

مطالعه تجربی جذب دی اکسید کربن با زئولیت ۱۳X در یک راکتور بستر ثابت

رضا غلامی^۱، احد قائمی^{۱*}، محمد تقی صادقی^۱

۱. گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این تحقیق، فرآیند جذب گاز دی اکسید کربن با استفاده از زئولیت ۱۳X در یک راکتور بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جذب در یک بستر ثابت با ارتفاع ۱ متر و قطر ۱۰ سانتیمتر انجام گردید. آزمایشات جذب جهت بررسی پارامترهای عملیاتی شامل دما، فشار، دبی گاز و مقدار جاذب انجام گرفت. نتایج آنالیز ذرات جاذب نشان داد که متوسط قطر حفرات جاذب ۱/۹۲ نانومتر و سطح ویژه ۶۹۷ مترمربع بر گرم می‌باشد. نتایج آزمایشات تجربی نشان داد که با افزایش فشار و ارتفاع بستر و کاهش دما، سرعت جذب گاز دی اکسید کربن افزایش می‌یابد. ارزیابی داده‌های ایزوترم جذب نشان داد که جذب دی اکسید کربن فیزیکی بوده و جاذب دارای ظرفیت جذب بالایی می‌باشد. همچنین داده‌های ایزوترم با مدل‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ایزوترم فرنلیچ با مقدار ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ بهترین تطابق با داده‌های تجربی دارد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۷ مرداد ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۲۶ بهمن ۹۴ پذیرش نهایی: ۱۱ اسفند ۹۴</p> <p>کلمات کلیدی: جذب سطحی ایزوترم بستر ثابت دی اکسید کربن زئولیت ۱۳X</p>
حقوق ناشر محفوظ است.	* عهده‌دار مکاتبات aghaemi@juat.ac.ir

۱- مقدمه

شرایط زیست‌محیطی کره زمین با انتشار انبوه گاز دی‌اکسیدکربن و دیگر گازهای گلخانه‌ای، در حال تغییر می‌باشد. افزایش گازهای گلخانه‌ای باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شامل افزایش دما، آسیب دیدن لایه اوزون و تغییر سطح آب دریاها شده است. برای کاهش اثرات زیست‌محیطی گازهای گلخانه‌ای باید از وارد شدن این گازها به اتمسفر جلوگیری کرد. یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای گاز دی‌اکسیدکربن می‌باشد. فرآیندهای مختلفی جهت حذف دی‌اکسیدکربن شامل جذب با آمین‌ها، غشاء، پیش احتراق و پس احتراق، جذب با جاذب‌های سطحی ارائه شده است [۱-۴]. در بین فرآیندهای ارائه‌شده، فرآیند حذف با جاذب‌های سطحی به علت مصرف انرژی کم، ظرفیت و گزینش پذیری بالا آن مورد توجه قرار گرفته است. همچنین این فرآیند برای حذف گاز دی‌اکسید کربن از گاز دودکش با دمای بالا نسبت به سایر روش‌ها از نظر عملیاتی مناسب و امکان‌پذیر می‌باشد [۴].

حذف گاز دی‌اکسیدکربن خروجی صنایع شیمیایی و نیروگاه‌ها چالشی جدی در حوزه فناوری است. در حال حاضر صنایع برای حذف دی‌اکسیدکربن از آلکانول آمین‌ها استفاده می‌کنند که علی‌رغم بازدهی بالا، مصرف انرژی بالایی نیز دارد. به طوری که در مدت احیاء به اندازه ۱۰ الی ۳۰ درصد به مصرف انرژی افزوده می‌شود. از طرفی آلکانول آمین‌ها خورنده و در دماهای بالا ناپایدار هستند. بنابراین جاذب‌ها با گزینش پذیری بالا برای جذب دی‌اکسید کربن مناسب می‌باشد. زئولیت‌ها با ساختارهای مختلف و دارای گزینش پذیری بالا جایگاه ویژه‌ای در جذب دی‌اکسیدکربن دارد [۵-۶].

تحقیقات انجام‌شده در زمینه جذب گاز توسط زئولیت‌ها بیانگر اهمیت کاربرد زئولیت‌ها در جذب گازها است. مارینگر و همکاران^۱ در سال ۱۹۹۳ با استفاده از زئولیت ۵A دی‌اکسید کربن را از مخلوط گازی CO₂/N₂O را در فشار ۳ اتمسفر، دبی ۱/۲ مترمکعب بر ساعت و در دمای محیط جذب کردند [۷]. ظرفیت جذب N₂O نسبت به CO₂ بسیار پائین‌تر بوده و ناخالصی N₂O باعث کاهش نقطه شکست منحنی جذب دی‌اکسید کربن می‌شود و جذب در زمان کمتری به اشباع می‌رسد [۷]. دلوری و همکاران مروری بر نحوه جذب جاذب‌ها جهت جذب دی‌اکسید کربن از گاز دودکش نیروگاه‌ها ارائه کردند. نتایج تحقیق نشان داد که زئولیت‌ها به خصوص آلومین بازی میزان جذب قابل توجهی دارد [۸].

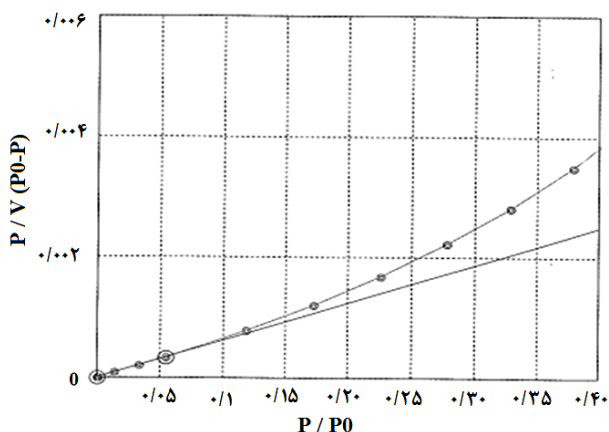
زو هونگ و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۲ برای جذب دی‌اکسیدکربن در دمای بالا از جاذب‌هایی مانند اکسیدهای فلزی، زئولیت‌ها، آلومین بازی و جاذب‌های مبتنی بر کربن اصلاح‌شده استفاده کردند [۹]. جذب سطحی در فشارهای صفر تا ۵ اتمسفر و دمای محیط با جاذب ۱۳x توسط گاواناتی^۳ جهت جذب دی‌اکسید کربن از مخلوط گازی متان/نیتروژن انجام شد [۱۰]. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب در این مخلوط گازی برای دی‌اکسیدکربن نسبت به دو گاز دیگر بالاتر است. با توجه به تأثیر فشار در جذب سطحی و میزان جذب ماده جذب‌شونده، سیریاردان^۴ آزمایش‌هایی را در سال ۲۰۰۸ جهت جذب دی‌اکسید کربن به روش PSA^۵ در فشار ۲۰ اتمسفر انجام داد. وی نتیجه گرفت که جذب با افزایش فشار رخ می‌دهد و در فشارهای پائین جذب صورت نمی‌گیرد [۱۱]. آشارتان^۶ در سال ۲۰۰۹ با استفاده از زئولیت ۱۳x گاز دی‌اکسیدکربن را از مخلوط گازی آرگون/ نیتروژن در دمای ۲۵-۵ درجه سانتی‌گراد حذف کرد. نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته و گزینش پذیری جذب دی‌اکسید کربن نسبت به آرگون و نیتروژن بالاتر است [۱۲]. سیاری و همکاران سال ۲۰۱۱ بر روی جاذب‌های فیزیکی از جمله زئولیت‌ها، کربن فعال و جاذب‌های سنتزی شیمیایی برای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن آزمایشاتی انجام دادند. نتایج نشان داد که جاذب‌های شیمیایی دارای ظرفیت جذب بیشتری می‌باشند [۱۳]. همچنین نتایج نشان می‌دهد که ۱۳x نسبت به ۵A ظرفیت جذب بیشتری دارد. همچنین این جاذب دارای ۱۰-۵ برابر جذب بیشتر نسبت به جاذب‌های کربنی می‌باشد. سونقول زاده و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که گزینش پذیری برای جذب دی‌اکسید کربن با جاذب ۱۳x نسبت به کربن فعال بسیار بالاتر است [۱۴]. دانوس و همکاران^۷ در سال ۲۰۱۱ جداسازی دی‌اکسیدکربن را از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن بر روی جاذب ۱۳x در دماهای مختلف ۱۵۰-۲۷ درجه سانتی‌گراد انجام دادند [۱۵].

نتایج تحقیقات بر روی جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که زئولیت ۱۳x دارای ظرفیت جذب بالایی است و همچنین می‌تواند در شرایط مختلف عملیاتی استفاده شود. این تحقیقات برای شناسایی مکانیسم جذب صورت گرفته است.

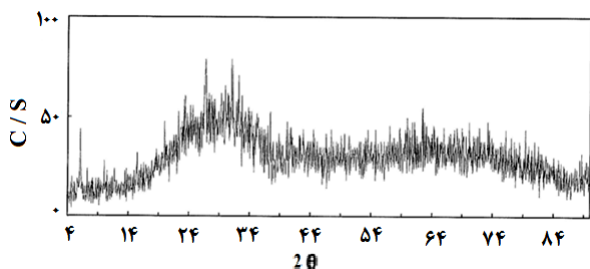
² Zou Yong et al.³ Cavenati⁴ Siriwardane⁵ Pressure Swing Adsorption⁶ Ash Ertan⁷ Dantus et al.¹ Mayinger et al.

جدول (۱) آنالیز شیمیائی زئولیت ۱۳x

ترکیب	درصد وزنی
SiO ₂	۳۷/۹۰
Al ₂ O ₃	۲۵/۸۰
Na ₂ O	۱۳/۷۰
CaO	۰/۸۰
Fe ₂ O ₃	۱/۸۰
MgO	۰/۰۹
TiO ₂	۳/۰۲
K ₂ O	۰/۰۹
سایر	۱۳/۵۰



شکل (۱) تست BET جاذب زئولیت ۱۳x



شکل (۲) تست XRD جاذب زئولیت ۱۳x

با توجه به اینکه هیچ‌گونه تغییری در ساختار اصلی شیمیایی نمونه به وجود نیامده بنابراین جذب سطحی به صورت فیزیکی انجام شده است. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که نمودار بعد از جذب مطابقت کامل با نمودار قبل از جذب سطحی دارد.

طیف‌سنجی نمونه قبل از جذب در شکل ۳ (a) ارائه شده است. مطابق شکل باند پهن و گسترده پیک 3469 cm^{-1} مربوط به پیوند کشش OH مولکول‌های آب، 1643 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند خمشی H-O-H مولکول‌های آب و 987 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوند کششی نامتقارن مثل T-O که

برای استفاده از این نتایج در واحدهای صنعتی و نیمه‌صنعتی لازم است فرآیند جذب در یک بستر ثابت آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گیرد. بنابراین در این تحقیق پتانسیل جذب دی‌اکسید کربن از گاز دودکش واحد تولیدی اراک با استفاده از جاذب ۱۳x مورد مطالعه تجربی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات، یک پایلوت بستر ثابت طراحی و راه‌اندازی گردید. با انجام آزمایشات جذب اثر پارامترهای مختلف عملیاتی فرآیند بر روی جذب ۱۳x به طور تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این تحقیق می‌تواند در افزایش مقیاس این فرآیند از واحد آزمایشگاهی به واحد صنعتی سودمند و مفید باشد.

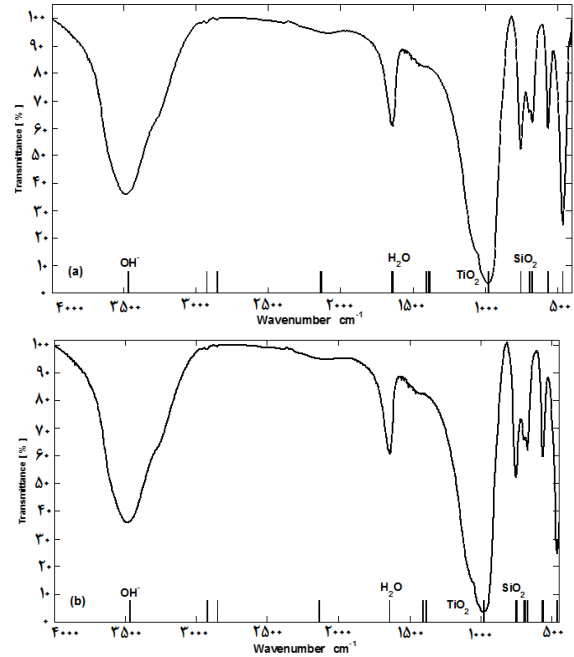
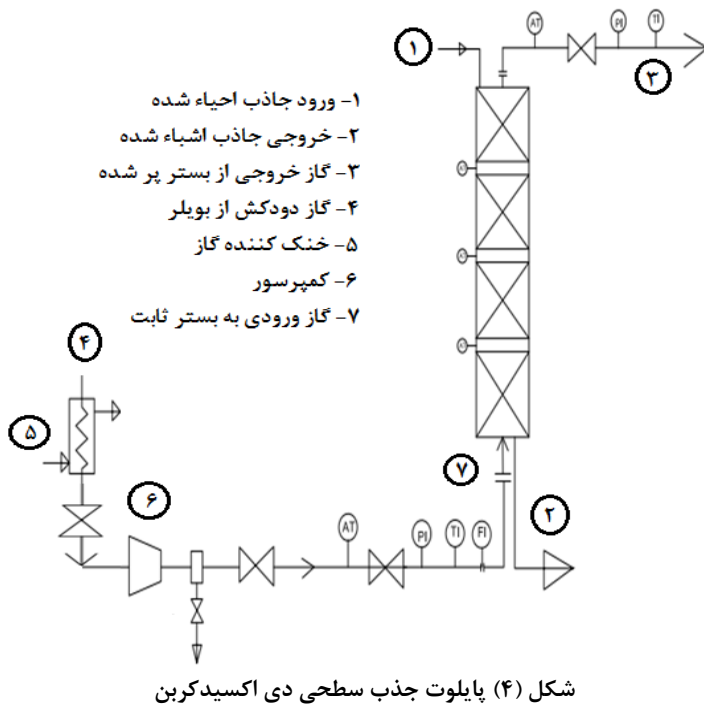
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این تحقیق، جاذب ۱۳x دارای شرایط گزینش پذیری و ظرفیت جذب بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی، شرایط احیاء مناسب و همچنین فراوانی و قیمت مناسب به‌عنوان جاذب مورد آزمایش انتخاب شده است. شناسایی جاذب بر اساس تست‌های XRD، FTIR، BET انجام گردید. در جدول ۱ نتایج آنالیز شیمیائی زئولیت ۱۳x و درصد اجزاء موجود در جاذب ارائه شده است. نتایج آنالیز ترکیب درصد زئولیت نشان می‌دهد که نسبت مولی SiO₂ به Al₂O₃ حدود ۲/۵ بوده (این نسبت معمولاً بین ۲-۳ بوده) که برای زئولیت با توجه به گزارش‌های منتشرشده مناسب می‌باشد [۱۶-۱۷].

برای تعیین مساحت سطح جاذب ۱۳x از آزمون BET استفاده شده است. نتایج نشان داد که این جاذب به ازای هر گرم مساحتی برابر ۶۹۷ مترمربع دارد. همچنین قطر متوسط حفره این جاذب ۱/۹۲ نانومتر می‌باشد. در شکل ۱ نتیجه آنالیز BET ارائه شده است.

طیف‌سنجی پرتوایکس جهت شناسایی ترکیب شیمیایی و تعیین خواص بلوری مواد معدنی، سرامیک‌ها، فلزات، آلیاژها و مواد سنتزی به کار می‌رود. هر کریستالی طرح اشعه ایکس منحصر به فرد خود را دارا می‌باشد. الگوی حاصل از XRD برای زئولیت ۱۳x در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج پرتو ایکس نشان می‌دهد که جاذب شامل یک فاز اصلی آمورف با فرمول ساختاری $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2.408.8,6.7\text{H}_2\text{O}$ و یک فاز فرعی کوارتز سیلیس با فرمول ساختاری SiO₂ می‌باشد. این الگو در دو حالت قبل و بعد از جذب سطحی کاملاً یکسان است.



شکل (۳) تست FTIR جذب زئولیت ۱۳x
(a) قبل از جذب و (b) بعد از جذب سطحی

کردن مشکل بزرگی ناحیه MTZ نیاز به مقادیر بیشتر L/D می باشد. عرض منحنی شکست به طور مستقیم بر عملیات جذب یک بستر ثابت تأثیرگذار است. با افزایش عرض منحنی به طول بستر، کارایی بستر در هر چرخه جذب کاهش می یابد و برای خوراکی با شدت جریان معین نیاز به جذب بیشتری است. برای حداقل کردن افت فشار در جذب کننده ها ممکن است نیاز به واحد جذب افقی یا شیب دار باشد. بنابراین یک بستر ثابت به ارتفاع ۱ متر دارای چهار بستر به ارتفاع هر یک ۲۵ سانتیمتر و قطر ۱۰ سانتیمتر آماده گردید. آزمایشات در مرحله اول با ۱۵ سانتیمتر و در مرحله دوم با ۱ متر ارتفاع جذب انجام گردید. ستون جذب از جنس استیل بوده و برای جلوگیری از ورود ذرات به بستر از یک فیلتر هوا در مسیر ورودی جذب استفاده شده است. برای آنالیز دی اکسید کربن از یک آنالایزر TESTO-AX-350 L در ورودی و خروجی بستر نصب شده است. برای حذف رطوبت هوا از یک دستگاه شبنم گیر در ورودی گاز بستر استفاده شده است.

۲-۳- روش و مراحل تحقیق

در بویلرهای واحد آب سنگین اراک سوخت مصرفی گاز طبیعی بوده و دبی هوا با سرعت ۱۵ تن بر ساعت می سوزد. در جدول ۲ آنالیز ترکیب درصد سوخت مصرفی ارائه شده است. هرگاه تمام اجزاء قابل احتراق در سوخت به طور کامل بسوزند، فرآیند احتراق کامل و در غیر این صورت فرآیند ناقص بوده و

در آن T می تواند Si یا Al باشد. همچنین پیک 752 cm^{-1} مربوط به پیوندهای خارجی کششی متقارن Si-O-Si و پیک 672 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی چهاروجهی داخلی و پیک 563 cm^{-1} مربوط به پیوند حلقه های شش عضوی (D6R) و پیک 462 cm^{-1} مربوط به پیوند خمشی T-O می باشد.

آزمون طیفسنجی جذب ۱۳x بعد از جذب دی اکسید کربن در شکل ۳(b) نشان داده شده است. مطابق نمودار باند پهن و گسترده پیک 3469 cm^{-1} مربوط به پیوند کشش OH ناشی از مولکول های آب می باشد. پیک 1643 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند خمشی H-O-H ناشی از مولکول های آب بوده است. پیک 978 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند کششی نامتقارن مثل T-O که در آن T می تواند Si یا Al باشد. همچنین پیک 752 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای خارجی کششی متقارن Si-O-Si و پیک 672 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی چهاروجهی داخلی و پیک 563 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند حلقه های شش عضوی و پیک 462 cm^{-1} مربوط به پیوند خمشی T-O می باشد.

۲-۲ تجهیزات

آزمایشات جذب دی اکسید کربن با زئولیت ۱۳x در یک پایلوت بستر ثابت انجام شده است. شماتیک پایلوت به کاررفته در شکل ۴ نشان داده شده است. معمولاً نسبت طول به قطر ستون های جذب سطحی بزرگتر از ۱/۵ می باشد. برای حداقل

جدول (۳) آنالیز گاز دودکش در زمان‌های مختلف

درصد حجمی گاز دودکش						زمان ثانیه/دقیقه/ساعت
O ₂	CO ₂	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	
۴/۸۱	۹/۹۰	۵۰	۱/۷	۵۱	۲	۱۲/۰۳/۴۵
۴/۹۱	۹/۱۲	۴۹	۱/۷	۵۱	۲	۱۲/۰۴/۱۵
۴/۴۶	۹/۳۷	۵۱	۱/۷	۵۲	۲	۱۲/۰۴/۴۵
۴/۶۹	۹/۴۸	۵۰	۱/۷	۵۲	۱	۱۲/۰۵/۱۵
۴/۸۵	۹/۱۵	۵۰	۱/۴	۵۲	۲	۱۲/۰۵/۴۵
۴/۴۵	۹/۴۶	۵۱	۱/۷	۵۳	۱	۱۲/۰۶/۱۵
۴/۵۵	۹/۳۲	۵۱	۱/۴	۵۲	۱	۱۲/۰۶/۴۵
۴/۲۹	۹/۵۲	۵۰	۱/۴	۵۲	۱	۱۲/۰۷/۱۵
۴/۲۱	۹/۵۱	۴۹	۱/۷	۵۱	۱	۱۲/۰۷/۴۵
۴/۲۸	۹/۴۸	۴۹	۱/۷	۵۱	۱	۱۲/۰۸/۱۵

جدول (۲) ترکیب مخلوط گاز مصرفی سوختی

ترکیبات سوخت گاز	درصد حجمی
CH ₄	۸۴/۹۳
C ₂ H ₆	۹/۲۶
C ₃ H ₈	۳/۵۰
n-Butane	۰/۶۶
i-Butane	۰/۳۳
C ₅ H ₁₀	۰/۱۸
N ₂	۰/۵۱
CO ₂	۰/۶۰
H ₂ S	۱/۵ ppm

از طرفی با توجه به اینکه آنالایزر مورد استفاده در فشار تقریباً اتمسفری استفاده شود و از آنجا که ستون جذب در فشارهای بالاتر از اتمسفری آزمایش می‌شود، باعث آسیب رساندن به تجهیز فوق می‌شود. بنابراین از یک مخزن به‌عنوان فشارشکن استفاده شده و فشار را به فشار اتمسفر کاهش داده می‌شود. میزان دی‌اکسید کربن ورودی و خروجی و سایر ترکیبات موجود در مخلوط گازی، توسط آنالایزر نصب‌شده اندازه‌گیری و ثبت می‌شود.

۳- مکانیسم جذب

برای تعیین ظرفیت و مکانیسم جذب لازم است داده‌های تجربی ایزوترم جذب دی‌اکسید کربن توسط ژئولیت ۱۳x با مدل‌های ایزوترمی بررسی شده و مکانیسم و پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرند. به‌طور کلی پدیده جذب گرمازا بوده و انرژی حاصل بیانگر قدرت جذب می‌باشد. این واکنش به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌شود. جذب فیزیکی دارای گرمای جذب ناچیز و نیروی فیزیکی بسیار ضعیف بوده و به‌صورت چندلایه‌ای صورت می‌گیرد. جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال‌شده نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی جامد و ماده جذب شده بوده و به‌صورت تک لایه‌ای انجام می‌گیرد. نتایج جذب ایزوترم دی‌اکسید کربن با ژئولیت ۱۳x توسط مدل لانگمویر مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۸]. در این مدل q شدت جذب دی‌اکسید کربن برحسب جرم جاذب، p فشار گاز بوده که پارامترهای مدل به‌صورت زیر محاسبه گردید:

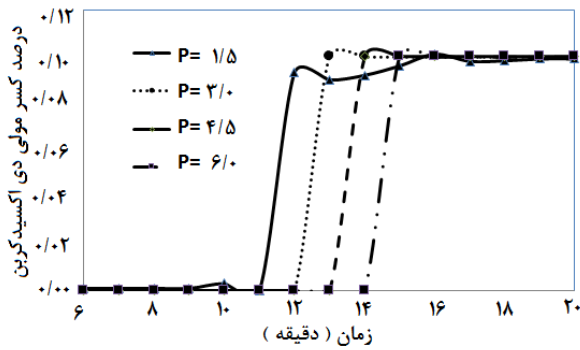
$$q = \frac{0.165 \times p}{1 + 0.001 \times p} \quad (1)$$

ضریب همبستگی این مدل ۰/۹۹۷۴ است. مدل فرنلینچ برازش شده برای نتایج تجربی به‌صورت رابطه ۲ است [۱۹]:

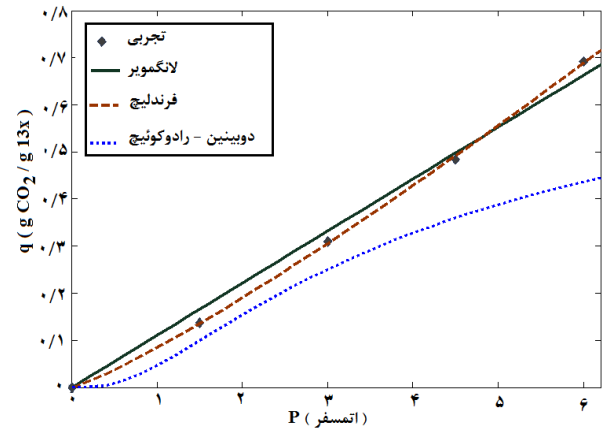
ترکیباتی مثل مونواکسید کربن و غیره تولید خواهد شد. در جدول ۳ آنالیز ترکیب درصد گاز خروجی دودکش در زمان‌های مختلف ارائه شده است. دمای خروجی گاز و محیط به ترتیب ۱۷۸ و ۲۰ درجه سلسیوس می‌باشد. قبل شروع و انجام آزمایش‌ها عملیات مقدماتی شامل کالیبراسیون کلیه تجهیزات ابزار دقیق از قبیل دماسنج، فشارسنج، فلومتر، تست عملکرد کمپرسور هوا، هیدروتست تجهیزات و اتصالات، پاکسازی مسیرهای خطوط جریان ورودی و خروجی و بستر، شارژ بستر از جاذب به میزان لازم به منظور تست شرایط فرآیند، استارت کمپرسور هوا و تنظیم فشار آن، تست آنالایزر گاز انجام شده است. برای جریان گاز بستر یک جریان به‌صورت جانبی از دودکش یکی از بویلرهای مستقر به بستر هدایت شده است.

مخلوط گازی پس از عبور از یک فیلتر جهت جداسازی ذرات معلق و جامد حاصل از احتراق، با فشار (۷-۰) اتمسفر و با دبی ۲ مترمکعب بر ساعت به ستون جذب به ارتفاع ۱ متر و به قطر ۱۰ سانتی‌متر وارد می‌شود. ستون جذب از جاذب مولکولارسیو ۱۳x پر شده است. جهت ثابت نگه‌داشتن دمای ستون، از پشم‌شیشه استفاده شده است. دما و فشار توسط تجهیزات ابزار دقیقی تعبیه‌شده بر روی مسیر کنترل می‌شوند.

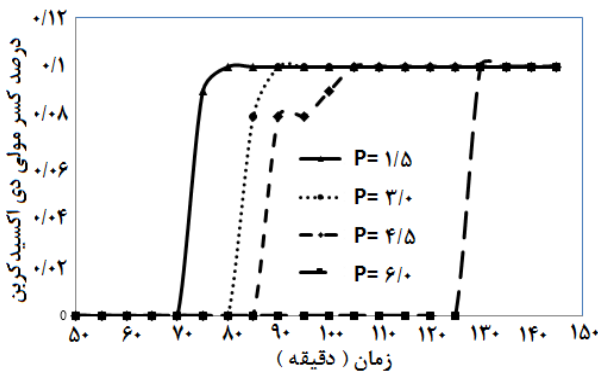
به‌منظور بررسی اثر دما روی میزان جذب دی‌اکسید کربن آزمایشات نشان داد که در دمای دودکش ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً هیچ‌گونه جذبی صورت نمی‌گیرد و میزان دی‌اکسید کربن در خروجی بستر پس از زمان بسیار کوتاه در ۲ الی ۳ ثانیه به مقدار ورودی می‌رسد و سریع اشباع می‌شود. بنابراین گازهای خروجی را بایستی سرد کرده و به دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شود. این عمل باعث کندانس بخار آب موجود در مخلوط گازی می‌شود. بخار آب حاصل از احتراق و کندانس در اثر سرد کردن به آب تبدیل شده و حذف می‌شود.



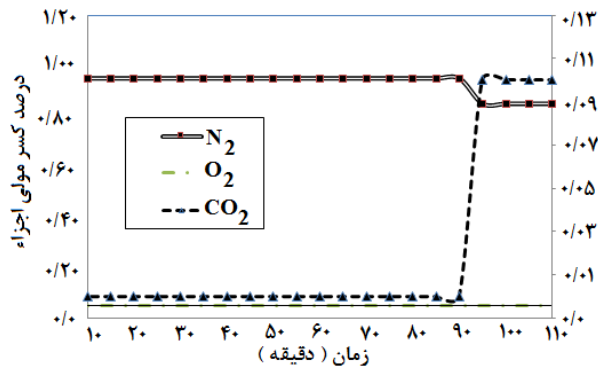
شکل (۶) مقایسه میزان جذب در فشارهای مختلف و ارتفاع ۱/۵ متر



شکل (۵) نتایج مدل‌های ایزوترم جذب دی‌اکسید کربن



شکل (۷) مقایسه جذب در فشارهای مختلف و ارتفاع یک متر



شکل (۸) گزینش پذیری دی‌اکسید کربن / نیتروژن / اکسیژن

جذب دی اکسید کربن توسط زئولیت ۱۳X را به خوبی توصیف می‌نمایند چرا که ضریب همبستگی برای جذب دی‌اکسید کربن ۰/۹۹۵ به دست آمد. مقدار ضریب همبستگی جذب دی اکسید کربن نشان‌گر تناسب مدل فرندلیچ برای جذب دی اکسید کربن توسط زئولیت ۱۳X است. ظرفیت جذب سطحی نیز معادل ۰/۰۸۴۵ کیلوگرم جذب‌شونده به کیلوگرم جاذب است و جذب به صورت چندلایه و فیزیکی صورت گرفت. نتایج جذب در دماهای مختلف نشان داد که افزایش دمای گاز باعث کاهش مقدار جذب شده و بنابراین عملیات جذب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است.

$$q = 0.854 p^{1/0.085} \quad (2)$$

ضریب همبستگی مدل فرندلیچ ۰/۹۹۹ به دست آمد. با مقایسه نتایج می‌توان دریافت که جذب دی‌اکسید کربن با مدل فرندلیچ تطابق بیشتری دارد و در نتیجه جذب فیزیکی و چندلایه صورت گرفته است. نوع جذب فیزیکی یا شیمیایی با ایزوترم دوبینین-رادکویچ نیز تعیین شد [۲۰]. انرژی جذب است، لذا جذب فیزیکی رخ داده است. آزمایشات ایزوترم جذب سطحی دی اکسید کربن به صورت بسته و در فشارهای ۱/۵ تا ۶ اتمسفر و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج مدل‌های ایزوترم در شکل ۵ ارائه شده است. مشخص شد که شدت جذب زئولیت ۱۳X بالا است و با افزایش فشار فرآیند، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد.

۴- نتایج و بحث

آزمایشات جذب سطحی دی‌اکسید کربن در فشارهای مختلف از ۱/۵ تا ۶ اتمسفر ابتدا در ارتفاع ۰/۱۵ متر جاذب انجام گردید. نمودارهای ۶ و ۷ غلظت دی‌اکسید کربن در داخل بستر و همچنین غلظت خروجی جذب‌شونده را به صورت تابعی از زمان، در حالی که بستر در شرایط هم‌دما کار می‌کند، نشان می‌دهد. در شکل ۸ آزمایشات در بستر به ارتفاع ۱ متر از جاذب و در فشارهای مختلف از ۱/۵ تا ۶ اتمسفر انجام شده و تغییرات غلظت دی‌اکسید کربن ارائه شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که گزینش پذیری زئولیت ۱۳X در جذب دی اکسید کربن نسبت به نیتروژن و اکسیژن خیلی بالا است. برای محاسبه شدت جذب و بررسی ایزوترم جذب، فرایند به صورت بسته در فشارهای متفاوت اجرا شد و نتایج با مدل‌های فرندلیچ و لانگمویر ارزیابی شد. مدل‌های استفاده شده

[3] W. Y. Hong, S. P. Perera and A. D. Burrows (2015) "Manufacturing of metal-organic framework monoliths and their application in CO₂ adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 149-155.

[4] L. Riboldi and O. Bolland (2015) "Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO₂ separation technique in coal-fired power plants", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 1-16.

[5] R. S. Pillai and E. Titus (2015) "CO₂ and N₂ Adsorption in Nano-porous BEA Type Zeolite with Different Cations", *Materials Today: Proceedings*, 2, 446-455.

[6] J. Silva, A. F. Cunha, K. Schumann and A. Rodrigues (2014) "Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13x zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 187, 100-107.

[7] F. Mayinger and R. Eggert, (1993) Experimental and Theoretical Investigation Concerning adsorption CO₂ and N₂O on Molecular Sieve 5A, University of Munchen.

[8] ح. دلاوری امرئی، م. مهرنیا، م. رحمتی، مروری بر جاذب‌های مورد استفاده در جداسازی دی‌اکسید کربن از دودکش نیروگاه ها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۷.

[9] Z. Yong, V. Mata and A. E. Rodrigues (2002) "Adsorption of carbon dioxide at high temperature- a review", *Separation and Purification Technology*, 26, 195-205.

[10] S. Cavenati, C. A. Grande and A. E. Rodrigues (2004) Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, University of Porto, 4200-465.

[11] R. Siriwardane, M. Shen, E. Fisher, J. Poston and D. H. Smit, (2008) Adsorption of CO₂ on Molecular sieve and Activated carbon, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.

[12] A. Ertan, CO₂, N₂ and Ar Adsorption on Zeolites, İzmir Institute of technology, 2004.

[13] A. Sayaria and Y. Belmabk (2011) "Flue gas treatment via CO₂ adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 171, 760-774.

[14] M. Songolzadeh, M. T. Ravanchi and M. Soleimani (2012) "Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 6, 10-24.

[15] T.L.P. Dantas, F. M.T. Luna, I.J. Silva Jr. A.E.B. Torres, D.C.S.de Azevedo, A. E.Rodrigues and R. F. Moreira (2011) "Modeling of the Fixed-Bed Adsorption of Carbon Dioxide and a Carbon dioxide nitrogen Mixture on Zeolite 13x", *Brazilian Journal of Engineering*, 28, 533- 544.

[16] J.A. Rabo (1976) "Zeolite Chemistry and Catalysis", *American chemical society*, 34.

[17] D. W. Breck, (1974) *Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, New York.

[18] I. Langmuir (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of American chemical society*, 40, 1361-1403.

[19] H. M. F. Freundlich (1906) "Über die adsorption in lösungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 57A, 385-470.

[20] A. Kapoor, J. A. Ritter and R. T. Yang (1989) "On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region", *Langmuir*, 5, 1118-1121.

با افزایش فشار، جذب دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. با افزایش فشار، زمان نقطه شکست افزایش یافته و در فشار ۶ اتمسفر زمان نقطه شکست، بیشینه بوده که نشان‌دهنده اشباع دیرتر جاذب و جذب دی‌اکسید کربن بیشتر است. با افزایش فشار، نیروی پیش برنده فرآیند جذب، افزایش و بر نیروی مقاومت انتقال جرم غلبه کرده و در نتیجه ظرفیت جذب زیاد می‌شود. با توجه به غلظت توده‌ای دی‌اکسید کربن (۱۰٪) سطح جاذب در زمان بسیار کوتاه اشباع شده و با توزیع مناسب مخلوط گازی در ورودی بستر و جلوگیری از کانالیزه شدن، کل جامد اشباع شده کهدموجب باریک شدن ناحیه انتقال جرم و افزایش تند شیب منحنی رخنه می‌شود. منحنی‌های شکست نشان می‌دهند که ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن جاذب 13x، تحت تأثیر سایر گازهای مخلوط گازی نیست [۱۸]. نتایج شکل (۸) نشانگر گزینش‌پذیری جاذب برای جذب دی‌اکسید کربن بوده و اکسیژن و نیتروژن جذب چندانی نداشته است.

۵- جمع‌بندی

در این تحقیق جذب دی‌اکسید کربن با استفاده از جاذب زئولیت 13x به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. برای جذب دی‌اکسید کربن از یک بستر پر شده با زئولیت 13x استفاده گردید. نتایج نشان داد جاذب مورد استفاده دارای ظرفیت جذب بسیار بالا در مقایسه با جاذب‌های موجود و قابل دسترس می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که جذب به صورت فیزیکی و چندلایه صورت گرفته است. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله فشار، دما و ارتفاع بستر مورد مطالعه قرار گرفت. در آزمایشات مشخص گردید که با افزایش فشار و ارتفاع، میزان جذب دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. تأثیر دما نیز بر روی جذب مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته و در دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد جذب صورت نگرفته است. داده‌های ایزوترم با مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، دوبینین-رادشکوویچ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی با ایزوترم فرندلیچ تطابقت بیشتری دارد.

مراجع

[1] A. Ghaemi, Sh. Shahhosseini, M. Torab-Mostaedi and M. Ghannadi (2011) "Kinetics and absorption rate of CO₂ into partially carbonated ammonia solutions", *Chemical Engineering Communications*, 198, 1169-1181.

[2] H. Hayer and A. Ghaemi (2014) "Modeling of simultaneous heat and mass transfer in hollow fiber membranes", *International Journal of Chemical Modeling*, 6, 25-39.

Experimental study of carbon dioxide adsorption on 13x zeolite in a fixed bed reactor

Reza Gholami¹, Ahad Ghaemi^{*,1}, Mohammad Taghi Sadeghi¹

1. Process design group, Chemical engineering department, Iran university of science and technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this research, carbon dioxide adsorption by 13x zeolite was studied in a fixed bed reactor. The adsorption experiments were carried out in a fixed bed with 1 m height and 10 cm diameter. The adsorption experiments were carried out to investigate adsorption operating parameters including temperature, pressure, gas flow rate and adsorbent amount. The analyses result showed that adsorbent diameter average is 1.92 nm and interface area is 697 m²/gr. The experimental result showed that adsorption rate of carbon dioxide was increased by increasing pressure and bed height and decreasing temperature. The evaluation of adsorption isotherm data showed that the CO₂ adsorption is physical and the adsorbent has high capacity. Also the isotherm data was evaluated with different isotherm models and the results showed that Freundlich model with correlation coefficient 0.999 has good agreement with experimental data.

ARTICLE INFO

Article history:
Received in: July 29, 2015
Revised from: Feb. 15, 2016
Accepted: March 01, 2016

Key words:
Adsorption
Fixed bed
Isotherm
Carbon Dioxide
Zeolite 13x

All right reserved.

* Corresponding author
aghaemi@iust.ac.ir
