

# مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی ریاضی جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال

ماشاءالله رضا کاظمی\*<sup>۱</sup> و نسیم حاجیلری<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گلستان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲

## چکیده

در این مطالعه جذب تعادلی و سینتیکی ۱- بوتانول بر روی جاذب کربن فعال مورد مطالعه قرار گرفته است. ایزوترم‌های لانگمویر، فرن‌دلیچ و تات بر روی داده‌های تعادلی برازش شده است. برای مدل‌سازی سینتیک جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل نفوذ بین‌ذره‌ای استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال با ایزوترم فرن‌دلیچ متوسط خطای نسبی ۶/۳٪ و مدل ایزوترم تات خطای نسبی ۵/۹٪ را پیش‌بینی می‌کند. مدل سینتیکی شبه درجه دوم به خوبی با داده‌های سینتیکی آزمایشگاهی برازش می‌شود. با استفاده از مدل نفوذ بین‌ذره‌ای، نشان داده شد که نفوذ بین‌ذره‌ای به تنهایی توانایی پیش‌بینی سینتیک جذب را نداشته و در فرآیند جذب ۱- بوتانول بیش از یک مرحله وجود دارد. همچنین، مقایسه نتایج این کار با کارهای مشابه نشان داد که جاذب کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه تقریباً دارای دو برابر ظرفیت جذب جاذب زئولیتی مورد استفاده در مراجع دیگر را دارد.

**کلمات کلیدی:** ۱- بوتانول، جذب سطحی، سینتیک شبه درجه دوم، ایزوترم جذب، فرن‌دلیچ

## مقدمه

منابع تجدیدپذیر به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی و تأمین انرژی انجام گرفته است که شامل استفاده از انرژی خورشیدی، باد، زمین‌گرمایی، هسته‌ای و سوخت‌های زیستی هست. از میان منابع تجدیدپذیر، سوخت‌های زیستی از قبیل اتانول زیستی، بوتانول زیستی و دیزل زیستی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. اتانول زیستی به دلیل خوش‌سوزی و بهبود دهنده عدد اکتان در حال حاضر به عنوان افزایشنده به بنزین در بسیاری از کشورهای دنیا به صورت E-15 (ترکیبی از ۱۵٪ اتانول

افزایش روزافزون مصرف انرژی، استفاده از سوخت‌های فسیلی به عنوان اصلی‌ترین منبع تأمین انرژی را افزایش داده است. به دلیل تجدیدناپذیری سوخت‌های فسیلی و همچنین، مسائل و مشکلات زیست‌محیطی همراه با آن‌ها، نیاز به یافتن منابع و سوخت‌های جایگزین بیشتر احساس می‌شود. در دهه‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای یافتن

از کربن فعال F-400 برابر  $261 \text{ mg/g}$  برای جریان گاز دفع شده از محلول دوتایی آب- بوتانول با ترکیب فاز مایع اولیه  $15 \text{ g/L}$  بوتانول است [۸]. لیگنین به عنوان یک جاذب برای جداسازی بوتانول مورد استفاده قرار گرفته است. وقتی لیگنین به طور متوالی با متانول و استون تفکیک شد، ظرفیت جذب جزء نامحلول تا  $75\%$  برای بوتانول افزایش پیدا کرد. ابتدا ظرفیت جزء نامحلول با دما افزایش و سپس کاهش یافت و در دمای  $303 \text{ K}$  حداکثر به  $308/28 \text{ mg/g}$  رسید. می توان نتیجه گیری کرد تفکیک محلول ها به طور متوالی باعث افزایش بازدهی جداسازی بوتانول با لیگنین می شود [۹].

در مطالعه ای امبرلیت XAD-7 به عنوان یک جاذب با ظرفیت و گزینش پذیری بالا برای بازیافت بوتانول استفاده شده است. وقتی از محلول با  $13, 8, 5, 1/6, 6$  و  $9$  به ترتیب از بوتانول، استون، اتانول، استیک اسید و بوتریک اسید استفاده شد، ظرفیت جذب استون، بوتانول، اتانول، استیک اسید و بوتریک اسید برابر  $17/1, 102/1, 4/2, 14/1$  و  $21/3$  بود. بازیافت بوتانول در این مطالعه بالاتر از  $97\%$  بوده است [۱۰]. از میان روش های ذکر شده، روش جذب سطحی به عنوان یک روش مؤثر برای جداسازی بوتانول زیستی گزارش شده است [۱۱]. به دلیل مصرف انرژی پایین تر فرآیند جذب سطحی و همچنین، گزینش پذیری در جذب جداسازی بوتانول زیستی، این فرآیند مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تحقیقات زیادی در زمینه جذب با استفاده از جاذب های تجاری و سنتز شده به انجام رسیده است [۱۲]. مهم ترین جاذب هایی که برای جذب جداسازی بوتانول زیستی مورد استفاده قرار گرفته اند شامل کربن فعال، رزین های پلیمری و زئولیت ها می باشند [۱۳]. طبق تحقیقات به عمل آمده، زئولیت هایی با نسبت سیلیکا به آلومینای بالا و همچنین، کربن فعال بیشترین ظرفیت جذب را دارند.

و  $85\%$  بنزین) و E-85 (ترکیب  $85\%$  اتانول و  $15\%$  بنزین) مورد استفاده قرار می گیرد. این موضوع سبب کاهش مصرف سوخت و کاهش آلاینده گی و بهبود سوختن در موتور می شود [۱]. بوتانول زیستی به دلیل انرژی گرمایی بیشتر، حلالیت کم در آب و همچنین، حلالیت بالا در سوخت های هیدروکربنی فعلی، فشار بخار کمتر و راحتی حمل و نقل و کار کردن با آن، به عنوان یک جایگزین مناسب در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. اتانول زیستی در فرآیند تخمیر توده زیستی<sup>۱</sup> همراه استون و اتانول تولید می شود. بسته به نوع توده زیستی مورد استفاده در فرآیند تخمیر غلظت آن تا  $1\%$  وزنی است [۳]. به دلیل غلظت پایین بوتانول زیستی در محلول خروجی از فرآیند تخمیر و همچنین، وجود استون و اتانول، جداسازی آن با روش های مرسوم از جمله تقطیر نیازمند مصرف بالای انرژی می شود که این موضوع سبب کاهش هزینه اقتصادی بوتانول زیستی و استفاده از آن به عنوان سوخت جایگزین و یا ترکیبی می شود [۴]. تلاش های زیادی برای یافتن روش های بهینه تر برای خالص سازی بوتانول زیستی مانند استخراج با مایع، تقطیر با بخار آب، عریان سازی با گاز، جداسازی با استفاده از غشا [۵] و جذب سطحی تاکنون مورد بررسی قرار گرفته اند. فرآیند ترکیبی جدیدی بر اساس تراوش تبخیری حرارتی همراه با جداسازی فاز مایع-مایع نیز در مطالعه ای استفاده شده است. برای مثال در دمای خوراک  $60^\circ \text{C}$ ، درجه بازیافت ترکیبات ABE تقریباً  $80\%$  بوده است و غلظت بوتانول در تخمیر از  $1/6$  به  $0/5\%$  وزنی کاهش یافته است [۶]. در مطالعه ای دیگر، سه جاذب امبرلیت XAD-4، امبرلیت XAD-7 و زئولیت Y مورد بررسی ساختاری قرار گرفتند. نتایج آزمایش ها نشان داد که امبرلیت XAD-7 بالاترین بازدهی برای جداسازی بوتانول را دارد [۷]. ترکیبی از دفع گاز و جذب سطحی برای جداسازی بوتانول به وسیله کربن فعال از محلول مدل رقیق استفاده شد. نتایج نشان می دهد که ظرفیت جذب بوتانول

جدول ۱ مشخصات جاذب تجاری کربن فعال مورد استفاده در این تحقیق

مقدار	مشخصه
۰/۲-۳	اندازه متوسط ذرات (mm)
۹۲۰	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)
۱/۶۸	متوسط اندازه حفرات (nm)
کمتر از ۱۰	عناصر فلزی (ppm)
۰/۴۱	حجم میکرو حفرات (cm <sup>3</sup> /g)

سپس، محلول آب-۱- بوتانول با غلظت اولیه مشخص به آن افزوده شده است. به منظور خارج کردن هوای موجود در جاذب، چند دقیقه تکان داده می‌شوند (مشاهده می‌شود که حباب‌های هوا برای چند لحظه اول از آن خارج شده است). سپس با استفاده از همزن مغناطیسی، برای مدت ۴۸ h هم‌زده شده و در شرایط دمایی آزمایشگاه (حدود ۲۵ °C) برای اطمینان از رسیدن به شرایط تعادلی، نگهداشته شده است. در نهایت بعد از رسیدن به تعادل، یک نمونه یک میکرو لیتری از محلول داخل ویال با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی آنالیز شد تا غلظت تعادلی آن مشخص شود. مقدار ماده جذب شده به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$q_e = \frac{V_s(C_0 - C_e)}{m_{ad}} \quad (1)$$

که در آن،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در تعادل (g) جذب شونده (g/جاذب)،  $V_s$  حجم محلول اولیه (L)،  $C_0$  غلظت بوتانول در محلول اولیه (g/L)،  $C_e$  غلظت تعادلی بوتانول در محلول (g/L) و  $m_{ad}$  جرم جاذب (g) مورد استفاده است. برای مطالعه سینتیک جذب در این تحقیق، ابتدا مقدار ۲ g جاذب کربن فعال در ویال ریخته شده و مقدار ۲۰ mL محلول با غلظت اولیه ۱۰ g/L بوتانول به آن اضافه شده است و با استفاده از همزن در دمایی آزمایشگاه هم زده شده و هر ۱۵ min یک بار، با استفاده از سرنگ، ۱ μL نمونه از آن خارج و توسط دستگاه کروماتوگراف گازی آنالیز شده است. در این مطالعه فرض شده است که به دلیل حجم زیاد محلول، خارج کردن ۱ μL از محلول تغییرات زیادی در محلول ایجاد نمی‌کند و

اما تحقیقات کمی در مورد سینتیک جذب و همچنین، اندازه‌گیری ضرایب انتقال جرمی صورت گرفته است [۱۴-۱۵]. جذب جداسازی بوتانول زیستی در فاز مایع به دلیل عدم نیاز به تبخیر محلول خروجی از تخمیر از لحاظ مصرف انرژی و اقتصادی به صرفه‌تر است. بسیاری از کارهایی که تاکنون انجام شده است بر مطالعه سینتیک و جذب تعادلی متمرکز بوده است [۱۶]. در حالی که اندازه‌گیری ضرایب انتقال جرم برای ماده جذب شونده در طراحی و ساخت در مقیاس بزرگ بسیار حائز اهمیت است [۱۷]. مطالعاتی که تاکنون بر روی جذب بوتانول بر روی جاذب‌های مختلف انجام شده است، بیشتر بر روی مقدار جذب شده و همچنین، اثر پارامترهای مؤثر بر روی جذب تمرکز داشته‌اند [۱۷]. اما مدل‌سازی فرآیند جذب و محاسبه ضرایب انتقال جرمی کمتر مورد مطالعه واقع شده است. در این مقاله، جذب تعادلی و سینتیک جذب بوتانول از فاز مایع بر روی جاذب کربن فعال مطالعه شده است و با مدل‌سازی فرآیند جذب، ضریب انتقال جرم و ضریب نفوذ مولکولی بوتانول در کربن فعال محاسبه شده است.

### روش آزمایشگاهی

در این مطالعه، از یک محلول مدل شده شامل ۱- بوتانول (مرک ۹۹/۹٪ وزنی) و آب مقطر در غلظت‌های مختلف استفاده شده است. همچنین، کربن فعال مورد استفاده یک نمونه تجاری ساخت شرکت Chem-Lab بوده و مشخصات کلی این جاذب در جدول ۱ ارائه شده است. برای انجام آزمایشات جذب تعادلی و سینتیک، ابتدا جاذب دانه‌بندی شده و ذرات با ابعاد ۰/۵ mm به صورت پودر در آمده اند و سپس در دمایی ۱۰۵ °C به منظور حذف رطوبت سطحی، کاملاً خشک شده است. برای انجام آزمایشات جذب تعادلی، ابتدا مقدار مشخصی از جاذب کربن فعال (۲ g) توزین شده و داخل یک ویال درب دار قرار می‌گیرد.

می گردد:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (5)$$

فرم خطی معادله فوق به صورت زیر بیان می شود [۱۸]:

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{K_2 q_e^2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

مدل نفوذ بین ذره‌ای<sup>۲</sup>

مدل نفوذ بین ذره‌ای به صورت رابطه زیر هست:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

که در آن پارامتر سرعت  $k_{id}$ ، شدت جذب در ناحیه‌ای که نفوذ درون ذره‌ای به عنوان مرحله محدودکننده حضور دارد را نشان می‌دهد. ثابت  $C$  نیز اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی ایجادشده ارائه خواهد داد و هرچه این مقدار بزرگ‌تر باشد، ضخامت لایه‌ای مرزی نیز بزرگ‌تر خواهد بود. براساس مدل نفوذ بین ذره‌ای، از رسم  $q_t$  برحسب  $t^{1/2}$  یک رابطه خطی به دست می‌آید که در صورت رفتار غیرخطی، این نمودار در بازه زمانی طولانی می‌تواند نشان‌دهنده وجود مراحل مختلف نفوذ در مکانیزم فرآیند باشد.

## نتایج و بحث

### جذب تعادلی و ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب لانگمویر به عنوان یکی از پرکاربردترین ایزوترم‌های جذب برای برآزش داده‌های آزمایشگاهی به کار می‌رود و به صورت رابطه ۸ بیان می‌شود [۲]:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (8)$$

که در آن  $q$  مقدار ماده جذب شده،  $q_m$  حداکثر مقدار ماده جذب شده در حالت اشباع و  $b$  پارامتر ثابت ایزوترم لانگمویر است. از برآزش داده‌های جذب تعادلی با ایزوترم لانگمویر ثابت  $q_m$  و  $b$  به دست می‌آید. ایزوترم دیگری که برای برآزش داده‌های تعادلی استفاده می‌شود، ایزوترم فرنلیچ هست که به صورت رابطه ۹ بیان می‌شود:

$$q = k C^{1/n} \quad (9)$$

می‌توان حجم اولیه محلول را ثابت در نظر گرفت. با انجام چندین نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف، در نهایت مقدار تغییرات غلظت برحسب زمان به دست آمده است.

### مدل سازی سینتیک جذب

همواره مدل سازی ریاضی ابزار قدرتمند جهت مطالعه و بررسی اثر پدیده‌های مختلف بوده است. در این مطالعه، ابتدا مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب بوتانول بر روی کربن فعال معرفی شده و سپس، از مدل نفوذ بین سطحی برای تخمین ضریب انتقال جرم استفاده شده است.

### مدل سازی سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک درجه اول، درجه دوم و شبه درجه دوم در پژوهش‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. در این مطالعه از مدل سینتیک درجه اول و شبه دوم لاگ‌گرن<sup>۱</sup> استفاده شده است. دلیل استفاده از این مدل‌ها این است که برخلاف بسیاری از مدل‌های ارائه شده برای مطالعه سینتیک جذب که تغییرات غلظت در داخل فاز محلول را در نظر می‌گیرند، مدل‌های لاگ‌گرن میزان جذب در داخل ذره بر حسب زمان را نیز در نظر می‌گیرد [۲]. فرم کلی سینتیک درجه اول آن به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad (2)$$

که در آن  $K_1$  ثابت سرعت جذب،  $q_e$  مقدار جذب تعادلی و  $q_t$  مقدار جذب در زمان  $t$  را نشان می‌دهد. با انتگرال‌گیری از زمان صفر تا زمان  $t$  دلخواه و خطی سازی آن، معادله خطی ۳ ایجاد می‌گردد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (3)$$

معادله شبه درجه دوم لاگ‌گرن به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad (4)$$

که در آن  $K_2$  ثابت سرعت جذب و  $q$  مقدار جذب در زمان  $t$  را نشان می‌دهد. انتگرال‌گیری از رابطه در زمان صفر تا زمان  $t$  دلخواه، منتج به رابطه ۵

1. Lagergren  
2. Intraparticle Diffusion

۱- بوتانول است. این امر نیز می‌تواند به دلیل عدم برقراری فرض جذب تک لایه مدل لانگمویر در سیستم جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال باشد. نمودار شکل ۱ مقدار جذب تعادلی و همچنین ایزوترم‌های برآزش شده را نشان می‌دهد. برای مقایسه نتایج به دست آمده در این مطالعه با نمونه‌های مشابه، داده‌های تعادلی مربوط به جاذب زئولیتی ZSM-5 و جاذب کربن فعال F-400 به همراه ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فرندلیچ و تاث در شکل ۱ نشان داده شده است.

نکته قابل توجه در این نمودار این است که جاذب کربن فعال F-400 مقدار جذب تعادلی بیشتری نسبت به کربن فعال مورد استفاده در این آزمایش از خود نشان داده است. دلیل این امر را می‌توان به دو موضوع نسبت داد. دلیل اول کوچک بودن اندازه ذرات کربن فعال F-400 است، بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه سبب می‌شود که نفوذ به داخل ذرات با مقاومت بیشتری مواجه شود و در نتیجه، مقدار جذب کمتری اتفاق می‌افتد. دلیل دوم را نیز می‌توان به بیشتر بودن سطح ویژه کربن فعال F-400 نسبت داد، سطح ویژه F-400 مورد استفاده در مرجع اقتباس شده برابر با  $1070 \text{ m}^2/\text{g}$  [۲] بوده است، حال آنکه جاذب مورد استفاده در این تحقیق  $920 \text{ m}^2/\text{g}$  است. همچنین، نوع مواد اولیه مورد استفاده در تولید این جاذب‌ها می‌تواند در مقدار جذب تأثیرگذار باشد.

که در این رابطه  $k$  و  $n$  ثوابت ایزوترم فرندلیچ و  $C$  غلظت تعادلی است. یکی از ایزوترم‌های سه پارامتری که در برآزش داده‌های تعادلی بر روی جاذب‌های کربن فعال به صورت متداول استفاده می‌شود، ایزوترم تاث<sup>۱</sup> می‌باشد که به صورت رابطه ۱۰ بیان می‌شود.

$$q = \frac{q_m C_e}{(K_T + C_e^n)^{\frac{1}{n}}} \quad (10)$$

با برآزش این ایزوترم‌ها بر داده‌های تعادلی غلظت برحسب مقدار جذب شده، ثوابت هر ایزوترم به دست می‌آید. ثوابت به دست آمده برای این ایزوترم‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. برای بیان خطای برآزش از تابع AARD<sup>۲</sup> استفاده شده است که به صورت رابطه ۱۱ می‌شود.

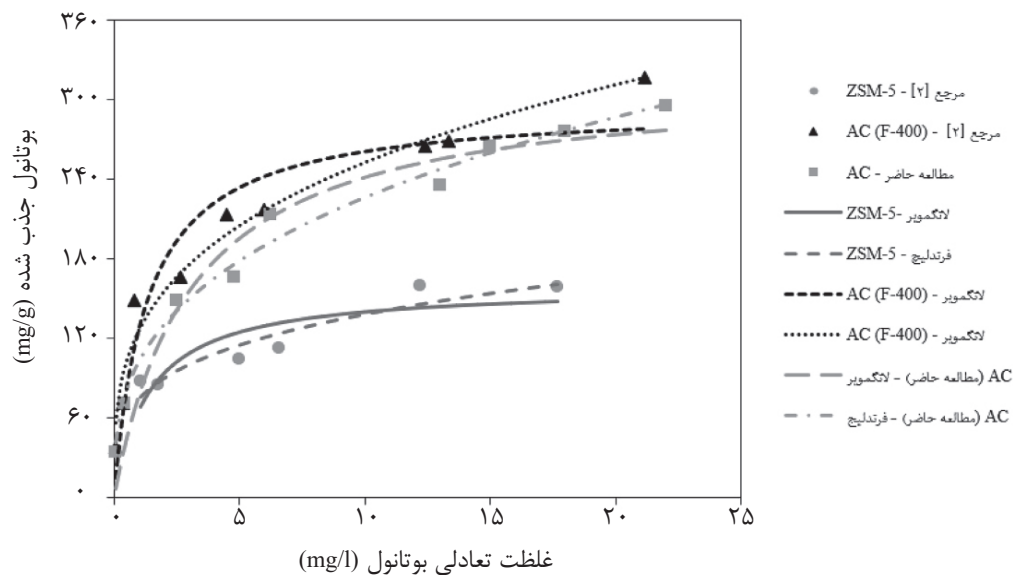
$$AARD\% = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{cal}}}{q_i^{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (11)$$

که در این رابطه  $q_i^{\text{exp}}$  مقدار آزمایشگاهی و  $q_i^{\text{cal}}$  مقدار محاسبه شده از مدل هست.

از مقادیر محاسبه شده AARD در جدول ۲ می‌توان این گونه نتیجه گرفت که مدل ایزوترم تاث برای جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال برآزش بهتری برای جاذب کربن فعال F-400 از خود نشان می‌دهد. البته با مقایسه مقدار خطای هر ایزوترم مشخص می‌شود که مدل فرندلیچ برای پیش‌بینی تعادل جذب بر روی جاذب زئولیتی ZSM-5 نتیجه بهتری ارائه می‌دهد. نکته دیگری که از روی این داده‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد، عدم توانایی مدل لانگمویر در پیش‌بینی داده‌های تعادلی جذب

جدول ۲ ثوابت به دست آمده برای ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ و تاث

ایزوترم پارامتر	لانگمویر			فرندلیچ			تاث			
	b	$q_m$	AARD (%)	k	n	AARD (%)	$K_T$	$q_m$	n	AARD (%)
ZSM-5 [۲]	۰/۷۲	۱۵۹/۹۷	۱۳/۳	۷۵/۴۴	۳/۸۰	۷/۶	۰/۳۵	۱۴۰/۵	۰/۱	۷/۷
AC (F-400) [۲]	۰/۷۶	۲۵۹/۱۲	۱۶/۳	۱۲۶/۲۹	۳/۳۲	۱۲/۳	۰/۵۴	۲۷۰/۵	۰/۲	۶/۶
AC (این مطالعه)	۰/۳۳	۳۱۶/۲۸	۴۱/۶	۱۰۳/۳۴	۲/۹۳	۶/۳	۰/۶۲	۲۸۸/۵	۰/۱۶	۵/۹



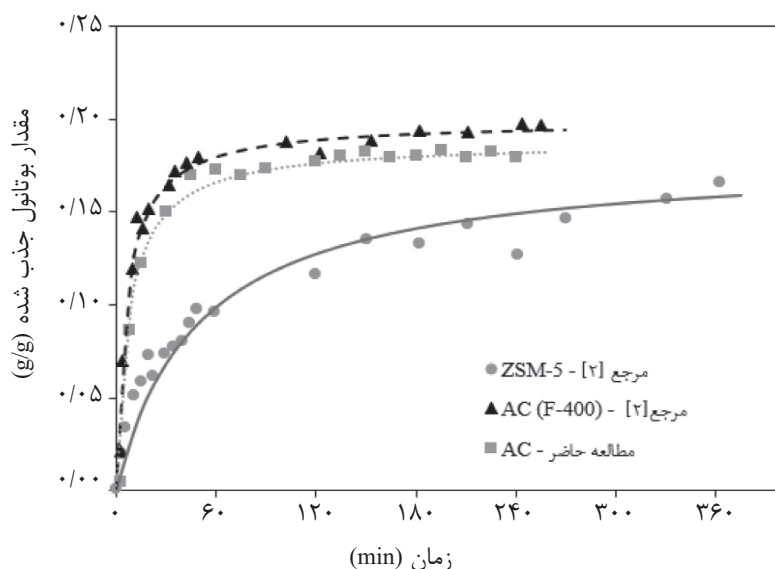
شکل ۱ منحنی جذب تعادلی برای جاذب کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه و مقایسه با نتایج مشابه در مراجع به همراه نتایج حاصل از برآزش ایزوترم‌های لانگومیر، فرندلیج و تاث

پس از گذشت ۱۲۰ min غلظت تقریباً ثابت می‌شود. برای مقایسه، کار مشابه که بر روی جذب ۱- بوتانول بر روی یک نمونه زئولیت ZSM-5 و کربن فعال F-400 انجام شده است [۲]، روی شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه کربن فعال سرعت بالاتری در جذب ۱- بوتانول نشان می‌دهد و همچنین مقدار ماده جذب شده آن در مقایسه با نمونه زئولیتی نیز بیشتر است. مقدار جذب بر حسب زمان نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، ۱- بوتانول بر روی کربن فعال سریع جذب شده و به اشباع می‌رسد. به اشباع رسیدن سریع بوتانول می‌تواند به سینتیک سریع آن و همچنین بزرگ بودن مولکول آن مربوط باشد که سبب پر شدن سریع میکرو حفرات می‌شود. سینتیک جذب درجه اول لاگ‌گرن بر روی داده‌های سینتیکی آزمایشگاهی برآزش شده است و نتایج آن در شکل ۳ گزارش شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است، مدل سینتیک درجه اول توانایی پیش‌بینی سینتیک جذب را ندارد. این موضوع نشان می‌دهد که سینتیک جذب ۱- بوتانول از مدل سینتیک درجه اول پیروی نمی‌کند.

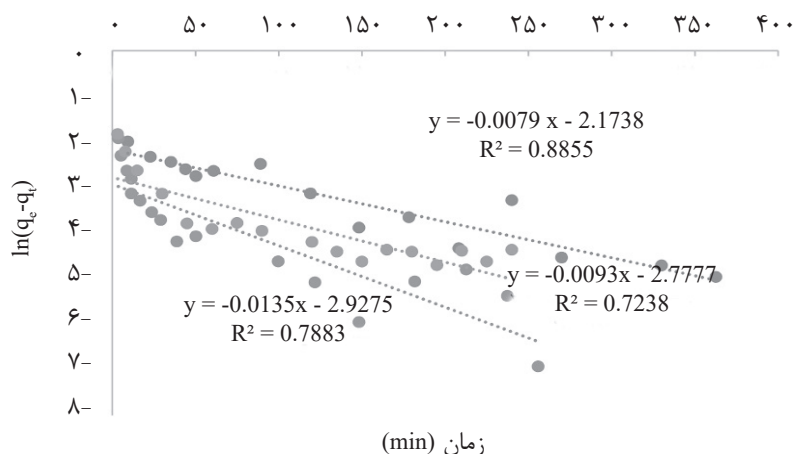
جاذب کربن فعال مورد استفاده در این تحقیق بر مبنای زغال چوب<sup>۱</sup> می‌باشد. از طرفی، حجم میکرو حفره‌های جاذب نیز می‌تواند در میزان جذب مؤثر باشد. برای کربن F-400 مقدار حجم میکرو حفره  $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$  [۲] است که اندکی بیشتر از جاذب مورد استفاده در این مطالعه است. نکته قابل توجه دیگر در شکل ۱ کمتر بودن میزان جذب جاذب زئولیتی نسبت به نمونه کربن فعال مورد استفاده در این تحقیق است. همچنین همان‌گونه که از شکل ایزوترم مشخص است، برای جاذب زئولیتی در غلظت‌های تعادلی کمتر، جاذب به حالت اشباع خود می‌رسد. حال آنکه جاذب کربن فعال در غلظت‌های تعادلی بالاتر به حالت اشباع می‌رسد. دلیل این امر را می‌توان به سطح ویژه بیشتر جاذب کربن فعال نسبت به جاذب زئولیتی نسبت داد.

### سینتیک

تغییرات مقدار بوتانول جذب شده با زمان برای ۱- بوتانول بر روی کربن فعال در شکل ۲ نشان داده شده است. تغییرات غلظت ۱- بوتانول در محلول در تماس با جاذب بسیار سریع است به طوری که



شکل ۲ منحنی تغییرات غلظت ۱- بوتانول با زمان برای جاذب کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه و نمونه‌های مشابه از مراجع

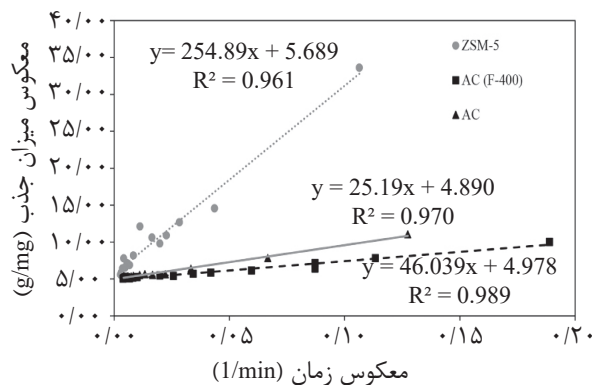


شکل ۳ منحنی برازش داده‌های سینتیکی درجه اول برای جاذب‌های زئولیتی و کربن فعال F-400 و کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه

پیروی می‌کند. مقدار پارامترهای برازش شده برای مدل شبه درجه دوم در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که از روی این داده‌ها مشخص است، جاذب F-400 با دقت بیشتری از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. با مقایسه مقدار ثابت سینتیکی مشخص می‌شود که جاذب F-400، سرعت سینتیک بیشتری در مقایسه با جاذب مورد استفاده در این تحقیق دارد. ضمن اینکه مقدار ثابت تعادل برازش شده برای این جاذب به مقدار جزئی از جاذب کربن فعال این تحقیق بالاتر است.

با توجه به عدم توانایی مدل سینتیکی درجه اول، مدل سینتیکی شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از برازش این مدل سینتیکی در شکل ۴ گزارش شده است. همان‌گونه که در منحنی شکل ۴ نشان داده شده است، برای کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه مدل سینتیکی شبه درجه دوم برازش بهتری نسبت به دو جاذب دیگر که از مراجع گرفته شده است، ایجاد می‌کند. این موضوع نشان می‌دهد که جاذب ۱- بوتانول بر روی این کربن فعال از سینتیک درجه دوم





شکل ۴ منحنی برازش داده‌های سینتیکی شبیه درجه دوم برای جاذب‌های زئولیتی و کربن فعال F-400 و کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه

جدول ۳ مقادیر پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جاذب کربن فعال و تحقیقات مشابه در مراجع

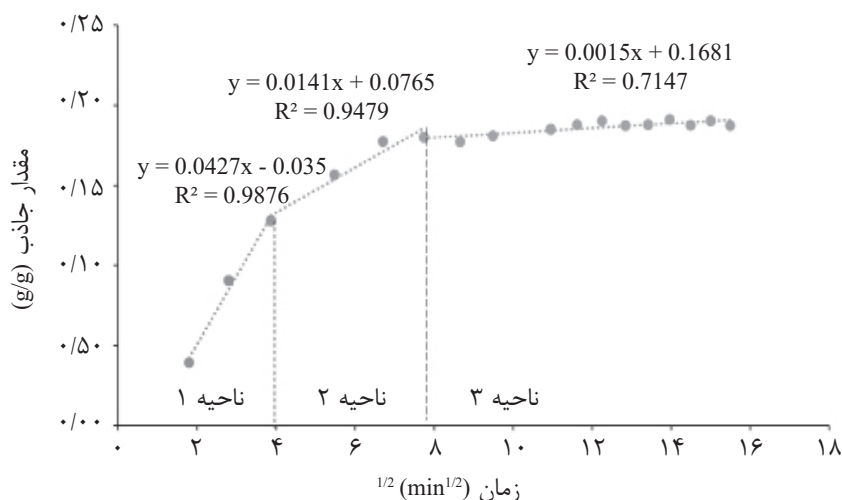
جاذب	$q_e$ (g butanol / g adsorbent)	$K_2$ (g adsorbent / g butanol. min)	$R^2$
ZSM-5 [۲]	۰/۱۷۳	۰/۱۳۲	۰/۹۶۱
AC (F-400) [۲]	۰/۲۰۵	۰/۹۹۶	۰/۹۸۹
AC (تحقیق حاضر)	۰/۲۰۰	۰/۵۱	۰/۹۷۰

برروی کربن فعال سه ناحیه متفاوت مشاهده می‌شود. ناحیه ۱ نشان‌دهنده مکانیسم نفوذ درون حفره و ناحیه دوم نشان‌دهنده نفوذ بین‌ذره‌ای و ناحیه ۳ نشان‌دهنده نفوذ در داخل میکرو حفرات هست. با توجه به اینکه منحنی  $q_t$  برحسب  $t^{1/2}$  به صورت غیرخطی هست، می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ ۱- بوتانول در داخل کربن فعال چند مرحله‌ای بوده و با مکانیسم‌های متفاوتی رخ می‌دهد. از شیب منحنی به دست آمده در ناحیه دوم می‌توان مقدار  $k_{id}$  را برابر با ۰/۱۴۱ به دست آورد. شیب در ناحیه اول بیشتر از ناحیه دوم و ناحیه دوم بیشتر از ناحیه سوم است. این موضوع نشان می‌دهد که به صورت همزمان، هم نفوذ بین ذره ای و هم نفوذ در داخل میکرو حفرات به عنوان مراحل محدود کننده انتقال جرم وجود دارند، هر چند که به نظر می‌رسد که سرعت کمتر نفوذ داخل میکرو حفرات اثر محدود کننده بیشتری دارد.

اما در مورد جاذب زئولیتی، مشاهده می‌شود که مقدار  $R^2$  برازش شده، کمتر از دو جاذب کربن فعال دیگر است. برای جاذب کربن فعال مورد استفاده در این تحقیق مدل سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای که یک مدل نیمه تجربی است نیز برازش شده است. هدف از این برازش بررسی مکانیسم جذب ۱- بوتانول برروی این جاذب بوده است. در شکل ۵ منحنی برازش شده داده‌های سینتیکی با مدل نفوذ بین‌ذره‌ای مقایسه شده است. همان‌گونه که از منحنی تغییرات مقدار ماده جذب شده برحسب جذر زمان مشاهده می‌شود، این نمودار به صورت خطی نیست بلکه به صورت تکه‌ای برروی داده‌های تعادلی برازش شده است تا مکانیسم‌های مختلف برروی جذب نشان داده شود.

همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، با برازش مدل نفوذ بین‌ذره‌ای، برای جذب ۱- بوتانول





شکل ۵ منحنی برازش داده‌های سینتیکی جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال با استفاده از مدل نفوذ بین‌ذره‌ای

### نتیجه‌گیری

سینتیکی شبه درجه دوم بر روی داده‌ها به خوبی برازش می‌شود. با استفاده از مدل نفوذ بین‌ذره‌ای نشان داده شد که مکانیسم جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال استفاده شده در این مطالعه به صورت چند مرحله‌ای و با مکانیسم‌های متفاوتی صورت می‌گیرد. از نتایج این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال به‌عنوان یک جاذب مؤثر در جذب می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

در این مطالعه، جذب تعادلی و سینتیکی ۱- بوتانول بر روی جاذب کربن فعال مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های تعادلی و سینتیکی موجود برازش شد. نتایج با داده‌های کارهای دیگر مقایسه شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال با ایزوترم فرندلیچ پیش‌بینی می‌شود. همچنین، مدل

### مراجع

- [1]. Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Giakoumis EG, Dimaratos AM, Kyritsis DC (2010) Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed di diesel engine, *Energy Conversion and Management*, 51, 10: 1989–1997.
- [2]. Abdehagh N, Tezel FH, Thibault J (2013) Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: Kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds, *Adsorption*, 19, 6: 1263–1272.
- [3]. Qureshi N, Blaschek HP (1999) Production of acetone butanol ethanol (ABE) by a hyper-producing mutant strain of *Clostridium beijerinckii* BA101 and recovery by pervaporation, *Biotechnology Progress*, 15, 4: 594–602.
- [4]. Harvey BG, Meylemans HA (2011) The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86: 1, 2–9.
- [5]. Li SY, Srivastava R, Parnas RS (2010) Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane, *Journal of Membrane Science*, 363, 1–2: 287–294.
- [6]. Borisov IL, Golubev GS, Vasilevsky VP, Volkov AV, Volkov VV (2017) Novel hybrid process for bio-butanol recovery: Thermopervaporation with porous condenser assisted by phase separation, *Journal of Membrane Science*, 523: 291–300.
- [7]. Raganati F, Procentese A, Olivieri G, Russo ME, Salatino P, Marzocchella A (2018). Bio-butanol separation by adsorption on various materials: Assessment of isotherms and effects of other ABE-fermentation compounds, *Separation and Purification Technology*, 191: 328–339.
- [8]. Abdehagh N, Dai B, Thibault J, Handan Tezel F (2017) Biobutanol separation from ABE model solutions and fermentation broths using a combined adsorption–gas stripping process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92, 1: 245–251.
- [9]. Li H, Wang H, Miao Q, Du J, Li C, Fang J (2020) High efficient adsorbent for biobutanol separation developed from lignin by solvents fractionation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 39: 17483–17494.

- [10]. Raganati F, Procentese A, Olivieri G, Russo ME, Salatino P, and Marzocchella A (2020) Bio-butanol recovery by adsorption/desorption processes, *Separation and Purification Technology*, 235: 116145.
- [11]. Qureshi N, Hughes S, Maddox IS, Cotta MA (2005) Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 27, 4: 215–222.
- [12]. Saint Remi JC, Baron G, Denayer J (2012) Adsorptive separations for the recovery and purification of biobutanol,” *Adsorption*, 18, 5–6: 367–373.
- [13]. Oudshoorn A, Van Der Wielen LA M, Straathof AJJ (2009) Assessment of options for selective 1-butanol recovery from aqueous solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 15: 7325–7336.
- [14]. Saravanan V, Waijers DA, Ziari M, Noordermeer MA (2010) Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications, *Biochemical Engineering Journal*, 49, 1: 33–39.
- [15]. Sharma P, Chung WJ (2011) Synthesis of MEL type zeolite with different kinds of morphology for the recovery of 1-butanol from aqueous solution, *Desalination*, 275, 1–3: 172–180.
- [16]. Sowerby B, Crittenden BD (1988) Vapour phase separation of alcohol-water mixtures by adsorption onto silicalite, *Gas Separation and Purification*, 2, 4: 177–183.
- [17]. Popescu M, Joly JP, Carré J, Danatoiu C (2003) Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons, *Carbon*, 41, 4: 739–748.
- [18]. Kumar KV (2006) Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 3: 1538–1544.



# Laboratory Study and Mathematical Modeling of 1-butanol Adsorption on Activated Carbon

Mashallah Rezakazemi<sup>1\*</sup> and Nasibeh Hajilary<sup>2</sup>

1. Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Iran

rezakazemi@shahroodut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4178.2895

Received: May/30/2020

Accepted: July/23/2020

## Introduction

Increasing energy consumption has increased the use of fossil fuels as the main source of energy supply. Due to the non-renewability of fossil fuels, as well as the environmental problems associated with them, the use of biofuels such as bioethanol, bio-butanol and bio-diesel have received more attention. Biobutanol has been considered as a suitable alternative in the last two decades due to its higher thermal energy, low water solubility and high solubility in current hydrocarbon fuels, as well as lower vapor pressure and ease of transport and handling [1,2]. For biobutanol purification, the adsorption process has received much attention due to its low energy consumption and selectivity in biobutanol adsorption. The studies that have been done so far on the adsorption of butanol on various adsorbents have been studied more on the amount of adsorption and also the effect of effective parameters on adsorption [3]. But the modeling of the adsorption process and the calculation of mass transfer coefficients have been less studied. In this paper, the equilibrium adsorption and adsorption kinetics of butanol from the liquid phase on the activated carbon adsorbent have been studied and by modeling the adsorption process, the mass transfer coefficient and molecular diffusion coefficient of butanol in the activated carbon have been calculated.

## Materials and Methods

To study the adsorption kinetics in this study, first, 2 g of activated carbon adsorbent was poured into a vial and 20 ml of a solution with an initial concentration of 10 g/l butanol was added to it and stirred using a stirrer

at laboratory temperature and every 15 once a minute, using a syringe, a microliter of sample was taken out and analyzed by a gas chromatograph. By performing several samples at different times, the amount of concentration changes over time is finally obtained. In this study, the first-order and quasi-second-order Lagergren kinetics model is used. Based on the interparticle diffusion model, a linear relationship is obtained that in case of nonlinear behavior, this diagram in a long period of time can indicate the existence of different stages of penetration in the process mechanism.

## Results and Discussion

The Toth isotherm model of the calculated AARD values for the adsorption of 1-butanol on activated carbon shows a better fit for the F-400 activated carbon adsorbent. However, by comparing the error value of each isotherm, it becomes clear that the Freundlich model provides a better result for predicting the adsorption equilibrium on the ZSM-5 zeolite adsorbent. Another point that can be concluded from these data is the inability of Langmuir model to predict the equilibrium data of 1-butanol uptake. This could also be due to the lack of assumption of Langmuir model monolayer adsorption in the 1-butanol adsorption system on activated carbon. The F-400 activated carbon adsorbent showed a higher equilibrium adsorption rate than the activated carbon used in this experiment. The activated carbon sample shows a higher rate of adsorption of 1-butanol, and also the amount of adsorbed material is higher in comparison with the zeolite sample. For the activated carbon used in this study, the quasi-quadratic

kinetic model provides a better fit than the other two adsorbents taken from the references. This indicates that the adsorption of 1-butanol on this activated carbon follows a quadratic kinetics. By fitting the interparticle diffusion model, three different regions are observed for the adsorption of 1-butanol on activated carbon. Zone 1 indicates the penetration mechanism inside the cavity, zone 2 indicates the interstitial penetration, and zone 3 indicates the penetration into the micro-cavities.

### Conclusions

The results of this study showed that the adsorption of 1-butanol on activated carbon is predicted by the Freundlich isotherm. The quasi-quadratic kinetic model also fits well with the events. Using the interparticle diffusion model, it is shown that the mechanism of adsorption of 1-butanol on activated carbon used in this study is done in several steps and with different

mechanisms. From the results of this study, it can be concluded that activated carbon can be used as an effective adsorbent in adsorption.

### References

1. Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Giakoumis EG, Dimaratos AM, Kyritsis DC (2010) Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed di diesel engine, *Energy Conversion and Management* 51: 1989–1997.
2. Abdehagh N, Tezel FH, Thibault J (2013) Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: Kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds, *Adsorption*, 19: 1263–1272.
3. Popescu M, Joly JP, Carre J, Danatoiu C (2003) Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons, *Carbon N. Y.*, 41: 739–748.