آنگستروم محاسبه شد و پتانسیل لnard جونز ۶-۱۲ مورد استفاده قرار گرفت. از روش مش ذرات اوالد (PME) برای محاسبه برهم کنش های الکترواستاتیکی دوربرد استفاده شد [۲۶]. همچنین برهم کنش بین گونه های مختلف در سیستم با استفاده از قوانین ترکیب لورنز-برتوله محاسبه شد. شبیه سازی های دینامیک مولکولی در دماهای ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلوین برای بررسی تأثیر دما بر عملکرد جداسازی غشاء انجام شد. همچنین تأثیر فشار هیدرواستاتیک اعمالی برای جداسازی مخلوط مورد نظر، تا فشار ۱۰۰ مگاپاسکال مورد بررسی قرار گرفت. این فشار به عنوان نیروی محرکه برای جداسازی متانول از اتانول به سیستم اعمال شد. برای اعمال فشار خارجی به سیستم مورد نظر، از معادله زیر استفاده شد:

$$F = \frac{\Delta P \times A}{n} \quad (3)$$

که در این معادله F نیروی وارد برای هر مولکول بر حسب پیکونیوتن است، ΔP فشار اعمالی بر سیستم بر حسب پاسکال، و A سطح غشاء بر حسب مترمربع و n تعداد مولکول ها است. این روش در بسیاری از کارهای دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷-۳۲]. محدوده فشار اعمالی به سیستم در این پژوهش تا فشار ۱۰۰ مگاپاسکال بود.

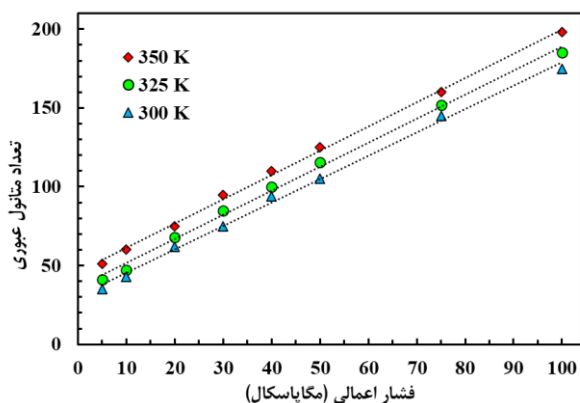
برای بررسی احتمال عبور یا عدم عبور یک گونه شامل اتم یا مولکول از یک مسیر خاص مانند داخل یک غشاء، می توان از محاسبات پتانسیل نیروی میانگین بهره برد. در این پژوهش برای بدست آوردن پتانسیل نیروی میانگین، از روش نمونه برداری چتری [۳۳] استفاده شد. بدین منظور یک پتانسیل بایاس هماهنگ برای هر مولکول متانول و اتانول تست شد. گونه های مورد نظر در جهت z سیستم، از ۲۰- تا ۲۰+ آنگستروم در حال حرکت قرار گرفتند و البته این حرکت آنها به صورت افزایش ۱ آنگسترومی در هر مرحله از شبیه سازی اتفاق افتاد. هر گونه مولکولی یک محدودیت هماهنگ به مقدار $50 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ را در جهت z تحمل کرد. هر کدام از پنجره های شبیه سازی، به مدت ۱ نانوثانیه شبیه سازی شده و در نهایت اطلاعات بدست آمده آنالیز شد تا پتانسیل نیروی میانگین گونه های گازی در سیستم مورد نظر بدست آید.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

در این پژوهش، از غشاء گرافن اکسید لایه ای به منظور جداسازی مخلوط متانول/اتانول استفاده شد و فرایند جداسازی در فشارهای هیدرواستاتیکی مختلف و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. فاصله بین غشاهای گرافن اکسیدی ۶ آنگستروم در نظر گرفته شد و نسبت گونه های موجود در

جعبه شبیه سازی (متانول و اتانول) به صورت ۱:۱ (از هر گونه ۲۰۰ مولکول) انتخاب شد و این مخلوط در بخش خوراک جعبه شبیه سازی قرار گرفت. با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی روند حرکتی مولکول ها در طول زمان شبیه سازی رصد شد و تعداد گونه های عبوری از غشاء ایجاد شده ثبت شد. شعاع سینتیکی متانول ۳/۸ آنگستروم و اتانول ۴/۳ آنگستروم است [۳۴]. برای جداسازی این مخلوط از همدیگر، فشار هیدرواستاتیکی به سیستم اعمال شد. زیرا در صورت عدم اعمال فشار خارجی، عبور گونه ها از غشاء و جداسازی آنها از همدیگر رخ نداد. به هرحال پس از اعمال فشار خارجی، انتظار می رفت که مولکول های متانول به دلیل کوچک بودن نسبت به اتانول، از غشاء عبور کنند، اما مولکول های اتانول موفق به عبور از غشاء نشوند. این پدیده عبور انتخاب پذیر پس از بررسی فاصله های مختلف بین صفحات غشاء گرافن اکسیدی و یافتن فاصله مناسب بین غشاهای بدست آمد. در واقع فاصله بین غشاهای گرافن اکسیدی از ۵ آنگستروم شروع به بررسی شد که البته در این فاصله هیچ گونه ای قادر به عبور از غشاء نبود. فاصله بعدی ۵/۵ آنگستروم در نظر گرفته شد که در این فاصله نیز فقط تعداد محدودی مولکول متانول وارد فضای بین غشاهای شد ولی قادر به خروج کامل از آنجا نبود. در گام بعدی، فاصله ۶ آنگسترومی بین غشاهای مورد بررسی قرار گرفت که در این فاصله نتیجه دلخواه مشاهده شد، به نحوی که مولکول های متانول قادر به ورود و در نهایت خروج از این فضای بین غشاهای گرافن اکسیدی بودند ولی مولکول های اتانول این توانایی را نداشتند. لذا بررسی پارامترهای تأثیر گذار بعدی همگی در این فاصله ۶ آنگسترومی بین غشاهای صورت پذیرفت. البته لازم به ذکر است که برای اطمینان بیشتر فواصل بزرگتر از ۶ آنگستروم نیز بررسی شد (فاصله ۷ آنگسترومی) که در این فواصل جداسازی انتخاب پذیر ممکن نبود، زیرا هر دو گونه متانول و اتانول قادر به عبور از این فواصل بزرگتر بودند.

در این کار پژوهشی، به منظور بررسی عبور یا عدم عبور گونه ها از غشاهای پتانسیل نیروی میانگین مولکول ها محاسبه شد که در شکل ۲ نشان داده شده است که نتایج حاصل از آن کاملاً منطبق بر نتایج حاصل از شبیه سازی های دینامیک مولکولی است. ذکر این نکته ضروری است که این نمودار در عدم حضور فشار خارجی بدست آمده است. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، به دلیل بزرگتر بودن شعاع سینتیکی اتانول (۴/۳ آنگستروم) نسبت به متانول (۳/۸ آنگستروم)، سد انرژی برای عبور مولکول های اتانول به مراتب بیشتر از سد انرژی مولکول متانول است. میزان سد انرژی برای مولکول های اتانول به قدری زیاد است (حدود ۳۰ کیلوکالری بر مول در مرکز غشاء) که آنها قادر نبودند حتی با اعمال فشار خارجی نیز از غشاء عبور کنند. در مقابل، این میزان سد انرژی برای مولکول های متانول تا حدودی کمتر بود (کمتر از ۱۰ کیلوکالری بر مول در مرکز غشاء)، به نحوی که با اعمال فشار خارجی به سیستم، این مولکول ها توانستند به این سد انرژی غلبه کرده و از فضای بین غشاهای عبور کنند. این روند در نمودار پتانسیل نیروی

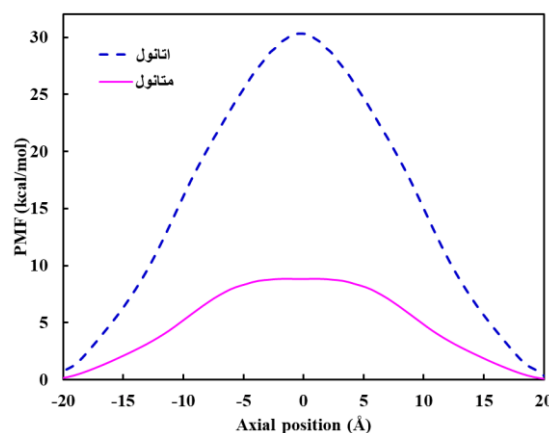


شکل ۳. متوسط تعداد مولکول های متانول عبوری از غشاء در دماها و فشارهای اعمالی مختلف در طول زمان شبیه سازی.

البته افزون بر عامل فشار که از دلایل اصلی عبور متانول از فضای بین لایه های گرافن اکسید بود، یکی دیگر از دلایل عبور مولکول های متانول، پیوندهای هیدروژنی این گونه با غشاء گرافن اکسید بود. همان طور که می دانیم در سطح غشاء گرافن اکسید گروه های هیدروکسیل و اپوکسی وجود دارد که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند. از سوی دیگر، مولکول های متانول و اتانول نیز قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی هستند. هر چند اتانول به دلیل عدم نفوذ به فضای غشایی قادر به انجام این کار نبود، ولی مولکول های متانول بعد از ورود به این فضا با غشاء گرافن اکسیدی پیوندهای هیدروژنی تشکیل دادند. شاید این گونه به نظر برسد که تشکیل این پیوندها همانند مانعی بر سر راه متانول ها عمل کرده و مانع از حرکت آنها در راستای فضای بین غشایی شود. البته اگر عامل فشار هیدرواستاتیک خارجی نبود، این امر مسلماً رخ می داد و تشکیل پیوندهای هیدروژنی مانع از حرکت مولکول های متانول از وسط غشاء می شد ولی با توجه به اعمال فشار خارجی بر سیستم، پدیده تشکیل پیوندهای هیدروژنی به گونه ای رفتار کرد که حتی می توان گفت به عنوان یک عامل مساعد جهت جداسازی عمل کرد. در واقع پس از تشکیل اولین پیوند هیدروژنی بین متانول و غشاء با توجه به این که فشار بر مولکول مورد نظر وارد می شد، پس، پیوند مربوطه شکسته و پیوند هیدروژنی بعدی تشکیل می شد و این روند به صورت زنجیروار تا خروج مولکول متانول از فضای بین غشایی ادامه داشت و منجر به عبور راحت تر مولکول های متانول از این فضا شد.

شکل ۴، میزان عبور مولکول های متانول را در نسبت های مختلف از مخلوط متانول/اتانول نشان می دهد. در واقع در این بخش از پژوهش، برای بررسی پارامتر غلظت، تعداد مولکول های مخلوط متانول/اتانول را در قسمت خوراک جعبه شبیه سازی تغییر دادیم تا علاوه بر ترکیب اولیه (۲۰۰ متانول- ۲۰۰ اتانول)، دو ترکیب دیگر نیز بررسی شود. از آنجایی که مولکول های اتانول قادر به عبور از فضای بین غشایی نبودند، پس، در هر دو سیستم جدید، تعداد آنها را بدون تغییر و

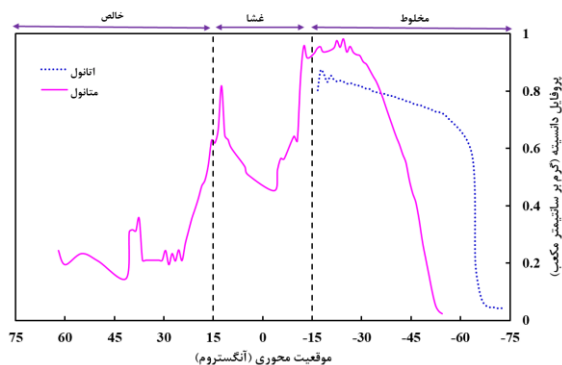
میانگین با روند بدست آمده از نتایج شبیه سازی های انجام شده در تطابق کامل هست که در ادامه به نتایج حاصل از شبیه سازی ها و بررسی آنها پرداخته خواهد شد.



شکل ۲. پتانسیل نیروی میانگین مولکول های متانول و اتانول.

با توجه به عبور انتخاب پذیر مولکول های متانول از فواصل بین غشاهای گرافن اکسیدی، در این بخش به بررسی تعداد متانول های عبوری در طول زمان شبیه سازی در سیستم ۱:۱ (۲۰۰ متانول- ۲۰۰ اتانول) می پردازیم. مولکول های متانول به دلیل شعاع سینتیکی کوچکتر نسبت به اتانول، قادر به عبور از فضای بین غشاها بودند ولی مولکول های اتانول به دلیل شعاع سینتیکی بزرگتر، قادر به عبور از این فضا نبودند. در شکل ۳، متوسط تعداد متانول های عبوری از غشاء در طول زمان شبیه سازی در سه دمای ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلوین در فشارهای اعمالی تا ۱۰۰ مگاپاسکال نشان داده شده است.

همان طور که در این شکل دیده می شود، با اعمال سه دمای مختلف، تاثیر افزایش دما در فرایند جداسازی بررسی شد. با اعمال افزایش دما به سیستم، مولکول های متانول به دلیل شعاع سینتیکی کوچکتر، بیشتر عبور می کند. البته دلیل اصلی افزایش تعداد گونه عبوری با افزایش دما، بیشتر به دلیل افزایش انرژی جنبشی گونه های مورد بررسی در دماهای بالاتر است. سیستم در دمای ۳۵۰ کلوین و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال تقریباً موفق به جداسازی کامل متانول از اتانول شده و از ۲۰۰ متانول موجود در قسمت خوراک، ۱۹۸ مولکول متانول از غشاء عبور کرده است. همچنین، با افزایش فشار هیدرواستاتیک اعمالی به سیستم، میزان عبور مولکول های متانول افزایش یافت که این روند به صورت خطی بود.



شکل ۵. پروفایل دانستیه مولکول های متانول و اتانول.

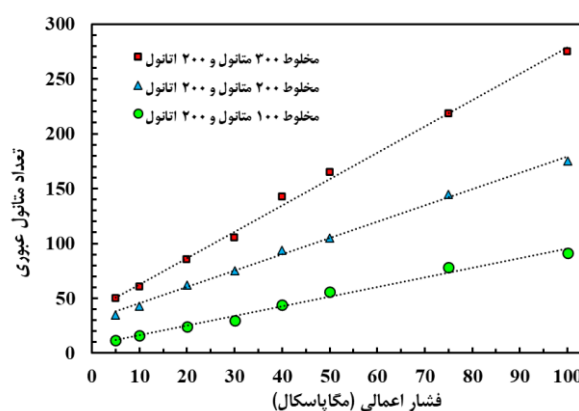
البته رفتار مولکول های متانول در فشارهای کم و زیاد متفاوت بود، به طوری که در فشارهای بالا اکثر این مولکول های متانول از فضای بین غشایی برآحتی رد شدند ولی در فشارهای کم درصد جداسازی کمتر بود. البته این فرایند برای مولکول های اتانول چندان تفاوتی نداشت، زیرا این مولکول ها حتی در فشارهای بالا نیز قادر به ورود به فضای بین غشایی نبودند و در نهایت پشت غشاء تجمع کردند که این پدیده به دلیل ممانعت فضایی و سد انرژی زیادی بود که برای مولکول های اتانول در داخل غشاء وجود داشت. البته پدیده دیگری که در این سیستم مشاهده شده، ایجاد ممانعت و مزاحمت مولکول های اتانول برای ورود مولکول های متانول به داخل فضای بین غشایی بود که این پدیده در سیستم های واقعی نیز امری بدیهی است که در اینجا به منظور حذف خطای ناشی از این پدیده، هر یک از شبیه سازی های دینامیک مولکولی ۳ تا ۵ بار تکرار می شدند تا درصد خطا کاهش یابد.

در مورد نحوه عبور مولکول های متانول ذکر این نکته لازم است که این مولکول ها پس از ورود به فضای بین غشاء، در فشارهای کم مدت زمان بیشتری در داخل این فضا می ماندند و برای خروج آنها از غشاء زمان بیشتری نیاز داشت و در واقع زمان زیادی در فضای بین غشاء می ماندند و در نهایت از آن خارج می شدند. ولی در فشارهای بالا مولکول های متانول با سرعت بیشتری از غشاء خارج و زمان کوتاهی در فضای بین غشاء ماندگار شدند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مشخص شد که غشاء گرافن اکسید با ساختار لایه ای می تواند در جداسازی مخلوط متانول/اتانول کارایی داشته باشد. برای بررسی فرایند جداسازی این مخلوط، شبیه سازی های دینامیک مولکولی در سه دمای مختلف ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلین و در حضور فشار هیدرواستاتیکی تا ۱۰۰ مگاپاسکال انجام شد. نتایج نشان داد که زمانی که فاصله بین لایه های گرافن اکسید ۶ آنگستروم بود، مولکول های متانول می توانند از فضای بین غشاهای گرافن اکسیدی عبور کنند، در حالی که مولکول های اتانول امکان عبور نداشتند. همچنین، نتایج شبیه

مساوی با همان ترکیب اولیه در نظر گرفته شد. یکی از سیستم های جدید شامل ۱۰۰ متانول و ۲۰۰ اتانول و دیگری شامل ۳۰۰ متانول و ۲۰۰ اتانول در نظر گرفته شد تا تاثیر افزایش و کاهش غلظت گونه عبوری را در میزان نفوذپذیری آن بررسی کنیم. همان طور که در شکل نیز مشاهده می شود، در سیستم شامل ۱۰۰ متانول و ۲۰۰ اتانول، به دلیل زیاد بودن نسبت اتانول به متانول، مولکول های اتانول نقش بازدارندگی را در سیستم ایفا کردند و مانع از عبور کامل مولکول های متانول شدند ولی در سیستمی که نسبت متانول به اتانول بیشتر بود، این نقش بازدارندگی کمتر مشاهده شد و بیشتر مولکول های متانول عبور کردند.



شکل ۴. تعداد مولکول های متانول عبوری در دمای ۳۰۰ کلین و در فشارهای مختلف و ترکیب های مختلف از مخلوط متانول/اتانول.

در فرایند شبیه سازی دینامیک مولکولی سیستم حاضر، مخلوط متانول/ اتانول در بخش خوراک جعبه شبیه سازی پخش شدند و پس از اعمال فشار هیدرواستاتیکی به سیستم، این گونه ها کم کم به سطح غشاء مورد نظر نزدیک شدند. در این جعبه شبیه سازی همان طور که گفته شد، ۵ غشاء گرافن اکسیدی با فاصله مناسب روی هم در وسط جعبه قرار گرفتند که با اعمال فشار فقط مولکول های متانول قادر به ورود به فضای بین غشایی شدند و در نهایت، از طریق این فضای بین غشایی عبور کرده و جداسازی رخ داد ولی مولکول های اتانول قادر به ورود به داخل این فضا نبودند. این روند توسط شکل ۵ و با استفاده از آنالیز نمودار چگالی برای متانول و اتانول نمایش داده شده است به طوری که نحوه توزیع این مولکول ها در جعبه شبیه سازی مشخص شده است.

این شکل، نمودار چگالی متانول و اتانول را در فشار اعمالی ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۳۰۰ کلین نشان می دهد. همان طور که در شکل نیز مشخص شده است، مولکول های متانول (خط صورتی رنگ) در فشار مورد نظر قادر به عبور از فضای بین غشایی بوده اند و وارد بخش خالص جعبه شده اند ولی مولکول های اتانول حتی قادر به ورود به فضای بین غشایی نبودند و در نهایت در پشت غشاء تجمع کردند (خط سبز رنگ).



[17] B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, John Wiley & Sons, 2006.

[18] A. Hatami, I. Salahshoori, N. Rashidi, D. Nasirian, *Chin. J. Chem. Eng.*, 28, 2267-2284, (2020).

[19] L. Sandström, J. Lindmark, J. Hedlund, *J. Membr. Sci.*, 360, 265-275, (2010).

[20] A.Y. Pulyalin, G.A. Polotskaya, K.Y. Veremeychik, M.Y. Goikhman, I.V. Podeshvo, A.M. Toikka, *Fuel Process. Technol.*, 139, 178-185, (2015).

[21] Y. Tang, D. Dubbeldam, X. Guo, G. Rothenberg, S. Tanase, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 21126-21136, (2019).

[22] J. Azamat, F. Ghasemi, J. Jahanbin Sardroodi, D. Jahanshahi, *J. Mol. Liq.*, 331, 115774, (2021).

[23] J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, K. Schulten, *J. Journal of computational chemistry*, 26, 1781-1802, (2005).

[24] W. Humphrey, Dalke, A. and Schulten, K., *J. Molec. Graphics*, 14, pp. 33-38., (1996).

[25] G. Wu, D.H. Robertson, C.L. Brooks, M. Vieth, *J. Comput. Chem.*, 24, 1549-1562, (2003).

[26] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, 98, 10089-10092, (1993).

[27] J. Azamat, *Comput. Mater. Sci.*, 187, 110118, (2021).

[28] A. Hasanzadeh, S. Pakdel, J. Azamat, H. Erfan-Niya, A. Khataee, *Chem. Phys.*, 540, 110985, (2021).

[29] A. Hasanzadeh, S. Pakdel, J. Azamat, H. Erfan-Niya, A. Khataee, *Materials Today Communications*, 28, 102651, (2021).

[30] N. Karimzadeh, J. Azamat, H. Erfan-Niya, *J. Mol. Graphics Modell.*, 110, 108059, (2022).

[31] J. Azamat, A. Khataee, S.W. Joo, B. Yin, *J. Mol. Graphics Modell.*, 57, 70-75, (2015).

[32] J. Azamat, J.J. Sardroodi, K. Mansouri, L. Poursoltani, *Fluid Phase Equilib.*, 425, 230-236, (2016).

[33] G.M. Torrie, J.P. Valleau, *J. Comput. Phys.*, 23, 187-199, (1977).

[34] T. La Rocca, E. Carretier, D. Dhaler, E. Louradour, T. Truong, P. Moulin, *Membranes*, 9, 76, (2019).

سازی با استفاده از محاسبات پتانسیل نیروی میانگین نیز تایید شد. با توجه به انتخاب پذیری بالای این غشا نسبت به مولکول متانول، می توان ادعا کرد که این غشاء با ساختار لایه ای می تواند به عنوان یک غشا خوب در فرایند جداسازی مخلوط متانول/اتانول عمل کند.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی با شماره قرارداد ۵۰۱۰۰/۴۰۳ مورخ ۱۴۰۱/۵/۲۲ می باشد که با حمایت مالی دانشگاه فرهنگیان کشور انجام گرفته است.

۵- منابع

[1] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, 370, 1-22, (2011).

[2] Z. Wang, C. Ma, C. Xu, S.A. Siquefield, M.L. Shofner, S. Nair, *Nature Sustainability*, 4, 402-408, (2021).

[3] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.*, 112, 6027-6053, (2012).

[4] S. Pakdel, S. Majidi, J. Azamat, H. Erfan-Niya, in: R. Das (Ed.), *Two-Dimensional (2D) Nanomaterials in Separation Science*, Springer International Publishing, Cham, 2021, p. 113-144.

[5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.*, 22, 3906-3924, (2010).

[6] F. Jia, X. Xiao, A. Nashalian, S. Shen, L. Yang, Z. Han, H. Qu, T. Wang, Z. Ye, Z. Zhu, L. Huang, Y. Wang, J. Tang, J. Chen, *Nano Res.*, 15, 6636-6654, (2022).

[7] M. Heiranian, A.B. Farimani, N.R. Aluru, *Nat. Commun.*, 6, 8616, (2015).

[8] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, *J. Chem. Phys.*, 141, 074704, (2014).

[9] S. Pandey, *Heat Transfer*, 51, 3334-3352, (2022).

[10] Z. Tian, Y. Wang, X. Zhen, Z. Liu, *Fuel*, 320, 123902, (2022).

[11] D.M. Fadzillah, S.K. Kamarudin, A.M. Zainoodin, *International Journal of Energy Research*, 46, 15683-15695, (2022).

[12] Y. Wei, Q. Liu, Q. Lian, Y. Wang, Y. Zhu, P. Zhang, B. Wang, *Desalination*, 532, 115687, (2022).

[13] J. Azamat, *J. Phys. Chem. C*, 120, 23883-23891, (2016).

[14] Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, W. Yang, *J. Angewandte Chemie*, 129, 9889-9893, (2017).

[15] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *J. Industrial engineering chemistry research*, 48, 4638-4663, (2009).

[16] P. Pandey, R. Chauhan, *J. Progress in Polymer Science*, 26, 853-893, (2001).



Molecular dynamics simulation of methanol/ethanol mixture separation using lamellar graphene oxide membrane

J. Azamat

Faculty of Basic Sciences, Farhangian University, Tehran, Iran

Abstract:

Various solvents are used in different industrial processes such as the pharmaceutical industry, and these solvents enter the environment as industrial effluents. Two major goals can be achieved, if it is possible to separate the mixture of solvents used in industrial processes. Firstly, the entry of these organic solvents into the environment is prevented, and secondly, these solvents can be reused and prevented from being discarded. Based on this, in this research, two organic solvents including methanol and ethanol have been considered and the separation of their mixture has been investigated. Two-dimensional graphene oxide nanostructured membrane has been used to separate this mixture and the molecular dynamics simulation method has been used. The results showed that by forming a lamellar structure of graphene oxide membrane (with proper distance between the layers), a membrane with good selectivity relative to methanol molecules was obtained. This type of lamellar membrane can also be used to separate other mixed solvents.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Separation, Methanol, Ethanol, Lamellar graphene oxide.