

جذب سطحی اکسیژن و نیتروژن بر روی غربال مولکولی کربنی و کربن فعال

حمیدرضا بزرگ زاده*^۱، آذرشیردل عبدالملکی^۲

۱- ایران، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲- ایران، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده فنی مهندسی

bozorgzadehhr@ripi.ir

چکیده:

در این تحقیق، ابتدا جاذب غربال مولکولی کربنی (SMC) از ترکیب پوست گردو و پسته و مخلوطی از هر دو ساخته شده اند، میزان جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن بر روی جاذب های ساخته شده در دمای ۵۹۲ کلوین و در محدوده فشار ۲ تا ۵۲ بار به روش حجمی بررسی گردید.

بیشترین مقادیر جذب اکسیژن، $9/817 \text{ mmol.g}^{-1}$ ، $9/745 \text{ mmol.g}^{-1}$ به ترتیب برای نمونه غربال مولکولی کربنی و نمونه کربن فعال ساخته شده با ترکیب ۵۲٪ پسته و ۴۷٪ گردو، فعال شده با نیتروژن و بخار آب بدست آمده است. ایزوترم های جذب با مدل لانگمیر و فروندلیچ تطابق یافته اند. شناخت رفتار سینتیکی یک جاذب از اهمیت بالایی برخوردار است و تعیین کننده زمان اقامت مورد نیاز گاز جهت تکمیل فرایند جذب می باشد. مقادیر جذب آزمایشگاهی با مدل های سینتیکی سودو مرتبه دوم تطابق یافته اند. با استفاده از مدل دوبینین رادوشکویچ حجم ریز حفرات و انرژی پتانسیل جذب برای پیش بینی نوع جذب محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، غربال مولکولی کربنی، کربن فعال، ایزوترم جذب، مدل سینتیکی، مدل دوبینین رادوشکویچ

۱- مقدمه

این عمل توسط رسوب دهی کربن (به صورت کک) در داخل و یا دهانه روزنه های موجود در ماده متخلخل پایه صورت می گیرد. کربن رسوبی را می توان از تجزیه حرارتی هیدروکربن هایی با نسبت کربن به هیدروژن بالا فراهم نمود [۱۴-۵]. جاذب های دیگری که در فرایند جداسازی کاربرد فراوانی دارد کربن های فعال هستند که در جداسازی گازهای اکسیژن و نیتروژن نقش بسزایی دارند. این نوع از جاذب ها شامل محدوده وسیعی از مواد بیشکل با پایه های کربنی می باشند که دارای تخلخل بالا و سطح آزاد بین ذرات زیاد هستند.

از آنجائیکه ساختار حفرات مواد کربنیزه شده بستگی به ماهیت ماده اولیه دارد. در این پژوهش از مواد اولیه مختلف مانند پوست پسته و گردو و مخلوطی از هر دو برای ساخت غربال های مولکولی کربنی استفاده گردید. سپس جذب نیتروژن و اکسیژن بر روی جاذب ها به روش حجمی بررسی شد. در فرایند فعال سازی کربن ساخته شده، حجم ریز حفرات با افزودن بخار آب و نیتروژن برای پوست پسته و گردو بررسی گردید.

جداسازی و تخلیص مخلوط های گازی با گزینش پذیری و بازدهی انرژی بالا از زمینه های مهم در مهندسی شیمی و مراحل اساسی در صنایع و فناوری های گوناگون محسوب می شوند. یکی از این فرآیندها، جداسازی و تولید گازهای اکسیژن و نیتروژن با استفاده از هوا است. کربن غربال مولکولی با قطر مولکولی موثر در حدود 4 nm تا 9 nm که توزیع اندازه حفرات این جاذب ها باریکتر از کربن های فعال است [۱]، بیشترین کاربرد را در جداسازی هوا در فرایند PSA^۱ دارند [۴-۲]. جداسازی در این فرایند بر اساس اختلاف سرعت جذب دو گاز مذکور می باشد. اکسیژن با قطر مولکولی 346 nm سریع تر از نیتروژن با قطر 364 nm جذب جاذب می شوند. جهت تولید غربال های مولکولی کربنی (CMS) روش های متفاوتی وجود دارد که هر یک دارای مزایا و اشکالات خاص خود می باشند. از میان شیوه های موجود از دو روش بیشتر استفاده شده است که در هر دو مورد کاهش ابعاد روزنه ها در مواد متخلخل کربنی نظیر کربن فعال مد نظر می باشد.

1. Pressure Swing Adsorption



۲- بخش تجربه

۲-۱- سنتز کربن فعال

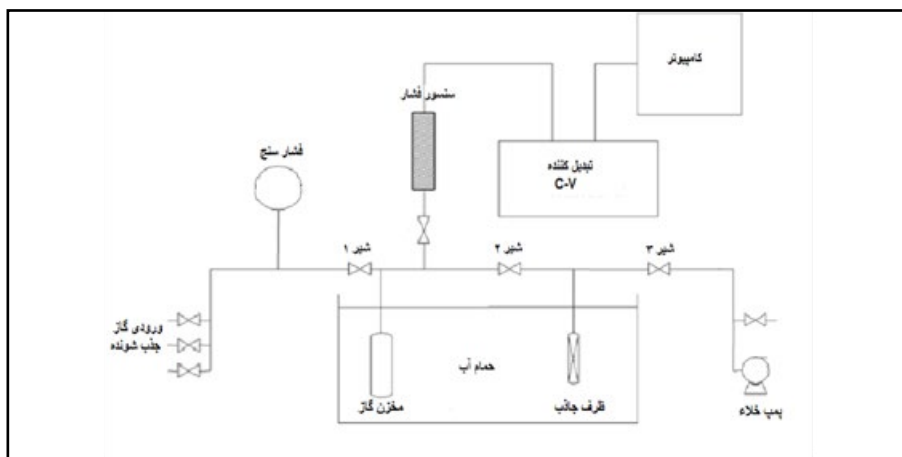
برای سنتز کربن فعال روشهای متفاوتی وجود دارد. در این پژوهش، سنتز کربن فعال به دو روش انجام میشود. ابتدا مقدار gI ۳۰۰ از پوست پسته و گردو به طور جداگانه در کوره حرارتی به مدت ۱۴۰ دقیقه تحت دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و جریان گاز بی اثر نیتروژن با جریان کم 5 (0/bar) کربنیزه میشود. بعد از رسیدن به دمای مورد نظر، کربن ساخته شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن باقی میماند. سپس کوره خاموش گردیده تا دما کاهش یابد، در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد کربن تولید شده از کوره خارج می گردد. در مرحله بعد، پس از پودر کردن کربن ساخته شده هر دو ماده اولیه بکار رفته را با ترکیب ۲۵٪ پوست پسته و ۷۵٪ پوست گردو، و بر عکس ۷۵٪ پوست پسته و ۲۵٪ پوست گردو مخلوط می شوند. سپس هر gI ۴۰ کربن ساخته شده از نمونه ها با gI ۴ قیر قطرانی زغال سنگ، gI ۰/۴ نشاسته صنعتی و رطوبت کافی کاملاً مخلوط شده و در دستگاه قرص زنی تبدیل به قرص می شوند. در مرحله فعالسازی برای نمونه ۲۵٪ پوست پسته و ۷۵٪ پوست گردو، حرارت دهی در کوره به مدت ۱۴۰ دقیقه تا دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد، تحت جریان گاز بی اثر نیتروژن و بخار آب با جریان کم (0/5) bar انجام می گیرد. فعال سازی برای نمونه بعدی با همان شرایط قبلی انجام شد با این تفاوت که برای این نمونه عامل فعالساز تنها گاز نیتروژن بوده است. در این تحقیق گازهای مصرفی O_2 ، N_2 و He از شرکت رهام گاز با خلوص ۹۹/۹۹ تهیه گردیدند.

۲-۲- مواد مصرفی:

نمونه ۱: کربن فعال سنتز شده از ۷۵٪ پوست گردو و ۲۵٪ پوست پسته، فعال شده با بخار آب و نیتروژن.

نمونه ۲: کربن فعال سنتز شده از ۲۵٪ پوست گردو و ۷۵٪ پوست پسته، پسته، فعال شده با نیتروژن.

نمونه ۳: کربن غربال مولکولی سنتز شده از پوست گردو.
۲-۳- اندازه گیری جذب سطحی N_2 و O_2 در دمای ثابت: در این تحقیق به کمک دستگاه اندازه گیری جذب (موجود در پژوهشگاه صنعت نفت) که بر مبنای روش حجمی طراحی شده است، جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن در دمای ۲۹۵ کلوین بررسی گردید. در شکل ۱ شمای دستگاه مذکور نشان داده شده است. دستگاه مورد استفاده شامل یک مخزن گاز جذب شونده و یک مخزن برای قرار گرفتن جاذب است، جهت تنظیم دمای مورد نظر از یک حمام آب استفاده شده است. متغیر فشار که محور اصلی محاسبات است به وسیله یک حسگر فشار با دقت ۰/۱ درصد اندازه گیری میشود. حدود ۳ گرم از هر نمونه جاذب در ستون جذب بار گذاری شده و به کمک یک گرمکن حرارتی دمای آن تحت خلاء به ۳۰۰ درجه سانتیگراد میرسد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد تا تمام سطح جاذب از ناخالصی آزاد گردد. سپس دمای ستون جذب تا دمای ۲۹۵ کلوین توسط یک حمام آب کاهش داده شد. جهت تعیین میزان جذب گازها بر روی جاذب در فشارهای متفاوت، حجم ظاهری جاذب باید محاسبه شود. این عمل به کمک گاز بی اثر هلیوم صورت گرفت. با داشتن حجم های 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 نمونه جاذب بدست آمد. با باز کردن شیر شماره ۱ فشار مخزن گاز به فشار دلخواه P_1 تنظیم شد. بعد از بستن شیر شماره ۱، 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 تغییرات فشار گاز درون سیستم با زمان در کامپیوتر ثبت شده و تا رسیدن به حالت تعادل (P_2) ادامه می یابد. پس از انجام تمامی مراحل فوق، می توان اندازه گیری ایزوترم های جذب را شروع کرد.



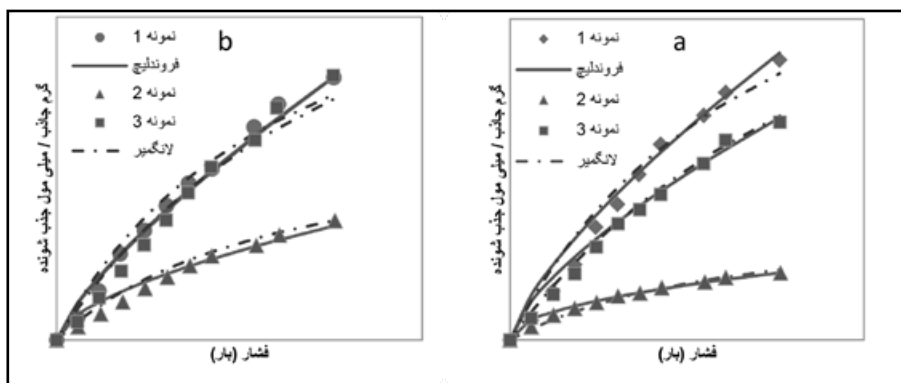
شکل ۱: شمای دستگاه اندازه گیری جذب به روش حجمی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ایزوترم های جذب سطحی در دمای ثابت

ایزوترمهای جذب سطحی اکسیژن و نیتروژن به صورت خالص برای نمونه های موجود، در دمای ۲۹۵ کلوین و ده فشار ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۲۰، ۱۴، ۱۸، ۲۵ بار به دست آمدند. ایزوترم های اکسیژن و نیتروژن در دمای ۲۹۵ کلوین در شکل ۲ ارائه شده است. مقدارهای اکسیژن جذب شده، ۳ برابر بیشتر از جذب نیتروژن است. همچنین از

منحنی های رسم شده در شکل ۲ ملاحظه میشود که با افزایش فشار مقدار جذب، افزایش یافته است. این افزایش برای نمونه های ساخته شده با پوست گردو بوضوح با شیب بیشتری مشاهده میشود. نمونه شماره ۲ که با درصد بیشتر پوست پسته ساخته شده است برای هر دو گاز تقریباً تاثیر فشار در تغییرات ایزوترم جذب آنان، آنچنان چشمگیر نمی باشد.



شکل ۲: تطبیق ایزوترم های جذب O_2 و N_2 در فشارهای مختلف و دمای ثابت (۲۹۵K) بر روی نمونه های مختلف:

(b) O_2 (a) N_2

جدول ۱: پارامترهای معادله لانگمیر و فروندلیچ برای جذب گازهای O_2 و N_2 بر روی نمونه های جاذب							
نمونه جاذب	O_2			N_2			
	b (\sqrt{Kpa})	q_m (mmol/gr)	K	n	b (\sqrt{Kpa})	q_m (mmol/gr)	K
۱	۰/۰۵	۱۷/۱۲	۰/۸۸	۱/۳۹	۰/۰۴۴	۷/۴۵	۰/۴۱
۲	۰/۰۵۳	۸/۱۲	۰/۶۷	۱/۶۹	۰/۰۵	۱/۸۵	۰/۳۱
۳	۰/۰۳۶	۱۹/۸۸	۰/۹۱	۱/۳۱	۰/۰۲۹	۷/۸۸	۰/۳۶

جدول ۱: پارامترهای معادله لانگمیر و فروندلیچ برای جذب گازهای O_2 و N_2 بر روی نمونه های جاذب

۳-۲- ارزیابی معادله لانگمیر^۱ و فروندلیچ^۲ در جذب اکسیژن و نیتروژن

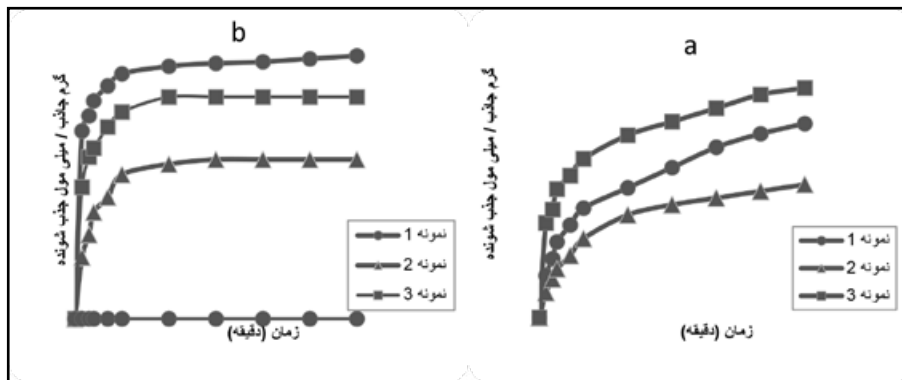
مقایسه ایزوترم های جذب با مدل جذب لانگمیر و فروندلیچ در شکل ۲ نشان داده شده اند. همانطور که از شکل پیدا است تطابق مدل فروندلیچ با نتیجه های تجربی نسبت به مدل لانگمیر بهتر مشاهده میشود. بررسی مقایسه گازهای جذب شونده بر روی جاذبهای مختلف نشان میدهد که بیشتر جاذبها تمایل جذب بیشتری نسبت به اکسیژن دارند، که این عمل با افزایش فشار بر روی هر دو جاذب ۱ و ۳ تقریباً یکسان میباشد (شکل ۲-ب).

۳-۳- اندازه گیری سرعت جذب

هر جاذب مشخصات ویژه ای مانند میزان تخلخل، ساختار حفرات، سطح آزاد و توزیع اندازه حفرات دارد که هر کدام از این مشخصات نقش مهمی را در انتخاب جاذب مناسب جهت یک فرایند جداسازی خاص ایفا می کند، لیکن شناخت رفتار سینتیکی یک جاذب از اهمیت بالایی برخوردار است و تعیین کننده زمان اقامت مورد نیاز گاز جهت تکمیل فرایند جذب می باشد. شکل ۳ بررسی سرعت جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن را بر روی نمونه های جاذب، با توجه به تغییرات تعداد مول گاز جذب شده بر حسب زمان در فشار ۲ بار بر

1. Langmuir
2. Frenndlich

روی نمونه های جاذب را نشان میدهد. نمودارهای سرعت جذب تفاوت جاذب گازهای اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهند که این تفاوت در سرعت جذب بالای اکسیژن نسبت به نیتروژن برای جاذب های (a) و (b) به



شکل ۳: نمودار سرعت جذب N_2 و O_2 در فشار ۲ بار بر روی نمونه های جاذب (a: N_2) (b: O_2)

که q_t و q_e ($mmol.g^{-1}$) مقادیر جذب در حالت تعادل و در زمان t (min) و k_p ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$) ثابت جذب سودو مرتبه دوم می باشد. با انتگرال گیری در شرایط مرزی $t=0$ تا $t=t$ و $q_t=0$ تا $q_t=q_e$ معادله به فرم خطی زیر تبدیل می گردد:

$$(2) \quad \frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

معادله (۲) به فرم خطی زیر نیز نوشته می شود:

$$(3) \quad \left[\frac{t}{q_t} \right] = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t)$$

با رسم نمودار $[t/q_t]$ نسبت به t می توان مقادیر k_p و q_e را با استفاده از شیب و عرض از مبدأ منحنی بدست آورد. در نمودار ۳ مدل سینتیکی سودو مرتبه دوم برای جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن در فشار ۲ بار بر روی نمونه

جذب این گازها صورت می گیرد، اکسیژن با قطر مولکولی 346 nm / سریعتر از نیتروژن با قطر 364 nm / جذب می شوند.

چندین مدل برای تعیین سینتیک جذب و مکانیسم جذب بر روی کربن فعال وجود دارد. هر مدل جنبشی جذب، محدودیت های خاص خود را دارد و با توجه به شرایط خاص اولیه و بر اساس برخی از فرضیات تجربی و نظری مشتق شده است. معادله تجربی که بیشترین کاربرد را در مکانیسم جذب داشته، معادله سودو مرتبه دوم بوده اند [۱۵].

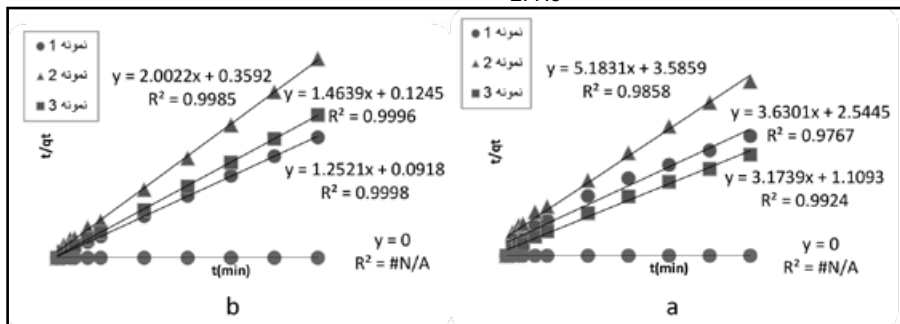
۳-۴- مدل سینتیکی سودو مرتبه دوم^۱

هو^۲ در سال ۱۹۹۵ معادله سودو مرتبه دوم را برای توصیف فرآیند سرعت جذب یون های فلزی دو ظرفیتی بر روی ذغال سنگ تارس به صورت زیر پیشنهاد داد [۱۶].

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

(۱)

1. Pseudo second order
2. Ho



شکل ۳: مدل سینتیکی سودو مرتبه دوم برای جذب N_2 و O_2 در فشار ۲ بار بر روی نمونه های جاذب (a: N_2) (b: O_2)

جدول ۲: پارامترهای معادله سینتیکی سودو مرتبه دوم برای جذب N_2 و O_2 بر روی نمونه‌های جاذب						
نمونه جاذب	O_2			N_2		
	k (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$(q_e)_{cal}$ (mmol.g ⁻¹)	$(q_e)_{exp}$ (mmol.g ⁻¹)	k (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$(q_e)_{cal}$ (mmol.g ⁻¹)	$(q_e)_{exp}$ (mmol.g ⁻¹)
۱	۱۷۰/۷۷	۰/۷۹	۰/۷۹	۵/۱۷۸	۰/۲۷	۰/۲۶
۲	۱۱/۱۶	۰/۴۹	۰/۴۸	۷/۴۹۱	۰/۱۹	۰/۱۷
۳	۱۷/۲۱۳	۰/۶۸	۰/۶۷	۹/۰۸۱	۰/۲۱	۰/۲۳

جدول ۲: پارامترهای معادله سینتیکی سودو مرتبه دوم برای جذب O_2 و N_2 بر روی نمونه های جاذب

بنابراین با رسم مقادیر $\ln(V)$ در فشارهای نسبی مختلف، در مقابل یک خط مستقیم به دست می آید که به کمک عرض از مبدأ منحنی می توان حجم ریز حفرات را بدست آورد.

بنابراین قبل از هر چیز بایستی داده های جذب در فشارهای نسبی مختلف که بر حسب میلی مول بر گرم می باشند را به سانتی متر مکعب بر گرم درآوریم که برای این کار انتخاب دانسیته ماده جذب شونده از اهمیت زیادی برخوردار می باشد.

فشار اشباع در این پروژه از معادله کلاپیرون طبق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$(۶) \quad \ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = \frac{ML_v}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

که T_0 دمای جوش گاز در فشار P_0 بر حسب کلون، P_s فشار بخار اشباع در همان واحد P_0 ، M جرم مولکولی گاز $(kg.mol^{-1})$ ، L_v گرمای نهان تبخیر ماده $(J.kg^{-1})$ ، T دمای گاز (K)

و دانسیته گازها در فشار اشباع مورد نظر طبق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$(۷) \quad d = \frac{PM}{ZRT}$$

طبق معادله کلاپیرون فشار اشباع گازهای نیتروژن و اکسیژن در دمای فوق بحرانی ۲۹۵ کلون به ترتیب ۶۶۶/۰۰۶۸ و ۵۵۷/۶۸۸۱ بار و دانسیته این گازها در فشار اشباع مورد نظر نیز به ترتیب ۰/۷۵۵ و ۰/۶۷۵ گرم بر سانتیمتر مکعب بدست آمده است. منحنی های DR گازهای اکسیژن و نیتروژن در

جذب و در جدول ۲ مقادیر ثابت جذب سودو مرتبه دوم و مقادیر جذب در حالت تعادل آمده است.

جدول ۲ مطابقت مدل سینتیکی سودو مرتبه دوم برای ارزیابی سینتیک جذب را نشان می دهد.

۳-۵- تعیین حجم ریز حفرات به روش دوبینین رادوشکوویچ^۱ (DR)

سیستم حفرات درون جامدات جاذب انواع مختلفی دارند، ممکن است شکل و اندازه حفرات موجود در یک جاذب با سایر حفرات همان جاذب و یا جاذبهای دیگر متفاوت باشد. عوامل مختلفی نظیر انتخاب مواد اولیه، انتخاب شرایط عملیاتی نظیر دمای کربنیزاسیون، دمای فعال سازی و عواملی دیگر می توانند بر روی اندازه حجم ریزحفرات^۲ تاثیر بسیاری داشته باشند.

دوبینین و رادوشکوویچ با فرض پذیرفتن تئوری VFM معادله خود را بصورت زیر ارائه کردند:

$$(۴) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

که V حجم گاز جذب شده در فشار نسبی P/P_0 ، V_0 حداکثر حجم گاز جذب شده در ریز حفرات و E انرژی پتانسیل جذب می باشد. قابل ذکر است که در بعضی مراجع E را بصورت βE_0 و $RT \ln(P_0/P)$ را با A نشان می دهند که E_0 انرژی مشخصه جذب و β ضریب تشابه می باشد.

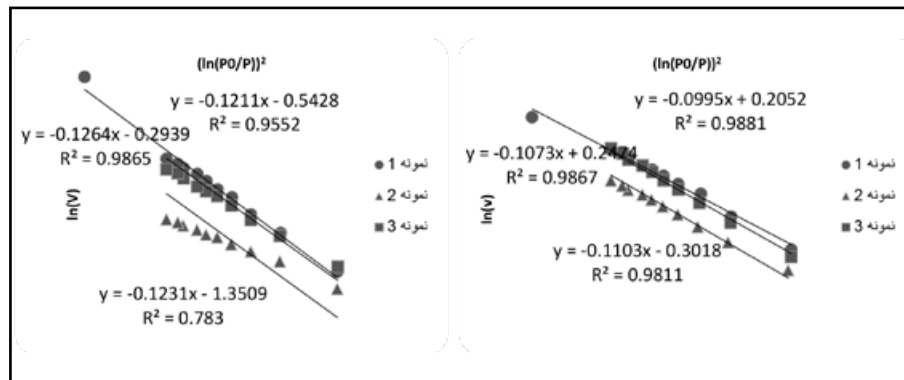
برای تعیین حجم ریز حفرات می توان معادله فوق را بصورت زیر نوشت:

$$(۵) \quad \ln(V) = \ln(V_0) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)^2$$

1. Dubinin-Radushkevich
2. Pore volume

نمودار ۴ رسم شده اند. نمونه ۱ ساخته شده با ۷۵٪ پوست گردو و ۲۵٪ پوست پسته کلسینه شده با N_2 و H_2O و نمونه ۳ غربال مولکولی کربنی پوست گردو (CMS) دارای حجم ریز حفرات بیشتری نسبت به نمونه ۲ هستند و حجم ریز حفرات بدست آمده از داده‌های تعادلی اکسیژن همواره بیشتر از حجم حاصل از داده‌های تعادلی نیتروژن است. از نتایج ارائه شده در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت تاثیر بخار آب در فرایند فعال سازی باعث افزایش در حجم و توزیع حفرات میشود. همچنین ماهیت پوست گردو بعنوان جاذب مناسب تری نسبت به پوست پسته برای جذب گازهای نیتروژن و اکسیژن

می باشد. انرژی پتانسیل جذب به کمک شیب منحنی DR بدست آمده است. انرژی پتانسیل جذب پارامتری است که نوع جذب را پیش بینی می کند. $E < 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی، $9 \text{ kJ.mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ تبادل یونی و $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ نشان دهنده جذب سطحی شیمیایی است [۱۷]. از نتایج ارائه شده در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت انرژی پتانسیل جذب برای نیتروژن و اکسیژن کمتر از ۹ بوده که نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی، شامل نیروهای واندروالس می باشند.



شکل ۴: منحنی DR برای جذب N_2 و O_2 در دمای (۲۹۵ K) بر روی نمونه های جاذب (b: O_2) (a: N_2)

نمونه جاذب	O_2		N_2	
	V_{DR} (cm^3/gr)	E ($kJ.mol^{-1}$)	V_{DR} (cm^3/gr)	E ($kJ.mol^{-1}$)
۱	۱/۴۸	۷/۴۸	-/۵۷	۷/۲۴
۲	-/۵۷	۷/۸۲	-/۰۷۸	۸/۳۸
۳	۱/۵۶	۷/۱۷	-/۳۵	۷/۷۹

جدول ۳: پارامترهای معادله DR برای جذب H_2 و O_2 بر روی نمونه ها





۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که آغشته نمودن یک نمونه کربن نیمه فعال با مواد استخراج شده از قیر قطران زغال سنگ و سپس تجزیه حرارتی مواد تلقیح شده و فعال شده با بخار آب و گاز نیتروژن تولید محصولی با جذب بالاتر نسبت به جاذب فعال شده تنها با عامل فعال ساز نیتروژن می باشد، همچنین پوست گردو دارای انتخابگری سینتیکی مناسبتری جهت جداسازی اکسیژن از نیتروژن در مقایسه با پوست پسته میباشد.

ایزوترمهای جذب نشان می دهد که نمونه های جاذبهای کربنی قادر به جذب نیتروژن و اکسیژن بین فشارهای ۲ تا ۲۵ بار و دمای ۲۹۵ کلوین می باشند، که جذب بیشتری از اکسیژن با قطر مولکولی $46/3 \text{ \AA}$ نسبت به نیتروژن با قطر مولکولی $64/3 \text{ \AA}$ دارند.

ایزوترم جذب دو گاز مذکور بدست آمده، مشابه یکدیگر بوده و از نوع ایزوترم I بوده که مطابقت خوبی با مدل لانگمیر و مدل فروندلیچ دارند. گرچه مدل فروندلیچ با درصد خطای کمتر از ۰/۰۰۱ مدل مناسب تری میباشد زیرا تمایل بیشتر جاذبها برای عمل جذب را نشان می دهد. که جاذبها در فشارهای بالاتر اشباع می شوند.

بررسی نمودارهای سرعت جذب گازها نشان میدهد که گاز اکسیژن با قطر مولکولی $46/3 \text{ \AA}$ سریعتر از گاز نیتروژن با قطر مولکولی $64/3 \text{ \AA}$ به داخل ریزه های نفوذ کرده و جذب می شود بدین ترتیب شرایط تعادلی جذب برای این گاز در زمان کوتاه تری برقرار می گردد و گاز اکسیژن در بازه زمانی ۰/۱۵ تا ۱ دقیقه به بیشترین میزان جذب خود می رسد و جذب سطحی سینتیکی انجام می شود، زیرا توزیعی از اندازه حفره ها در غربال مولکولی کربن وجود دارد و این توزیع اندازه حفره ها باعث می شود که مولکولهای گاز با شدتهای متفاوتی به درون جاذب نفوذ کنند.

مقادیر $(q_e)_{cal}$ تقریباً مشابه $(q_e)_{exp}$ در مدل سودو مرتبه دوم میباشد و نشان می دهد که مدل مناسبی برای ارزیابی سرعت جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن بر روی جاذبهای کربنی می باشد. مقادیر رگرسیون R^2 بدست آمده از منحنیها از مدل DR نشان دهنده مطابقت خوبی از مدل با داده های آزمایشگاهی است.

نمونه ۱ ساخته شده با ۷۵٪ پوست گردو و ۲۵٪ پوست پسته کلسینه شده با N_2 و H_2O و نمونه ۳ غربال مولکولی کربنی پوست گردو (CMS) دارای حجم ریز حفرات بیشتری نسبت

به نمونه ۲ هستند و حجم ریز حفرات بدست آمده از داده های تعادلی اکسیژن همواره بیشتر از حجم حاصل از داده های تعادلی نیتروژن است. در این تحقیق می توان نتیجه گرفت تاثیر بخار آب در فرایند فعال سازی باعث افزایش در حجم و توزیع حفرات میشود. همچنین پوست گردو جاذب مناسب تری نسبت به پوست پسته برای جذب گازهای مذکور میباشد. انرژی پتانسیل جذب برای اکسیژن و نیتروژن کمتر از $9 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ بدست آمده که نشان دهنده جذب سطحی فیزیکی، شامل نیروهای واندروالس می باشد

۵- منابع :

- [1] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, p.8. John Wiley New York (1984).
- [2] H. Munzner , H. Heimbach , W. Korbacher , W. Peters , H. Juntgen , K. Knoblauch , and D. Zundrof, U. S. Patent 3,801,513(1974).
- [3] H. Munzner , H. Heimbach , W. Korbacher , W. Peters , H. Juntgen , K. Knoblauch , and D. Zundrof, U. S. Patent 3,960,769(1976)
- [4] H. Juntgen , H. Schumacher , J. Klien, K. Knoblauch , H. Schroter , G. Kolling , and I. Romey , U. S. Patent 4,124,529(1987)
- [5] Moore, S.V., and Trimm, D.L., "The Preparation of Carbon Molecular Sieves by Pore Blocking", Carbon, 15, pp. 177-180, (1977).
- [6] Chihara, K., and Suzuki, M., "Control of Micropore Diffusivities of Molecular Sieving Carbon by Deposition of Hydrocarbons", Carbon17, pp. 339-343, (1979).
- [7] Ohsaki, T., and Abe, S., "Process for Manufacturing a Carbon Molecular Sieve", U. S. Patent, 4,742,040, (1988).
- [8] Verma, S.K., "Development of Molecular Sieving properties in Microporous Carbons", Carbon, 29(6), pp. 793-803 (1991).



- [9] Vyas, S.N., Patwardhan, S.R., and Gangadhar, B., "Carbon Molecular Sieves from Bituminous Coal by Controlled Coke Deposition", *Carbon*, 30(4), pp. 605-611, (1992).
- [10] Vyas, S.N., Patwardhan, S.R., Vijayalakshmi, S., and Gangadhar, B., "Synthesis of Carbon Molecular Sieves by Activation and Coke Deposition", *Fuel*, 72(4), pp. 551-555, (1993).
- [11] Verma, S.K., and Walker, P.L., "Preparation of Carbon Molecular Sieves by Propylene Pyrolysis over Nickel-Impregnated Activated Carbons", *Carbon*, 31(7), pp. 1203-1207 (1993).
- [12] Pan, Z.J., Chen, S.G., Tang, J., and Yang, R.T., "Pore Structure Alteration of a Carbon Molecular Sieve for the Separation of Hydrogen Sulfide from Methane by Adsorption", *Adsorption Science and Technology*, 10, 193-201, (1993).
- [13] Cabrea, A.L., Zehner, J.E., Coe, C.G., Gaffney, T.R., Farris, T.S., and Armor, J.N., "Preparation of Carbon Molecular Sieves, Two Step Hydrocarbon Decomposition with a Single Hydrocarbon", *Carbon*, 31(6), pp. 969-976, (1993).
- [14] Hu, Z., and Vansant E.F., "Carbon Molecular Sieves Produced from Walnut Shell", *Carbon*, 33(5), pp. 561-567, (1995).
- [15] Santhy, K., Selvapathy, P., *Bioresource and Technology*, 97, PP. 1329-1336, (2006).
- [16] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.m., Zhang, Q.x., Critical review in adsorption kinetic models, *Zhejiang Univ Sci A*, 10(5), pp. 716-724, (2009).
- [17] Monika, J., Garg, V., Kadirvelu, k., Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste, *Hazardous materials*, 162, 365 – 372, (2009).