

# مدل سازی ترمودینامیکی جذب سطحی گازهای خالص و مخلوط‌های دو تایی و سه تایی گازی با استفاده از مدل دانسیته موضعی ساده شده

پژوهش نفت

سال بیست و دوم  
شماره ۷۲  
صفحه ۲۱-۳، ۱۳۹۱  
تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱/۱۸  
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱/۲۳

سجاد آباریکی و فرزانه فیضی\*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

feyzi@iust.ac.ir

۳ به ترتیب ۸/۱٪، ۱۰/۴٪ و ۱۵/۹٪ است. برای مخلوط‌های دو جزئی متوسط خطای مطلق جذب اضافی گاز با معادله حالت PR برابر ۲/۷، ۳/۹ و ۴/۲٪ و با معادله حالت ESD برابر ۴/۷٪، ۳/۵٪ و ۴/۸٪ برای حالات ۱، ۲ و ۳ به دست آمده است. محاسبات جذب اضافی برای یک محلول سه جزئی از متان، اتان و اتیلن در حالات ۱، ۲ و ۳ نیز خطایی معادل ۵٪، ۴٪ و ۱۵/۶٪ برای معادله حالت PR و ۶/۹٪، ۸/۹٪ و ۱۷/۴٪ برای معادله ESD دارد. محاسبات نشان می‌دهد که در مجموع، معادله حالت PR نتایج بهتری نسبت به معادله حالت ESD ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: مدل SLD، جذب سطحی، کربن فعال، معادله حالت

## مقدمه

در برخی فرآیندهای جداسازی، تکنولوژی‌های مبتنی بر جذب سطحی به دلیل هزینه عملیاتی پایین‌تر، مناسب بودن برای محیط زیست و نیز بسیاری از مزایای دیگر در حال رشد و توسعه هستند. از این رو جاذب‌های گوناگونی به

## چکیده

در این مطالعه از مدل دانسیته موضعی ساده شده (SLD) به منظور بیان جذب سطحی چندین گاز خالص و مخلوط‌های دو تایی و سه تایی تشکیل شده از اجزای مذکور استفاده شده است. خواص سیال به کمک معادلات حالت PR و ESD محاسبه شده است. سه حالت مختلف در تعیین پارامترهای مدل مورد ارزیابی قرار گرفته است. در حالات ۱ و ۲ به ترتیب مدل دارای ۲ و ۱ پارامتر قابل تنظیم است. در حالت ۳، هیچ یک از پارامترهای مدل تنظیم نشده‌اند. در همه موارد تنها از اطلاعات اجزای خالص در پیش‌بینی جذب مخلوط‌ها استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اگرچه برازش پارامترها نتایج مدل را برای مواد خالص نسبتاً بهبود می‌بخشد، اما برای مخلوط‌ها تأثیر چشمگیری ندارد و حتی در برخی موارد اثر معکوس دارد. بنابراین با برازش نکردن آنها نیز نتایج مدل با دقت خوبی قابل قبول است. متوسط خطای مطلق محاسبات جذب اضافی گاز برای مواد خالص با استفاده از معادله حالت PR به ترتیب برابر ۶/۶٪، ۱۰/۰٪ و ۱۱/۶٪ برای حالات ۱، ۲ و ۳ به دست آمده است. متوسط خطای مطلق محاسبات بر روی همین مواد با معادله حالت ESD برای حالات ۱، ۲ و

مدل اغلب به منظور افزایش دقت برازش می‌شوند، هرچند پارامترهای وابسته به جاذب را می‌توان با استفاده از اطلاعات تعیین مشخصات آن تخمین زد. در واقع اگر بتوان خواص جاذب را به خوبی شناسایی کرد، می‌توان از این اطلاعات در مدل SLD استفاده نمود.

هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد و مقایسه دو معادله حالت PR و ESD در مدل SLD است. در کار قبلی [۱۰]، علاوه بر تابع انرژی پتانسیل لنارد-جونز، توابع انرژی پتانسیل کیهارا و ساترلند نیز در محاسبه جاذب اضافی گاز خالص بر روی جامد، مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. نتایج هر سه پتانسیل مذکور تا حدود زیادی به یکدیگر نزدیک است. بنابراین در این کار تنها از تابع انرژی پتانسیل لنارد-جونز استفاده شده و همان طور که گفته شد دو معادله حالت از دو خانواده متفاوت مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. مقایسه در سه حالت و برای مواد خالص و محلول‌های دو جزئی انجام شده است. در حالت اول هر دو پارامتر مدل با داده‌های آزمایشگاهی تطبیق داده شده‌اند. در حالت دوم برای یکی از پارامترها و در حالت سوم برای هر دو پارامتر از مقدار تجربی استفاده شده است. سپس تاثیر هر حالت بر نتایج مدل در بیان جاذب سطحی مواد خالص و مخلوط‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

### مدل‌سازی جاذب سطحی و معرفی مدل SLD

با توجه به مفهوم جاذب سطحی، حضور یک جاذب در محیط یک سیال منجر به افزایش دانسیته در نزدیکی جاذب می‌شود. دلیل این امر وجود برهم‌کنش‌های جاذبه است که بین جاذب و مولکول‌های جاذب شونده ایجاد می‌شود. میزان افزایش دانسیته مستقیماً به اندازه این برهم‌کنش‌ها وابسته است، به طوری که برای یک سیستم جاذب معین، دانسیته سیال به صورت تدریجی تا نزدیکی سطح جاذب

منظور مصارف معین ساخته شده‌اند [۱]. موفقیت عملکرد این فرآیندها در شرایط مختلف دما، فشار و ترکیب درصد تا حدود زیادی به داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی وابسته است. در مورد ترمودینامیک جاذب سطحی تاکنون گروه‌های مختلفی به اندازه‌گیری داده‌های تعادلی جاذب مواد خالص و مخلوط‌ها بر روی جاذب‌های موجود پرداخته‌اند [۲-۹]. با توجه به محدود بودن این اطلاعات، به ویژه برای مخلوط‌ها، نیاز به مدل‌هایی که قادر به پیش‌بینی رفتار این سیستم‌ها در شرایط مختلف باشند، احساس می‌شود. محدوده تئوری‌های مذکور از مدل‌های ساده‌ای مانند ایزوترم لانگمویر تا مدل‌های مبتنی بر مکانیک آماری قرار دارد. مدل‌های ساده مانند لانگمویر نیازمند پارامترهای وابسته به دما هستند و توسعه آن به مخلوط‌ها منوط به فرضیات ساده‌کننده دیگری است که قابلیت مدل را کاهش می‌دهد. از طرفی مدل‌های مبتنی بر مکانیک آماری مانند دینامیک مولکولی<sup>۱</sup> MD، شبیه‌سازی مونت کارلو<sup>۲</sup> MC و تئوری تابعی دانسیته<sup>۳</sup> DFT نیز با توجه به حجم سنگین محاسبات، با وجود داشتن دقت نسبتاً بالا، کمتر در محاسبات مهندسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با توجه به آنچه گفته شد، برای کاربردهای مهندسی که نیازمند مدلی با دقت خوب و سرعت محاسباتی بالا می‌باشند، مدل‌های دیگری ارائه شده‌اند. مدل<sup>۴</sup> SLD در زمره این مدل‌ها است. این مدل از مجموع پتانسیل سیال-جامد و پتانسیل سیال-سیال (که توسط یک معادله حالت بیان می‌شود) به منظور بیان پتانسیل کل مولکول‌ها در فاز جاذب شده استفاده می‌کند. پتانسیل اعمالی جاذب بر یک مولکول جاذب شده در داخل حفره نیز با استفاده از مجموع پتانسیل‌های دوتایی بین یک مولکول جاذب شده و همه اتم‌های موجود در ساختار جاذب محاسبه می‌شود. عموماً از پتانسیل<sup>۴-۱۰</sup> لنارد-جونز به منظور بیان برهم‌کنش‌های دوتایی استفاده شده است. البته اخیراً حسن‌زاده و همکاران از توابع پتانسیل ساترلند و کیهارا نیز در این مدل استفاده کرده‌اند [۱۰]. به منظور بیان خواص سیال نیز تاکنون از معادلات حالت مختلفی مانند<sup>۵</sup> vdW [۱۱]،<sup>۶</sup> PR [۱۲-۱۵]،<sup>۷</sup> ESD [۱۶-۱۷] و<sup>۸</sup> Bender [۱۸] در مدل مذکور استفاده شده است. در روش SLD پارامترهای

1. Molecular Dynamics

2. Monte Carlo

3. Density Functional Theory

4. Simplified Local Density

5. van der Waals

6. Peng-Robinson

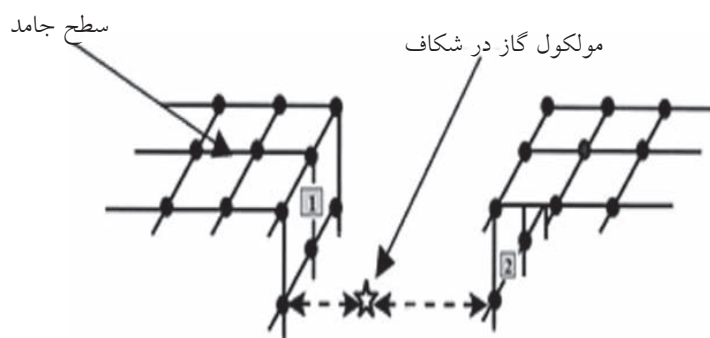
7. Elliott-Suresh-Donohue

۸. معادله حالت Bender ویرایشی اصلاح شده از معادله حالت BWR است.

مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳-۲۵]. توضیحات کامل در خصوص مدل SLD در مراجع مختلف ارائه شده است [۱۱-۱۷]. در این قسمت به اختصار به شرح این مدل و همچنین مدل ساختاری شکاف می‌پردازیم. واضح است که مدل مذکور را می‌توان در مورد هندسه‌های دیگری چون استوانه‌ای و کروی نیز بسته به ساختار جاذب مورد نظر، به کار برد و این مدل محدودیت خاصی در مورد هندسه جاذب ندارد. مطابق با شکل ۱ ساختار جاذب به صورت دو دیواره موازی به فاصله  $L$  از یکدیگر در نظر گرفته می‌شود. این دیواره‌ها خود متشکل از لایه‌های گرافیت هستند. مولکول‌های جذب‌شونده می‌توانند بین این دو دیواره جذب شوند. موقعیت یک مولکول در شکاف، با فاصله آن از سطح یکی از دیواره‌ها تعیین می‌شود. مولکول‌ها در داخل شکاف دارای برهم‌کنش با سایر مولکول‌های مجاور و نیز با دو جداره شکاف هستند. بنابراین پتانسیل شیمیایی سیال داخل شکاف را می‌توان به صورت مجموع پتانسیل سیال-سیال و پتانسیل سیال-جامد در نظر گرفت. در صورتی که پتانسیل یک مولکول در موقعیت  $z$  با جاذب  $\Psi_{\beta}(z)$  باشد، پتانسیل اعمالی بر یک مول مولکول  $\Psi_{\beta}(z)$  است ( $N_A$  عدد آووگادرو است). در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی سیال در هر نقطه داخل شکاف با پتانسیل شیمیایی در توده سیال برابر است. با توجه به آنچه گفته شد برای هر جزء می‌توان نوشت:

$$\mu(z) = \mu_{\beta}(z) + N_A [\Psi_{\beta_1}(z) + \Psi_{\beta_2}(L-z)] = \mu_{bulk} \quad (1)$$

افزایش می‌یابد. در جاذب‌های متخلخل، میزان جذب تا حدود زیادی به اندازه حفره‌های آن بستگی دارد. در مورد برخی از جاذب‌ها با ساختار منظم مانند زئولیت‌ها همه حفره‌ها دارای اندازه یکسانی هستند، در صورتی که برخی دیگر مانند کربن فعال دارای یک توزیع وسیع از حفره‌هایی با اندازه‌های متفاوت است [۱]. به طور کلی حفره‌هایی با اندازه کوچکتر دارای برهم‌کنش قوی‌تری با مولکول‌های جذب‌شونده هستند و جاذب‌های میکروپور (مطابق با طبقه‌بندی<sup>۱</sup> IUPAC در مورد اندازه حفره‌ها) نقش پررنگ‌تری در جذب سطحی ایفا می‌کنند. در بسیاری از تئوری‌های جذب سطحی، صحبتی از ساختار جاذب و نقش آن در جذب سطحی به میان آورده نمی‌شود. در این مورد می‌توان به ایزوترم‌های لانگمویر، گیس و حتی مدل‌های پیشرفته‌تری مانند محلول فضای خالی و معادلات حالت دو بعدی اشاره کرد. در صورتی که ساختار جاذب در جذب سطحی، نقش مهمی دارد. خوشبختانه تئوری‌های مولکولی مانند MD، MC و DFT همگی از مدل ساختاری جاذب استفاده می‌کنند. برای کربن فعال، از هندسه شکاف<sup>۲</sup> به طور گسترده در روش‌های مذکور استفاده شده است [۱۹-۲۲]. مطابق با این هندسه، ساختار جاذب از شکاف‌هایی تشکیل شده که مولکول‌های مهمان (جذب‌شونده) می‌توانند در آن جذب شوند. دیواره شکاف متشکل از لایه‌های گرافیت در نظر گرفته می‌شود. لازم به ذکر است که مدل شکاف به طور گسترده در به دست آوردن منحنی<sup>۳</sup> PSD کربن فعال به کمک روش‌های مربوطه



شکل ۱- نمایشی از موقعیت یک مولکول جذب‌شده در هندسه شکاف

1. International Union of Pure and Applied Chemistry
2. Slit Geometr
3. Pore Size Distribution

معادله vdW به کار برده شده بود، به معادله PR اعمال نمودند و فرضیات ساده کننده‌ای را نیز در نظر گرفتند. پارامتر  $Y$  در معادله ESD همان نقش  $a$  در معادله PR را داراست. بر همین اساس سول و همکاران [۱۶] درصد اصلاح آن برای فاز جذب شده برآمدند. ایشان از روابط ارائه شده توسط چن برای نسبت  $a(z)/a_{bulk}$  در مورد نسبت  $Y(z)/Y_{bulk}$  استفاده کردند. در همه موارد این اصلاح منجر به بهبود نتایج در مدل SLD شده است.

پارامتر انرژی در فاز جذب شده را می‌توان اصلاح نکرد و از مقدار آن در توده سیال استفاده نمود. در همه موارد اصلاح پارامتر انرژی برای هر جزء به طور جداگانه انجام شده و برای مخلوط‌ها با استفاده از قوانین اختلاط و ترکیب، تعمیم داده می‌شود. در مورد مخلوط‌ها، پارامترهایی که نهایتاً با استفاده از قوانین اختلاط به دست می‌آیند، وابستگی مکانی دارند. زیرا ترکیب درصد در داخل شکاف، دارای یک تابعیت مکانی است. بنابراین برای مخلوط‌ها حتی اگر پارامترهای اجزای خالص اصلاح نشوند، این پارامترها به صورت ضمنی تابعیت مکانی پیدا می‌کنند.

تا اینجا فقط به بیان رفتار سیال پرداخته شده و از برهم‌کنش‌های سیال-جامد سخنی به میان آورده نشده است. پتانسیل بین یک مولکول جذب شده با یکی از دیواره‌ها را می‌توان به کمک پتانسیل ۴-۱۰ لِنارد-جونز که توسط لی ارائه شده [۳۰]، بیان کرد. در مورد جاذب‌های غیرقطبی مانند کربن فعال که عمدتاً حاوی کربن هستند، برهم‌کنش‌های دوتایی بین مولکول‌های سیال و اتم‌های کربن را با دقت خوبی می‌توان با پتانسیل ۶-۱۰ لِنارد-جونز تخمین زد. لی سپس برهم‌کنش یک مولکول سیال با یک لایه گرافیت را با جمع زدن برهم‌کنش‌های دوتایی و جایگزینی این مجموع گسسته با یک انتگرال به دست آورد. به منظور تعیین پتانسیل بین یک مولکول سیال با چندین لایه گرافیت، پتانسیل‌های لایه‌ها با هم جمع‌زده می‌شود.

$$\Psi_{fs}(z) = 4\pi\rho_{atoms}\epsilon_{fs}\sigma_{fs}^6\left(\frac{\sigma_{fs}^6}{5x_i^{10}} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^4\frac{1}{x_i^4}\right) \quad (3)$$

در رابطه بالا:  $\rho_{atoms} = 38/2 \text{ atoms/nm}^2$  دانسیته سطحی

زیرنویس‌های  $fs1$ ،  $fs2$  و  $ff$  به ترتیب نشان دهنده برهم‌کنش‌های سیال-سطح ۱، سیال-سطح ۲ و سیال-سیال هستند. با توجه به تعریف فوگاسیته و ارتباط آن با پتانسیل شیمیایی،  $\mu_{ff}(z)$  و  $\mu_{bulk}$  را می‌توان با فوگاسیته جایگزین کرد و به رابطه زیر رسید:

$$\ln\left(\frac{f_{ff}(z)}{f_{bulk}}\right) + \left[\frac{\Psi_{fs}(z) + \Psi_{fs}(L-z)}{kT}\right] = 0 \quad (2)$$

$k$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق است. به منظور محاسبه فوگاسیته می‌توان از یک معادله حالت استفاده کرد. در اینجا از معادلات حالت PR [۲۶] و ESD [۲۷] استفاده شده است. اگرچه معادله حالت ESD قادر به بیان رفتار سیستم‌های حاوی تجمع مولکولی است، اما هیچ یک از اجزای موجود در این مطالعه خاصیت تجمع ندارند. بنابراین در این معادله از عبارات مربوط به تجمع صرف نظر شده است. در معادله PR از تابعیت  $\alpha(Tr)$  ارائه شده توسط ماتياس-کپمن و ثوابت گزارش شده توسط هرناندز-گاردوزا و همکاران استفاده شده است [۲۸]. دلیل این امر دقت بیشتر تابعیت  $\alpha(Tr)$  ارائه شده توسط این گروه نسبت به تابعیت ارائه شده توسط پنگ-رابینسون است [۲۸]. برای اجزای موجود در این مطالعه، ثوابت بحرانی  $T_c$  (دمای بحرانی) و  $P_c$  (فشار بحرانی) از مرجع [۲۹] استخراج شده است. همچنین در معادله ESD نیز از ثوابت ارائه شده توسط لیوت و همکاران استفاده شده است [۲۷ و ۱۶].

در معادله حالت PR، ثوابت  $a$  و  $b$  به ترتیب معرف انرژی برهم‌کنش بین مولکولی و حجم مولکول‌ها است. در اکثر موارد در مدل SLD این دو پارامتر در مورد فاز جذب شده اصلاح شده‌اند [۱۴ و ۱۵]. اصلاح پارامتر انرژی برهم‌کنش در فاز جذب شده (داخل شکاف) به این صورت است که این پارامتر دارای تابعیت مکانی در نظر گرفته شده است. این امر اولین بار توسط رنجران و همکاران، در مورد مدل Flat-SLD و برای معادله vdW نشان داده شد [۱۱]. ایشان همچنین برای نسبت  $a(z)/a_{bulk}$  یک تابعیت مکانی ارائه دادند. برای معادله PR و هندسه شکاف نیز چن و همکاران [۱۳] روابط مشابهی را برای نسبت مذکور بر حسب موقعیت مولکول در شکاف ارائه داده‌اند. چن و همکاران نسبت فوق را بر اساس روشی مشابه آنچه برای

انجام محاسبات برای مخلوطها باید از یک مقدار واحد برای فاصله انقطاع استفاده شود. در اینجا از حداکثر مقدار فواصل انقطاع استفاده شده است. روابط مربوط به نسبت  $a(z)/a_{bulk}$  تنها به ازای مقادیر  $Z/\sigma_{ff} \geq 0.5$  به دست آمده‌اند. به منظور انجام محاسبات در فواصل کمتر از  $\sigma_{ff}/2$  از مقدار  $a(z)/a_{bulk}$  در  $Z/\sigma_{ff} = 0.5$  استفاده شده است. این تقریب اثر ناچیزی در این ناحیه دارد.

به منظور محاسبه جذب سطحی اجزا، ابتدا عرض تعدیل شده شکاف به ۵۰ قسمت مساوی تقسیم می‌شود. عرض تعدیل شده به عنوان فاصله از مرکز شکاف ( $L/2$ ) تا فاصله انقطاع در نظر گرفته می‌شود. در هر موقعیت  $Z$  داخل شکاف،  $\rho_{ads}(z)$  و  $x_i(z)$  با حل روابط تعادلی اجزا و نیز رابطه  $\sum_i x_i(z) = 1$  محاسبه می‌شوند. سپس با به دست آمدن پروفایل دانسیته در فاز جذب شده، میزان جذب اضافی هر جزء مطابق با معادله ۵ با انتگرال گیری عددی به روش سیمپسون محاسبه می‌شود.

در مدل SLD به منظور افزایش دقت مدل می‌توان متغیرهای موجود در مدل را به عنوان پارامترهای قابل تنظیم در نظر گرفت. به عنوان مثال فیتزجرالد و همکاران [۱۴ و ۱۵]،  $A$ ،  $\epsilon_{fs}/k$  و  $L$  را به عنوان پارامترهای قابل تنظیم در نظر گرفته‌اند. سول و همکاران [۱۶] و چن و همکاران [۱۳] نیز تنها از  $\epsilon_{fs}/k$  و  $L$  به عنوان پارامترهای قابل تنظیم استفاده کرده‌اند. در این مطالعه، هدف بررسی نتایج مدل برای دو معادله حالت مذکور در سه حالت است. به این ترتیب که پارامترهای قابل تنظیم در حالت اول  $\epsilon_{fs}/k$  و  $L$  و در حالت دوم  $\epsilon_{fs}/k$  در نظر گرفته شده و در حالت سوم از هیچ پارامتر قابل تنظیمی استفاده نشده است. در صورتی که  $L$  برازش نشود، مقدار متوسط آن را می‌توان با استفاده از منحنی توزیع اندازه حفره (PSD) جذب و با متوسط گیری از آن به دست آورد. در بسیاری از موارد مقادیر به دست آمده از این روش و برازش شده  $L$  به یکدیگر نزدیک هستند. همچنین مقدار  $\epsilon_{fs}/k$  را می‌توان به کمک قانون ترکیب لورنتز-برتولت<sup>۱</sup> ( $\epsilon_{fs}/k = \sqrt{\epsilon_{ff}/k \times \epsilon_{ss}/k}$ ) تخمین زد. در بسیاری از کربن‌های فعال، عمده مواد

گرافیت،  $\epsilon_{fs}$  پارامتر انرژی برهم کنش سیال-جامد،  $\sigma_{fs}$  قطر معادل مولکول‌های سیال-جامد (معمولاً توسط رابطه  $\sigma_{fs}/2$ )  $(\sigma_{ss} + \sigma_{ff})$  محاسبه می‌شود،  $\sigma_{ff}$  قطر مولکول‌های سیال (این مقادیر از مرجع [۳۱] استخراج شده است)،  $\sigma_{ss}$  قطر اتم‌های جامد (برای گرافیت  $0.335 \text{ nm}$ ) و  $x_i$  فاصله بین مولکول‌های سیال با لایه شماره  $i$  اتم‌های جامد است. معمولاً برهم کنش سیال با لایه‌های بالاتر جامد ضعیف است و فرض می‌شود سیال تنها تا لایه چهارم با اتم‌های جامد برهم کنش دارد  $(\sigma_{ss})_{i-1} + x_i = z + \sigma_{ss}/2$  و  $x_i$  و  $i=2, 3, 4$ .

مطابق با تعریف، جذب اضافی جزء  $i$  در مدل ساختاری شکاف از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۵]:

$$n_i^{ex} = \frac{A}{2} \int_{\text{Left side of slit}}^{\text{Right side of slit}} [\rho_{ads}(z)x_i(z) - \rho_{bulk}y_i] dz \quad (4)$$

در این روابط،  $A$  سطح ویژه جاذب،  $\rho_{ads}(z)$  دانسیته موضعی سیال،  $x_i(z)$  کسر مولی موضعی جزء  $i$   $\rho_{bulk}$  دانسیته توده گاز و  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  در توده گاز است. با توجه به اینکه سطح ویژه جاذب مجموع سطوح ویژه دو دیواره شکاف است، سهم هر یک از دیواره‌ها در سطح ویژه  $A/2$  می‌باشد. با توجه به متقارن بودن پروفایل دانسیته و کسر مولی در داخل شکاف رابطه ۴ را می‌توان به صورت ساده‌تر زیر نوشت:

$$n_i^{ex} = A \int_{\text{Left side of slit}}^{\text{Center of slit}} [\rho_{ads}(z)x_i(z) - \rho_{bulk}y_i] dz \quad (5)$$

در بسیاری از موارد فاصله انقطاع پروفایل دانسیته (کران پایین انتگرال) برابر با  $\sigma_{ff}/2$  در نظر گرفته شده است [۱۰-۱۴]. به منظور داشتن یک پروفایل دانسیته واقعی‌تر در نزدیکی دیواره شکاف، این فاصله انقطاع اصلاح می‌گردد، به طوری که فاصله انقطاع نقطه‌ای است که پتانسیل سیال-جامد در آن صفر شود ( $\Psi_{fs}(z) = 0$ ). این نقطه همواره از مقدار  $\sigma_{ff}/2$  به دیواره جاذب ( $z=0$ ) نزدیک‌تر است. با نزدیک شدن به دیواره شکاف، مقدار پتانسیل سیال-جامد به شدت به سمت مقادیر مثبت میل می‌کند. این امر نشان دهنده نیروی دافعه شدید بین مولکول‌های سیال و جامد در نزدیکی دیواره است. بنابراین در این فواصل دانسیته سیال به صفر میل می‌کند. با توجه به رابطه پتانسیل سیال-جامد، فاصله انقطاع در حالت کلی به قطر مولکولی ( $\sigma_{ff}$ ) و نیز عرض شکاف ( $L$ ) وابسته است. بنابراین برای هر جزء یک فاصله انقطاع متفاوت به دست می‌آید. به منظور

۳- با داشتن  $(f_{ff}(z))$  و با استفاده از معادله حالت، دانسیته به صورت تابعی از موقعیت درون شکاف  $(\rho_{ads}(z))$  محاسبه می‌شود.

۴- انتگرال رابطه ۴ برای به دست آوردن مقدار جذب اضافی محاسبه می‌شود. برای مواد خالص، کسرهای مولی برابر یک هستند.

### نتایج مدل و بحث

به منظور ارزیابی مدل از داده‌های تعادلی گزارش شده توسط بازان و همکاران [۴] استفاده شده است. ایشان داده‌های تعادلی متان، اتان، پروپان، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن و نیز مخلوط‌های دوتایی متان با سایر اجزای مذکور را روی کربن فعال با نام تجاری WV1050 و در دمای  $303/15\text{ K}$  گزارش کرده‌اند. سطح ویژه و اندازه متوسط حفره جاذب به ترتیب  $1615\text{ m}^2/\text{g}$  و  $2/5\text{ nm}$  گزارش شده است. در مورد این سیستم برای اجزای خالص و مخلوط‌ها مقدار جذب اضافی اندازه‌گیری شده است. اندازه‌گیری داده‌های تعادلی مواد خالص تا فشار ماکزیمم  $60, 32, 7, 37\text{ bar}$  و  $35$  به ترتیب برای متان، اتان، پروپان، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن انجام شده است. داده‌های تعادلی مخلوط‌های دوتایی نیز همگی در فشار کل حدود  $35\text{ bar}$  گزارش شده‌اند.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، از سه حالت مختلف در تعیین پارامترهای مدل استفاده شده است. همچنین در همه موارد تنها از اطلاعات اجزای خالص به منظور پیش‌بینی جذب مخلوط‌ها استفاده شده است.

نتایج مدل برای مواد خالص در جداول ۲ تا ۷ آورده شده است. با توجه به این نتایج، برای یک معادله حالت یکسان با افزایش تعداد پارامترهای قابل تنظیم، میزان خطا کاهش می‌یابد. در این جداول، خطا به صورت درصد خطای نسبی متوسط بین مقادیر جذب اضافی تجربی و تئوری ( $\%AAD$ ) گزارش شده است. جداول ۲ تا ۴ این نتایج را به ترتیب مطابق با حالات ۱ تا ۳ در صورتی که پارامترها برای هر ماده به صورت جداگانه تنظیم شوند، نشان می‌دهد.

$$1. AAD\% = 100 \frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (n_{calc,i} - n_{expl,i})}{\sum_{i=1}^{N_{data}} n_{expl,i}}$$

تشکیل دهنده (حدود  $90\%$ ) کربن است. هرچند عناصر دیگری مانند هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و خاکستر نیز در ترکیب شیمیایی آن موجود است [۳۲]. به منظور تخمین  $\varepsilon_{ss}/k$  برای کربن می‌توان از آنالیز ترکیبی کربن و نیز مقادیر  $\varepsilon_{ss}/k$  برای عناصر موجود در آن استفاده کرد و سپس یک مقدار متوسط برای آن ارائه داد. البته مقادیر  $\varepsilon_{ss}/k$  برای عناصر مذکور به ندرت در مراجع یافت می‌شوند. بنابراین در صورتی که استفاده از این روش ممکن نباشد، می‌توان کل جاذب را حاوی کربن فرض کرده و از مقدار  $\varepsilon_{ss}/k$  برای کربن ( $28\text{ K}$ ) که از آن در بسیاری از شبیه‌سازی‌های مولکولی جذب سطحی [۲۱-۲۵] استفاده می‌شود، بهره جست. مقادیر  $\varepsilon_{ff}/k$  را نیز می‌توان از مراجع موجود استخراج کرد [۳۱]. مقادیر  $\varepsilon_{fs}/k$  و  $\varepsilon_{ff}/k$  برای اجزای مورد بررسی در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۱- مقادیر پارامتر انرژی برهم‌کنش سیال-سیال [۳۱] و سیال-جامد؛  $\varepsilon_{fs}/k$  به کمک رابطه لورنتز-برتولت

ماده	$\varepsilon_{ff}/k$	$\varepsilon_{fs}/k$
$\text{CH}_4$	۱۴۸/۶۰۰	۶۴/۵۰۴
$\text{C}_2\text{H}_6$	۲۱۵/۷۰۰	۷۷/۷۱۵
$\text{C}_3\text{H}_8$	۲۳۷/۱۰۰	۸۱/۴۷۹
$\text{CO}_2$	۱۹۵/۲۰۰	۷۳/۹۳۰
$\text{N}_2$	۷۱/۴۰۰	۴۴/۷۱۲

در مواردی که پارامترهای مدل به کمک برازش به دست آمده‌اند، از تابع هدف (OF) زیر که نشان‌دهنده متوسط اختلاف نسبی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی جذب اضافی است، استفاده شده است.

$$OF = \frac{1}{N_{data}} \sum_{i=1}^{N_{data}} \left| \frac{n_{calc,i}^{ex} - n_{expl,i}^{ex}}{n_{expl,i}^{ex}} \right| \quad (6)$$

در این رابطه  $N_{data}$  تعداد داده‌ها،  $n_{calc,i}^{ex}$  و  $n_{expl,i}^{ex}$  به ترتیب مقادیر جذب اضافی محاسبه شده و تجربی هستند.

در خصوص الگوریتم و روش محاسبه جذب اضافی در مرجع [۱۰] توضیح کافی داده شده است. در این قسمت این روش محاسبه به صورت خلاصه معرفی شده است:

۱- در دما و فشار سیستم، دانسیته  $(\rho_{bulk})$  و فوگاسیته  $(f_{bulk})$  توده گاز از معادله حالت محاسبه می‌شود.

۲- با استفاده از معادلات ۲ و ۳ فوگاسیته سیال به صورت تابعی از موقعیت درون شکاف  $(f_{ff}(z))$  به دست می‌آید.

جدول ۲- نتایج مدل SLD برای مواد خالص با استفاده از دو پارامتر قابل تنظیم برای هر ماده (حالت ۱) [۴]

ESD معادله حالت			PR معادله حالت			ماده
% AAD	L (nm)	$\epsilon_{fs}/k$ (K)	% AAD	L (nm)	$\epsilon_{fs}/k$ (K)	
۳/۸۳۴	۰/۹۲۷	۶۲/۲۳۶	۵/۵۸۲	۰/۸۶۲	۵۸/۶۴۰	CH <sub>4</sub>
۴/۲۰۵	۱/۳۷۲	۸۰/۲۷۰	۲/۷۷۵	۱/۳۱۲	۷۳/۷۰۴	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
۱۸/۹۸۰	۱/۴۹۲	۹۱/۱۹۷	۱۷/۸۶۹	۱/۴۵۸	۸۲/۵۲۰	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
۱۲/۵۴۹	۱/۴۰۸	۸۴/۴۲۵	۴/۸۳۶	۱/۳۸۰	۷۵/۲۰۱	CO <sub>2</sub>
۱/۱۴۲	۰/۹۸۲	۴۵/۵۰۱	۱/۸۷۶	۰/۶۵۵	۳۹/۰۱۶	N <sub>2</sub>
۸/۱۴۲	۱/۲۳۶	-	۶/۵۸۸	۱/۱۳۳	-	متوسط

جدول ۳- نتایج مدل SLD برای مواد خالص با استفاده از یک پارامتر قابل تنظیم برای هر ماده (حالت ۲) [۴]

ESD معادله حالت		PR معادله حالت		ماده
% AAD	$e_{fs}/k$ (K)	% AAD	$e_{fs}/k$ (K)	
۶/۷۵۴	۶۴/۵۴۲	۹/۴۷۰	۶۱/۴۶۰	CH <sub>4</sub>
۸/۱۰۳	۷۹/۷۷۴	۶/۸۲۰	۷۴/۰۱۹	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
۲۲/۵۸۱	۸۵/۳۷۳	۲۱/۰۴۴	۷۸/۶۰۶	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
۱۳/۲۱۹	۸۴/۶۵۶	۶/۶۸۱	۷۶/۳۶۶	CO <sub>2</sub>
۱/۵۲۲	۴۷/۲۱۸	۶/۰۴۸	۴۵/۰۸۹	N <sub>2</sub>
۱۰/۴۳۶	-	۱۰/۰۱۳	-	متوسط

جدول ۴- نتایج مدل SLD برای مواد خالص بدون استفاده از پارامتر قابل تنظیم (حالت ۳) [۴]

ESD معادله حالت	PR معادله حالت	ماده
% AAD	% AAD	
۶/۷۶۳	۱۲/۴۶۱	CH <sub>4</sub>
۸/۹۷۰	۹/۳۰۲	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
۲۳/۴۵۸	۲۱/۱۹۷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
۲۸/۹۱۸	۸/۵۹۶	CO <sub>2</sub>
۱۱/۳۸۶	۶/۲۹۹	N <sub>2</sub>
۱۵/۸۹۹	۱۱/۵۷۱	متوسط

جدول ۵- نتایج مدل SLD برای مواد خالص در صورتی که از یک L مشترک قابل تنظیم برای همه اجزا استفاده شود (حالت ۱) [۴]

% AAD	L (nm)	$e_{fs}/k$ (K)				
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>
PR معادله حالت						
۱۰/۲۲۶	۱/۴۱۷	۴۴/۶۹۰	۷۵/۲۷۶	۸۴/۸۸۷	۷۲/۷۶۸	۶۱/۰۵۰
ESD معادله حالت						
۱۰/۴۰۲	۱/۴۵۵	۴۶/۸۷۲	۸۴/۵۶۵	۹۲/۹۷۹	۷۹/۴۷۹	۶۴/۱۹۴

جدول ۶- نتایج مدل SLD برای مواد خالص در صورتی که از یک L مشترک تجربی ( $L=2/5$  nm) برای همه اجزا استفاده شود (حالت ۲)

% AAD	$e_s/k$ (K)				
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>
	PR معادله حالت				
۱۲/۰۲۵	۴۵/۰۹۷	۷۶/۳۶۴	۷۸/۶۱۶	۷۴/۰۱۶	۶۱/۴۶۲
	ESD معادله حالت				
۱۲/۳۱۸	۴۷/۲۲۴	۸۴/۶۵۶	۸۵/۳۷۴	۷۹/۷۸۱	۶۴/۵۴۲

جدول ۷- نتایج مدل SLD برای مواد خالص در صورتی که از یک L مشترک تجربی ( $L=2/5$  nm) برای همه اجزا استفاده شود؛  $e_s/k$  با استفاده از قانون ترکیب لورنتز-برتولت تعیین شده است (حالت ۳)

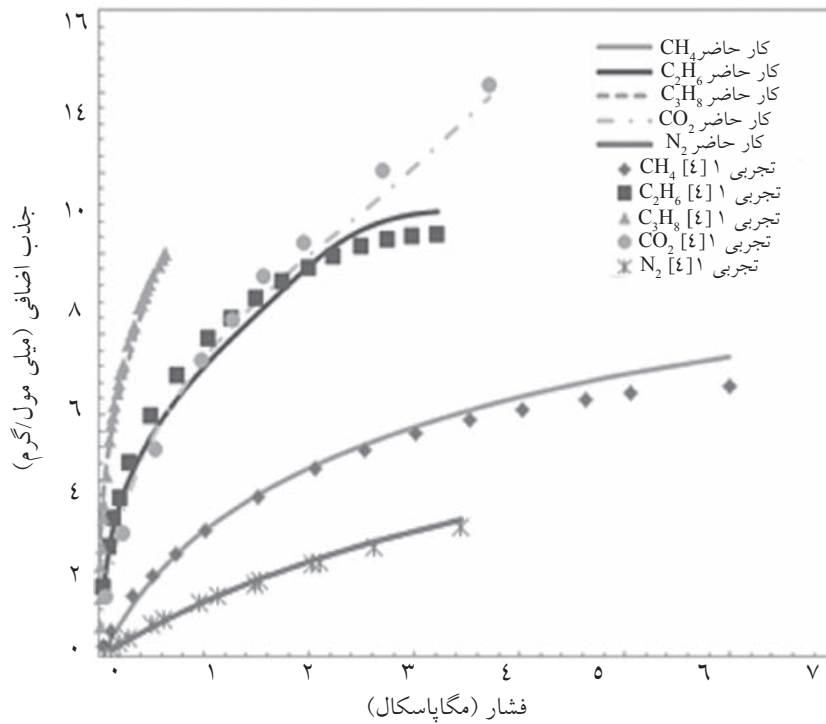
% AAD	معادله حالت
۱۳/۳۸۸	PR
۱۶/۰۸۶	ESD

در نزدیکی فشار اشباع را احتمالاً می‌توان به عدم توانایی مدل در بیان جذب سطحی در نزدیکی نقطه میعان نسبت داد. همچنین افزایش خطای مدل برای دی‌اکسیدکربن ناشی از کاهش دقت معادلات حالت مذکور در نزدیکی دمای بحرانی است (دمای بحرانی دی‌اکسیدکربن حدود  $304/1$  K است که به دمای آزمایش نزدیک است). در مورد متان و نیتروژن که در دمای آزمایش در حالت فوق بحرانی قرار دارند، مدل با دقت خوبی داده‌های تعادلی را پیش‌بینی کرده است. در فشارهای کم، دقت مدل در همه موارد نسبتاً خوب است. مشاهده می‌شود که در بین اجزای مورد بررسی، میزان خطا برای پروپان بیشتر است. علت این امر احتمالاً ناشی از نامناسب بودن تابع پتانسیل لنارد-جونز در بیان برهم‌کنش‌های دوتایی سیال-جامد است، زیرا دقت این تابع پتانسیل برای مولکول‌های غیرکروی مانند پروپان کاهش می‌یابد.

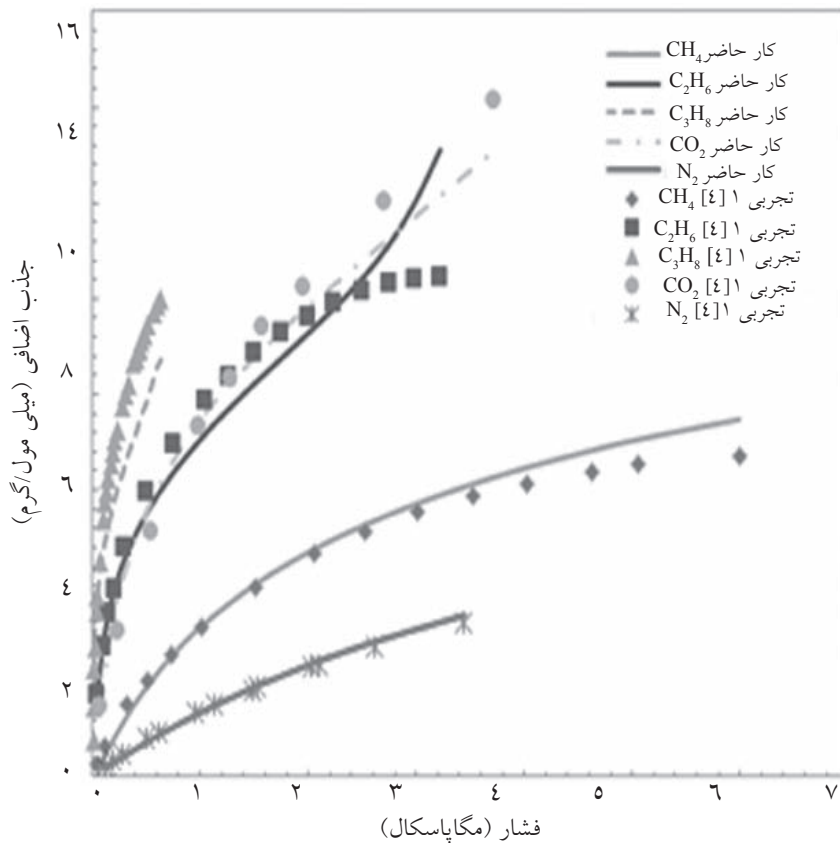
پارامتر  $e_s/k$  معرف شدت نیروهای جاذبه سیال-جامد است و از این رو به عنوان معیاری برای جذب سیال در نظر گرفته می‌شود. در همه موارد که  $e_s/k$  به عنوان پارامتر قابل تنظیم در نظر گرفته شده، مقادیر آن برای اجزای مورد بررسی از روند  $N_2 > CH_4 > C_2H_6 > CO_2 > C_3H_8$  پیروی می‌کند. البته در حالت ۳ که پارامتر  $e_s/k$  با استفاده از قانون لورنتز-برتولت تعیین می‌شود، این روند به صورت  $N_2 > CH_4 > CO_2 > C_2H_6 > C_3H_8$  تغییر می‌نماید.

به عنوان مثال برای معادله حالت PR خطای نسبی متوسط به ترتیب حدود  $6/6\%$ ،  $10/0\%$  و  $11/6\%$  است. برای معادله حالت ESD نیز مقادیر متناظر به ترتیب حدود  $8/1\%$ ،  $10/4\%$  و  $15/9\%$  است. برای هر ماده مقادیر برازش شده L (مطابق با حالت ۱) در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار این پارامتر برای مولکول‌هایی با اندازه بیشتر، بزرگ‌تر است. این روند برای هر دو معادله حالت برقرار است. برای معادلات حالت PR و ESD مقادیر متوسط L به ترتیب حدود  $1/13$  و  $1/24$  nm است، که به یکدیگر نزدیک هستند. نتایج مدل مطابق با حالات ۱ الی ۳، در صورتی که کلیه پارامترها هم‌زمان برای همه مواد مورد بررسی تعیین شوند، به ترتیب در جداول ۵ تا ۷ آورده شده است. برای معادله حالت PR خطای نسبی به ترتیب مطابق با حالات ۱ تا ۳ حدود  $10/2\%$ ،  $12/0\%$  و  $13/4\%$  است. شکل‌های ۲ الی ۴ نتایج مدل را برای این حالات نشان می‌دهند. در مورد معادله حالت ESD نیز این مقادیر به ترتیب حدود  $10/4$ ،  $12/3$  و  $16/1\%$  هستند و نتایج مربوطه در شکل‌های ۵ تا ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های مذکور، با افزایش فشار، دقت مدل به ویژه برای اتان، پروپان و دی‌اکسیدکربن کاهش یافته است. با توجه به دمای آزمایش ( $303/15$  K) و نیز دمای بحرانی اجزای مذکور، این مواد در دمای زیر بحرانی خود قرار دارند و با افزایش فشار به فشار اشباع خود، که در آن عمل میعان رخ می‌دهد، نزدیک می‌شوند. بنابراین کاهش دقت مدل

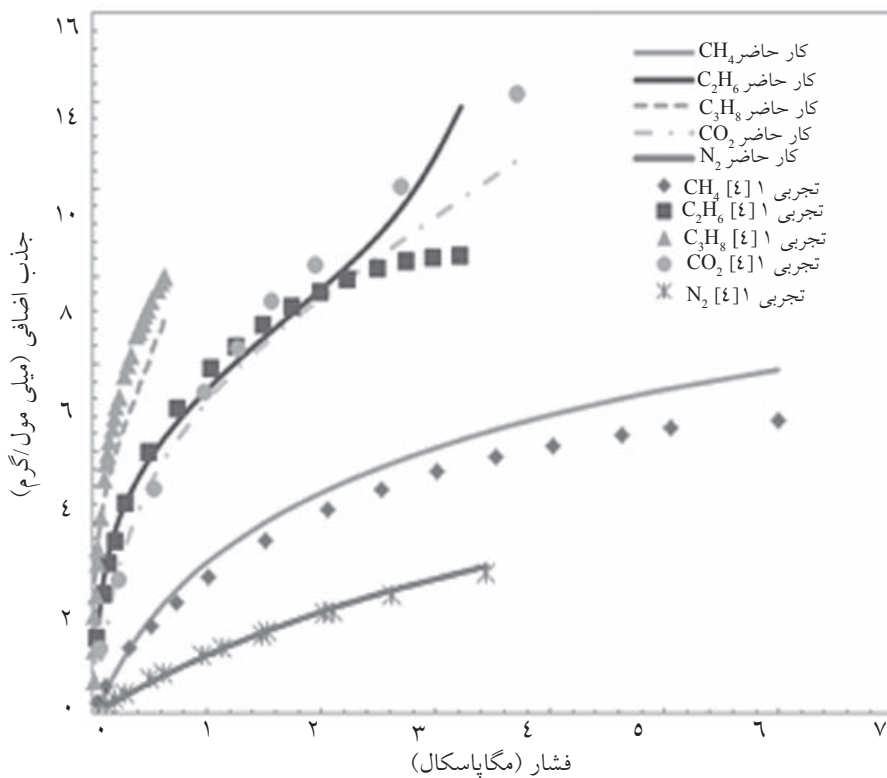




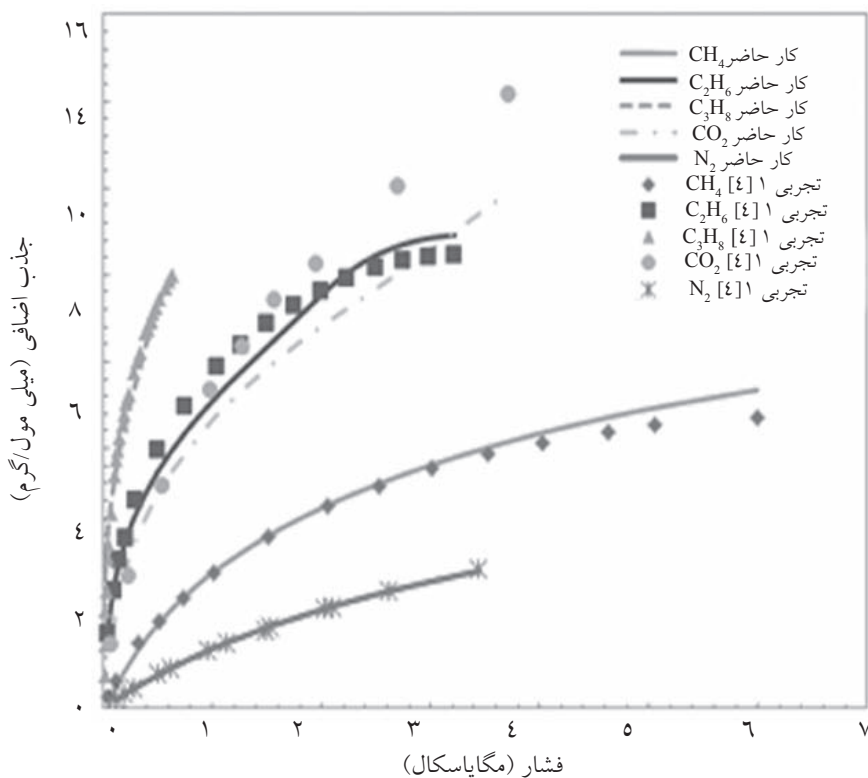
شکل ۲- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت PR استفاده شود و پارامترها به طور هم زمان و مطابق با حالت ۱ تعیین شوند



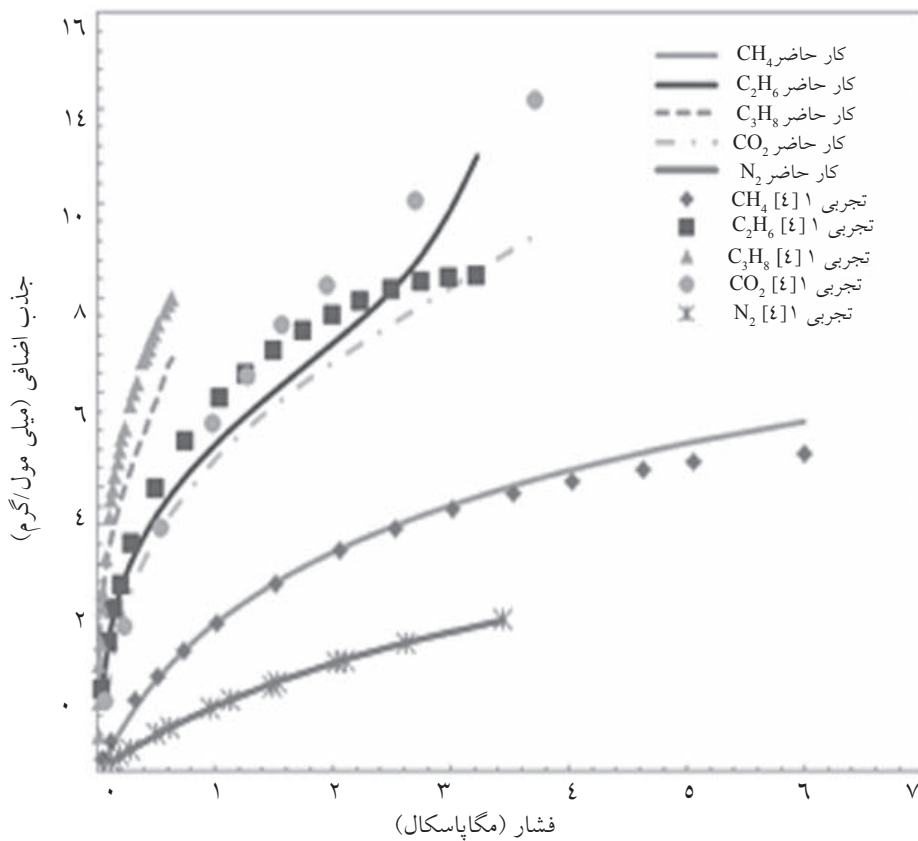
شکل ۳- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت PR استفاده شود و پارامترها به طور هم زمان و مطابق با حالت ۲ تعیین شوند



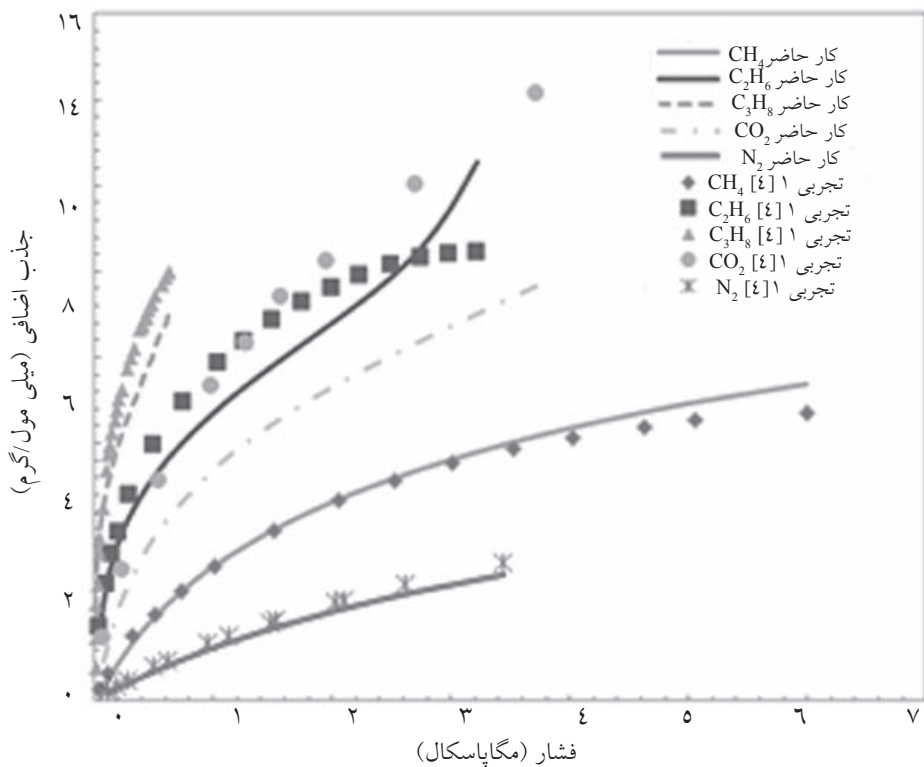
شکل ۴- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت PR استفاده شود و پارامترها مطابق با حالت ۳ تعیین شوند



شکل ۵- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت ESD استفاده شود و پارامترها به طور هم زمان و مطابق با حالت ۱ تعیین شوند



شکل ۶- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت ESD استفاده شود و پارامترها به طور هم زمان و مطابق با حالت ۲ تعیین شوند



شکل ۷- ایزوترم‌های جذب سطحی برای اجزای مورد بررسی در حالتی که از معادله حالت ESD استفاده شود و پارامترها مطابق با حالت ۳ تعیین شوند.

است. در این جداول درصد خطای نسبی و مطلق متوسط به ترتیب برای جذب اضافی کل و کسر مولی اضافی متان در فاز جذب شده ( $n_T^{ex}$  و  $x_T^{ex}$ ) گزارش شده است. خطای مدل برای هر سه حالت نیز برای معادلات حالت PR و ESD مرتبه بزرگی یکسانی دارد. به عنوان مثال برای معادله PR مقادیر ( $n_T^{ex}$  و  $x_T^{ex}$ ) مطابق با حالات ۱ تا ۳ به ترتیب (۲/۷ و ۴/۶)، (۳/۹ و ۲/۳) و (۴/۲ و ۳/۰) هستند. شکل های ۸ تا ۱۰ نمودار y-x متان در مخلوط های دوتایی با سایر اجزا و در فشار تقریبی ۳۵ bar را برای این حالات نشان می دهد. مقادیر متناظر برای معادله ESD نیز به ترتیب (۴/۷ و ۷/۷)، (۳/۵ و ۵/۴) و (۳/۰ و ۴/۸) است که در شکل های ۱۱ الی ۱۳ نمودار y-x متان در مخلوط های دوتایی با سایر اجزا و در فشار تقریبی ۳۵ bar رسم شده است. در مورد سیستم های دوتایی متان، سیستم متان/پروپان دارای بیشترین خطا در بین سیستم های دوتایی است. علت این امر را می توان دقت کمتر مدل در پیش بینی جذب پروپان خالص نسبت به سایر اجزای مورد بررسی دانست. در مورد مخلوط ها نیز در مجموع معادله حالت PR نتایج بهتری نسبت به معادله حالت ESD ارائه داده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که برازش پارامترها تاثیر چشمگیری در بهبود نتایج ندارد و حتی در برخی موارد نتیجه عکس داشته است. به عنوان مثال برای معادله ESD مقادیر ( $n_T^{ex}$  و  $x_T^{ex}$ ) در حالت ۲ کمتر از حالت ۱ است. بنابراین در پیش بینی جذب مخلوط ها، در صورتی که پارامترها را برازش نکنیم، نتایج با دقت خوبی قابل قبول خواهد بود.

ضریب هنری در مورد جذب سطحی برای جزء i به صورت  $H_i = \lim_{P \rightarrow 0} n_i/P$  تعریف می شود. با توجه به این تعریف، H میزان جذب را در فشارهای پایین که غلظت مولکول های سیال کم است، نشان می دهد. در غلظت های پایین، برهم کنش های سیال-سیال در مقابل برهم کنش های سیال-جامد ناچیز هستند، بنابراین این ضریب می تواند به عنوان معیاری از شدت برهم کنش های سیال-جامد در نظر گرفته شود. با توجه به تعریف، شیب نمودار n-P زمانی که  $P \rightarrow 0$  مقدار H را به دست می دهد. مقادیر محاسبه شده H در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۸- مقادیر ضرایب هنری برای اجزای مورد مطالعه

ماده	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
H <sub>i</sub> (mmol/g.MPa)	۵/۰	۲۶/۹	۱۰۵/۲	۱۱/۹	۱/۷

با توجه به این جدول، روند تغییر مقادیر H برای اجزای مورد بررسی، به صورت  $N_2 > CH_4 > CO_2 > C_2H_6 > C_3H_8$  است. با توجه به مطالب گفته شده H و  $\epsilon_{fs}/k$  هر دو می توانند به عنوان معیاری از شدت برهم کنش سیال-جامد در نظر گرفته شوند. مقایسه روند تغییرات مقادیر H و  $\epsilon_{fs}/k$  نشان می دهد که مدل مذکور با نتایج تجربی دارای تطابق خوبی است. برای مواد خالص در مجموع معادله حالت PR نتایج بهتری نسبت به معادله حالت ESD ارائه می کند. نتایج معادله PR در حالات ۱ و ۳ به مراتب بهتر از معادله ESD است. در حالی که برای حالت ۲ نتایج این دو معادله تقریباً یکسان است.

نتایج مدل برای مخلوط ها، مطابق با حالات ۱ تا ۳ در تعیین پارامترهای مدل، به ترتیب در جداول ۹ تا ۱۱ آورده شده

جدول ۹- نتایج مدل SLD برای مخلوط ها مطابق با حالت ۱ در تعیین پارامترهای مدل [۴]

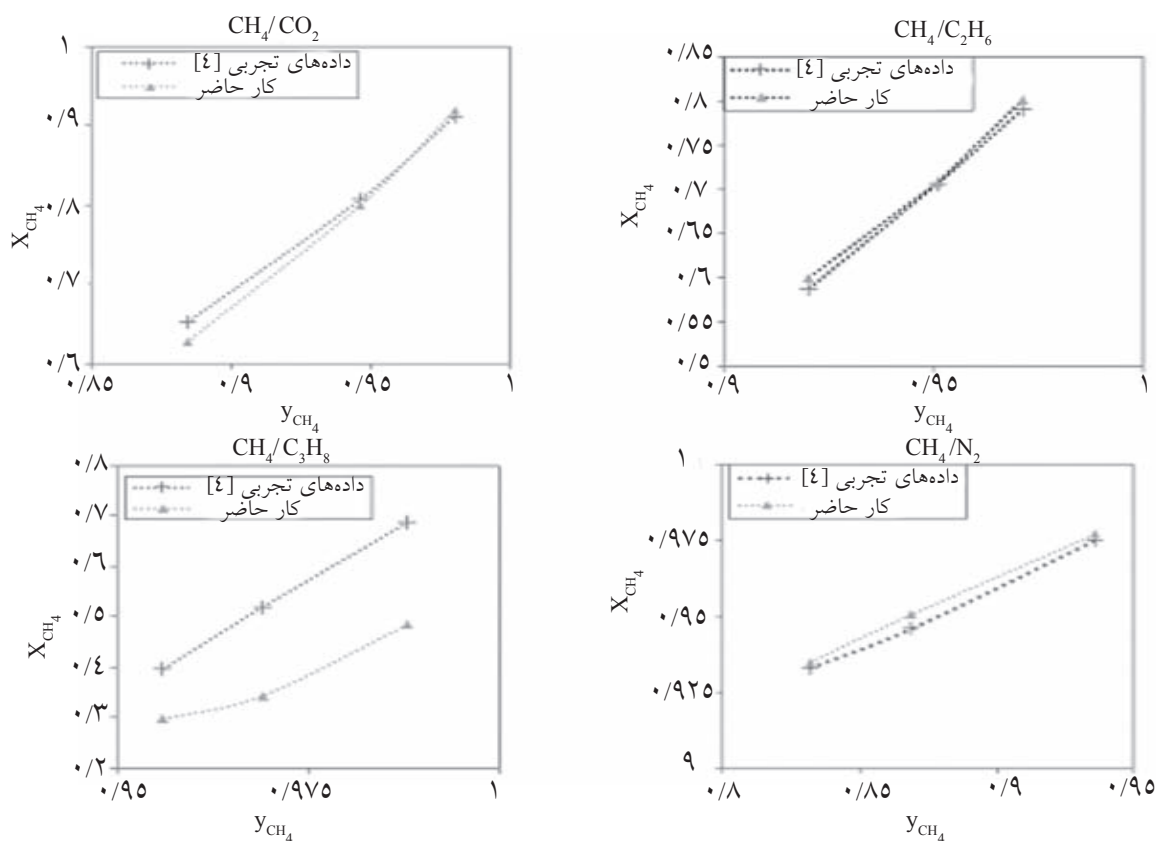
ESD معادله حالت		PR معادله حالت		سیستم دوتایی
% $x_T^{ex}$	% $n_T^{ex}$	% $x_T^{ex}$	% $n_T^{ex}$	
۴/۵	۱/۷	۰/۸	۴/۱	(۲) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۲/۶	۳/۱	۳/۱	۰/۶	(۲) CO <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۰/۸	۴/۳	۰/۳	۲/۳	(۲) N <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۲۳/۰	۹/۶	۱۵/۹	۳/۹	(۲) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۷/۷	۴/۷	۴/۶	۲/۷	مجموع سیستم های دوتایی

جدول ۱۰- نتایج مدل SLD برای مخلوطها مطابق با حالت ۲ در تعیین پارامترهای مدل [۴]

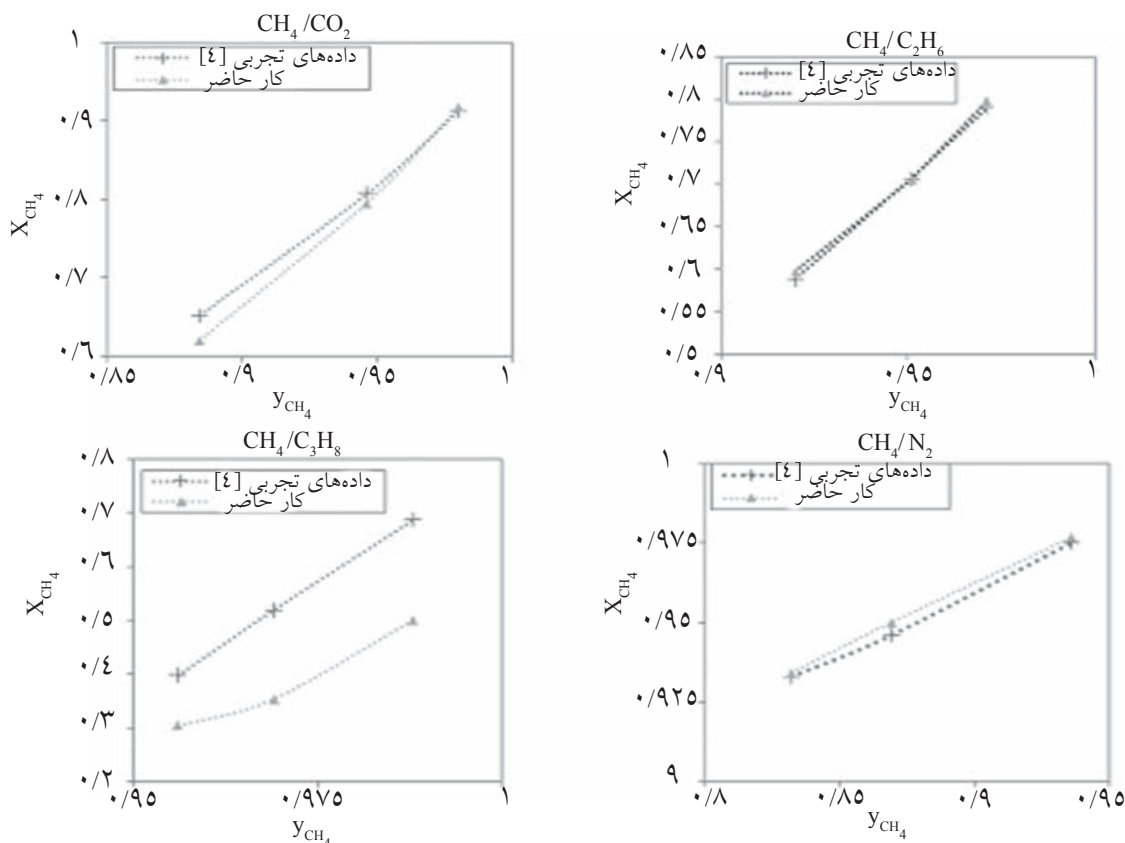
ESD معادله حالت		PR معادله حالت		سیستم دوتایی
$\%x_1^{ex}$	$\%n_T^{ex}$	$\%x_1^{ex}$	$\%n_T^{ex}$	
۳/۹	۱/۴	۰/۶	۴/۸	(۲) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۲/۲	۲/۴	۱/۶	۰/۶	(۲) CO <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۰/۸	۴/۴	۰/۲	۲/۳	(۲) N <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۱۴/۸	۵/۸	۶/۹	۷/۷	(۲) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۵/۴	۳/۵	۲/۳	۳/۹	مجموع سیستم‌های دوتایی

جدول ۱۱- نتایج مدل SLD برای مخلوطها مطابق با حالت ۳ در تعیین پارامترهای مدل [۴]

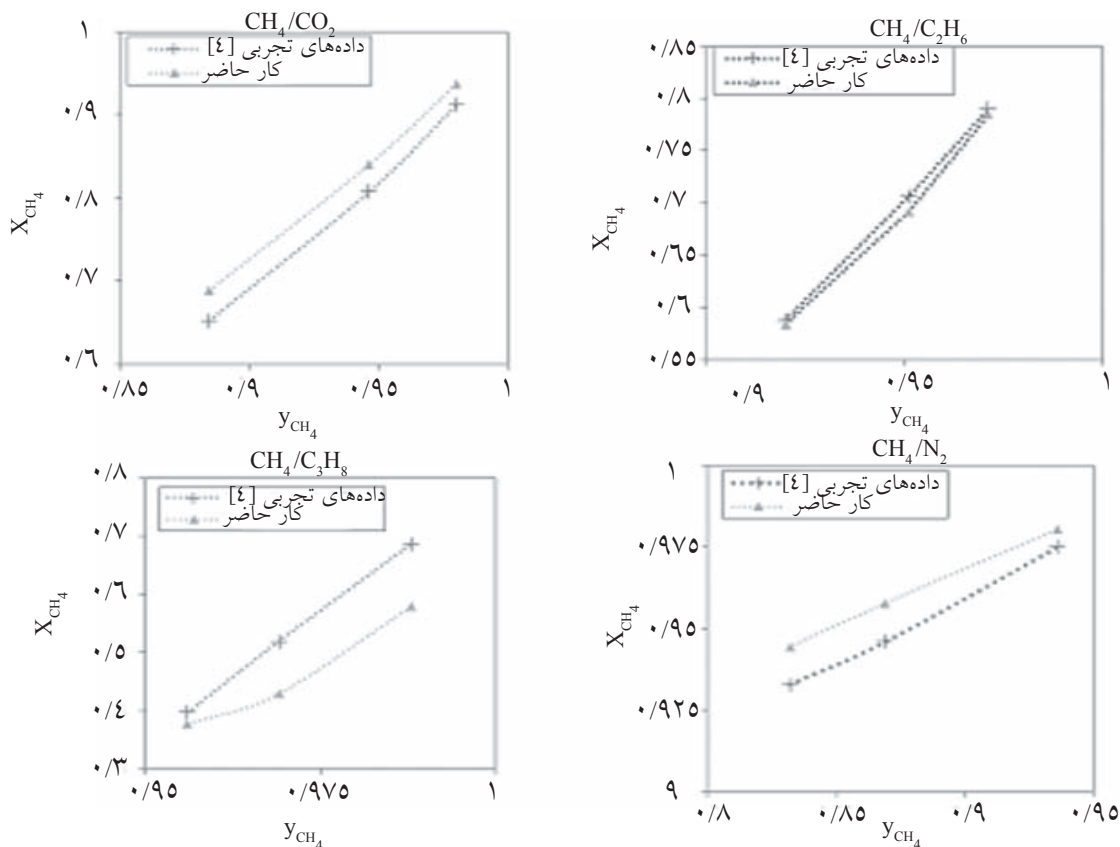
ESD معادله حالت		PR معادله حالت		سیستم دوتایی
$\%x_1^{ex}$	$\%n_T^{ex}$	$\%x_1^{ex}$	$\%n_T^{ex}$	
۱/۳	۱/۴	۰/۸	۰/۹	(۲) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۶/۱	۲/۱	۳/۲	۳/۴	(۲) CO <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۱/۳	۴/۱	۱/۰	۸/۶	(۲) N <sub>2</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۱۰/۷	۴/۵	۷/۳	۳/۸	(۲) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / (۱) CH <sub>4</sub>
۴/۸	۳/۰	۳/۰	۴/۲	مجموع سیستم‌های دوتایی



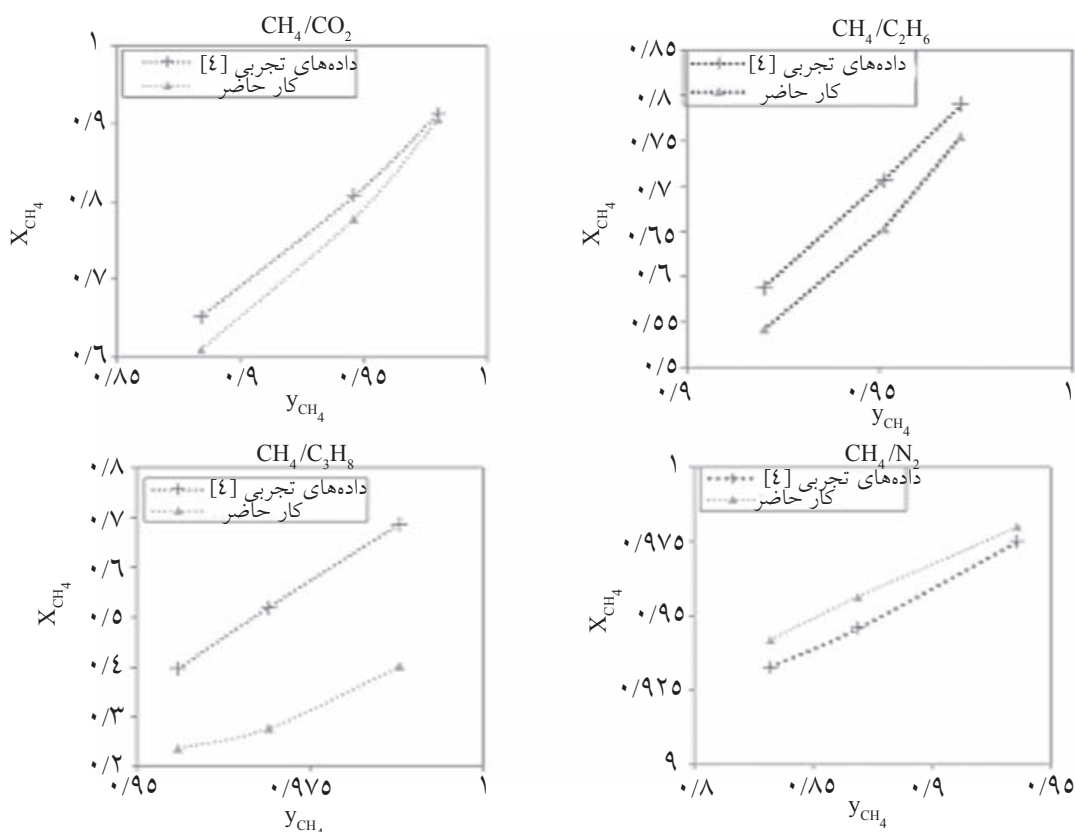
شکل ۸- نمودارهای y-x در جذب سطحی مخلوطهای دوجزئی بر روی کربن WV1050 در دمای ۳۰ °C و فشار ۳۵ bar برای معادله PR و مطابق با حالت ۱ در تعیین پارامترهای مدل



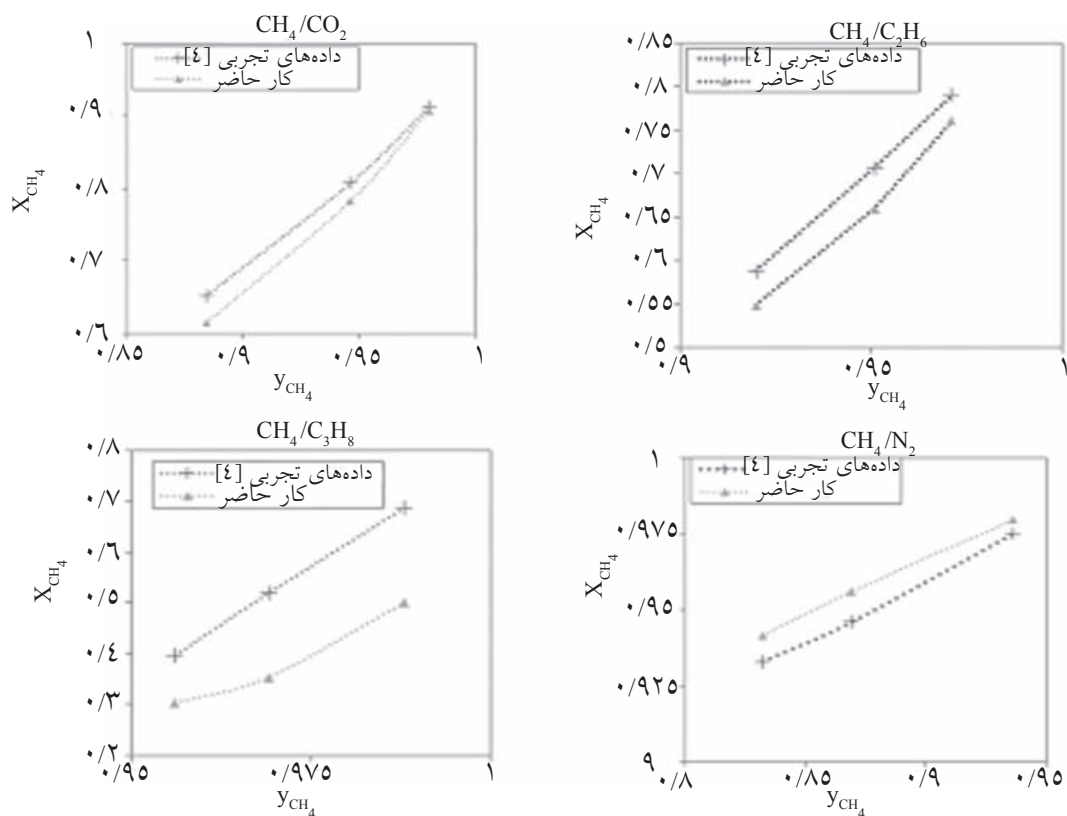
شکل ۹- نمودارهای  $y-x$  در جذب سطحی مخلوط‌های دوجزئی روی کربن WV1050 در دمای  $30^\circ C$  و فشار ۳۵ bar برای معادله PR و مطابق با حالت ۲ در تعیین پارمترهای مدل



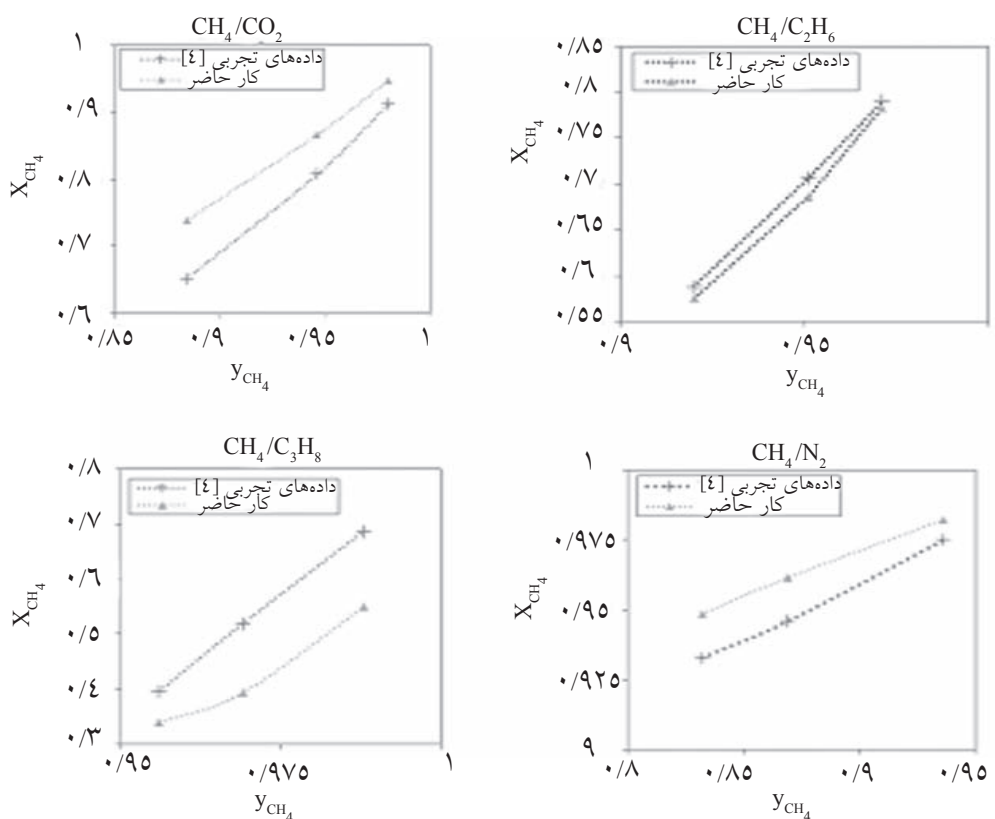
شکل ۱۰- نمودارهای  $y-x$  در جذب سطحی مخلوط‌های دوجزئی روی کربن WV1050 در دمای  $30^\circ C$  و فشار ۳۵ bar برای معادله PR و مطابق با حالت ۳ در تعیین پارمترهای مدل



شکل ۱۱- نمودارهای  $y-x$  در جذب سطحی مخلوط‌های دوجزئی روی کربن WV1050 در دمای ۳۰°C و فشار ۳۵ bar برای معادله ESD و مطابق با حالت ۱ در تعیین پارمترهای مدل



شکل ۱۲- نمودارهای  $y-x$  در جذب سطحی مخلوط‌های دوجزئی روی کربن WV1050 در دمای ۳۰°C و فشار ۳۵ bar برای معادله ESD و مطابق با حالت ۲ در تعیین پارمترهای مدل



شکل ۱۳- نمودارهای y-x در جذب سطحی مخلوط‌های دو جزئی روی کربن WV1050 در دمای ۳۰°C و فشار ۳۵ bar برای معادله ESD و مطابق با حالت ۳ در تعیین پارمترهای مدل

متان، اتان و ایتیلن از مرجع شماره [۲] به دست آمده و نتایج مربوط به محاسبه جذب اضافی با دو معادله حالت مورد بررسی در جداول ۱۲ تا ۱۲ درج شده است. مشاهده می‌شود که در حالات ۱، ۲ و ۳ خطای محاسبه جذب اضافی به ترتیب برابر ۵٪، ۴٪ و ۱۵/۶٪ برای معادله حالت PR و ۶/۹٪، ۸/۹٪ و ۱۷/۴٪ برای معادله ESD است.

مقایسه دو معادله حالت مذکور در شرایط یکسان، اصلاح نکردن پارامتر انرژی برهم‌کنش در فاز جذب شده و نیز در نظر گرفتن فاصله انقطاع یکسان، نشان می‌دهد که در حالت کلی معادله حالتی که رفتار فاز سیال را بهتر بیان می‌کند در مدل SLD نیز دارای نتایج بهتری است. اطلاعات آزمایشگاهی برای مخلوط گازی سه جزئی از

جدول ۱۲- مقادیر خطای محاسبه شده در جذب سطحی مخلوط‌های سه جزئی متان (۱)، اتان (۲) و ایتیلن (۳) بر روی کربن فعال BPL (مش ۲۰×۸۵) در محدوده دمایی ۳۰۱/۴-۲۱۲/۷ K و محدوده فشار ۱۸-۴۳۱ bar (مطابق با حالت ۱ در تعیین پارمترهای مدل)

تعداد داده‌های تجربی [۲]	محدوده $y_1$ و $y_2$	خطای معادله حالت ESD		خطای معادله حالت PR	
		$(\%) (x_3^{ex} \text{ و } x_2^{ex} \alpha_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$	$(\%) (x_3^{ex} \text{ و } x_2^{ex} \alpha_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$
۲۲	(۰/۱۷۴-۰/۵۲۰) و (۰/۲۰۰-۰/۶۲۴)	(۲/۴ و ۵/۷، ۴/۶)	۶/۹	(۲/۱ و ۴/۰، ۴/۱)	۵/۰

جدول ۱۳- مقادیر خطای محاسبه شده در جذب سطحی مخلوط‌های سه جزئی متان (۱)، اتان (۲) و ایتیلن (۳) بر روی کربن فعال BPL (مش ۲۰×۸۵) در محدوده دمایی ۳۰۱/۴-۲۱۲/۷ K و محدوده فشار ۱۸-۴۳۱ bar (مطابق با حالت ۲ در تعیین پارمترهای مدل)

تعداد داده‌های تجربی [۲]	محدوده $y_1$ و $y_2$	خطای معادله حالت ESD		خطای معادله حالت PR	
		$(\%) (x_3^{ex} \text{ و } x_2^{ex} \alpha_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$	$(\%) (x_3^{ex} \text{ و } x_2^{ex} \alpha_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$
۲۲	(۰/۱۷۴-۰/۵۲۰) و (۰/۲۰۰-۰/۶۲۴)	(۲/۲ و ۵/۱، ۳/۹)	۸/۹	(۲/۱ و ۴/۷، ۳/۹)	۴/۰



جدول ۱۴- مقادیر خطای محاسبه شده در جذب سطحی مخلوط‌های سه جزئی متان (۱)، اتان (۲) و ایتیلن (۳) بر روی کربن فعال BPL (مش ۲۰×۸۵) در محدوده دمایی ۲۱۲/۷-۳۰۱/۴ K و محدوده فشار ۱۸-۴۳۱ bar (مطابق با حالت ۳ در تعیین پارامترهای مدل)

تعداد داده‌های تجربی [۲]	محدوده $y_1$ و $y_2$	خطای معادله حالت ESD		خطای معادله حالت PR	
		$(\%) (x_3^{ex}, x_2^{ex}, x_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$	$(\%) (x_3^{ex}, x_2^{ex}, x_1^{ex})$	$(\%) n_T^{ex}$
۲۲	(۰/۱۷۴-۰/۵۲۰) و (۰/۲۰۰-۰/۶۲۴)	(۲/۳ و ۴/۵، ۳/۰)	۱۷/۴	(۲/۱ و ۴/۱، ۳/۲)	۱۵/۶

این امر را می‌توان به دقت بیشتر این معادله در بیان خواص فاز سیال نسبت داد.

### علائم و نشانه‌ها

$A$ : سطح ویژه جاذب  $[m^2/g]$

$a$ : پارامتر جاذبه معادله حالت PR

$AAD$ : درصد خطای نسبی متوسط، بدون بعد

$b$ : پارامتر حجم مولی در معادله حالت PR

$f$ : فوگاسیته  $[bar]$

$H$ : ثابت هنری در فرایند جذب سطحی  $[mmol/g.bar]$

$k$ : ثابت بولتزمن  $[J/molecule]$

$L$ : عرض شکاف  $[nm]$

$N_A$ : عدد آووگادرو  $[J/molecule.k]$

$N_{data}$ : تعداد داده‌های استفاده شده در برازش، بدون بعد

$n^{ex}$ : میزان جذب اضافی  $[mmol/g]$

$P$ : فشار  $[bar]$

$T$ : دمای مطلق  $[K]$

$x$ : فاصله مولکول‌های سیال از لایه‌های گرافیتی  $[nm]$

ترکیب درصد در فاز جذب شده، بدون بعد

$Y$ : پارامتر جاذبه معادله حالت ESD، بدون بعد

$y$ : ترکیب درصد در فاز گاز، بدون بعد

$z$ : فاصله مولکول سیال داخل شکاف از یکی از دیواره‌های آن

### پایین‌نویس‌ها

$ads$ : خاصیت فاز جذب شده

$bulk$ : خاصیت فاز گاز

$calc$ : مقدار محاسبه شده

$expl$ : مقدار تجربی

$ff$ : مربوط به برهمکنش سیال-سیال

$fs$ : مربوط به برهمکنش سیال-جامد

بررسی نتایج محاسبات برای مواد خالص و مخلوط گازهای مورد محاسبه نشان می‌دهد که در مجموع معادله حالت PR نتایج بهتری نسبت به معادله حالت ESD ارائه داده است. مقایسه نتایج این تحقیق با نتایج ارائه شده در مرجع [۳۳] که در آن از تابع انرژی پتانسیل ساترلند به همراه معادله حالت PR در مدل SLD برای مواد خالص و محلول‌های دو جزئی استفاده شده است، نشان می‌دهد که نتایج این تحقیق خطای کمتری دارد. البته به دلیل تفاوت در شرایط تنظیم پارامترهای مدل مقایسه دقیق کمی، معنادار به نظر نمی‌رسد.

### نتیجه‌گیری

از مدل SLD به منظور بیان جذب سطحی چندین گاز خالص و مخلوط‌های دوتایی و سه تایی آنها استفاده شده است. خواص سیال در فاز جذب شده و توده گاز به کمک معادلات حالت PR و ESD بیان شده است. سه حالت مختلف در تعیین پارامترهای مدل مورد بررسی قرار گرفت. در حالات ۱ و ۲ به ترتیب مدل دارای ۲ و ۱ پارامتر قابل تنظیم است. در حالت ۳ هیچ کدام از پارامترهای مدل تنظیم نشده‌اند. پارامترهای برازش شده تنها با استفاده از داده‌های تعادلی مواد خالص به دست آمده‌اند. برای مواد خالص در همه موارد با افزایش تعداد پارامترهای قابل تنظیم، میزان خطا کاهش یافته است. در پیش‌بینی جذب سطحی مخلوط‌ها، مطابق با سه حالت مذکور، برخلاف مواد خالص، برازش پارامترها تاثیر چشمگیری در بهبود نتایج مدل نشان نداده و حتی در برخی موارد نتیجه عکس داشته است. بنابراین در صورتی که پارامترها را برازش نکنیم، نتایج با دقت خوبی قابل قبول است. در مورد مواد خالص و مخلوط‌ها، معادله حالت PR در مجموع نتایج بهتری نسبت به معادله حالت ESD ارائه داده است. دلیل

- $i$ : مربوط به جزء  $i$  ام
- $SS$ : مربوط به برهمکنش جامد-جامد
- حروف یونانی**
- $\alpha$ : تابعیت وابسته به دما برای معادله حالت PR، بدون بعد
- $\varepsilon$ : پارامتر برهمکنش پتانسیل لنارد-جونز [J/molecule]
- $\mu$ : پتانسیل شیمیایی سیال [J/mole]
- $\rho$ : دانسیته سیال [mole/L]، دانسیته سطحی گرافیت [atoms/nm<sup>2</sup>]
- $\sigma$ : قطر مولکولی (قطر برخورد پتانسیل لنارد-جونز) [nm]
- $\Psi$ : پتانسیل برهمکنش سیال-جامد [J/molecule]

## مراجع

- [1]. Yang R.T., *Adsorbents: fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, 2003.
- [2]. Reich R., Ziegler W. T., and Rogers K. A., "Adsorption of methane", ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212-301 K and pressures to 35 atmospheres", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 19, No. 3, pp. 336-344, 1980.
- [3]. He Y., Yun J., and Seaton N.A., "Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption", *Langmuir*, Vol. 20, No. 16, pp. 6668-6678, 2004.
- [4]. Bazan R.E., Bastos-Neto M., Staudt R., Papp H., Azevedo D.C.S., and Cavalcante C.L., "Adsorption equilibria of natural gas components on activated carbon: pure and mixed gas isotherms", *Adsorpt. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 5, pp. 323-332, 2008.
- [5]. Esteves I. A.A.C., Lopes M. S.S., Nunes P. M.C., and Mota J. P.B., "Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 62, 281-296, 2008.
- [6]. Dreisbach F., Staudt R., and Keller J.U., "High pressure adsorption data of methane, nitrogen", carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon, *Adsorption*, Vol. 5, pp. 215-227, 1999.
- [7]. Hyun S.H., and Danner R.P., "Equilibrium adsorption of ethane", ethylene, isobutane, carbon dioxide, and their binary mixtures on 13X molecular sieves, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 27, No. 2, pp. 196-200, 1982.
- [8]. Nolan J.T., McKeehan T.W., and Danner R.P., "Equilibrium adsorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, and their binary mixtures on molecular sieve type 10X", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 26, No. 2, 112-115, 1981.
- [9]. Danner R.P., and Choi E. C. F., "Mixture adsorption equilibria of ethane and ethylene on 13X molecular sieves", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 17, No. 4, pp. 248-253, 1978.
- [10]. Hasanzadeh M., Alavi F., Feyzi F., and Dehghani M. R., "Simplified local density model for adsorption of pure gases on activated carbon using Sutherland and Kihara potentials", *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 136, pp. 1-9, 2010.
- [11]. Rangarajan B., Lira C. T., and Subramanian R., "Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges", *AIChE J.*, Vol. 41, No. 4, pp. 838-845, 1995.
- [12]. Subramanian R., Pyada H., and Lira C. T., "An engineering model for adsorption of gases onto flat surfaces and clustering in supercritical fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 11, pp. 3830-3837, 1995.
- [13]. Chen J. H., Wong D. S. H., Tan C. S., Subramanian R., Lira C.T., and Orth M., "Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, No. 7, pp. 2808-2815, 1997.
- [14]. Fitzgerald J. E., Sudibandriyo M., Pan Z., Robinson R.L., and Gasem K.A.M., "Modeling the adsorption of pure

*gases on coals with the SLD Model*", Carbon,

- [15]. Fitzgerald J. E., Robinson R.L., and Gasem K.A.M., "Modeling high-pressure adsorption of gas mixtures on activated carbon and coal using a simplified local-density model", Langmuir, Vol. 22, No. 23, pp. 9610-9618, 2006.
- [16]. Soule A. D., Smith C.A., Yang X., and Lira C. T., "Adsorption modeling with the ESD equation of state", Langmuir, Vol. 17, No. 10, pp. 2950-2957, 2001.
- [17]. Yang X., and Lira C. T., "Theoretical study of adsorption on activated carbon from a supercritical fluid by the SLD-ESD approach", J. Supercritical Fluid, Vol. 37, pp. 191-200, 2006.
- [18]. Puziy A. M., Herbst A., Poddubnaya O.I., Germanus J., and Harting P., "Modeling of high-pressure adsorption using the bender equation of state", Langmuir, Vol. 19, No. 2, pp. 314-320, 2003.
- [19]. Gusev V. Y., and O'Brien J.A., "Can molecular simulations be used to predict adsorption on activated carbons?", Langmuir, Vol. 13, No. 10, pp. 2822-2824, 1997.
- [20]. Nguyen T. X., and Bhatia S.K., "Probing the pore wall structure of nanoporous carbons using adsorption", Langmuir, Vol. 20, No. 9, pp. 3532-3535, 2004.
- [21]. Nguyen T. X., Bhatia S.K., and Nicholson D., "Prediction of high-pressure adsorption equilibrium of supercritical gases using density functional theory", Langmuir, Vol. 21, No. 7, pp. 3187-3197, 2005.
- [22]. Yan B., and Yang X., "Adsorption prediction for three binary supercritical gas mixtures on activated carbon based on a NDFT/PSD approach", Chemical Engineering Science, Vol. 60, pp. 3267-3277, 2005.
- [23]. Horvath G., and Kawazoe K., "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 16, No. 6, pp. 470-475, 1983.
- [24]. Rege S. U., and Yang R. T., "Corrected Horvath-Kawazoe Equations for Pore-Size Distribution", AIChE J., Vol. 46, No. 4, pp. 734-750, 2000.
- [25]. Gusev V. Y., and O'Brien J. A., "A self-consistent method for characterization of activated carbons using supercritical adsorption and grand canonical Monte Carlo simulations", Langmuir, Vol. 13, No. 10, pp. 2815-2821, 1997.
- [26]. Peng D., and Robinson D. B., "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No. 1, pp. 59-64, 1976.
- [27]. Elliott J. R., Suresh S. J., and Donohue M.D., "A simple equation of state for nonspherical and associating molecules", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, No. 7, pp. 1476-1485, 1990.
- [28]. Hernandez-Garduza O., Garcia-Sanchez F., Apam-Martinez D., and Vazquez-Roman R., "Vapor pressures of pure compounds using the Peng-Robinson equation of state with three different attractive terms", Fluid Phase Equilib., Vol. 198, pp. 195-228, 2002.
- [29]. Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., and de Azevedo E. G., "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", 3<sup>rd</sup> Ed., Prentice Hall, 1999.
- [30]. Lee L. L., *Molecular Thermodynamics of Non-Ideal Fluids*, Butterworths, 1988.
- Vol. 41, pp. 2203-2216, 2003.
- [31]. Poling B. E., Prausnitz J. M., and Reid R. C., *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, 1987.
- [32]. Bansal R. C., and Goyal M., *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [33]. Hasanzadeh M., Dehghani M.R., Feyzi F., and Behzadi B., "A New Simplified Local Density Model for Adsorption of Pure Gases and Binary Mixtures", Int. J. Thermophys, Vol. 31, pp. 2425-2439, 2010.