



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2081238.2033



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Adsorptive Performance of CALF-20 Metal–Organic Framework for CO₂ Capture from Flue Gas using Molecular Simulation

Mohammad Sadegh Khodadadi¹, Ahad Ghaemi^{2*}

¹ PHD Resercher of Chemical Engineering, Iran University of Sceince and Technology

² Professor of Chemical Engineering, Iran University od Sceince and Technology

Received: 18 Dec 2025

Accepted: 7 May 2026

Abstract

In this research, the performance of the CALF-20 metal-organic framework for the separation of CO₂ from nitrogen has been investigated by a combined experimental-computational approach. The adsorption simulation was performed using Monte Carlo method and the results were validated with experimental data. The simulation was performed at a temperature of 298.15 K, a pressure of 1 bar for pure and a mixture of 80:20% CO₂/N₂. The simulated adsorption capacities for CO₂ and in the mixture were 4.13 and 1.71 mmol/g, respectively, and for pure N₂ and in the mixture were 0.51 and 0.31 mmol/g, respectively. The CO₂/N₂ selectivity at 1 bar pressure and 298.15 K was calculated using the ideal solution adsorption theory to be 22.06 and from simulation data to be 20.74, with a difference of less than 6%. Experimental data showed a CO₂ adsorption of 4.26 mmol/g, which is less than 3% different from the experimental value.

Keyword: CALF-20, Metal-Organic Framework, CO₂ Capture, Mixing Rules, Molecular Simulation, RASPA, GCMC.

* aghaemi@iust.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Khodadadi, M.S., Ghaemi, A., “Adsorptive Performance of CALF-20 Metal–Organic Framework for CO₂ Capture from Flue Gas using Molecular Simulation”, Journal of Farayandno – Vol. 21 – No. 93, pp. 21-34, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2081238.2033



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

عملکرد جذبی چارچوب فلزی-آلی CALF-20 برای جذب دی اکسیدکربن از گاز دودکش: مطالعه شبیه‌سازی مولکولی با استفاده از RASPA

محمد صادق خدادادی¹، احد قائمی^{2*}

¹ پژوهشگر دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

² استاد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دریافت: 1404/09/27 پذیرش: 1405/02/17

چکیده

در پژوهش حاضر، عملکرد چارچوب فلزی-آلی CALF-20 برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن به روش ترکیبی تجربی-محاسباتی بررسی شده است. شبیه‌سازی جذب با استفاده از روش مونت کارلو و نرم‌افزار RASPA انجام شده و نتایج با داده‌های تجربی اعتبارسنجی شده‌اند. شبیه‌سازی در دمای 298/15 کلوین، فشار 1 بار برای گازهای خالص و مخلوط 80:20 درصد CO₂/N₂ انجام گرفت. ظرفیت جذب شبیه‌سازی شده برای دی‌اکسیدکربن خالص و در مخلوط به ترتیب 4/13 و 1/71 میلی‌مول بر گرم و برای نیتروژن خالص و در مخلوط به ترتیب 0/51 و 0/31 میلی‌مول بر گرم به دست آمد. گزینش پذیری CO₂/N₂ در فشار 1 بار و دمای 298/15 کلوین با استفاده از تئوری جذب محلول ایده‌آل برابر 22/06 و از داده‌های مستقیم شبیه‌سازی 20/74 محاسبه شد که اختلافی کمتر از 6 درصد بین این دو مقدار وجود دارد. داده‌های تجربی جذب دی‌اکسیدکربن مقدار 4/26 میلی‌مول بر گرم را نشان داد که اختلافی کمتر از 3 درصد با مقدار تجربی دارد.

کلمات کلیدی: CALF-20، چارچوب فلزی-آلی، جذب دی‌اکسیدکربن، قوانین اختلاط، شبیه‌سازی مولکولی، RASPA.

* aghaemi@iust.ac.ir

1- مقدمه

توسعه شتابان صنعتی و افزایش وابستگی به منابع انرژی فسیلی در قرن بیست و یکم، به افزایش بی سابقه غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر منجر شده است، به طوری که مقدار آن از مرز 420 قسمت در میلیون عبور کرده و به یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی عصر حاضر تبدیل شده است [1، 2]. در این میان، جذب کربن از گاز دودکش نیروگاه های سوخت فسیلی به عنوان یک استراتژی کلیدی برای تحقق اهداف خنثی سازی کربن مطرح است [3]. اگرچه روش های مختلفی مانند جذب با حلال مایع و جداسازی غشایی وجود دارند، جذب سطحی با جاذب های جامد به دلیل مصرف انرژی پایین تر و عدم تولید پسماند مایع، رویکردی امیدوارکننده محسوب می شود [4]. در میان جاذب های جامد، چارچوب های فلزی-آلی (MOF) به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت مهندسی ساختار، توجه گسترده ای یافته اند [5]. در این میان، چارچوب فلزی-آلی CALF-20 با فرمول $[Zn_2(trz)_2(ox)]$ به دلیل پایداری هیدروترمال استثنایی و ساختار آبریز، گزینه ای عملی برای جذب CO_2 از گاز دودکش مرطوب محسوب می شود [6]. در سال های اخیر، چندین مطالعه شبیه سازی مولکولی به بررسی عملکرد جذب CALF-20 پرداخته اند. خلاصه ای از مهم ترین این مطالعات در جدول 1 گردآوری شده است.

جدول 1- پیشینه شبیه سازی های مولکولی جذب CO_2 در CALF-20

مرجع	شرایط عملیاتی (T, P)	انرژی پیوندی (kJ/mol)	ظرفیت جذب CO_2 (mmol/g)	روش محاسباتی
[7]	273 K, 0.1-0.15 bar	-	3/30	GCMC ¹
[8]	293 K, 1 bar	-	4/0	GCMC
[9]	293 K, 1 bar	-36/5 (آنتالپی جذب)	4/10	GCMC + DFT ²
[10]	303 K, 1 bar, 15% CO_2	-33/0 (انرژی جذب)	2/24	GCMC + DFT
[11]	298 K, 1 bar	-	4/0	GCMC
[12]	298 K, 1 bar	-27/46 (آنتالپی جذب)	3/15	MD ⁴

بررسی جدول 1 نشان می دهد که اگرچه مطالعات متعددی ظرفیت جذب CO_2 خالص در CALF-20 را گزارش کرده اند، اما همگی بر جذب گاز خالص متمرکز بوده اند و هیچ یک به طور سیستماتیک به اعتبارسنجی قوانین اختلاط برای پیش بینی جذب مخلوط دوتایی CO_2/N_2 در این جاذب نپرداخته اند. این شکاف تحقیقاتی قابل توجهی است، زیرا گاز دودکش واقعی یک مخلوط گازی عمدتاً N_2 همراه با CO_2 است و توانایی مدل های ترمودینامیکی در پیش بینی رفتار جذب مخلوط از روی داده های تک جزئی، برای طراحی صنعتی فرآیندهای جذب ضروری است. علاوه بر این،

¹ Metal Organic Frame Work

² Grand Conical Monte Carlo

³ Density Functional Theory

⁴ Molecular Dynamics

مطالعات پیشین عمدتاً از میدان‌های نیروی عمومی مانند⁵UFF یا Dreiding بدون بهینه‌سازی اختصاصی برای CALF-20 استفاده کرده‌اند و گزارشی از مقایسه مستقیم روش‌های مختلف اختلاط، با شبیه‌سازی مستقیم GCMC مخلوط دوتایی برای این چارچوب وجود ندارد. در این پژوهش، برای پر کردن خلأهای یادشده، یک رویکرد ترکیبی تجربی-محاسباتی به کار گرفته شده است. نوآوری‌های اصلی عبارتند از:

1. اعتبارسنجی تجربی شبیه‌سازی GCMC برای CO₂ خالص در CALF-20 در دمای 298/15 کلوین و فشار 1 بار (شرایط نزدیک به گاز دودکش واقعی) با اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی انجام شده در این پژوهش؛
2. ارزیابی سیستماتیک چهار قانون اختلاط⁶(IAST،⁷SIAS،⁸EI و⁹SEI) با مقایسه مستقیم پیش‌بینی‌های آن‌ها با نتایج شبیه‌سازی مستقیم GCMC برای مخلوط دوتایی CO₂/N₂ با ترکیب 80:20 (مشابه گاز دودکش)؛
3. تعیین گزینش‌پذیری CO₂/N₂ در شرایط عملیاتی واقعی و مقایسه آن با مقادیر گزارش شده در پیشینه؛
4. ارائه توصیه‌ای عملی برای انتخاب قانون اختلاط مناسب در شبیه‌سازی‌های آینده جذب مخلوط‌های گازی در CALF-20.

بدین منظور، ابتدا نمونه CALF-20 سنتز شده و ایزوترم جذب تجربی آن اندازه‌گیری گردید. سپس شبیه‌سازی GCMC با استفاده از نرم‌افزار [13] RASPA برای گازهای خالص و مخلوط انجام شد. در نهایت، دقت قوانین اختلاط مختلف در پیش‌بینی جذب مخلوط ارزیابی گردید. این پژوهش به اعتبارسنجی قوانین اختلاط برای سیستم CO₂/N₂ در CALF-20 می‌پردازد و چارچوبی برای انتخاب مدل مناسب در شبیه‌سازی‌های آینده ارائه می‌دهد.

2- ایزوترم‌های جذب ترکیب گازی

نکته کلیدی در توسعه فرآیند جذب برای مخلوط‌های گازی، دانش در مورد تعادل جذب چند جزئی است [14] اندازه‌گیری مستقیم این تعادل پیچیده و زمان‌بر است؛ بنابراین مدل‌های نظری ابزار اصلی پیش‌بینی هستند. از جمله این مدل‌ها، مدل لانگمویر توسعه‌یافته است که برای مخلوط‌های گازی به کار می‌رود، اما تنها در شرایط خاص (مقادیر اشباع یکسان برای همه اجزا) از نظر ترمودینامیکی سازگار است. این چارچوب ترمودینامیکی قدرتمند، که توسط مایرز و پرازنیتز ارائه شد، امکان پیش‌بینی جذب مخلوط را تنها با استفاده از داده‌های تک جزئی فراهم می‌کند. IAST بر اساس مفاهیمی مانند پتانسیل بزرگ کاهش‌یافته و فشار پخش عمل می‌کند و معادلاتی مشابه تعادل بخار-مایع ایجاد می‌نماید. این مدل پس از گذشت 50 سال، همچنان به عنوان روش معیار شناخته می‌شود. در این نظریه، با فرض ایده‌آل بودن محلول جذب‌شده، رابطه‌های شبیه قانون رانول برقرار است. [15,16]

$$y_i P = p_i = x_i p_i^*(\psi) \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (1)$$

همچنین، مقدار کل جذب‌شده از رابطه زیر به دست می‌آید [17]:

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i}{q_i^*} \quad (2)$$

⁵ Universal Force Field

⁶ Ideal Adsorbed Solution Theory

⁷ Segregated IAST

⁸ Explicit Isotherm

⁹ Segregated EI

و سهم هر جزء برابر است با:

$$q_i = x_i q_T \quad (3)$$

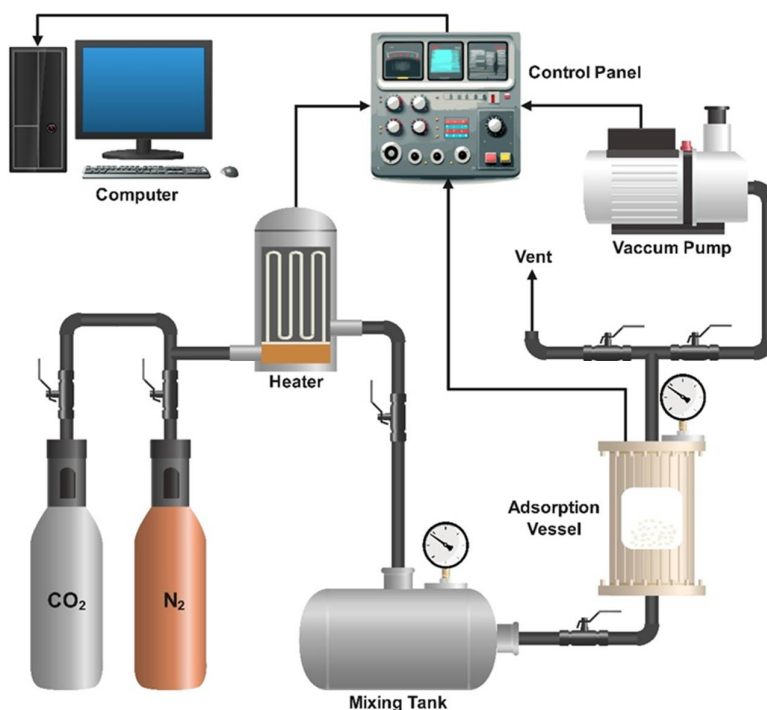
در عبارات بالا i ایندکس هر جزء، Nc تعداد اجزاء، P فشار کل، p فشار جزئی، y_i کسر مولی در فاز گاز، x_i کسر مولی در فاز جذب شده، q_T مقدار جذب کل، q_i مقدار جذب هر جزء و q_i^* مقدار جذب جزء خالص در فشار جذب p_i^* است. برای غلبه بر محدودیت‌های تئوری جذب محلول ایده آل (IAST) یا توصیف سیستم‌های خاص، روش‌های متعددی توسعه یافته‌اند. تئوری جذب محلول ایده آل تفکیک شده (SIAS) [18] برای سیستم‌هایی طراحی شده که در آن‌ها مکان‌های جذب متفاوت یا سایت‌های مستقل وجود دارد. ایده اصلی این است که فاز جذب شده به چند زیرفاز (متناظر با انواع سایت‌ها) تفکیک می‌شود و IAST به طور جداگانه در هر فاز اعمال می‌گردد. این رویکرد برای مواد دارای توزیع غیریکنواخت مکان‌های جذب (مانند بسیاری از زئولیت‌ها یا چارچوب‌های آلی-فلزی) مناسب‌تر است. روش ایزوترم صریح [19] (EI) یک عنوان کلی است که اغلب به مدل‌هایی اطلاق می‌شود که ایزوترم تک‌جزئی کلاسیک (مانند لانگمویر، فروندلیچ، ردلیچ-پترسون) را برای حالت مخلوط گسترش می‌دهد. برای مثال، مدل لانگمویر توسعه یافته، یک مدل EI است. وجه مشترک این مدل‌ها این است که معمولاً ماهیتی نیمه-تجربی دارند و برای سازگاری ترمودینامیکی نیازمند شرایط محدودکننده‌ای (مانند یکسان بودن ظرفیت اشباع همه اجزا) هستند. روش ایزوترم صریح تفکیک شده [20] (SEI)، تعمیمی از ایزوترم تک‌جزئی است که برای مخلوط‌ها توسعه یافته است. فرض اصلی آن برابری نسبت‌های اشغال اجزا در مخلوط با نسبت‌های اشغال آن‌ها در حالت خالص در فشارهای معادل است. این مدل نیازمند داده‌های تجربی مخلوط برای تنظیم پارامترهای تعامل دوتایی است و در نتیجه یک مدل کاملاً پیش‌بینی‌کننده محسوب نمی‌شود، اما می‌تواند برآزش خوبی برای سیستم‌های خاص ارائه دهد. IAST و مدل‌های مشتق شده از آن، چارچوبی انعطاف‌پذیر ارائه می‌کند که شکل ایزوترم جذب تک‌جزئی در آن آزاد است. این مدل‌ها قادرند با داشتن فشار کل و ترکیب فاز گاز، ترکیب فاز جذب شده و مقادیر جذب را محاسبه کنند و یا مسئله معکوس را حل نمایند. دقت آن‌ها به ویژه به داده‌های فشار پایین وابسته است. انتخاب مدل مناسب به ماهیت ماده جاذب (یکنواخت یا چندسایتی)، در دسترس بودن داده‌های تجربی مخلوط و میزان پیچیدگی مورد نیاز بستگی دارد.

3- مواد و روش‌ها

3-1- بخش تجربی

جاذب CALF-20 با استفاده از یک روش استاندارد سنتز و مشخصه‌یابی شد [12]. بدین منظور، روی اگزالات دو آب و 4،2،1-تریازول تحت هم‌زدن مداوم در 70 میلی‌لیتر متانول حل شدند. پس از یک ساعت هم‌زنی، مخلوط به یک اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ با پوشش داخلی تفلون منتقل و به مدت 48 ساعت در دمای 453 کلوین حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، سیستم به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک گردید. رسوب سفید حاصل از محلول صاف و به طور کامل با متانول شستشو داده شد. جامد به دست آمده به مدت 12 ساعت در دمای اتاق و در معرض هوا خشک و با نام CALF-20-Raw نام‌گذاری شد. در نهایت، نمونه به منظور استفاده به عنوان جاذب، تحت خلأ و در دمای 333 تا 373 کلوین فعال‌سازی شد و CALF-20 نام‌گذاری شد.

برای انجام فرآیند جذب دی‌اکسیدکربن از یک سیستم راکتور ناپیوسته استفاده شد (شکل 1). نمونه‌های پودری جذب درون یک محفظه استوانه‌ای به حجم 250 سانتی‌متر مکعب قرار داده شدند. برای تضمین حذف رطوبت و هرگونه دی‌اکسیدکربن جذب‌شده پیشین، نمونه ابتدا در معرض گاز نیتروژن خالص قرار گرفت و سپس به مدت 4000 ثانیه تحت خلأ قرار داده شد. پیش از شروع آزمون‌ها، دما با استفاده از ترموستات تنظیم و فشار دی‌اکسیدکربن در مخزن اختلاط به وسیله فشارسنج و رگولاتور کالیبره گردید. پس از آماده‌سازی کامل سیستم، دی‌اکسیدکربن خالص به محفظه جذب تزریق شد و تغییرات فشار و دما به صورت پیوسته و در هر ثانیه توسط رایانه ثبت گردید. در تمامی آزمون‌ها از جرم ثابت 1 گرم نمونه استفاده شد. آزمون‌ها در دمای 298/15 کلوین و محدوده فشار 0/2 تا 1/2 بار انجام شدند. ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن به طور پیوسته اندازه‌گیری شد.



شکل 1- شماتیک سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای فرآیند جذب سطحی

3-2- شبیه‌سازی مولکولی

ساختار چارچوب فلزی-آلی CALF-20 از مرکز داده‌های کریستالوگرافی کمبریج¹⁰ (CCDC) با کد 2084733 دریافت شد. چارچوب در شبیه‌سازی‌ها به صورت صلب در نظر گرفته شد که مطابق با رویکردهای محاسباتی رایج است. سلول واحد به یک ابرسلول 3×3×3 گسترش یافت تا اثرات اندازه محدود به حداقل برسد و نمونه‌برداری نماینده از رفتار جذب تضمین گردد. تمام برهمکنش‌های غیرپیوندی درون و بین مولکولی با پتانسیل 6-12 لِنارد-جونز¹¹ (LJ) و برهمکنش‌های کولمبی توصیف شدند. پارامترهای میدان نیرو برای اتم‌های چارچوب از میدان Dreiding

¹⁰ Cambridge Crystallography Data Center

¹¹ Lennard Jones

گرفته شدند [21]، در حالی که مولکول‌های گاز جذب‌شونده با میدان نیروی¹² TraPPE مدل‌سازی شدند [22]. پارامترهای LJ در جدول 2 و پارامترهای مربوط به مولکول‌های گاز در جدول 3 خلاصه شده‌اند. برای محاسبه برهمکنش‌های متقاطع بین انواع مختلف اتم‌ها، از قوانین اختلاط Lorentz-Berthelot استفاده شد.

جدول 2- پارامترهای شبیه‌سازی مولکولی

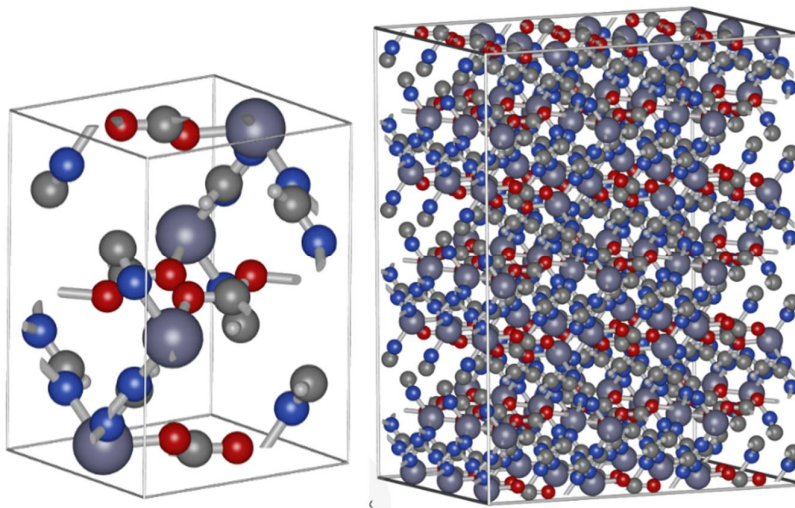
نوع اتم	σ (Å)	ϵ/kB (K)
C	3/473	47/859
O	3/033	48/160
H	2/846	7/649
N	3/263	38/951
Zn	4/045	27/677

جدول 3- پارامترهای شبیه‌سازی مولکول‌های جذب‌شونده بر اساس TraPPE2

نوع اتم	بار الکتریکی	ϵ/kB (K)	σ (Å)
N_N ₂	-0/482	36/0	3/31
N_center of mass*	0/964	0	0
C_CO ₂	0/70	27/0	2/80
O_CO ₂	-0/35	79/0	3/05

تمام شبیه‌سازی‌ها با بسته نرم‌افزاری RASPA (نسخه 0.45، 2) انجام شد که برای مطالعات GCMC جذب گاز در مواد متخلخل بسیار مناسب است. شعاع قطع 12 آنگستروم (1/2 نانومتر) برای برهمکنش‌های واندروالسی و الکترواستاتیک در فضای واقعی انتخاب شد. برهمکنش‌های الکترواستاتیک دوربرد با استفاده از روش جمع‌بندی Ewald بررسی شدند. شبیه‌سازی‌ها در دمای 298/15 کلوین و فشار 1 بار (و در محدوده 0/2 تا 1/2 بار برای تهیه ایزوترم‌ها) انجام شدند که مطابق با شرایط معمول گاز دودکش است. شبیه‌سازی شامل حرکات انتقالی، چرخشی، درج و جابجایی برای نمونه‌برداری پیکربندی کارآمد بود. احتمال هر نوع حرکت روی 1/0 تنظیم شد. هر شبیه‌سازی GCMC شامل 10,000 چرخه تعادلی و 50,000 چرخه تولید برای اطمینان از تعادل و نمونه‌برداری آماری کافی بود. شرایط مرزی تناوبی در هر سه جهت اعمال شد.

¹ Transferable Potentials for Phase Equilibria



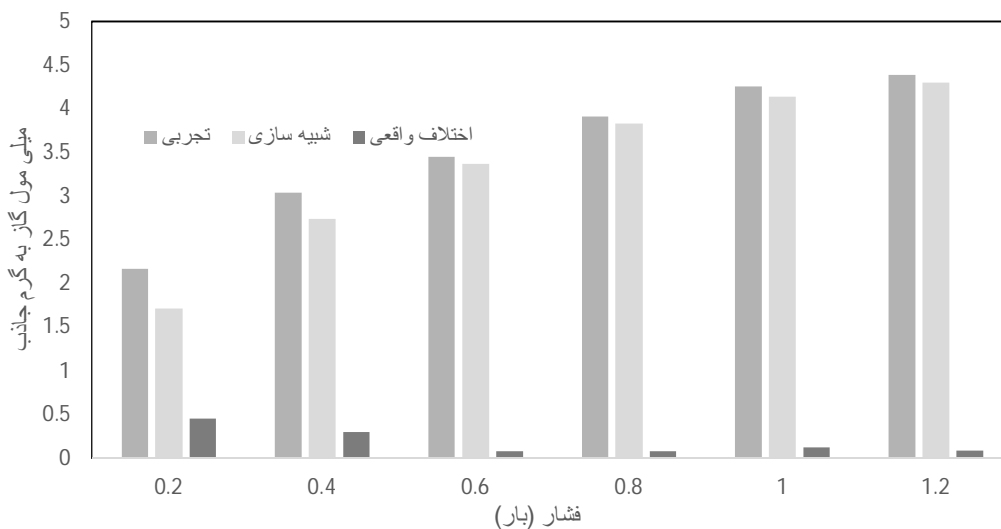
شکل 2- شبیه سازی CALIF-20 با پارامترهای $8.9138 \times 9.6935 \times 9.48360 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115.895^\circ$, (right) the $3 \times 3 \times 3$ supercell

در تحلیل داده ها و اعتبار سنجی نتایج، موارد زیر مد نظر قرار گرفت:

- همگرایی و تعادل: تعادل با پایش جذب دی اکسید کربن و نیتروژن به عنوان تابعی از تعداد چرخه در محدوده تأیید شد. فقط از داده‌های فاز تولید برای محاسبات ایزوترم جذب استفاده گردید.
- حساسیت و تکرارپذیری: پارامترهای کلیدی (تعداد چرخه‌ها، اندازه ابرسلول) برای تأیید صحت نتایج تغییر داده شدند.
- ایزوترم‌ها و گزینش پذیری: برای جذب گاز خالص، ایزوترم‌ها با انجام شبیه‌سازی‌ها در محدوده فشار $1/2-0/2$ بار در دمای $298/15$ کلوین ساخته شدند. در سناریوهای گاز مخلوط، گزینش پذیری به عنوان نسبت جذب‌ها، با استفاده از تعاریف استاندارد محاسبه شد.
- اعتبارسنجی: ایزوترم‌های دی اکسید کربن با داده‌های تجربی این پژوهش مقایسه شد.

4- نتایج و بحث

به منظور اعتبار سنجی مدل شبیه سازی، نتایج تجربی جذب گاز دی اکسید کربن خالص در دمای $298/15$ کلوین و فشارهای مختلف مقایسه و نتایج در شکل 3 ارائه شده است.



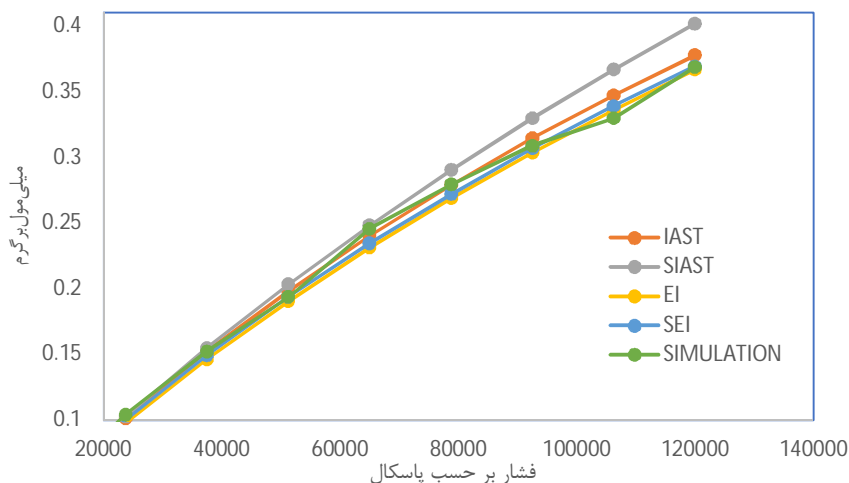
شکل 3- مقایسه نتایج تجربی و شبیه سازی میزان جذب دی اکسید کربن در دمای 298/15 کلوین و محدوده فشار 0/2-1/2 بار

جذب تجربی CO_2 خالص در فشار 1 بار و دمای 298/15 کلوین برابر 4/26 میلی مول بر گرم اندازه گیری شد که در مقایسه با مقدار شبیه سازی (4/13 میلی مول بر گرم) اختلافی کمتر از 3 درصد دارد و بیانگر اعتبار بالای مدل محاسباتی است.

1-4 - ایزوترم های اجزا مخلوط گازی

برای محاسبه ایزوترم اجزا مخلوط گازی از ایزوترم اجزا خالص از قوانین اختلاط مختلفی استفاده می شود که ممکن است نتایج کاملاً متفاوتی تولید کنند. بنابراین انتخاب قانون اختلاط مناسب از اهمیت بالایی برخوردار است. شکل 4 ایزوترم جذب نیتروژن در فاز مخلوط را در دمای 298/15 کلوین و محدوده فشار 0/2 تا 1/2 بار نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، همه روش های اختلاط به کاررفته افزایش پیوسته و یکنواخت ظرفیت جذب نیتروژن را با افزایش فشار نشان می دهند. مقادیر جذب نیتروژن در محدوده نسبتاً پایینی (کمتر از 0/4 میلی مول بر گرم) باقی می ماند که عمدتاً ناشی از میل ترکیبی کمتر نیتروژن در مقایسه با دی اکسید کربن و در نتیجه برهمکنش ضعیف تر با چارچوب CALF-20 است. از نظر دقت، SIAST و EI انطباق نزدیکی با داده های شبیه سازی RASPA نشان می دهند، در حالی که IAST و SEI در فشارهای بالا، میزان جذب را اندکی کمتر از مقدار واقعی برآورد می کنند. با این حال، این انحراف در محدوده ای قابل قبول قرار دارد. به طور کلی، تمامی روش های بررسی شده عملکرد

مشابهی در پیش‌بینی جذب نیتروژن دارند که این همخوانی را می‌توان به دلیل سهم ناچیز جذب رقابتی و برهمکنش نسبتاً ضعیف مولکول‌های N_2 با جاذب CALF-20 دانست.



شکل 4- اثر قوانین مختلف بر روی میزان جذب نیتروژن در دمای 298 کلوین

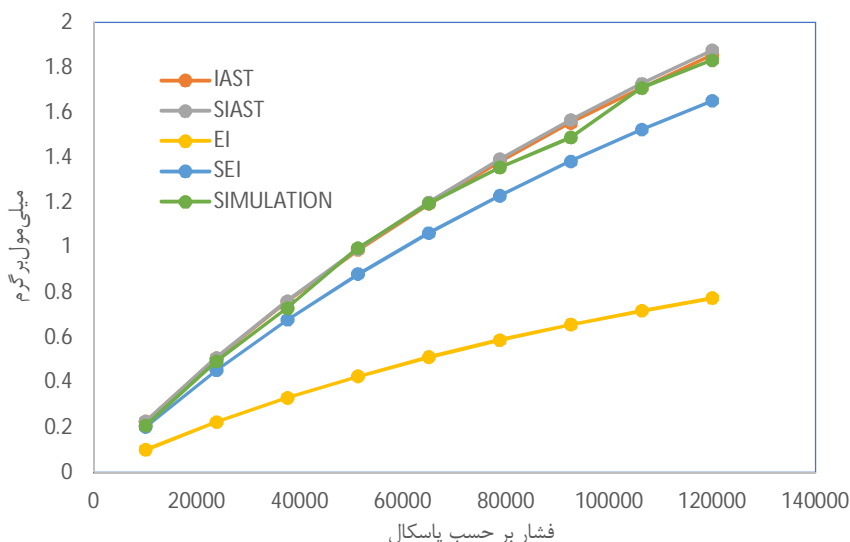
در جدول 4 مقدار میانگین اختلاف مطلق نسبی نسبت به حالت شبیه‌سازی برای قوانین مختلف مربوط به گاز نیتروژن آورده شده است.

جدول 4- مقادیر میانگین خطا قوانین اختلاف مختلف در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی-نیتروژن

ردیف	قانون اختلاف	میانگین اختلاف مطلق نسبی ^۱ (AARD)
1	IAST	1%
2	SIAST	4%
3	EI	3%
4	SEI	1%

شکل 5 ایزوترم جذب دی‌اکسیدکربن در فاز مخلوط را در شرایط مشابه نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، همه روش‌های اختلاف بررسی شده نشان می‌دهند که جذب CO_2 در مقایسه با نیتروژن بسیار بالاتر است و در فشار 1/2 بار به حدود 1/9 میلی‌مول بر گرم می‌رسد. از نظر دقت، روش‌های SIAST و IAST تطابق بسیار خوبی با نتایج شبیه‌سازی RASPA نشان می‌دهند، به‌ویژه در محدوده فشارهای متوسط تا بالا. روش SEI نیز به طور کلی روند را به خوبی ردیابی می‌کند، اما در فشارهای بالاتر تمایل به تخمین‌های کمتر از مقدار واقعی دارد. در مقابل، روش EI به طور قابل‌توجهی جذب دی‌اکسیدکربن را در تمامی محدوده فشار کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی می‌کند و بیشترین انحراف را از داده‌های شبیه‌سازی RASPA نشان می‌دهد.

¹ Average Absolute Relative Deviation



شکل 5- اثر قوانین مختلف بر روی میزان جذب دی اکسید کربن در دمای 298 کلوین

در جدول 5 مقدار میانگین اختلاف مطلق نسبی در مقایسه با مقادیر شبیه سازی برای قوانین مختلف مربوط به گاز دی اکسید کربن آورده شده است.

جدول 5- مقادیر میانگین خطا قوانین اختلاط مختلف در مقایسه با نتایج شبیه سازی - دی اکسید کربن

ردیف	قانون اختلاط	میانگین اختلاف مطلق نسبی (AARD)
1	IAST	2%
2	SIAST	3%
3	EI	56%
4	SEI	9%

2-4-2- گزینش پذیری

شبیه سازی جذب مخلوط گازی با ترکیب 20% دی اکسید کربن و 80% نیتروژن (از نظر مولی) در دمای 298/15 کلوین و فشار کل 1 بار انجام شد. ظرفیت جذب CO_2 در مخلوط برابر 1/71 میلی مول بر گرم و ظرفیت جذب N_2 در مخلوط برابر 0/31 میلی مول بر گرم بر اساس روش IAST محاسبه گردید. گزینش پذیری CO_2/N_2 در این شرایط برابر 22/06 به دست آمد که نشان دهنده میل ترکیبی بسیار بالای CALF-20 به دی اکسید کربن نسبت به نیتروژن است. لازم به ذکر است که بر اساس داده های شبیه سازی گزینش پذیری CO_2/N_2 در این شرایط برابر 20/74 به دست آمد. این گزینش پذیری بالا را می توان به عوامل زیر نسبت داد:

- (1) اندازه مناسب حفرات CALF-20 (حدود 5-6 آنگستروم) که با قطر جنبشی CO_2 (3/3 آنگستروم) سازگاری بهتری نسبت به N_2 (3/64 آنگستروم) دارد،
- (2) گشتاور چهار قطبی بالای CO_2 که منجر به برهمکنش های الکترواستاتیک قوی تر با اتم های اکسیژن و نیتروژن قطبی شده چارچوب می شود.

3-4- ارزیابی قوانین اختلاط

در این پژوهش، عملکرد چهار قانون اختلاط شامل تئوری جذب محلول ایده‌آل، تئوری جذب محلول ایده‌آل، تفکیک شده، ایزوترم صریح و ایزوترم صریح تفکیک شده در پیش‌بینی جذب مخلوط CO_2/N_2 ارزیابی شد. نتایج نشان داد:

IAST و **SIAST** دقیق‌ترین پیش‌بینی‌ها را ارائه می‌دهند. میانگین انحراف مطلق نسبی (AARD) این دو روش برای پیش‌بینی جذب CO_2 در مخلوط کمتر از 3% و برای N_2 حداکثر 4% بود.

- **SEI** عملکرد متوسطی داشت و در فشارهای بالا (بیش از 0/8 بار) تمایل به تخمین کمتر جذب CO_2 نشان داد (AARD حدود 9%).

- **EI** ضعیف‌ترین عملکرد را داشت و جذب CO_2 را به طور سیستماتیک کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی کرد (AARD حدود 56%). این ضعف ناشی از فرض ایده‌آل بودن فاز جذب شده و عدم در نظر گرفتن برهمکنش‌های رقابتی است.

بنابراین، برای سیستم‌هایی با جذب انتخابی قوی مانند CO_2 در CALF-20، استفاده از مدل‌های مبتنی بر IAST توصیه می‌شود. روش EI صرفاً برای سیستم‌هایی با ظرفیت اشباع یکسان برای همه اجزا (که در این پژوهش برقرار نیست) قابل استفاده است.

4-4- بحث تکمیلی

عملکرد برتر روش‌های IAST و SIAST را می‌توان به توانایی آن‌ها در لحاظ کردن رفتار غیرایده‌آل فاز جذب شده نسبت داد. در CALF-20، مکان‌های جذب متعددی (مانند اتم‌های روی، اکسیژن اگزالات و نیتروژن تریازول) وجود دارند که هر کدام تمایل متفاوتی به CO_2 و N_2 نشان می‌دهند. روش SIAST با تفکیک فاز جذب شده به زیرفازهای مستقل، این ناهمگنی را بهتر از IAST ساده مدل می‌کند. در مقابل، روش EI با فرض همگن بودن سطح و یکسان بودن ظرفیت اشباع، قادر به توصیف دقیق این سیستم نیست. یافته‌های این پژوهش با مطالعات پیشین در مورد سایر MOFها مانند Mg-MOF-74 و UiO-66 همخوانی دارد و تأکید می‌کند که انتخاب قانون اختلاط مناسب باید بر اساس ماهیت جاذب و شدت برهمکنش‌های گاز-چارچوب انجام شود. از نظر کاربردی، ظرفیت جذب CO_2 در CALF-20 (4/13 میلی‌مول بر گرم در 1 بار و 298/15 کلوین) اگرچه کمتر از برخی MOFهای فوق‌متخلخل در شرایط مشابه است، اما پایداری هیدروترمال و آبگریزی بالای CALF-20 آن را برای کاربرد در گاز دودکش مرطوب (که حاوی بخار آب است) بسیار مناسب می‌سازد. این مزیت رقابتی مهمی است زیرا بسیاری از MOFهای با ظرفیت بالا در حضور رطوبت تخریب می‌شوند یا عملکرد خود را از دست می‌دهند، همانگونه که در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است. [12]

5- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، عملکرد چارچوب فلزی-آلی CALF-20 در جذب دی‌اکسیدکربن از گاز دودکش با استفاده از شبیه‌سازی GCMC در نرم‌افزار RASPA و داده‌های تجربی ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که CALF-20 به دلیل ساختار آب‌گریز و منافذ با اندازه مناسب، گزینه‌پذیری بالایی (حدود 22) برای CO_2 نسبت به N_2 در شرایط محیطی

دارد. تطابق بسیار خوب نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی (اختلاف کمتر از 3% برای CO₂ خالص) بیانگر اعتبار رویکرد محاسباتی و انتخاب مناسب میدان‌های نیروی Dreiding و TraPPE است. از میان قوانین اختلاط ارزیابی شده برای پیش‌بینی جذب مخلوط دوتایی، روش‌های IAST و SIASST بیشترین دقت را نشان دادند و قادرند رفتار جذب رقابتی را با خطای کم تخمین بزنند. در مقابل، روش EI (لانگمویر توسعه‌یافته) به‌طور سیستماتیک جذب CO₂ را کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی کرد که ناشی از فرض ایده‌آل بودن فاز جذب شده است. به‌طور کلی، CALF-20 به عنوان یک جاذب عملی و پایدار برای جداسازی CO₂ از گاز دودکش معرفی می‌شود و ترکیب شبیه‌سازی GCMC با قوانین اختلاط مناسب، به‌ویژه IAST و SIASST ابزاری کارآمد برای طراحی و غربالگری جاذب‌های نوین محسوب می‌شود. در پژوهش‌های آتی، توسعه این تحلیل به مخلوط‌های چندجزئی حاوی بخار آب و بررسی اثر دما بر گزینش‌پذیری توصیه می‌شود.

6- منابع

- [1] M. Aliyu, B.O. Yusuf, A.S. Abdullahi, A.I. Bakare, M. Umar, A.S. Hakeem, S.A. Ganiyu, "Ti₂C-MXene/activated carbon nanocomposite for efficient CO₂ capture: Insights into thermodynamics properties," *Separation and Purification Technology*, vol. 340, pp. 12673, 2024.
- [2] L.a. Xing, F. Yang, X. Zhong, Y. Liu, H. Lu, Z. Guo, G. Lv, J. Yang, A. Yuan, J. Pan, "Ultra-microporous cotton fiber-derived activated carbon by a facile one-step chemical activation strategy for efficient CO₂ adsorption," *Separation and Purification Technology*, vol. 324, pp. 124470, 2023.
- [3] H. Yan, J. Liu, G. Li, Y. Zhao, Y. Wang, C. Wu, W. Wu, R. Zhang, G. Zhang. "Design of blend-amine solid adsorbents for CO₂ capture: Enhances adsorption- equilibrium cycle strategies and mechanism." *Chemical Engineering Journal* 498, pp.155142, 2024.
- [4] F. Raganati, F. Miccio, G. Iervolino, E. Papa, P. Ammendola. "Waste-derived tuff for CO₂ Capture: Enhanced CO₂ adsorption performances by Cation-Exchange tailoring." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 138, pp.153-164, 2024.
- [5] S.K. Gebremariam, A.M. Varghese, S. Kuppireddy, Y. Al Wahedi, A. AlHajaj, G.N. Karanikolos, L.F. Dumée, "MOF@MOF core-shell hybrid adsorbents with controlled water vapor affinity towards enhanced and steady CO₂ capture in moist conditions," *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 14, pp. 100356, 2025.
- [6] Z. Chen, C.H. Ho, X. Wang, S.M. Vornholt, T.M. Rayder, T. Islamoglu, O.K. Farha, F. Paesani, K.W. Chapman, "Humidity-Responsive Polymorphism in CALF-20: A Resilient MOF Physisorbent for CO₂ Capture," *ACS Materials Letters*, vol. 5, no. 11, pp. 2942-2947, 2023.
- [7] R. Oktavian et al. "Gas adsorption and framework flexibility of CALF-20 explored via experiments and simulations." *Nature Communications* 15, no. 1, pp. 3898, 2024.
- [8] A. d. Freitas Gonçalves, E. Parazzi Lyra, S. Ramdas Chavan, P. L. Lewellyn, L. F. Mercier Franco, Y. Magnin. "Fundamental of CO₂ Adsorption and Diffusion in Subnanoporous Materials: Application to CALF-20." *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025.
- [9] K. Gopalsamy, D. Fan, S. Naskar, Y. Magnin, G. Maurin, "Engineering of an isoreticular series of CALF-20 metal-organic frameworks for CO₂ capture," *ACS Applied Engineering Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 96-103, 2024.
- [10] S. Kosawatthanakun et al. "Ultrafast CO₂ Capture from Dilute Streams in Quasi-Equipotential Pores of Metal-Organic Frameworks." *ACS Applied Materials & Interfaces* 17, no. 29, pp. 41911-41922, 2025.
- [11] D. A. Kang et al. "Thermally-induced phase transformations of CALF-20: insights into its phase stability and carbon capture properties." *Journal of Materials Chemistry A* 13, no. 24, pp.18892-18899, 2025.

- [12] M.S. Khodadadi, A. Ghaemi, "Predicting flue gas component adsorption in CALF-20: A molecular dynamics study anchored by experimental CO₂ capture," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 24, 2025.
- [13] Dubbeldam, D. Calero, S. Ellis, D. E. Snurr. "RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials." *Mol. Simul.* 42, no. 2 p. 81-101, 2016.
- [14] A. Rodrigues, "Perspectives on adsorption. what else a personal view," *Fluid Phase Equilib*, pp. 564, 2023.
- [15] A. Myers, J. Prausnitz. "Thermodynamics of mixed-gas adsorption." *AIChE* 11 pp. 121–127, 1965
- [16] Do, D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998.
- [17] A. Myers, P. Monson. "Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis. Adsorption." *Adsorption*, no. 20, pp. 591-622, 2014.
- [18] J. Swisher, L.C. Lin, J. Kim, "Evaluating mixture adsorption models using molecular simulation," *AIChE*, no. 59, pp. 3054–3064, 2013.
- [19] J. Butler, C. Ockrent. "Studies in electrocapillarity. Part III. The surface tensions of solutions containing two surface-active solutes." *Phys Chem* 34, p. 2841–2859, 1930.
- [20] J. Jain, V. Snoeyink, "Adsorption from bisolute systems on active," *Water Pollut Control Fed*, vol. 45, pp. 2463–2479, 1973.
- [21] S.L. Mayo, B.D. Olafson, Goddard, W. A. DREIDING, "A Generic Force Field for Molecular Simulations.," *Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8897-8909, 1990.
- [22] J.J. Potoff, J.I. Siepmann, "Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen," *AIChE*, vol. 47, no. 1, pp. 1676-1680, 2001.