

Model til adsorption af gas og væsker i mikroporøse faste stoffer

Adsorption spiller en vigtig rolle i en række industrier, men selvom den bruges mange steder er forudsigelsen af adsorptionsligevægte med flere komponenter stadig et udfordrende problem

Af Matias A. Monsalvo, Alexander A. Shapiro, Center for Faseligevægte og Separation Processer IVC-SEP, Institut for kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet

Adsorption af gasser og væsker i porøse faste stoffer spiller en vigtig rolle i mange forskellige områder indenfor både naturvidenskaben og teknologiske processer. For eksempel bruges adsorption ofte i den kemiske industri som en separationsproces til fjernelse af urenheder og forurenende stoffer med lave koncentrationer i gasser og væsker [1]. Adsorption er også en vital mekanisme for katalytiske reaktioner og har derfor en fundamental rolle ved design af heterogene kemiske reaktorer. Adsorption finder desuden anvendelse indenfor medicinalindustrien, nanoteknologi, økologi, olie og gas industrien samt kromatografi. De fleste realistiske systemer består ikke kun af en enkelt væske eller gas komponent, men af blandinger som består af mange komponenter med komplekse termodynamiske forhold under bl.a. høje tryk og temperaturer. Selvom adsorption finder anvendelse indenfor så mange områder så er forudsigelsen af adsorptions ligevægte med flere komponenter stadigvæk et meget udfordrende problem.

Formålet med denne artikel er at præsentere en relativ simpel og anvendelig model til forudsigelse af adsorptions ligevægte i et stort tryk og temperatur område. Det nyskabende ved denne model er at den ikke kun kan anvendes til gas blandinger, men også væske blandinger.

Potentiale teorien for adsorption af flere komponenter

Potentiale teorien for adsorption (PTA) er et termodynamisk koncept som bruges til modellering af adsorption af gasser og væsker i porøse adsorbenter. Teorien er udviklet af Dubinin og hans medarbejdere ud fra ideer som først blev fremsat af Polanyi [3]. Polanyis teori er baseret på konceptet at når en gas eller væske kommer i kontakt med et adsorbent så danner den faste overflade attraktive kræfter over korte distancer. Disse kræfter udgør et potentielt felt som skaber dannelsen af en absorberet fase på overfladen.

Egenskaberne for gas eller væske fasen og egenskaberne for den absorberede fase (eller adsorbat) kan være forskellige og yderligere kan egenskaberne for adsorbatet variere fra punkt til punkt. Således repræsenterer PTA adsorbatet som en heterogen gas eller væske i det eksterne felt produceret af overfladen.

Shapiro og Stenby [4, 5] udvidede PTA til blandinger at inkludere flere komponenter. Denne model kaldes multikomponent potentiale teorien for adsorption (MPTA). MPTA

bruger en tilstandsligning til at beskrive ligevægten mellem den voluminøse fase og den adsorberede fase og en simpel empirisk potentiale model til at beskrive gas/væske-fast stof interaktionerne. Således er det blevet muligt at introducere realistisk fysik ind i forholdsvis simpel model, som dermed forbinder termodynamikken af den adsorberede og den voluminøse fase via en tilstandsligning.

Model beskrivelse

Lad os kort gennemgå de vigtigste dele af potentiale adsorptions teorien efter [4, 5]. Vi betragter adsorption på en flad overflade fra en blanding af to stoffer med trykket P_B og sammensætningen $x_B = (x_{B1}, x_{B2})$. Selvom de præsenterede ligninger beskriver binære blandinger så kan de let udvides til blandinger med flere komponenter [4, 5]. Variablen z bruges til at betegne afstanden fra overfladen til adsorbatet. Hver (i-te) komponent i blandingen påvirkes af sit eget adsorptions potentiale ($\varepsilon_i(z)$, $\varepsilon_2(z)$) som afhænger af afstanden z . En ligevægtstilstand ved en given temperatur i det potentielle område er beskrevet ved følgende ligninger for det kemiske potentiale μ_i :

$$\begin{aligned}\mu_1(P(z), x(z)) - \varepsilon_1(z) &= \mu_{1B}(P_B, x_B) \\ \mu_2(P(z), x(z)) - \varepsilon_2(z) &= \mu_{2B}(P_B, x_B)\end{aligned}\quad (1)$$

Ved et givent tryk P_B og sammensætning x_B i bulk fasen er trykket og molbrøken langs z bestemt med kun en løsning via ligningerne (1).

For et system hvor adsorption finder sted i mikroporer betegner z det porøse volumen. I stedet for afhængigheden $\varepsilon_i(z)$ (J/mol) betragtes fordelingen af det porøse volumen med potentialet $z(\varepsilon_i)$ ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{ads}}$). Denne fordeling kan opnås ud fra den generaliserede Dubinin-Astakhov afhængighed [6]. De vigtigste parameter for denne afhængighed er adsorbat kapaciteten z_0 og adsorptions energierne ε_{01} og ε_{02} :

$$z(\varepsilon_i) = z_0 \exp \left[-(\varepsilon_i / \varepsilon_{01})^\beta \right] = z_0 \exp \left[-(\varepsilon_2 / \varepsilon_{02})^\beta \right] \quad (2)$$

I denne ligning er adsorbat kapaciteten z_0 relateret til det reelle porøse volumen [6]. Konceptet med det porøse volumen er ikke trivielt og i forbindelse med den udviklede teori behandles det ►

porøse volumen som en effektiv parameter der til en hvis grad repræsenterer det tomme rum der er til stede for de adsorberede molekyler. De karakteristiske energi parametre ε_{0i} kan relateres til væske/gas-fast stof interaktionerne [6]. Disse parametre tilpasses normalt ved brug af eksperimentelle adsorptions isotermer.

Parameter β er fortolket som et mål for heterogeniteten af porerne. Normalt bruges værdien $\beta=2$ for adsorptionen af aktivt kul selvom værdien kan variere fra 1,5 til 3. For forskellige mikroporøse faste stoffer kan denne parameter blive op til 7.

Vi anvender MPTA modellen til at forudsige overfladens overskud. Det er en eksperimentel størrelse der er defineret som forskellen mellem den totale mængde af komponent "i" der er adsorberet og mængden af komponent "i" der ville være tilstedet hvis der ikke var nogen adsorption. For rene gasser og gas blandinger er overskuddet udtryk matematisk ved følgende ligning:

$$\beta = n^m = \int_0^\infty [\rho(z) - \rho_B] dz \quad (\text{Ren komponent}) \quad (3)$$

$$n_1^m = \int_0^\infty [\rho(z)x_1(z) - \rho_B x_{B1}] dz \quad (\text{Blanding})$$

$$n_2^m = \int_0^\infty [\rho(z)x_2(z) - \rho_B x_{B2}] dz$$

hvor $(\rho(z), x_1(z), x_2(z))$ og (ρ_B, x_{B1}, x_{B2}) er den respektive molære massefylde, molbrøken i den adsorberede fase og molbrøken i bulk fasen. Betegnelsen $(\rho(z), x_1(z), x_2(z))$ bruges til at fremhæve at egenskaberne for den adsorberede fase varierer fra et punkt til punkt. For gas blandinger er den eksperimentelle molbrøk af den adsorberede fase (x_{A1}) normalt angivet og den er defineret ved følgende ligning:

$$x_{A1} = \frac{n_1^m}{n_1^m + n_2^m} \quad (5)$$

En alternativ måde at definere overfladens overskud (n_1^e) som bruges til væske blandinger er:

$$n_1^e = \int_0^\infty [\rho(z)(x_1(z) - x_{B1})] dz \quad (6)$$

Algoritmen der bruges til at løse ligningerne (1) og (2) er gennemgået af Shapiro og Stenby [4, 5]. Ved en given værdi af det porøse volumen (z) og parametrene for bulk fasen (P_B, x_B) bestemmes fordelingen $P(z)$ og molbrøken $x(z)$ i det porøse rum ved at løse ligningerne (1) og (2). Fordelingen af de molære massefylder findes derefter ved brug af en tilstandsligning. Til sidst beregnes overskuddet ved numerisk integration af ligningerne (1) og (2).

I det næste afsnit behandles adsorption af binære og ternære blandinger i mikroporøse medier. Blandingerne er beskrevet ved den termodynamiske tilstandsligning Soave-Redlich-Kvong (SRK) [7]. Den klassiske kvadratiske blandingsregel for energi parametrene a og den lineære blandingsregel for co-volumen b er brugt. De binære interaktionskoefficienter k_{ij} for blandingsreglen for a er sat til nul. Den generaliserede Dubinin-Astakhov afhængighed (Ligning 2) er brugt med $\beta = 2$ for alle de behandlede adsorbenter. De karakteristiske adsorptions energier (ε_{0i}) og adsorbat kapaciteten (z_0) er de eneste justerbare parametre ved beregning-

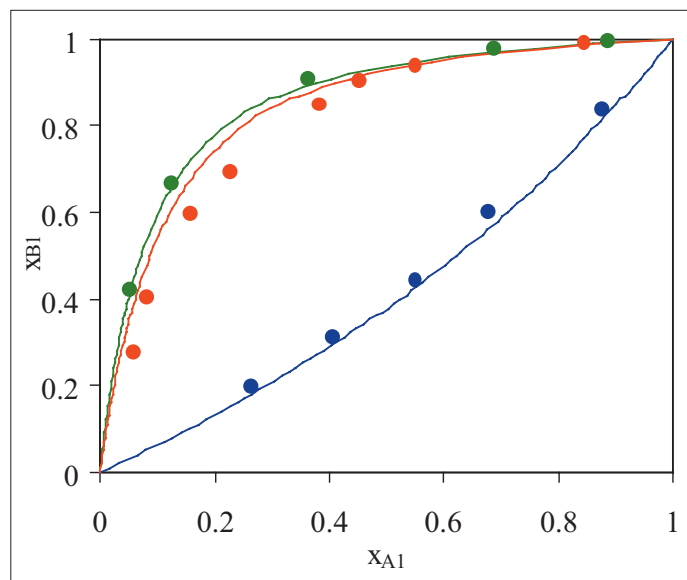
erne. Disse parametre blev korrigeret ved brug af eksperimentelle adsorptions isotermer.

For rene gasser er adsorptionsisotermen defineret som forholdet mellem overfladens overskud og trykket i gas fasen ved konstant temperatur. MPTA er fuldstændig forudsigelig for gas blandinger fordi der kun er behov for eksperimentelle data fra adsorption med en enkelt komponent til at bestemme model parametrene z_0 og ε_{0i} [8].

For væsker er det simpleste system en binær blanding. En adsorptions isoterm for væsker er defineret som forholdet mellem overfladens overskud og sammensætningen af bulk fasen ved konstant temperatur. På grund af dette bruges blandings sammensætning til at tilpasse model parametrene.

Strengt taget er MPTA ikke fuldstændigt forudsigelig for binære væske blandinger [9]. I det følgende afsnit viser vi at MPTA kan forudsige isotermer for binære og ternære gas blandinger og korrelere isotermer for binære væske blandinger.

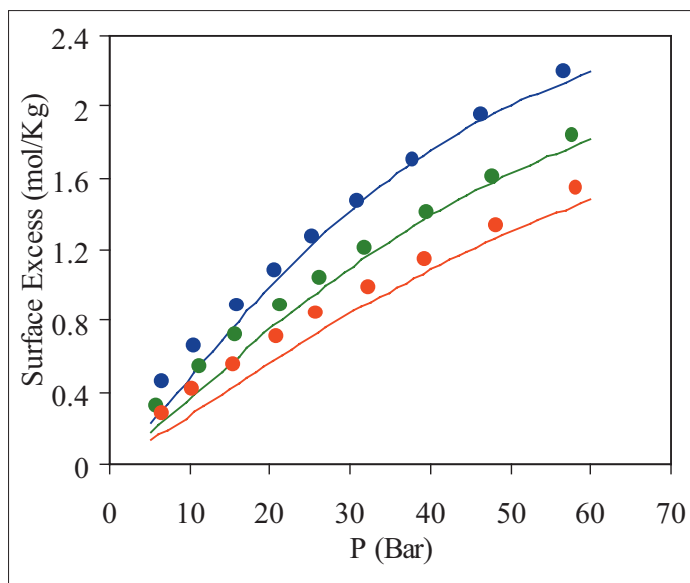
Sammenligning med eksperimenter



Figur 1. Adsorption af binære blandinger på aktivt kul ved $T = 323 \text{ K}$ og $P = 0.1 \text{ Bar}$. Ethan (1) + Etylen (2) (●) - Ethan (1) + Propylen (2) (●) - Methan (1) + Etylen (2) (●) - Den sammenhængende linje svarer til MPTA modellens korrelation.

Figur 1 viser adsorptions kurven for tre binære gas blandinger på aktivt kul ved $T = 323 \text{ K}$ og lavt tryk. De eksperimentelle data punkter er taget fra [10]. De tre adsorptions energier ε_{0i} og adsorbat kapaciteten z_0 som er fælles for alle tre stoffer blev tilpasset. En meget god kvantitativ overensstemmelse mellem de eksperimentelle data og beregnede kurver er opnået med undtagelse for ethan-propylen blandinger. En meget god kvalitativ overensstemmelse er også opnået. De beregnede kurver viser den rigtige tendens med hensyn til molbrøken hvilket viser at MPTA modellen kan forudsige eksperimentelle resultater.

Et andet eksempel på en succesfuld forudsigelse af gas blandinger baseret på adsorptions isotermer for enkelte komponenter ses i Figur 2. De eksperimentelle data punkter er taget fra [11] og svarer til en ternær adsorption af methan, nitrogen og hydrogen på aktivt kul ved $T = 298 \text{ K}$. På denne figur er overfladens overskud for tre ternære blandinger med konstant sammensætning plottet mod trykket. En god kvantitativ og kva-

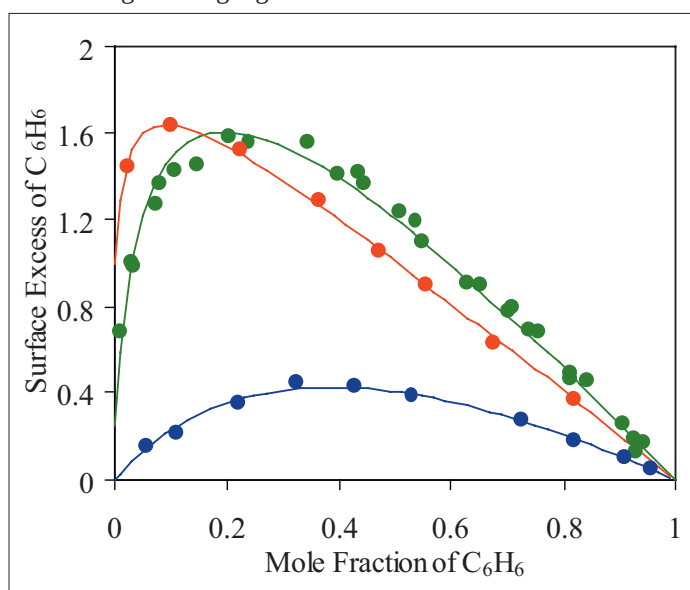


Figur 2. Overskud mod tryk for ternære blandinger indeholdende CH_4 (1), N_2 (2) og H_2 (3). Eksperimentelle forhold: Blanding 1 (•): $x_{B1} = 0.5278$, $x_{B2} = 0.2361$ – Blanding 2 (•): $x_{B1} = 0.3648$, $x_{B2} = 0.2775$ – Blanding 3 (•): $x_{B1} = 0.2847$, $x_{B2} = 0.1203$ – Den sammenhængende linje svarer til MPTA modellens korrelation.

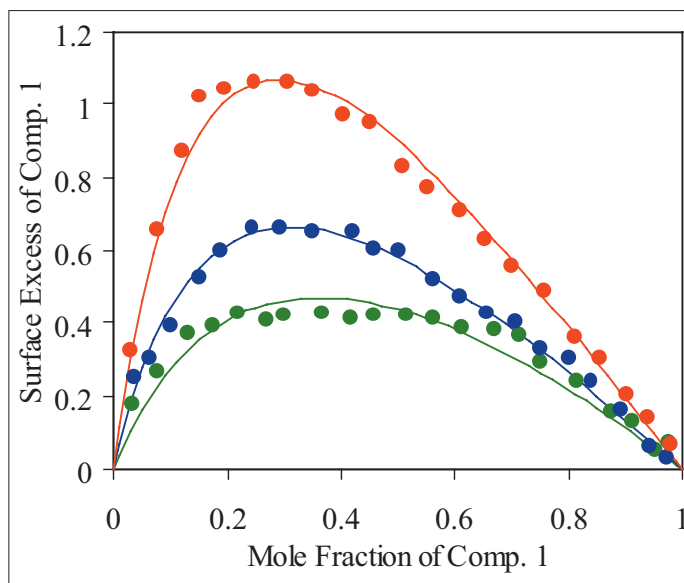
litativ overensstemmelse med eksperimenterne ses igen. Der er kun få afvigelser fra eksperimenterne hvilket ses ved lave tryk. Uanset dette kan modellens forudsigelser stadigvæk betragtes som tilfredsstillende når de få antal tilpassede parametre betragtes.

Væske blandinger

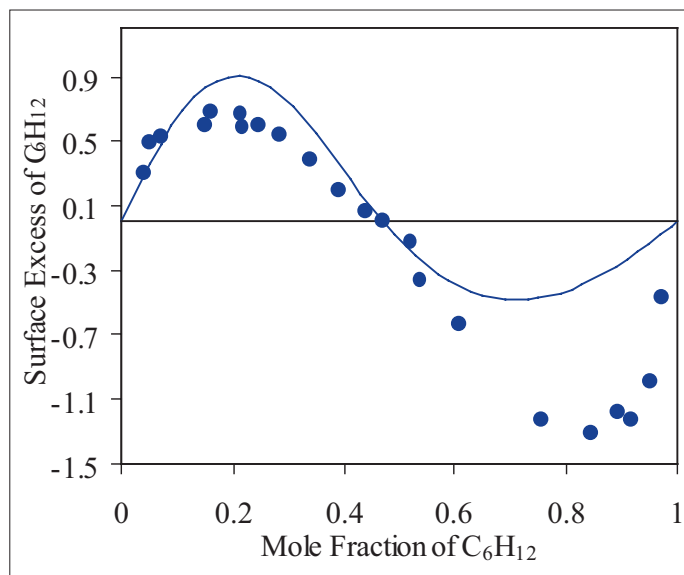
De sammenlignelige resultater ses i Figur 3 – 5. De eksperimentelle data punkter er taget fra Valenzuelas og Myers bog [12]. Adsorptions isotermerne er som tidligere nævnt forskellige for adsorption for gasser og væsker. For væsker er den enkleste adsorptions isotherm en binær blanding. MPTA bruger derfor binære data til at tilpasse model parametrene og som konsekvens kan modellen i de nedenstående eksempler ikke betragtes som fuldstændig forudsigelig.



Figur 3. Adsorption af benzen (C_6H_6) på silica gel (SG) fra cyclohexan (C_6H_{12}), n-heptan (C_7H_{16}) og toluen (C_7H_8). Punkterne svarer til: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_8$ ved $T = 293.15 \text{ K}$ på SG 420 (•), $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ ved $T = 303.15 \text{ K}$ på SG 400 (•) og $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_{16}$ ved $T = 298.15 \text{ K}$ på SG 360 (•). Den sammenhængende linje svarer til MPTA modellens korrelation.



Figur 4. Adsorption isotermer for kulbrinte blandinger på aktivt kul ved $T = 298 \text{ K}$. Punkterne svarer til: $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_{14}$ (•), $\text{C}_{14}\text{H}_{30} + \text{C}_8\text{H}_{18}$ (•), and $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_{14}$ (•). Den sammenhængende linje svarer til MPTA modellens korrelation.



Figur 5. Binære adsorptions isotermer for $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (•) ved $T = 303.15 \text{ K}$ på aktivt kul BPL.

Adsorptions isotermer for tre væske blandinger ses i Figur 3. For disse binære blandinger er benzen (C_6H_6) adsorberet fra blandinger med cyclohexan (C_6H_{12}), n-heptan (C_7H_{16}) og toluen (C_7H_8) ved forskellige temperaturer på lidt forskellige silica gel. For denne slags isotermer som kaldes U-formede adsorberes

SVINGMØLLE MM 400

Allround mølle til de mindre prøver, bl.a. DNA/RNA og XRF analyser. Tilbereder op til 20 prøver samtidigt.

SKANLAB

Tlf: 4738 1014 · www.skanlab.com



Vind en Mercedes sportsvogn med RETSCH. Læs mere på www.retsch.com/grandprix

fortrinsvis komponent 1 (i dette tilfælde C_6H_6) over komponent 2 (respektive C_6H_{12} , C_7H_{16} og C_7H_8). Det ses at MPTA er i stand til at korrelere U-formede isotermer. Det er interessant at bemærke at der for blandinger af $C_6H_6 + C_6H_{12}$ og $C_6H_6 + C_7H_{16}$ er et maksimum ved lave koncentrationer af C_6H_6 som modellen beskriver korrekt.

Et andet eksempel hvor U-formede isotermer ses er i Figur 4 for kulbrinte blandinger. Denne figur viser tre binære blandinger som indeholder n-hexan (C_6H_{14}), n-oktan (C_8H_{18}) og n-tetradecan ($C_{14}H_{30}$) ved $T = 298$ K. MPTA modellen beskriver endnu engang væske adsorptions isotermerne godt.

I Figur 5 ses adsorptions isotermerne for binære blandinger der indeholder cyclohexan (C_6H_{12}) og ethanol (C_2H_5O). Overskuddet skifter fortegn langs x_B området. Disse isotermer kaldes S-formede og i dette tilfælde adsorberes komponent 1 først (når n_1^e er positiv) og desadsorberes derefter (når n_1^e er negativ). MPTA modellen beskriver kvalitativt blanding godt. Den beskriver maksimum og minimum langs molbrøkens område godt, men overensstemmelsen med eksperimentelle data er ikke tilfredsstillende.

Der er muligvis forskellige årsager som kan forklare de store afvigelser. En af grundene kan være en utilstrækkelig beskrivelse af systemerne med tilstandsligningen SRK. En af komponenterne er en associerende komponent. Dette gør måske at mere avancerede termodynamiske modeller og sandsynligvis mere komplekse molekyle-væg interaktioner er nødvendige når hydrogenbindingers interaktion er tilstedeværende.

Konklusion

I denne artikel er en anvendelig model til forudsigelse af adsorption af gasser og væsker præsenteret. Den beskrevne model betragter den adsorberede fase som en heterogen blanding i det eksterne område udsendt af adsorbatet. En tilstandsligning og en semi-empirisk potentiale model bruges til at beskrive interaktionerne i bulk fasen og adsorbentet. Med MPTA tilgangen hvor kun få parametre som er bestemt ud fra en enkelt komponents adsorptions data lykkes det at opnå en god overensstemmelse med data for binære og ternære gasser. For væsker korreleres MPTA U-formede isotermer meget godt. Modellen beskriver også kvalitativt den S-formede isoterm godt, men overensstemmelsen med de eksperimentelle data er ikke tilfredsstillende. Dette viser at der stadigvæk er nogle uopklarede spørgsmål og dermed muligheder for flere forbedringer.

Anerkendelse

Forfatterne vil gerne takke for den finansielle støtte fra Forskningsrådet for Teknologi og Produktion (FTP).

Symbol liste

n_i^e	overfladens overskud af komponent "i" ($\text{mol/g}_{\text{ads}}$)
n_i^m	overfladens overskud af komponent "i" ($\text{mol/g}_{\text{ads}}$)
P	tryk (Bar)
$P(z)$	tryk ved en given z værdi (Bar)
x_{Ai}	molbrøk for komponent "i" i den adsorberede fase
x_B	molbrøk for vektor ($x_{B1}, \dots, x_{Bn}$) i den største voluminøse fase
$x(z)$	molbrøk for vektor ($x_1(z), \dots, x_n(z)$) i den adsorberede fase ved en given z værdi
z	fordeling af det porøse volumen med potentiale ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{ads}}$)

Græske bogstaver

ε_i	adsorptions potentiale for komponent "i" (J/mol)
μ_i	kemisk potentiale for komponent "i" (J/mol)
$\rho(z)$	massefylde i den adsorberede fase ved en given z værdi (mol/cm^3)
ρ_B	massefylde for den største voluminøse fasen (mol/cm^3)

Sænk/hævet skrift

<i>ads</i>	adsorbat
<i>A</i>	adsorberet fase
<i>B</i>	den største voluminøse fase
<i>i</i>	komponent "i"
<i>n</i>	antal komponenter

Referencer

- 1 J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Sixth ed., McGraw-Hill, New York (2001).
- 2 M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Adv. Chem. Ser. 102 (1971), 69-85.
- 3 M. Polanyi, Verh. Disch. Phys. Ges. 16 (1914) 1012; 18 (1916) 55.
- 4 A. Shapiro, E.H. Stenby, J. Colloid interface Sci. 201 (1998) 146-157.
- 5 A. Shapiro, E.H. Stenby, J. Colloid interface Sci. 201 (1998) 546-557.
- 6 F. Stoeckli, Carbon 36 (1998) 363-368.
- 7 G.S. Soave, Chem. Eng. Sci. 27, (1972) 1197-1203.
- 8 M. Monsalvo, A. Shapiro, Fluid Phase Equilib. 254 (2007) 91-100.
- 9 M. Monsalvo, A. Shapiro, Fluid Phase Equilib. 261 (2007) 292-299.
- 10 Costa, E., Sotelo, J.L., Calleja, G. Marron, C. AIChE 27, (1981) 5-12.
- 11 W. Qin, Z. Li, W. Jiaquan, Z. Yaping, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 635-642.
- 12 D.P. Valenzuela, A.L. Myers, Adsorption Equilibrium Data Handbook. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1989).

Vestjylland klar til molekyle-gastronomi

For læsere af Dansk Kemi vil molekylær gastronomi (MG) ikke være nogen nyhed, men endnu er den måde at tilberede mad på ikke nået ud over hele landet og til alle kokke. Men det er ved at brede sig. Således også i vestjylland, hvor 40 kokke blev introduceret for de nye »madvaner«.

Det var et køkken på EUC i Esbjerg, der lagde lokaler til, mens kok Troels Jæger fra Gourmet Connection og Rene Lauge-Simonsen fra en gros-firmaet IncoDanmark stod for undervisningen.

Med sig havde de 18 forskellige MG-produkter, som er udviklet af nogle af verdens største gastronomer, elBullitaller i Barcelona, Spanien.

- Den allerstørste fordel ved brug af disse produkter er, at man i både restaurationskøkkenet og derhjemme nu er i stand til at lave en strømnetet produktion. Uanset hvor speciel en dessert er, vil man være i stand til at lave den nøjagtig lige ugen efter, forklarer Troels Jæger.



40 kokke fra sydvestjyske restauranter var mødt frem for at høre Troels Jæger fortælle om det allernyeste inden for madlavning, molekylær gastronomi.