

## بررسی جذب سطحی کربن مونوکسید، هیدروژن و متان بر روی غربال مولکولی کربنی

حمیدرضا بزرگ زاده<sup>۱\*</sup>، زهرا موسوی<sup>۲</sup> و محمدرضا قاسمی<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار شیمی فیزیک، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۲، بازنگری: مهر ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

**چکیده:** فرایند جداسازی گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان از مخلوط گازها دارای اهمیت ویژه‌ای در صنایع شیمیایی است. در این پژوهش، مقدار جذب این گازها بر روی غربال مولکولی کربنی (CMS) در دمای ۲۰ °C در گستره فشار ۲۰۰ تا ۳۵۰۰ kPa به روش حجمی مورد بررسی قرار گرفته است. بیشترین مقدارهای جذب کربن مونوکسید، هیدروژن و متان به ترتیب ۶٫۹۸، ۳٫۳۹ و ۲٫۷۷ mmol.g<sup>-1</sup> به دست آمده است. نمودار همدمای جذب این گازها با استفاده از نرم افزار اکسل، منطبق با مدل لانگمیر ارزیابی شده است. نمودار همدمای جذب لانگمیر نشان می‌دهد که سرعت جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان با غربال مولکولی کربنی بر اساس تفاوت در سرعت جذب این گازها صورت می‌گیرد و از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با استفاده از مدل دوبینین رادوشکویچ (DR) حداکثر حجم گاز جذب شده در ریز حفره‌ها و انرژی پتانسیل جذب برای پیش بینی نوع جذب محاسبه شد. انرژی پتانسیل به دست آمده برای جذب کربن مونوکسید، هیدروژن و متان به ترتیب ۷٫۹۵، ۷٫۷۸ و ۷٫۷۹ kJ.mol<sup>-1</sup> به دست آمده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، غربال مولکولی کربنی، همدمای لانگمیر، مدل سینتیکی، مدل دوبینین رادوشکویچ

### مقدمه

مشخصی دارند که توزیع اندازه حفره‌ها در آن‌ها یکسان است. این ویژگی‌ها منجر به جذب مولکول‌های گاز با اندازه‌های مشخص به طور انتخابی می‌شود. این مواد با ساختاری متخلخل دارای سطح ویژه بالایی هستند که توانایی پتانسیل جذب آن‌ها را افزایش می‌دهد [۸]. این نوع جاذب از مواد سلولزی مانند چوب، زغال چوب، برگ، سبوس، انواع حبوبات و پوست میوه‌های جنگلی (گردو، بادام، فندق، نارگیل و...) و از مواد زغال سنگی مانند کک، زغال سنگ نارس و قیر ساخته می‌شود [۹]. غربال‌های مولکولی کربنی به دلیل ماهیت خنثی بودن و همچنین داشتن ساختار منحصر به فرد، در

جداسازی گازها از یکدیگر در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و با توجه به این که در بسیاری از فرایندهای پالایشگاهی جداسازی گازهای CH<sub>4</sub>، H<sub>2</sub>، CO، O<sub>2</sub>، CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> اهمیت زیادی دارد، پژوهش‌های بسیاری برای جداسازی و جذب این گازها با استفاده از جاذب‌های متفاوتی مانند کربن فعال [۱ و ۲]، لیاف کربن [۳ و ۴]، ژئولیت‌ها [۵]، نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره انجام شده است [۶ و ۷]. در بین جاذب‌های کربنی، غربال‌های مولکولی کربنی به دلیل داشتن ساختار ویژه حفره‌های

شد. پودر کربن با افزودنی مناسب و در صد کمی رطوبت با استفاده از دستگاه قرص زنی به قرص‌های کربنی تبدیل شد و در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در حضور نیتروژن عملیات کلسینه شدن انجام شد.

#### شناسایی غربال مولکولی کربنی ساخته شده

با استفاده از روش BET سطح ویژه کل غربال مولکولی کربنی ساخته شده که با به‌کارگیری روش BET اندازه‌گیری شد،  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  بود. از آنجایی که در روش BET از نیتروژن برای محاسبه سطح ویژه استفاده می‌شود و چون قطر حفره‌های غربال‌های مولکولی کربنی کوچک‌تر از ۲ نانومتر هستند، داده‌های به‌دست آمده از این روش دقت خوبی برای تعیین اندازه حجم حفره‌ها نخواهد داشت، از این‌رو، با نتیجه‌های به‌دست آمده از سامانه اندازه‌گیری جذب، حجم ریز حفره‌ها به روش دوبینین رادوشکوویچ<sup>۱</sup> (DR) در این مقاله برای نمونه ساخته شده تعیین شد.

شرح روش و دستگاه/اندازه‌گیری جذب گاز روی غربال مولکولی کربنی روش وزنی و حجمی دو روش معمول برای اندازه‌گیری تعادل جذب هستند، که در روش وزنی تعادل جذب بر مبنای اندازه‌گیری تغییرات وزنی نمونه جاذب در حین جذب بررسی می‌شود، درحالی که در روش حجمی، تعادل جذب در تفاوت مقدار گاز پیش و پس از جذب، اندازه‌گیری می‌شود. در این پژوهش به کمک دستگاه اندازه‌گیری جذب (موجود در پژوهشگاه صنعت نفت) که بر مبنای روش حجمی طراحی و ساخته شده است، جذب کربن مونوکسید، هیدروژن و متان در دمای  $20^\circ \text{C}$  بررسی شد. شمای دستگاه مذکور در شکل ۱ نشان داده شده است. در این دستگاه از یک مخزن برای گاز جذب شونده و از مخزنی دیگر به عنوان ستون جذب و جهت تنظیم دمای مورد نظر از یک حمام آب استفاده شده است. به کمک شیر شماره ۱ و فشارسنج، فشار مورد نظر در مخزن گاز اعمال می‌شود که این فشار به کمک یک حسگر قابل رویت است. کلیه قسمت‌های دستگاه مانند لوله‌ها، شیرها، پیوندها و مخازن گاز و ستون جذب از جنس استیل بوده و قابلیت حداکثر فشار تا  $6000 \text{ kPa}$  را دارند.

مقایسه با ساختارهای دیگر غربال‌های مولکولی مانند ژئولیت‌ها، مزایای قابل توجهی دارند که می‌توان از آن‌ها در کاربردهای ویژه استفاده کرد. این مزایا عبارت‌اند از آب‌گریزی بالا، مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها و بازها، پایداری ساختار کربنی در محیط‌های خنثی و دمای بالا و هزینه پایین ساخت آن‌ها [۱۰ و ۱۱]. غربال‌های مولکولی کربنی برای جداسازی مخلوط‌های گازی مانند اکسیژن از نیتروژن، متان از دی‌اکسید کربن، اتان از اتیلن، پروپان از پروپیلن و هیدروژن از مخلوط گازها استفاده شده است [۱۲ و ۱۳].

از آنجایی که پژوهش‌های محدودی در زمینه جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان با استفاده از غربال‌های مولکولی کربنی انجام شده است، هدف در این کار پژوهشی، بررسی جذب این گازها بر روی غربال مولکولی کربنی در شرایط یکسان بوده تا ترتیب جذب آن‌ها در شرایط مخلوط و در فرایند جداسازی مشخص شود. مقدارهای جذب با استفاده از نمودارهای هم‌دمای جذب با یکدیگر مقایسه شد تا با بررسی نمودار هم‌دما و سینتیک جذب، مدل سینتیکی مناسب برای جذب این گازها بر روی غربال مولکولی کربنی مشخص شود.

## بخش تجربی

### مواد مصرفی

گازهای مصرفی  $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{He}$  از شرکت رهام گاز با خلوص ۹۹٫۹۹۹ در صد تهیه شدند.

### مراحل ساخت غربال مولکولی کربنی با استفاده از پوست پسته

- ۱- تبدیل پوست پسته به کربن
  - ۲- تلقیح با استفاده از مواد متفاوت
  - ۳- شکل دهی
  - ۴- فعال‌سازی نهایی
- ابتدا پوست پسته در دمای  $750^\circ \text{C}$  درجه سانتی‌گراد در اتمسفر نیتروژن به مدت ۴ ساعت کربونیزه شده و تبدیل به کربن شد. سپس کربن ساخته شده با مش ۳۰ تا ۱۰۰ دانه بندی و با قیر قطرانی به کمک حلال بنزن تلقیح و در دمای  $100^\circ \text{C}$  درجه سانتی‌گراد خشک

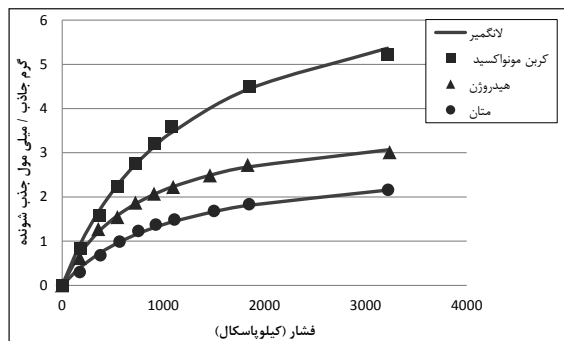
1. Dubinin-Radushkevich

اندازه‌گیری جذب  $CO$ ،  $H_2$  و  $CH_4$  در دمای ثابت

مول‌های موجود در هر فشار (که مجموع تعداد مول‌های جذب شده در حجم  $V_1$  و مول‌های تعادلی باقیمانده در فشار تعادلی نقطه قبلی در حجم  $V_2$  است) و مول‌های موجود در فشار تعادلی، به کمک قانون گازها محاسبه شد، تفاضل بین این دو، تعداد مول‌های جذب شده بر واحد جرم جاذب است. برای فشارهای پایین از قانون گاز ایده آل استفاده شد و برای فشارهای بالاتر ضریب تراکم‌پذیری از روابط موجود در مرجع [۱۴] استخراج شد. در شکل ۲ نمودارهای هم‌دمای جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان نشان داده شده است. در این شکل خطوط توپر نشان دهنده رابطه لانگمیر<sup>۱</sup> (رابطه ۱) و نقاط مربوط به داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌هاست. همان‌طور که این شکل‌ها نشان می‌دهند، داده‌های جذب برای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان بر روی جاذب مورد مطالعه سازگاری بسیار خوبی با رابطه لانگمیر دارد. در ضمن عامل‌های رابطه لانگمیر که بر همین اساس تعیین شده‌اند، در جدول ۱ آورده شده‌اند.

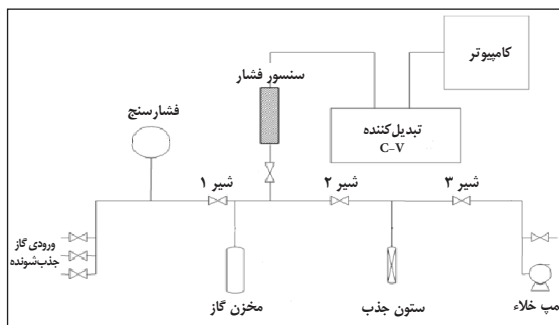
جدول ۱ عامل‌های رابطه لانگمیر برای جذب گازهای  $CO$ ،  $H_2$  و  $CH_4$  روی نمونه غربال مولکولی کربنی

گازها	$R^2$	$q_m$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$b$ (1.kPa <sup>-1</sup> )
CO	۰.۹۹۶	۷,۴۵	۰.۰۰۰۸
H <sub>2</sub>	۰.۹۹۷	۳۸۱	۰.۰۰۱۳
CH <sub>4</sub>	۰.۹۹۵	۲,۹۰	۰.۰۰۰۹



شکل ۲ نمودار هم‌دمای جذب  $CO$ ،  $H_2$  و  $CH_4$  در دمای  $20^\circ C$  روی نمونه غربال مولکولی کربنی

حدود  $2^\circ C$  گرم نمونه غربال مولکولی کربنی در ستون جذب قرار داده شد و ابتدا به کمک یک ژاکت گرمایی دمای آن تحت خلاء به  $300^\circ C$  افزایش داده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته می‌شود تا تمام آلاینده‌های جذب شده به‌وسیله جاذب از آن حذف شوند. سپس دمای ستون جذب به کمک یک ظرف حمام آب به دمای  $20^\circ C$  کاهش داده شد. جهت تعیین مقدار جذب شونده با جاذب، در فشارهای متفاوت حجم ظاهری جاذب محاسبه شد. این عمل به کمک گاز بی اثر هلیوم انجام پذیرفت. با داشتن حجم‌های  $V_1$  (حجم موجود بین شیرهای شماره ۱ و ۲) و  $V_2$  (حجم موجود بین شیرهای ۲ و ۳) و به کمک فشارهای  $P_1$  و  $P_2$  حجم جاذب اندازه‌گیری شد. با باز کردن شیر شماره ۱ فشار مخزن گاز به فشار دلخواه  $P_1$  تنظیم شد. بعد از بستن شیر شماره ۱ و یادداشت  $P_1$ ، با باز کردن شیر شماره ۲، اجازه داده شد تا گاز منبسط شده تمام فضای موجود بین شیر شماره ۱ و ۲ را اشغال کند. از همین لحظه تغییرهای فشار گاز درون سامانه با زمان در کامپیوتر ثبت شده و تا رسیدن به حالت تعادل ( $P_2$ ) ادامه می‌یافت. پس از انجام تمامی مراحل یاد شده، بررسی هم‌دمای جذب برای گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان شروع شد.



شکل ۱ شمای دستگاه اندازه‌گیری جذب به روش حجمی

نتیجه‌ها و بحث

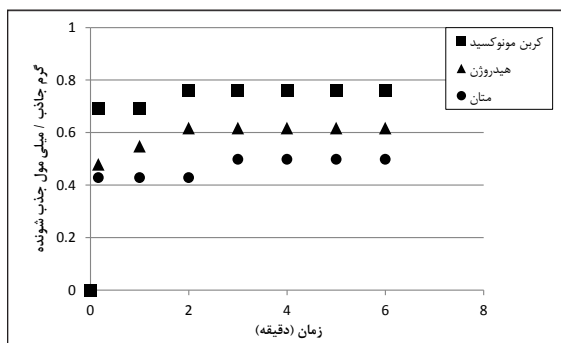
اندازه‌گیری مقدار جذب در دمای ثابت (هم‌دمای جذب)

برای تعیین مقدار گاز جذب شده در فشارهای متفاوت، تعداد

1. Langmuir

نرخ جذب این گازها بر روی غربال مولکولی کربن با یکدیگر متفاوت است. لازم به ذکر است که با کاهش فشار، زمان رسیدن به نقطه اشباع افزایش خواهد یافت.

جذب گازها بر روی غربال مولکولی کربن با مدل‌های متفاوت سینتیکی بررسی شده است که در بین آن‌ها مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم بیشترین کاربرد را داشته است [۱۶]. در این پژوهش نیز از این دو مدل استفاده شده است.



شکل ۳ نمودار سرعت جذب CO، H<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در فشار ۲۰۰ kPa

#### مدل سینتیکی شبه مرتبه اول<sup>۱</sup>

لاگرجن<sup>۲</sup> رابطه مرتبه اول سرعت جذب را در سال ۱۸۹۸ برای توصیف روند سرعت جذب اسید اگزالیک<sup>۳</sup> و اسید مالونیک<sup>۴</sup> روی زغال چوب به صورت زیر پیشنهاد داده است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

که  $q_e$  و  $q_t$  (mmol.g<sup>-1</sup>) مقادیرهای جذب در حالت تعادل در زمان  $t$  (min) است.  $k_1$  ثابت جذب شبه مرتبه اول است. بعد از انتگرال گیری به فرم خطی زیر تبدیل می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

با رسم داده‌های  $\log(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  (شکل ۴) مقادیرهای  $k_1$  و  $q_e$  از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آید. رابطه سرعت جذب مرتبه اول لاگرجن رابطه شبه مرتبه اول نیز نامیده می‌شود [۱۷].

ارزیابی رابطه لانگمیر در جذب کربن مونوکسید، هیدروژن و متان نرخ جذب گاز بر روی سطح و نرخ دفع آن از سطح، در حالت تعادل توسط لانگمیر به صورت رابطه ۱ معرفی شده است.

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (1)$$

که در آن  $b$  برابر  $k_a/k_d$  است و  $q_m$  مقدار ماده جذب شونده برای تشکیل تک لایه و  $q$  مقدار ماده جذب شده است.  $k_d$  و  $k_a$  به ترتیب ثابت‌های جذب و دفع هستند.

رابطه لانگمیر فرض می‌کند که یک تک لایه از مولکول‌های روی سطح تشکیل می‌شود و هیچ برهم کنشی بین مولکول‌های جذب شده وجود ندارد. جهت بررسی این رابطه برای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان، بایستی این رابطه را با داده‌های جذب در فشارهای متفاوت تطبیق داد که برای این کار می‌توان از روش حداقل مجموع مربعات خطاها استفاده کرد [۱۵].

#### اندازه‌گیری سرعت جذب

اگرچه معیارهای گوناگونی جهت بررسی ساختار و تعیین مشخصات یک جاذب (برای مثال سطح ویژه، چگالی، توزیع اندازه روزه‌ها، حجم روزه‌ها و...) وجود دارند، اما عملکرد آن به‌طور عمومی با مهم‌ترین عامل مؤثر جداسازی یعنی سرعت جذب اجزای متفاوت موجود در یک مخلوط گازی تعیین می‌شود. به همین دلیل، اندازه‌گیری سرعت جذب گازها بر روی نمونه‌های جاذب، با توجه به تغییرهای تعداد مول گاز جذب شده بر حسب زمان رسم شدند. مقدار جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان در فشار ۲۰۰ kPa بر روی ۲ گرم غربال مولکولی کربنی با زمان اندازه‌گیری و در نمودار ۲ نشان داده شده است. با استفاده از این نمودار سرعت جذب گازها به دست آمد.

شکل ۳ نشان می‌دهد که در لحظات اولیه، غربال مولکولی کربنی جذب بالایی دارد و بعد از حدود ۲ دقیقه جذب به بیشترین مقدار خود و یا حالت تعادل می‌رسد. این داده‌ها نشان می‌دهد که

1. Pseudo first order

2. Lagergren

3. Oxalic acid

4. Malonic acid

سرعت جذب یون‌های فلزی دو ظرفیتی بر روی زغال سنگ نارس به صورت زیر پیشنهاد داده است [۱۸].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

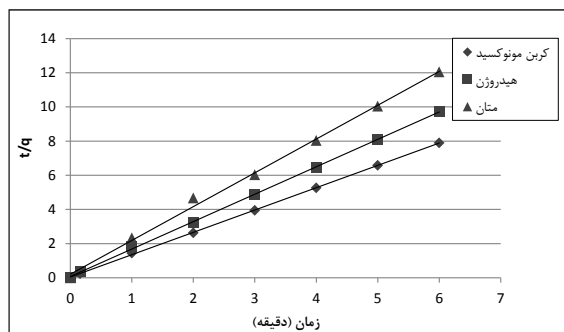
که  $q_e$  و  $q_t$  (mmol.g<sup>-1</sup>) مقادیر جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  (min) و  $k_2$  (g.mmol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) ثابت جذب شبه مرتبه دوم است. بعد از انتگرال‌گیری رابطه به فرم خطی زیر تبدیل می‌شود.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

رابطه ۵ به فرم خطی زیر نیز نوشته می‌شود.

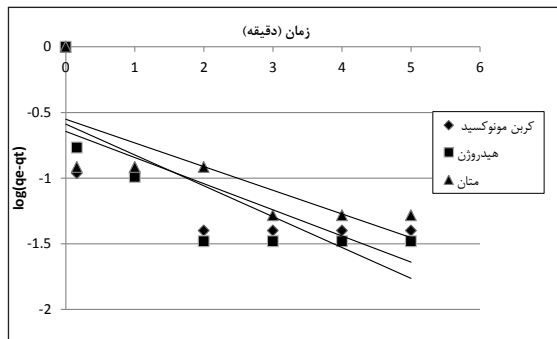
$$\left[ \frac{t}{q_t} \right] = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (6)$$

با رسم داده‌های  $t/q_t$  در مقابل  $t$ ، (شکل ۵) مقادیرهای  $k_2$  و  $q_e$  با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آید. در جدول ۲ مقادیرهای ثابت جذب شبه مرتبه دوم و مقادیر جذب در حالت تعادل نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده است مقادیرهای جذب در حالت تعادل در مدل شبه مرتبه دوم مشابه مقادیرهای آزمایشگاهی بوده که نشان می‌دهد مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مدل مناسبی برای ارزیابی سینتیک جذب است. بررسی‌های مشابهی جهت اندازه‌گیری سینتیک جذب متان بر روی CMS توسط توماس و همکارانش گزارش شده است [۱۹].



شکل ۵ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب  $CH_4$  و  $H_2$ ،  $CO$  در فشار ۲۰۰ kPa

1. Pseudo second order
2. Ho



شکل ۴ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب  $CH_4$  و  $H_2$ ،  $CO$  در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال

عامل‌های رابطه لاگ‌جرن در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده، مقادیرهای جذب در حالت تعادل در مدل شبه مرتبه اول بسیار بیشتر از مقادیرهای آزمایشگاهی بوده که نشان می‌دهد مدل سینتیکی شبه مرتبه اول دارای خطای زیادی بوده و مدل مناسبی برای ارزیابی سینتیک جذب نیست.

جدول ۲ عامل‌های رابطه سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای جذب  $H_2$  و  $CO$  روی  $CH_4$  CMS

مدل سینتیکی	عامل	$CO$	$H_2$	$CH_4$
شبه مرتبه اول	$k$ (min <sup>-1</sup> )	۰٫۲۳۲	۰٫۳۳	۰٫۲۲۳
	$(q_e)_{cal}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	۰٫۳۶۸	۰٫۴۰۱	۰٫۴۲۵
	$(q_e)_{exp}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	۰٫۷۶۱	۰٫۶۱۶	۰٫۴۹۷
	$R^2$	۰٫۶۷۹	۰٫۶۹۹	۰٫۷۷۸
شبه مرتبه دوم	$k$ (min <sup>-1</sup> )	۲۹٫۲۷۴	۲۳٫۳۹۸	۱۲٫۳۱۶
	$(q_e)_{cal}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	۰٫۷۶۷	۰٫۶۲۶	۰٫۵۱۱
	$(q_e)_{exp}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	۰٫۷۶۱	۰٫۶۱۶	۰٫۴۹۷
	$R^2$	۰٫۹۸	۰٫۹۸	۰٫۹۴

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم<sup>۱</sup>

هو<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۵ رابطه شبه مرتبه دوم را برای توصیف فرایند

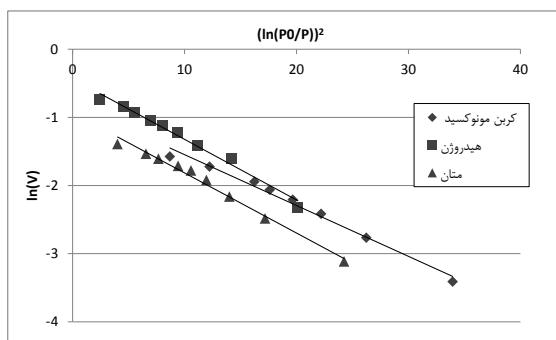
بنابراین، قبل از هر چیز بایستی داده‌های جذب در فشارهای نسبی متفاوت که بر حسب میلی مول بر گرم می‌باشند را به سانتی‌متر مکعب بر گرم درآوریم که برای این کار انتخاب چگالی ماده جذب شونده از اهمیت زیادی برخوردار است. فشار اشباع در این پروژه از رابطه کلاپیرون براساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = \frac{ML_v}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

که  $T_0$  دمای جوش گاز در فشار  $P_0$  بر حسب کلین،  $P_s$  فشار بخار اشباع در همان واحد  $P_0$ ،  $M$  جرم مولکولی گاز ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )،  $LV$  گرمای نهان تبخیر ماده ( $\text{J.kg}^{-1}$ )،  $T$  دمای گاز (K) و چگالی گازها در فشار اشباع مورد نظر بر اساس رابطه زیر محاسبه شد.

$$d = \frac{PM}{ZRT} \quad (10)$$

براساس رابطه کلاپیرون فشار اشباع گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان در دمای  $20^\circ\text{C}$  به ترتیب  $61300$ ،  $15400$  و  $23900$  دانسیته این گازها در فشار اشباع مورد نظر نیز به ترتیب  $0.705$ ،  $0.13$  و  $0.157$  به دست آمده است. نمودارهای DR گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.



شکل ۶ منحنی DR برای جذب  $\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  بر روی نمونه غربال مولکولی کربنی

مقدارهای  $R^2$  به دست آمده از این منحنی‌ها نشان دهنده سازگاری خوب از مدل DR با داده‌های آزمایشگاهی است. به

تعیین حجم ریز حفره‌ها به روش دوبینین رادوشکوویچ (DR) رابطه هم‌دمای جذب دوبینین با استفاده از تئوری پرشوندگی حجمی و پتانسیل جذب پولانی<sup>۱</sup> نتیجه گرفته شد [۲۰]. منافذ موجود در جامدهای ریزحفره به دو دسته حفره‌های ریز ( $0.7$  تا  $2$  نانومتر) و فوق‌العاده ریز (زیر  $0.7$  نانومتر) تقسیم‌بندی می‌شوند. شاید مهم‌ترین ویژگی جذب فیزیکی در ریزحفره‌ها، تفاوت زیاد انرژی جذب در این دو دسته، در مقایسه با جذب روی نمونه‌های غیر متخلخل اما با ماهیت شیمیایی یکسان با نمونه‌های متخلخل باشد. فضای داخل این حفره‌ها به ترتیب از حفره‌های ریز تا فوق‌العاده ریز به وسیله مولکول‌های جذب شونده و بر اساس مقدار قدرت جذب ناشی از میدان نیروی دیواره‌های داخلی حفره‌ها صورت می‌گیرد. این نوع از جذب سطحی به عنوان پر شدن حجم ریز حفره‌ها (VFM) نامگذاری شده است که توسط پولانی مطرح شده است [۲۱].

دوبینین و رادوشکوویچ با فرض پذیرفتن نظریه VFM رابطه خود را به صورت زیر ارائه کردند:

$$V = V_0 \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(P_0/P)}{E}\right)^2\right] \quad (7)$$

که  $V$  حجم گاز جذب شده در فشار نسبی  $P/P_0$ ،  $V_0$  حداکثر حجم گاز جذب شده در ریز حفره‌ها و  $E$  انرژی پتانسیل جذب است. قابل ذکر است که در بعضی مراجع  $E$  را به صورت  $\beta E_0$  و  $RT \ln(P_0/P)$  را با  $A$  نشان می‌دهند که  $E_0$  انرژی مشخصه جذب و  $\beta$  ضریب تشابه است.

برای تعیین حجم ریز حفره‌ها می‌توان رابطه  $V$  را به صورت زیر نوشت.

$$\ln(V) = \ln(V_0) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)^2 \quad (8)$$

بنابراین، با رسم مقدارهای  $\ln(V)$  در فشارهای نسبی متفاوت، در مقابل  $\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)^2$  یک خط مستقیم به دست می‌آید که به کمک عرض از مبدأ منحنی می‌توان حجم ریز حفره‌ها را به دست آورد.

روی غربال مولکولی کربنی نشان دادند که نمونه غربال مولکولی کربنی قادر به جذب این گازها در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  است. داده‌های تجربی به‌دست آمده از جذب، سازگاری خوبی با نمودار هم‌دمای لانگمیر دارد. بررسی سرعت جذب گازها نشان داده است که کربن مونوکسید، هیدروژن و متان با سرعت‌های متفاوت بر روی غربال مولکولی کربنی جذب می‌شوند و ترتیب جذب آن‌ها به‌صورت  $\text{CH}_4 < \text{H}_2 < \text{CO}$  است.

مقدارهای  $q_{\text{e(Exp)}}$  تفاوت زیادی نسبت به  $q_{\text{e(Cal)}}$  در مدل شبه مرتبه اول دارد. درحالی‌که مقدارهای  $q_{\text{e(Exp)}}$  به تقریب مشابه به  $q_{\text{e(Cal)}}$  در مدل شبه مرتبه دوم است و این نشان می‌دهد مدل شبه مرتبه اول دارای خطای زیادی بوده و مدل مناسبی برای بررسی سرعت جذب گازها نیست. درحالی‌که مدل شبه مرتبه دوم دارای خطای کمتر از ۱ درصد بوده و مدل مناسبی برای بررسی سرعت جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان روی غربال مولکولی کربنی است.

مقدارهای  $R^2$  به‌دست آمده از نمودارهای DR نشان‌دهنده سازگاری خوب این مدل با داده‌های آزمایشگاهی است. انرژی پتانسیل جذب به کمک شیب نمودار DR به‌دست آمده است. انرژی پتانسیل جذب برای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان کمتر از  $8 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$  به‌دست آمده که نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی، شامل نیروهای واندروالس هستند.

کمک عرض از مبدأ این نمودارها مقدارهای حجم ریزحفره‌ها برای گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان به ترتیب  $0.448$ ،  $0.649$  و  $0.394 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  به‌دست آمده‌اند که در جدول ۳ گزارش شده است. همچنین انرژی پتانسیل جذب به کمک شیب نمودار DR به‌دست آمده است. انرژی پتانسیل جذب عاملی است که نوع جذب را پیش بینی می‌کند.

جدول ۳ عامل‌های معادله DR برای جذب  $\text{CO}$ ،  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$  روی نمونه غربال مولکولی کربنی

گاز جذب شونده	$V_{\text{DR}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$E (\text{kJ.mol}^{-1})$	$R^2$
CO	۰٫۴۴۸	۷٫۹۵۹	۰٫۹۸۶
H <sub>2</sub>	۰٫۶۴۹	۷٫۷۸	۰٫۹۸۳
CH <sub>4</sub>	۰٫۳۹۴	۷٫۸۹	۰٫۹۸۷

$E_8 < \text{kJ.mol}^{-1}$  نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی،  $16 \text{ kJ.mol}^{-1} < E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  تبادل یونی و  $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  جذب سطحی شیمیایی است [۲۲]. در این مقاله انرژی پتانسیل جذب برای کربن مونوکسید، هیدروژن و متان کمتر از ۸ بوده که نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی، شامل نیروهای واندروالس هستند.

## نتیجه گیری

نمودارهای هم‌دمای جذب کربن مونوکسید، هیدروژن و متان بر

## مراجع

- [1] Alcaniz-Monge, J.; Della Casa-Lillo, M.A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Carbon, 35(2), 291–7, 1997.
- [2] Lozano-Castello, D.; Alcaniz-Monge, J.; Casa-Lillo, M.A.; Cazorla- Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Fuel, 81, 1777–803, 2002.
- [3] Shao, X.; Wang, W.; Zhang, X.; Carbon, 45, 2007.
- [4] Vermesse, J.; Vidal, D.; Malbrunot, P.; Langmuir, 12, 4190-4196, 1996.
- [5] Darkrim, F.L.; Malbrunot, P.; Tartaglia, G.P.; International Journal of Hydrogen Energy, 27(2), 193-202, 2002.
- [6] Wang, Q.Y.; Johnson, J.K.; J. Phys. Chem. B, 103(23), 4809-4813, 1999.
- [7] Rashidi, A.M.; Akbarnejad, M.M.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y.; Ahmadpour, A.; Nanotechnol, 18, 315605, 2007.
- [8] Dabrowski, A.; Studies in Surface Science and Catalysis, 120, 1998.

- [9] Schroter, H.J.; Gas Separation & Purification, 7(4), 247-251, 1993.
- [10] Flank, W.H.; Whyte, T.E.; American Chemical Society, 1988.
- [11] Dabrowski, A. Studies in Surface Science and Catalysis, 120, 1998.
- [12] Flank, W.H.; Whyte, T.E.; American Chemical Society, 1988.
- [13] Pakseresht, S.; Kazemeini, M.; Akbarnejad, M.M.; Sep. Purif. Technol, 28, 53, 2002.
- [14] Arobert, H.; Perry-Don, W.; Perry's Chemical Engineer's handbook, McGraw Hill Company, 1999.
- [15] Crittenden, B.; Thomas, W.J.; Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- [16] Ho, Y.S.; Scientometrics, 59(1), 171-177, 2004.
- [17] Ho, Y.S.; McKay, G.; Process Biochemistry, 34, 451-465, 1999.
- [18] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.C.; Zhang, Q.J.; Zhang, W.M.; Zhang, Q.X.; Zhejiang Univ Sci A, 10(5), 716-724, 2009.
- [19] Thomas, K.M.; Reid, C.R.; J. Phys. Chem. B, 105, 10619-10629, 2001.
- [20] Hutson, N.D.; Yang, R.T.; Adsorption, 3, 189-195, 1997.
- [21] Dubinin, M.M.; J. Colloid and Interface Science, 23, 487-499, 1967.
- [22] Monika, J.; Garg, V.; Kadirvelu, k.; Hazardous materials, 162, 365 - 372, 2009.



## Adsorption of carbon monoxide, hydrogen and methane on carbon molecular sieve

H.R. Bozorgzadeh<sup>1,\*</sup>, Z. Mousavi<sup>2</sup> and M.R. Ghasemi<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Gas Research Institute, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. MSc. in Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: April 2013, Revised: May 2013, Accepted: May 2013

**Abstract:** Separation of carbon monoxide, hydrogen and methane from gas mixtures is an important industrial process. In this work, the adsorption capacity of carbon molecular sieve (CMS) for these gases was studied by volumetric method at temperature of 20 °C and pressure in the range of 200- 3500 kPa. Maximum adsorption of carbon monoxide, hydrogen and methane was 6.98, 3.39 and 2.77 mmol.g<sup>-1</sup>, respectively. Adsorption isotherms of these gases by using Excel showed to be a Langmuir type adsorption. Gas adsorption rate was calculated and showed that carbon monoxide, hydrogen and methane adsorptions by CMS were based on the difference between their adsorption rates and followed a kinetic rate of pseudo second-order. The maximum volume of adsorption gas of micro pores and potential energy as the parameter for predicting the type of adsorption were calculated using Dubinin-Radushkevich (DR) method. Adsorption potential energy for carbon monoxide, hydrogen and methane were in the order of 7.95, 7.78 and 7.79 kJ.mol<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Adsorption, Carbon molecular sieve, Langmuir isotherm, Kinetic model