

مدل سازی جذب سطحی دوجزئی غیرایده آل

حافظ مقصودی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در سیستم‌های جذب سطحی چند جزئی غیرایده آل، تئوری محلول جذب ایده آل (IAST) پیش‌بینی دقیقی از جذب تعادلی ارائه نمی‌کند. در این‌گونه سیستم‌های جذب، تئوری محلول جذب واقعی (RAST) می‌تواند با در نظر گرفتن ضرایب فعالیت ترمودینامیکی، پیش‌بینی دقیق‌تری ارائه کند به شرطی که ضرایب فعالیت توسط مدل ترمودینامیکی مناسبی بیان شود به طوری که قادر به پیش‌بینی مناسب ضرایب فعالیت همه اجزا به‌طور هم‌زمان باشد. در مقاله حاضر مدل RAST با ضرایب فعالیت ویلسون برای پیش‌بینی رفتار فاز جذب‌شده توسعه داده شده است. دریافتن ضرایب فعالیت اجزا، از رابطه گیس-دوهم فقط در دمای ثابت استفاده شده است زیرا فشار گسترش در طول فرایند جذب سطحی متغیر است. بر اساس سیستم‌های جذب بررسی شده، نتایج نشان داد که مدل مذکور، خطای متوسط پیش‌بینی غلظت‌های اجزا در فاز جذب‌شده را در بدترین حالت به حدود ۱۰٪ می‌رسد در حالی که این مقدار در مدل IAST بیش از ۵۰٪ است.</p>	<p>تاریخچه مقاله دریافت: ۵ بهمن ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۳۱ فروردین ۹۵ پذیرش نهایی: ۱۸ اردیبهشت ۹۵</p> <p>کلمات کلیدی: مدل سازی جذب سطحی غیرایده آل تئوری محلول جذب واقعی (RAST) ضرایب فعالیت ویلسون</p>
حقوق ناشر محفوظ است.	<p>* عهده دار مکاتبات hmaghsoudi@sut.ac.ir</p>

۱- مقدمه

فرایندهای جذب سطحی و جداسازی غشایی توسط زئولیت‌ها از روش‌های مناسب جداسازی مخلوط‌های گازی چند جزئی است [۱]. در فرایندهای مذکور گزینش پذیری نسبت به یک جزء به گزینش‌پذیری‌های جذبی و نفوذی وابسته است. بنابراین، دانستن خواص جذبی زئولیت‌ها برای بررسی توان جداسازی غشاها و جاذب‌ها بسیار ضروری است. در میان زئولیت‌ها با ساختار و ترکیب‌های شیمیایی گوناگون، زئولیت‌های MFI (ZSM-5 و Silicalite-1) در جداسازی مخلوط‌های گازی مختلف نظیر دی‌اکسید کربن از متان توسط فرایندهای غشایی [۲-۷] و جذب سطحی [۸-۱۱] بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است.

همانند طراحی هر واحد عملیاتی، طراحی تجهیزات صنعتی جذب سطحی نیازمند داده‌های تعادلی قابل اعتماد است که در فرایندهای جذب سطحی شامل مقادیر جذب شده اجزای موجود در فاز گاز در فشار و دمای مشخص است. به عبارت دیگر، طراحی دقیق ستون‌های جذب سطحی نیازمند اطلاعات دقیق از داده‌های تعادلی چند جزئی از مخلوط مورد نظر است. به دلیل اینکه سایت‌های جذب سطحی محدود هستند، اجزای جذب‌شونده در کنار هم به صورت رقابتی جذب می‌شوند و جذب یک جزء بر روی جذب دیگر اجزا اثر می‌گذارد. در مراجع، عموماً داده‌های تعادلی گازهای خالص بر روی جاذب‌های گوناگون اندازه‌گیری و ارائه شده است و بندرت جذب تعادلی چند جزئی اندازه‌گیری شده است. ای. گارسیا پِرز^۱ و همکاران جذب تک جزئی دی‌اکسید کربن، متان و نیتروژن را بر روی زئولیت MFI اندازه‌گیری و گزارش کرده‌اند و جذب مخلوط‌های دوجزئی از طریق شبیه‌سازی ماکولی بر روی زئولیت‌های MOR، MFI، JSV، ITE، CHA و DDR پیش‌بینی شده است [۱۲]. پی. لی^۲ و اف. اچ. تِزل^۳ جذب تعادلی تک جزئی و دوجزئی دی‌اکسید کربن و متان بر روی زئولیت سیلیکالیت اندازه‌گیری کردند [۱۱].

اگر سیستم‌های جذب سطحی ایده‌آل باشند، تنها با استفاده از ایزوترم‌های گازهای خالص می‌توان به پیش‌بینی مناسبی از ایزوترم‌های جذب چند جزئی دست یافت. در همین راستا، مدل‌های تئوری نظیر لانگمیر توسعه یافته، لانگمیر دو سایتی توسعه یافته، سیپس توسعه یافته، تئوری محلول جذب ایده‌آل^۴ (IAST)، تئوری محلول فضای خالی

فلوری-هاگینز^۵ (FH-VST) و مدل‌های آماری ارائه شده‌اند. در اکثر موارد، مقادیر پیش‌بینی شده در جذب تعادلی چند جزئی اختلاف زیادی با مقادیر تجربی دارند [۹]. مدل لانگمیر توسعه یافته یک مدل ساده است که به دلیل سادگی و پارامترهای کم به‌وفور استفاده می‌شود اما ناسازگاری ترمودینامیکی در برخی از سیستم‌های جذب دیده می‌شود چراکه ظرفیت جذب جاذب برای اجزای مختلف متفاوت است [۱۳، ۱۴]. اما تئوری محلول جذب ایده‌آل که توسط مایرز^۶ و پرازنیتز^۷ در سال ۱۹۶۵ میلادی ارائه شد، به‌عنوان یک مدل جایگزین است که از نظر ترمودینامیکی سازگار است [۱۵]. این مدل به‌طور موفقیت‌آمیزی برای سیستم‌های جذب گازی و مایع استفاده شده است اما انحراف از سیستم‌های ایده‌آل برای مایع و گاز مشاهده شده است [۱۳]. این انحراف می‌تواند به دلیل ناهمگنی سطح انرژی جامد یا برهمکنش‌های بین موکول‌های جذب‌شده باشد. بنابراین مدل‌های دیگری نظیر تئوری محلول جذب واقعی^۸ (RAST) پیشنهاد شده‌اند که می‌توانند با استفاده از تعریف ضرایب فعالیت اجزا در فاز جذب‌شده، پیش‌بینی دقیق‌تری از مقادیر جذب‌شده ارائه نمایند. در واقع تئوری محلول جذب واقعی بر مبنای تئوری محلول جذب ایده‌آل است که در آن پیچیدگی و غیرایده‌آلی سیستم جذب از طریق وارد کردن ضرایب فعالیت لحاظ شده است.

در مدل RAST، دقت پیش‌بینی فاز جذب‌شده وابسته به دقت محاسبه و تخمین ضرایب فعالیت اجزا توسط مدل است. در مراجع قابل دسترس، مدل ضرایب فعالیت بر اساس مدل‌های موجود در فاز مایع و بر اساس رابطه گیبس-دوهم در دما و فشار ثابت بیان شده است در حالی که این رابطه نمی‌تواند در سیستم جذب سطحی صادق باشد و در نتیجه خطای محاسبات را افزایش می‌دهد. بنابراین، در این مقاله تئوری محلول جذب واقعی برای جذب دوجزئی گازها بر روی جامد جاذب بر اساس مدل RAST و یافتن ضرایب فعالیت اجزا در فاز جذب‌شده از رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت توسعه داده شده است. مدل ضرایب فعالیت همانند ویلسون متناسب با سیستم‌های جذب سطحی انتخاب شده است. مدل ارائه شده با استفاده از داده تجربی جذب دوجزئی دی‌اکسید کربن و متان بر روی زئولیت ZSM-5 و نیز جذب دوجزئی سولفید هیدروژن و پروپان بر روی زئولیت موردنیت که سیستم‌های غیرایده‌آل هستند راستی آزمایی شده است. نتایج

⁵ Flory-Huggins Vacancy Solution Theory⁶ Myers⁷ Prausnitz⁸ Real Adsorption Solution Theory¹ E. Garcia Perez² P. Li³ F. H. Tezel⁴ Ideal Adsorption Solution Theory

داده ایزوترم اجزای خالص را ندارد [۱۳]. هرچند که مدل پیش‌گویی کننده‌ی RAST با عنوان PRAST^۳ توسط ساکوت ساکوت و همکاران ارائه شده است [۲۰]. بنابراین معادلات حاکم بر سیستم به صورت معادلات ۱ و ۵ به همراه ۶ و ۷ است:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \left(\frac{1}{q_t} - \sum \frac{x_i}{q_i^0} \right) dz \quad (6)$$

$$\sum x_i - 1 = \sum \frac{p}{\gamma_i p_i^0} y_i - 1 = 0 \quad (7)$$

فرض معادله ۶ دمای ثابت است و شرط سازگاری ترمودینامیکی بیان‌گر صدق معادلات ضرایب فعالیت در رابطه گیبس-دوهم است. اگر علاوه بر دمای ثابت، بتوان فشار گسترش را نیز ثابت فرض کرد آنگاه معادله ۸ حاصل می‌شود:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (8)$$

از مدل‌های ضرایب فعالیت در فاز مایع مانند مارگولس، ویلسون [۲۱]، UNIQUAC و NRTL [۱۸] برای محاسبه ضرایب فعالیت فاز جذب‌شده نیز استفاده می‌شود. مدل‌های ضرایب فعالیت فاز مایع در رابطه گیبس-دوهم به فرم معادله ۸ صدق می‌کنند زیرا تعادل‌ها در فشار و دمای ثابت انجام می‌شود. بررسی برخی از سیستم‌های جذب چند جزئی نشان می‌دهد که یکی از اجزای جذب‌شده انحراف مثبت از حالت ایده‌آل دارد در حالی که جز دیگر انحراف منفی دارد. به این معنی که مقدار جذب‌شده تجربی یکی از اجزا کمتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط تئوری محول جذب ایده‌آل و دیگری بیشتر از آن است. بنابراین، ضریب فعالیت یک جز بزرگ‌تر از یک و دیگری کوچک‌تر از یک است. اما بررسی مدل‌های ترمودینامیکی ضرایب فعالیت فاز مایع نشان می‌دهد که هیچ‌کدام از آن‌ها نمی‌تواند همزمان ضریب فعالیت یک جزء را بزرگ‌تر از یک و دیگری را کوچک‌تر پیش‌بینی کند [۱۳]. علت آن این است که ضرایب فعالیت فاز مایع در رابطه گیبس-دوهم در دما و فشار ثابت صدق می‌کنند در حالی که در فرایندهای جذب سطحی ثابت نگه‌داشتن فشار گسترش غیرممکن است [۲۲]. تمامی ضرایب فعالیت فاز جذب‌شده بایستی دو شرط اساسی ترمودینامیکی زیر را داشته باشند:

۱- ضریب فعالیت جزء i بایستی به سمت یک میل کند زمانی که کسر مولی آن جزء در فاز جذب‌شده به سمت یک میل می‌کند (رابطه ۹)

۲- اگر فشار گسترش به سمت صفر میل کند پوشش سطح جامد نیز به سمت صفر میل می‌کند و تمامی ضرایب فعالیت اجزا بایستی به سمت یک میل کند (رابطه ۱۰)

نشان داد که مدل مذکور، خطای متوسط پیش‌بینی غلظت‌های اجزا در فاز جذب‌شده را به کمتر از ۱۰٪ می‌رساند در حالی که این مقدار در مدل IAST در برخی موارد بیش از ۵۰٪ است. با ارائه مدل مربوط به ضرایب فعالیت اجزا در فاز جذب‌شده می‌توان به مدل‌سازی دقیق‌تر سیستم جذب سطحی مذکور پرداخت.

۲- تئوری و مدل‌سازی

تئوری محلول جذب ایده‌آل در سال ۱۹۶۵ میلادی توسط مایرز و پرازنیتز برای جذب تعادلی سیستم‌های چند جزئی ارائه شد. مزیت این مدل آن است که تنها با استفاده از ایزوترم‌های جذب تعادلی گازهای خالص و با فرض ایده‌آل بودن فاز جذب‌شده (هیچ برهمکنشی بین اجزای جذب‌شده وجود نداشته باشد [۱۶])، به پیش‌بینی مقادیر جذب‌شده می‌پردازد [۱۷، ۱۸]. توصیف ریاضی این مدل به صورت زیر است:

$$z = \frac{A\pi}{R_g T} = \int_0^p \frac{q_t}{p} dp = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i}{p} dp \quad (1)$$

$$x_i = \frac{p}{p_i^0} y_i \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_t} = \sum \frac{x_i}{q_i^0} \quad (3)$$

$$\sum x_i - 1 = \sum \frac{p}{p_i^0} y_i - 1 = 0 \quad (4)$$

که در آن‌ها، A سطح جذب، π فشار گسترش^۱، z فشار گسترش کاهیده^۲، p_i^0 فشار فرضی جزء i که همان فشار گسترش را بر روی جاذب اعمال می‌کند، p فشار کل، q_i مقدار جذب‌شده جزء i که توسط معادله ایزوترم آن بیان می‌شود، x_i کسر مولی جزء i در فاز جذب‌شده، y_i کسر مولی جزء جذب‌شونده در فاز گاز، q_t مقدار کل جذب‌شده و q_i^0 مقدار جذب‌شده جزء i در فشار فرضی p_i^0 است. مقادیر و غلظت‌های اجزای جذب‌شده به صورت حدس و خطا محاسبه می‌شود [۱۹]. اگر اجزای فاز جذب‌شده باهم برهمکنش داشتند (یعنی معادله ۲ برقرار نباشد)، از تئوری محلول جذب واقعی (RAST) استفاده می‌شود. در این حالت با معرفی ضرایب فعالیت اجزا در فاز جذب‌شده (γ)، سیستم دقیق‌تر توصیف می‌شود. بنابراین، معادله ۵ جایگزین معادله ۲ می‌شود.

$$\gamma_i p_i^0 x_i = p y_i \quad (5)$$

در معادله ۵، برای به دست آوردن ضرایب فعالیت γ_i نیاز به داده‌های تعادلی چند جزئی است. بنابراین، مدل RAST برخلاف مدل IAST خاصیت پیش‌بینی‌کنندگی تنها از روی

^۱ Spreading pressure

^۲ Reduced spreading pressure

^۳ Predictive Real Adsorption Solution Theory

مدل SPD با معادله ویلسون (معادله ۱۱) برای جز ۱ در یک سیستم جذب دوجزئی به صورت زیر درمی آید:

$$\ln \gamma_1 = (1 - e^{-cz}) \{1 - \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12})\} z - \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{12} + x_2} \right) \quad (12)$$

برای این سیستم، رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت (معادله ۶) به صورت زیر درمی آید:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = \left(\frac{1}{q_t} - \frac{x_1}{q_1^0} - \frac{x_2}{q_2^0} \right) dz \quad (13)$$

$$d \ln \gamma_2 = \frac{1}{x_2} \left(\frac{1}{q_t} - \frac{x_1}{q_1^0} - \frac{x_2}{q_2^0} \right) dz - \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (14)$$

$$d \ln \gamma_1 = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial z} dz \quad (15)$$

با استفاده از معادله ضریب فعالیت جز ۱ و مشتق گیری از آن (معادله ۱۵) و سپس انتگرال گیری از معادله ۱۴ می توان معادله ضریب فعالیت جز ۲ را به دست آورد. پس از انتگرال گیری معادله زیر به دست می آید:

$$\ln \gamma_2 = f(z) - \frac{x_1}{x_2} \ln \gamma_1 - (1 - e^{-cz}) \{ \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + \frac{\Lambda_{12}^2}{(\Lambda_{12} - 1)(x_1 + x_2 \Lambda_{12})} + \frac{\Lambda_{21}}{(\Lambda_{21} - 1)(x_2 + x_1 \Lambda_{21})} \} \quad (16)$$

برای پیدا کردن $f(z)$ دو شرط اساسی ترمودینامیکی ضرایب فعالیت باید اعمال شوند. اعمال شرط اول به معادله زیر منجر می شود.

$$f(z) = (1 - e^{-cz}) \left\{ \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12} - 1} + \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} - 1} \right\} \quad (17)$$

اعمال شرط دوم به معادله زیر منجر می شود:

$$\lim_{z \rightarrow 0} f(z) = 0 \quad (18)$$

با استفاده از برازش داده های تجربی حاصل از معادله ۱۶ و دو شرط ترمودینامیکی برای مقادیر $f(z)$ ، می توان معادله مربوط به آن را پیدا کرد.

۳- نتایج و بحث

برای پیدا کردن ضرایب فعالیت اجزا در فاز جذب شده، به داده های تجربی زیر نیاز است [۲۱]:

- ۱- فشار کل فاز گاز و نیز ترکیب درصد آن
- ۲- ترکیب درصد اجزا در فاز جذب شده
- ۳- فشار گسترش مخلوط

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln \gamma_i = 1 \quad (9)$$

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \ln \gamma_i = 1 \quad (10)$$

برخلاف ضرایب فعالیت در فاز مایع که فقط تابع دما و ترکیب درصد فاز مایع است، ضرایب فعالیت در فاز جذب شده علاوه بر دما، تابع ترکیب درصد و فشار گسترش کاهیده نیز هستند. بنابراین تخمین ضرایب فعالیت بر اساس معادلات موجود در فاز مایع از لحاظ ترمودینامیکی سازگار نیست زیرا فشار کاهیده را لحاظ نمی کنند. بنابراین، تالو^۱ و زویبل^۲ مدل های ضرایب فعالیت وابسته به فشار گسترش (SPD^۳) را پیشنهاد دادند [۲۲-۲۴]. آن ها ثابت کردند که ضرایب فعالیت تئوری بر اساس مدل های موجود در فاز مایع از پیش بینی فاز جذب شده عاجزند زیرا ثابت نگه داشتن فشار گسترش در حین عملیات جذب سطحی غیرممکن است. بنابراین، مدل های ضرایب فعالیت فاز جذب شده بایستی در معادله ۶ (رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت) صدق کنند.

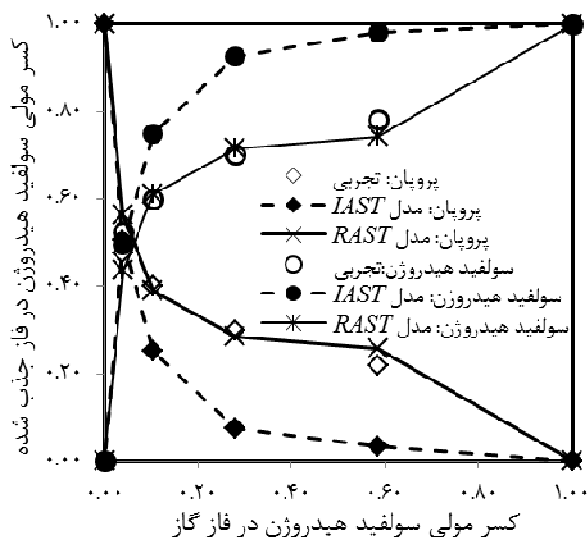
در مقاله حاضر، مدل SPD برای معادله ویلسون به صورت معادله ۱۱ انتخاب شده است [۲۴]. این فرم از معادله ضرایب فعالیت تضمین کننده شرط دوم (معادله ۱۰) است هر چند که با فرض ثابت بودن فشار گسترش در رابطه گیبس دوهم به دست آمده است. بنابراین به طور کلی نمی تواند برای تمامی سیستم های جذب سطحی صادق باشد. به عبارت دیگر، در برخی از سیستم های جذب غیر ایده آل، از پیش بینی همزمان ضرایب فعالیت بزرگ تر از یک برای یک جزء و کوچک تر از یک برای جزء دیگر عاجز است. بنابراین، در این مقاله برای سیستم دوجزئی، شکل SPD معادله ویلسون برای محاسبه ضرایب فعالیت یک جزء استفاده و سپس با استفاده از رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت، معادله ضریب فعالیت جز دیگر محاسبه شد تا به طور کامل از نظر ترمودینامیکی سازگار باشد. بنابراین، نوآوری این مقاله توسعه مدل RAST و یافتن ضرایب فعالیت از رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت است در حالی که تاکنون در مراجع قابل دسترس مستقیماً از روی روابط مربوط به ضرایب فعالیت فاز مایع (رابطه گیبس-دوهم در فشار و دمای ثابت) استفاده شده است.

$$\ln \gamma_k = (1 - e^{-cz}) \left\{ 1 - \ln \left(1 - \sum_j^N x_j \Lambda_{kj} \right) - \sum_i^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{1 - \sum_j^N x_j \Lambda_{ij}} \right\} \quad (11)$$

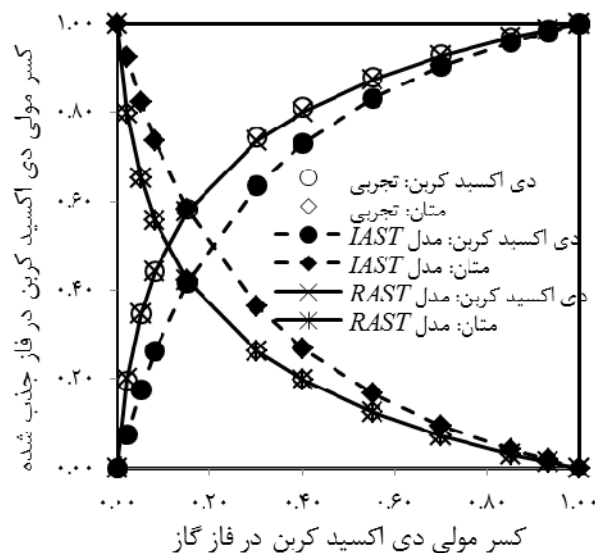
¹Talu

²Zwiebel

³Spreading Pressure Dependent



شکل (۲) مقایسه مقادیر تجربی کسر مولی اجزاء در فاز جذب شده با مقادیر محاسبه شده با مدل های IAST و RAST در جذب $H_2S-C_3H_8$ بر روی زئولیت MOR



شکل (۱) مقایسه مقادیر تجربی کسر مولی اجزاء در فاز جذب شده با مقادیر محاسبه شده با مدل های IAST و RAST در جذب CO_2-CH_4 بر روی زئولیت ZSM-5

کنند. جذب رقابتی دی اکسید کربن-متان و سولفید هیدروژن-پروپان اتفاق می افتد و زمانی که یکی از اجزا جذب قوی و دیگری جذب ضعیفی داشته باشد پیش بینی مدل های مذکور برای جز با جذب ضعیف خطای بیشتری دارد.

برای مدل سازی سیستم های مذکور با مدل RAST، ضرایب فعالیت دی اکسید کربن با شکل SPD معادله ویلسون برازش شدند و سپس با استفاده از کد برنامه نویسی با زبان C^{++} به محاسبه مقادیر و غلظت های جذب شده پرداخته شد. در محاسبات RAST از مدل IAST برای حدس اولیه مقادیر و غلظت های فاز جذب شده و نیز فشار گسترش استفاده شده است. الگوریتم محاسبات استفاده شده در برنامه کامپیوتری بر اساس مدل RAST در شکل ۳ آورده شده است.

مقادیر ثابت پارامترهای حاصل از نتایج برازش ضرایب فعالیت دی اکسید کربن در جدول ۲ آورده شده است. با استفاده از ثوابت به دست آمده و معادلات ۱۱ و ۱۶ مقادیر ضرایب فعالیت جزء ۲ محاسبه شدند. نتایج حاصل برای سیستم جذب CO_2-CH_4 و $H_2S-C_3H_8$ به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ آورده شده است. متوسط درصد خطاهای نسبی در محاسبه ضرایب فعالیت جزء ۲ بر اساس معادله ۱۱ برای سیستم جذب CO_2-CH_4 و $H_2S-C_3H_8$ به ترتیب ۶۸٪ و ۴۱٪ است. در حالی که این مقادیر بر اساس معادله ۱۶ (توسعه داده شده در این مقاله) به ترتیب به ۱۲٪ و ۷/۵٪ کاهش می یابد. علت خطای بسیار بالا در سیستم $H_2S-C_3H_8$ کوچک بودن ضریب فعالیت پروپان در غلظت های کم است

داده های مذکور برای سیستم جذب CO_2-CH_4 از کارهای انجام شده توسط تزل و هارلیک^{۱۵} [۸، ۱۰] استخراج و برای سیستم جذب دوجزئی $H_2S-C_3H_8$ از کارهای تجربی جونگ هو یون^{۱۶} و همکاران [۲۴] مورد استفاده قرار گرفته است. تزل و هارلیک جذب تعادلی دوجزئی دی اکسید کربن و متان را بر روی زئولیت ZSM-5 با $Si/Al=280$ در دمای $^{\circ}C$ ۴۰ و فشار یک اتمسفر اندازه گیری و گزارش کرده اند. در جذب مذکور، از ۱۶/۵ درصد وزنی کائولن به عنوان بایندر استفاده شده است که این بایندر نقش قابل اغماضی در جذب دارد. همچنین، جونگ هو یون و همکاران جذب مخلوط دوجزئی سولفید هیدروژن و پروپان را بر روی زئولیت موردنیت در دمای $^{\circ}C$ ۴۰ و فشار ۸/۱۳ kPa انجام داده اند. ابتدا از روش تئوری محلول جذب ایده آل (IAST) برای مدل سازی رفتار فاز جذب شده استفاده شد. نتایج حاصل در شکل های ۱ و ۲ و همچنین متوسط درصد خطاهای نسبی در جدول ۱ آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که مدل IAST از پیش بینی دقیق رفتار فاز جذب شده عاجز است.

کاهش شدید جذب متان با افزایش غلظت دی اکسید کربن در غلظت های پایین، خاطر جذب رقابتی و غالب بودن جذب دی اکسید کربن در این ناحیه است. این نتایج منطبق بر نتایج مدل سازی مقاله مذکور است. تزل و هارلیک نیز به این نتیجه رسیدند که مدل های لانگمیر توسعه یافته، IAST و FH-VST نمی توانند غلظت های جذب شده را دقیق پیش بینی

¹⁵Harlick

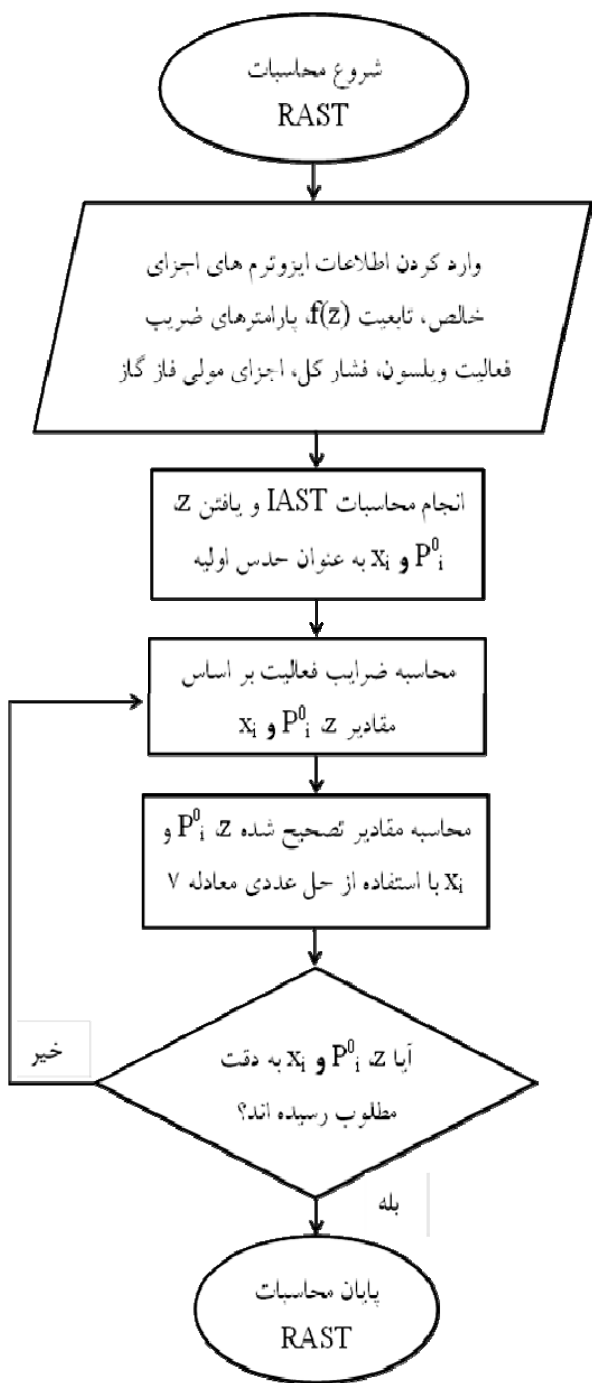
¹⁶Jeong Ho Yun

جدول (۲) مقادیر پارامترهای مدل SPD معادله ویلسون حاصل از برازش ضرایب فعالیت دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن

پارامتر	CO ₂ (1)-CH ₄ (2)	H ₂ S(1)-C ₃ H ₈ (2)
	۲/۹۱۵۳	۲/۳۲۵۹
	۲/۵۸۰۵	۰
	۱/۳۱۷۷	۰/۴۸۲۱

جدول (۱) مقدار متوسط درصد خطاهای نسبی در پیش‌بینی غلظت‌های فاز جذب‌شده با مدل‌های IAST و RAST

مدل	IAST	RAST
CO ₂	۲۱/۳	۰/۷۱
CH ₄	۳۲/۷	۳/۸۳
H ₂ S	۲۲/۰	۶/۴
C ₃ H ₈	۵۰/۸	۱۰/۹



شکل (۳) الگوریتم محاسبات استفاده شده در برنامه کامپیوتری بر اساس مدل RAST

درحالی که معادله ۱۱ آن را بیشتر از یک تخمین می‌زند. به‌عنوان مثال زمانی که جزء مولی پروپان در فاز گاز ۰/۴۱۶ است، ضریب فعالیت تجربی آن در حدود ۰/۰۸ است. درحالی که با معادله ۱۱ مقدار ۱/۱۱ محاسبه می‌شود. علت آن این است که معادله ۱۱ با فرض ثابت بودن فشار گسترش به دست آمده است درحالی که در سیستم جذب سطحی موردبررسی صادق نیست. بنابراین، محاسبات با ضرایب فعالیت مذکور نیز از دقت پیش‌بینی خوبی برخوردار نخواهند بود. بنابراین، برای پیدا کردن ضرایب فعالیت جزء ۲ (متان و پروپان)، از معادلات ۱۸-۱۲ استفاده شد تا مقدار تابع $f(z)$ به دست آید. شکل ۶ مقادیر تجربی تابع مذکور را در سیستم‌های جذب موردبررسی نشان می‌دهد.

بر اساس برازش داده‌های تجربی تابع مذکور برای سیستم جذب CO₂-CH₄ و H₂S-C₃H₈ به ترتیب به‌صورت معادلات ۱۹ و ۲۰ به دست می‌آید:

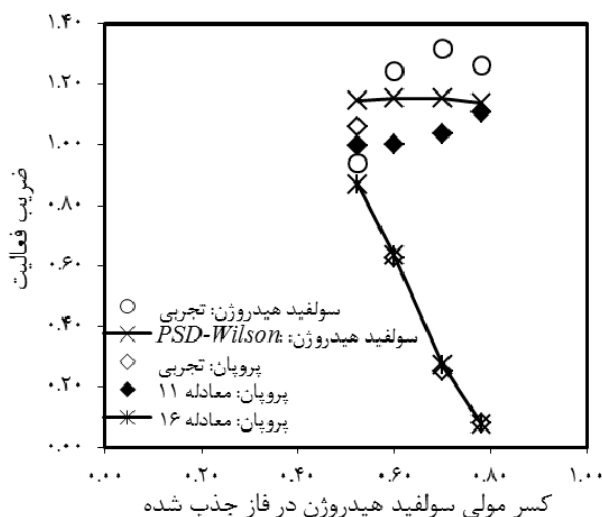
$$f_{CH_4}(z) = 2.6679z + 0.0945 \quad (19)$$

$$f_{C_3H_8}(z) = -0.2304z^2 + 1.09z + 0.0945 \quad (20)$$

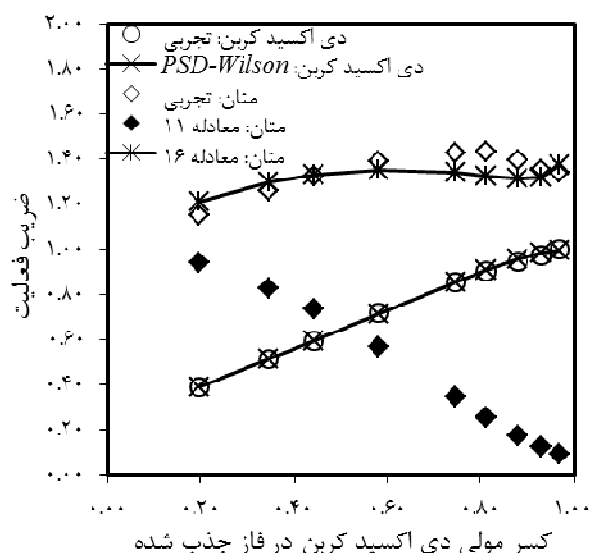
با جایگذاری تابع $f(z)$ به دست آمده در معادله ۱۶ و بر اساس پارامترهای جدول ۲، ضریب فعالیت جزء ۲ (متان و پروپان) به دست می‌آیند. نتایج مدل‌سازی بر اساس ضرایب فعالیت به دست آمده در شکل‌های ۱ و ۲ و همچنین متوسط درصد خطاهای نسبی در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که مدل RAST با ضرایب فعالیت به دست آمده، غلظت فازهای جذب‌شده را با دقت خوبی پیش‌بینی می‌کند. دقت پیش‌بینی در محاسبه غلظت جزء ۲ (جزئی که جذب ضعیف‌تری دارد) بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد به‌طوری که خطای محاسبات غلظت آن جزء در فاز جذب‌شده برای سیستم جذب CO₂-CH₄ و H₂S-C₃H₈ به ترتیب از ۳۲/۷٪ و ۵۰/۸٪ به ۳/۸۳٪ و ۱۰/۹٪ کاهش می‌یابد. روش ارائه‌شده در این مدل می‌تواند برای سایر سیستم‌های جذب سطحی غیرآبده‌آل به‌صورت دوجزئی و چند جزئی نیز بکار رود.

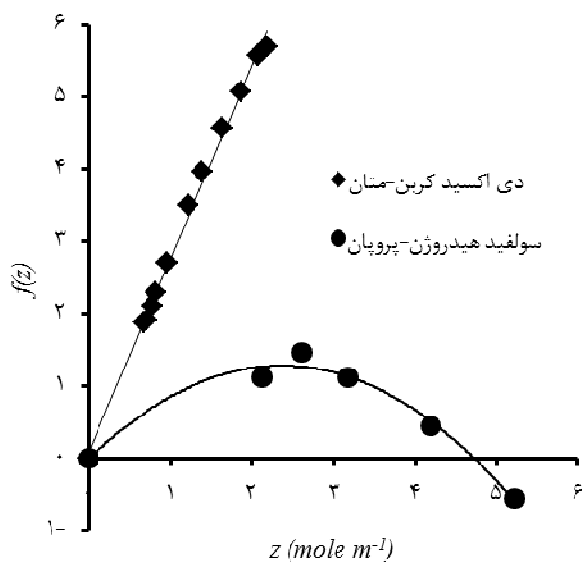
مدلسازی جذب سطحی دوجزئی غیرایده آل



شکل (۵) ضرایب فعالیت تجربی و محاسبه شده سولفید هیدروژن و پروپان در فاز جذب شده



شکل (۴) ضرایب فعالیت تجربی و محاسبه شده دی اکسید کربن و متان در فاز جذب شده



شکل (۶) برازش مقادیر تجربی تابع $f(z)$

۵- علائم اختصاری و نمادها

- ۴ سطح جذب (m^2)
- ۵ عددی ثابت در شکل PSD معادله ویلسون ($mole^{-1} m$)
- ۶ فشار ($kgm^{-1}s^{-2}$)
- ۷ مقدار جذب شده ($mmoleg^{-1}$)
- ۸ ثابت جهانی گازها ($Jmole^{-1}K^{-1}$)
- ۹ دما (K)
- ۱۰ کسر مولی در فاز جذب شده
- ۱۱ کسر مولی در فاز گاز
- ۱۲ فشار گسترش کاهیده ($molem^{-1}$)

۴- نتیجه گیری

در سیستم‌های جذب سطحی چند جزئی، مدل‌های تئوری نظیر لانگمیر توسعه یافته، لانگمیر دو سایتی توسعه یافته، سیپس توسعه یافته، تئوری محلول جذب ایده آل (IAST)، تئوری محلول فضای خالی فلوری-هاگینز (FH-VST) و مدل‌های آماری ارائه شده‌اند. مدل‌های مذکور پیش‌بینی دقیقی از جذب تعادلی چند جزئی در سیستم‌های غیرایده آل جایی که جذب رقابتی حاکم است و یک جزء جذب قوی و دیگری جذب ضعیفی دارد، ارائه نمی‌کنند. تئوری محلول جذب واقعی (RAST) می‌تواند با در نظر گرفتن ضرایب فعالیت ترمودینامیکی پیش‌بینی دقیق‌تری ارائه کند به شرطی که ضرایب فعالیت توسط مدل ترمودینامیکی مناسبی بیان شود به طوری که قادر به پیش‌بینی مناسب ضرایب فعالیت همه اجزا به‌طور هم‌زمان باشد. در مقاله حاضر RAST با ضرایب فعالیت ویلسون با مدل SPD برای پیش‌بینی رفتار فاز جذب شده در سیستم جذب دوجزئی غیرایده آل توسعه داده شده است. در توسعه مدل، از رابطه گیبس-دوهم در دمای ثابت استفاده شد زیرا در برخی سیستم‌های جذب فرض ثابت بودن فشار گسترش خطای زیادی در محاسبه ضرایب فعالیت و در نتیجه پیش‌بینی رفتار فاز جذب شده ایجاد می‌کند. بر اساس نتایج به دست آمده، دقت پیش‌بینی در محاسبه غلظت جزء ۲ (جزئی که جذب ضعیف‌تری دارد) بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد به طوری که خطای محاسبات غلظت آن جزء در فاز جذب شده برای سیستم جذب CO_2-CH_4 و $H_2S-C_3H_8$ به ترتیب از ۳۲/۷٪ و ۵۰/۸٪ به ۳/۸۳٪ و ۱۰/۹٪ کاهش می‌یابد.

علائم یونانی

- 1 ضریب فعالیت در فاز جذب شده
/ پارامتر برهمکنش اجزا در معادله ویلسون
1 فشار گسترش (Jm^{-3})

بالانویس ها

- (حالت فرضی

زیرنویس ها

- 1, جز جذب شونده
1 تعداد کل اجزای جذب شونده
1 کل

۶- مراجع

- adsorption by ZSM-5 with SiO_2/Al_2O_3 ratio of 30", *Separation science and technology*, 37, 33-60
- [10] P. J. Harlick, F. H. Tezel (2001)"CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ binary adsorption isotherms with H-ZSM5: The importance of experimental data regression with the concentration pulse method", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 236-245
- [11] P. Li, F. H. Tezel (2007)"Pure and binary adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on silicalite, *Separation Science and Technology*, 42, 3131-3153
- [12] E. Garcia-Perez, J. B. Parra, C. O. Ania, A. Garcia-Sanchez, J. Van Baten, R. Krishna, D. Dubbeldam, S. Calero (2007)"A computational study of CO₂, N₂, and CH₄ adsorption in zeolites", *Adsorption*, 13, 469-476
- [13] A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra (2012)"A Real Adsorbed Solution Theory model for competitive multicomponent liquid adsorption onto granular activated carbon", *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 45-50
- [14] W. J. Thomas, B. D. Crittenden (1998)*Adsorption technology and design*: Butterworth-Heinemann
- [15] A. Myers, J. M. Prausnitz (1965) "Thermodynamics of mixed-gas adsorption", *AIChE Journal*, 11, 121-127
- [16] D. M. Ruthven (2008)*Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids*, in: *Adsorption and Diffusion*, Springer
- [17] A. S. Alexander, H. Erling (2002)"Multicomponent Adsorption: Principles and Models", *Theory, Modeling, and Analysis*, 375
- [18] S. Sochard, N. Fernandes, J. M. Reneaume (2010)"Modeling of adsorption isotherm of a binary mixture with real adsorbed solution theory and nonrandom two-liquid model", *AIChE journal*, 56, 3109-3119
- [19] H. Maghsoudi (2015)"Equilibrium adsorption analysis of microporous adsorbents in propene/propane binary mixture separation", *Adsorption*, 21, 547-556
- [20] M. Sakuth, J. Meyer, J. Gmehling (1998)"Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY)", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37, 267-277
- [21] D. D. Do (1998)*Adsorption analysis: equilibria and kinetics*: Imperial College Press
- [22] O. Talu, I. Zwiebel (1986)"Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures", *AIChE journal*, 32, 1263-1276
- [23] O. Talu, I. Zwiebel (1987)"Spreading pressure dependent equation for adsorbate phase activity coefficients", *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 5, 81-91
- [24] J. H. Yun, H. C. Park, H. Moon (1996)"Multicomponent adsorption calculations based on adsorbed solution theory", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13, 246-254
- [1] S. Bhadra, S. Farooq (2011)"Separation of methane-nitrogen mixture by pressure swing adsorption for natural gas upgrading", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 14030-14045
- [2] M. Othman, S. Tan, S. Bhatia (2009)"Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite-silica film deposited on gamma-alumina support", *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 138-144
- [3] M. Bernal, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria (2004)"Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI-type zeolite membranes", *AIChE journal*, 50, 127-135
- [4] T. Q. Gardner, J. L. Falconer, R. D. Noble (2002)"Adsorption and diffusion properties of zeolite membranes by transient permeation", *Desalination*, 149, 435-440
- [5] K. Makrodimitris, G. K. Papadopoulos, D. N. Theodorou (2001)"Prediction of permeation properties of CO₂ and N₂ through silicalite via molecular simulations", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 777-788
- [6] J. C. Poshusta, R. D. Noble, J. L. Falconer (1999)"Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes", *Journal of membrane science*, 160, 115-125
- [7] W. Zhu, P. Hrabanek, L. Gora, F. Kapteijn, J. A. Moulijn (2006)"Role of adsorption in the permeation of CH₄ and CO₂ through a silicalite-1 membrane", *Industrial & engineering chemistry research*, 45, 767-776
- [8] P. Harlick, F. Tezel (2003)"Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO_2/Al_2O_3 ratio of 280", *Separation and purification technology*, 33, 199-210
- [9] P. Harlick, F. Tezel (2002)"Adsorption of carbon dioxide, methane, and nitrogen: pure and binary mixture

Modeling of non-ideal binary adsorption

Hafez Maghsoudi

Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

ABSTRACT

At non-ideal multicomponent adsorption systems, adsorbed phase behavior is not well predicted by ideal adsorption solution theory (IAST). At these systems, real adsorption solution theory (RAST) can present more accurate predictions by introducing adsorbed phase activity coefficients provided that they are obtained with a suitable thermodynamic model. In this paper, RAST with Wilson equation was developed for modeling of adsorbed phase behavior. In obtaining activity coefficients of components, Gibbs–Duhem equation at only constant temperature was utilized because the spreading pressure varies at the adsorption process. According to the results of the systems investigated, it was revealed that the model reduces the average prediction errors to about 10% (in worst case) while it is more than 50% by IAST.

ARTICLE INFO

Article history:

Received in: January 25, 2016

Revised from: April 19, 2016

Accepted: May 07, 2016

Key words:

Non-ideal adsorption modeling
Real adsorption solution theory (RAST)

Wilson activity coefficients

All right reserved.

* Corresponding author
hmaghsoudi@sut.ac.ir