

ارزیابی چارچوب‌های فلزی - آلی Co-MOF-74، HKUST-1 و UIO-66-NH₂ جهت حذف بخار آب در شرایط دینامیکی

مریم کریمی، مهدی نیکنام شاهرک*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری‌های نوین قوچان، قوچان، ایران

دریافت: 94/9/25 پذیرش: 95/12/1

چکیده

حذف بخار آب از جریان‌های گازی به عنوان یکی از فرایندهای مهم و پرکاربرد در صنعت شناخته می‌شود. روش‌های متعدد حذف آب از جمله سردسازی، جذب با حلال و جذب سطحی سال‌هاست که در صنایع مختلف مورد توجه بوده است. در این مقاله روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های شبکه‌های آلی-فلزی مورد ارزیابی قرار داده شده است. بدین منظور سه جاذب چارچوب‌های فلزی-آلی Co-MOF-74، HKUST-1 و UIO-66-NH₂ جهت حذف بخارات آب در یک بستر جذب سطحی از طریق مدل‌سازی و شبیه‌سازی به کمک نرم‌افزار Aspen Adsim مورد ارزیابی قرار داده شدند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که جاذب Co-MOF-74 در بین سایر جاذب‌ها دارای بهترین عملکرد در شرایط دینامیکی در جذب و جداسازی بخار آب است.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های آلی-فلزی، جذب سطحی، جداسازی بخار آب، مدل‌سازی و شبیه‌سازی

مقدمه

با توجه به آنکه آب به عنوان یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌ها در اکثر جریان‌های گازی شناخته می‌شود، لذا فرایند نم‌زدایی یک فرآیند صنعتی مهم و گسترده است. حذف آب از جریان‌های گازی مانند هوا و گاز طبیعی با توجه به اهمیت فرایندهای خشک‌سازی معمولاً با عبور گاز از بین مواد خشک‌کننده در برج‌های تماس جذب سطحی انجام می‌شود.

وجود بخار آب می‌تواند باعث بروز مشکلات متعددی در عملیات تولید، انتقال، ذخیره‌سازی و استفاده از گاز، از قبیل کاهش ارزش حرارتی سوخت، خوردگی تجهیزات، تولید هیدرات و مسدود کردن خط لوله شود. از میان روش‌های مختلف نم‌زدایی مانند تراکم اضافی، خنک کردن، تبرید، استفاده از جداکننده مافوق صوت،

* M.Niknam.Sh@qiet.ac.ir

استفاده از غشا، نمزدایی با مایعات جاذب رطوبت (جذب با گلیکول) و نمزدایی با جامدات (جذب سطحی)، نمزدایی با روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های نانومتخلخل یک روش مناسب و قابل اعتماد است. [11-1]

از میان جامدات متخلخل مورد استفاده برای جذب آب، مواد نانوساختار با نام چارچوب فلزی-آلی (MOF) که به علت تخلخل و سطح آزاد بالا ظرفیت جذب بالایی دارند، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. همان‌طور که از اسم این مواد مشخص است، MOFها حاصل از پیوند یون‌های فلزی و اتصال دهنده‌های آلی می‌باشند که اولین نمونه آن را تامیک در سال 1965 سنتز و معرفی نمود [12]. در این مقاله سه نوع مختلف از برترین MOFهای شناخته شده در جذب آب (در شرایط تعادلی) به نام‌های HKUST-1، Co-MOF-74 و UIO-66-NH₂ [13 و 14] تحت شرایط دینامیکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای این منظور، یک بستر ثابت جذب مدل سازی شده و رفتار منحنی رخنه MOFهای ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفته است.

مدل سازی ریاضی

به منظور ارزیابی رفتار جاذب‌ها در شرایط دینامیکی، می‌توان با نوشتن موازنه جرم و تعیین شرایط مرزی و اولیه سیستم، تغییرات غلظت در داخل توده فاز گاز و جامد را تعیین نمود. مدل نیروی محرکه خطی (LDF) با در نظر گرفتن فرضیات زیر، جهت مدل‌سازی بستر به‌کارگرفته شده است. این مدل که به طور کامل توسط Yang و Ruthven در مراجع توضیح داده شده است [15] دارای فرضیات ساده‌کننده‌ای به شرح زیر است و هم‌اکنون به‌طور گسترده‌ای برای طراحی بسترهای ثابت جذب استفاده می‌شود [16].

- افت فشار بسیار کم است
- سرعت و چگالی سیال ثابت
- سیستم در کل فرآیند ایزوترم است
- بخار به عنوان گاز ایده آل در نظر گرفته می‌شود و جریان پلاگ فرض می‌شود
- اثر پراکندگی شعاعی و محوری قابل چشم‌پوشی است
- تخلخل بستر یکنواخت است

با در نظر گرفتن فرضیات بالا، معادله موازنه جرم حول یک المان جزیی به طول dz و شعاع r در داخل بستر به صورت زیر به‌دست می‌آید.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a (q^* - q) \quad (2)$$

شرایط مرزی و اولیه:

$$t=0: \quad C(z)=0 \quad q(z)=0 \quad z \geq 0$$

$$z=0: \quad C(t,z)=C_0 \quad t \geq 0$$

در معادله (2)، q^* مقدار غلظت غیر واقعی ماده جذب شونده در جاذب می باشد که در تعادل با غلظت C است. همچنین C^* نیز غلظتی غیر واقعی است که در حال تعادل با q می باشد. پارامتر ka نیز ضریب کلی انتقال جرم است که شامل مقاومت‌های داخلی و خارجی انتقال جرم می‌باشد. مدل ساده شده‌ی فوق به روش‌های تحلیلی و عددی مختلف نظیر تفاضل محدود، کرانک نیکلسون و همچنین حل‌های عددی توسط نرم‌افزار Aspen Adsim قابل حل می‌باشد.

حل تحلیل معادله (1)، با فرضیات در نظر گرفته شده در مدل LDF (بخش قبل)، و همچنین خطی فرض نمودن ایزوترم تعادلی ($q^* = k_e C$) برای اولین بار توسط آقای Klinkenberg بیان گردیده است. صورت ریاضی حل این معادله که به نام خود ایشان نیز معروف است به شکل معادله (3) است. در این رابطه τ و ξ کمیت‌های بدون بعدی هستند که طبق روابط (4) و (5) تعریف می‌شوند [16، 17].

$$\frac{C}{C_f} \approx 1/2 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (3)$$

$$\tau = k_a \left(t - \frac{z}{u} \right) \quad (4)$$

$$\xi = \frac{k_a k_e z}{u} \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \quad (5)$$

هنگامی که مقدار کمیت‌های τ و ξ صفر شود، رابطه (3) مبهم شده و معادله کلاینکنبرگ در این شرایط، توانایی تعیین توزیع غلظت در داخل بستر را ندارد. کمیت τ هنگامی برابر صفر می‌شود که حاصلضرب زمان و سرعت برابر با مقدار طول بستر باشد.

لازم به توضیح است که مقدار K_e با توجه به خطی فرض نمودن معادله ایزوترم (رابطه 2)، از تطبیق دادن معادله ایزوترم با معادله یک خط، قابل محاسبه می‌باشد.

همچنین برای محاسبه K_a می‌توان از فرمول (6) استفاده نمود

$$\frac{1}{K_a K_e} = \frac{d_p}{6 K_{ext}} + \frac{d_p^2}{60 D_e} \quad (6)$$



که در این رابطه d_p قطر ذرات کروی جاذب، d_p قطر حفرات (با فرض استوانه‌ای بودن)، k_e ثابت تعادل، k_a ضریب کلی انتقال جرم است. D_e ضریب نفوذ موثر و K_{ext} ضریب خارجی انتقال جرم تعریف می‌شوند و از روابط زیر قابل محاسبه می‌باشند [16].

D_e ضریب نفوذ موثر که از رابطه Bosanquet محاسبه می‌شود:

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{f_{tor}} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (7)$$

D_k ضریب نفوذ نادسن که از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$D_k = 48.5 d_{pore} \left(\frac{T}{M_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

D_m ضریب نفوذ مولکولی از معادله زیر محاسبه می‌شود. لازم به توضیح است در معادلات زیر ماده A بخار آب و ماده B هوا فرض شده است.

$$D_m = \frac{10^{-4} \left(1.084 - 0.249 \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \right) T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P_t (r_{AB})^2 f\left(\frac{KT}{\varepsilon_{AB}}\right)} \quad (9)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{(\varepsilon_A \varepsilon_B)} \quad r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2}$$

k_{ext} ضریب انتقال جرم فاز خارجی توسط معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$K_{ext} = 1.09 Re^{0.27} Sc^{0.33} \frac{D_m}{d_p} \quad (10)$$

$$Re = \frac{u \varepsilon d_p \rho}{\mu} Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

جدول 1. مشخصات جریان ورودی و بستر

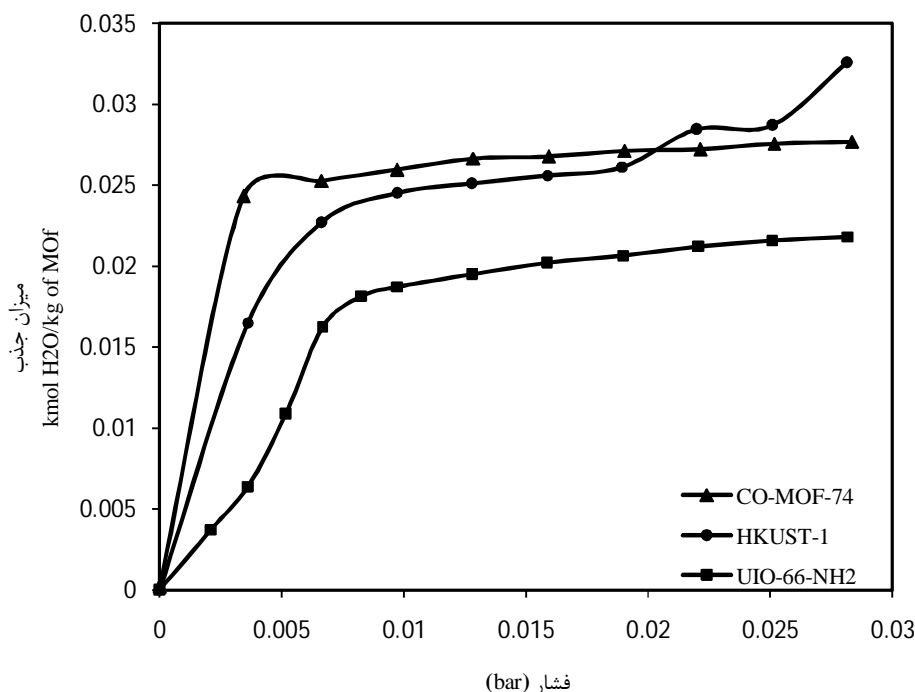
واحد	مقادیر	مشخصات
bar	1	فشار ورودی
k	298	دما ورودی
mol%	2	ترکیب درصد H ₂ O ورودی
mol%	98	ترکیب درصد Air ورودی
mol/min	$8/39 \times 10^{-4}$	خوراک ورودی
m	0/075	ارتفاع برج
m	0/0047	قطر برج
---	0/4	تخلخل بستر
m/s	0/018	سرعت جریان
Kg/m.s	$1/58 \times 10^{-4}$	ویسکوزیته گاز
Kg/m ³	0/85	دانسیته گاز

نتایج و بحث

بعد از اعمال فرضیات در مدل بستر جذب ثابت، رفتار دینامیکی هر جاذب MOF می‌تواند از طریق حل تحلیلی و عددی معادلات مدل و رسم منحنی رخنه بررسی شود. در این تحقیق، علاوه بر مدل تعادل خطی توضیح داده شده در بخش قبل، یک مدل غیرخطی تعادل (ایزوترم لانگمویر مطابق معادله (11)) مورد بررسی قرار گرفته است.

$$q^* = \frac{a * P}{1 + b * P} \quad (11)$$

در این معادله a و b، ثوابت معادله لانگمویر و p فشار بر حسب بار هستند. داده‌های تعادلی (ایزوترم) آزمایشگاهی آب در سه MOF از مراجع [13 و 14] در شکل (1) رسم شده است.



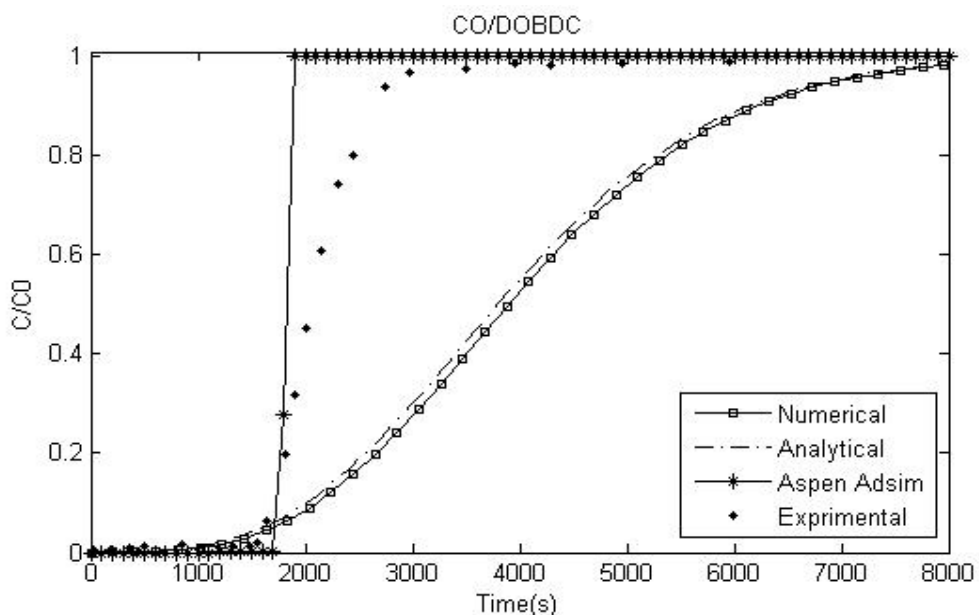
شکل 1. نمودار ایزوترم جذب آب در سه جاذب MOF در دمای محیط و خطوط تطابق لانگمویر را نشان می‌دهد [14 و 13]

همان‌طور که از شکل به وضوح قابل مشاهده می‌باشد، خطی فرض کردن داده‌های تعادلی نمی‌تواند برای این ایزوترم‌ها فرض درستی باشد ولی با ایزوترم لانگمویر مطابقت خوبی دارند. با تطابق معادله لانگمویر با داده‌های تعادلی فوق، ثوابت معادله لانگمویر و حداقل مجموع مربعات خطا در جدول (2) آورده شده است.

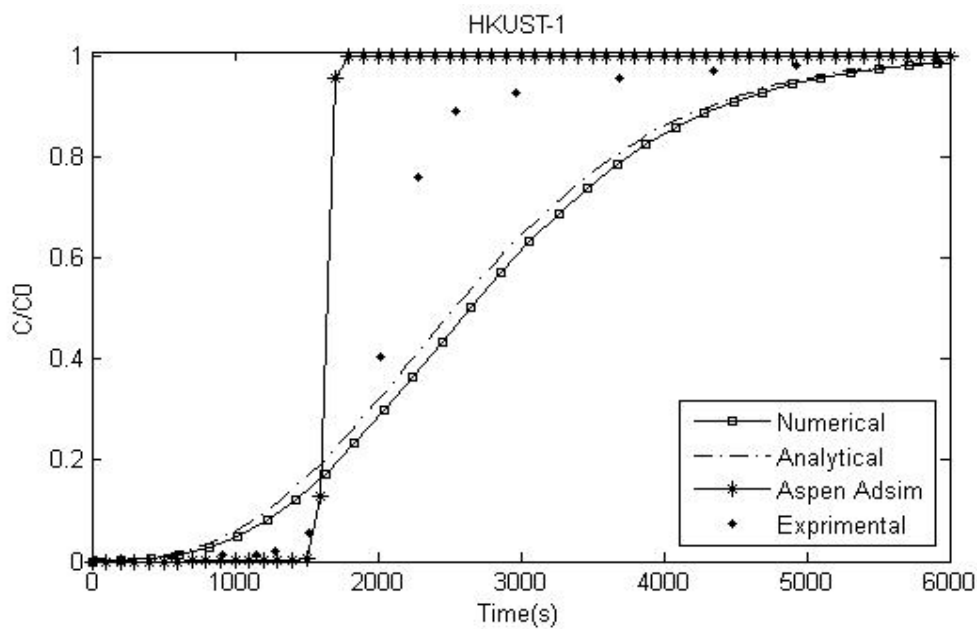
جدول 2. ثوابت معادله لانگمویر برای MOFها و میزان تطابق لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی

MOF نوع	A	b	R-square
Co-MOF-74	0/7929	1766	0/9987
HKUST-1	0/1277	271/9	0/9768
UIO-66-NH ₂	0/2139	139/7	0/9396

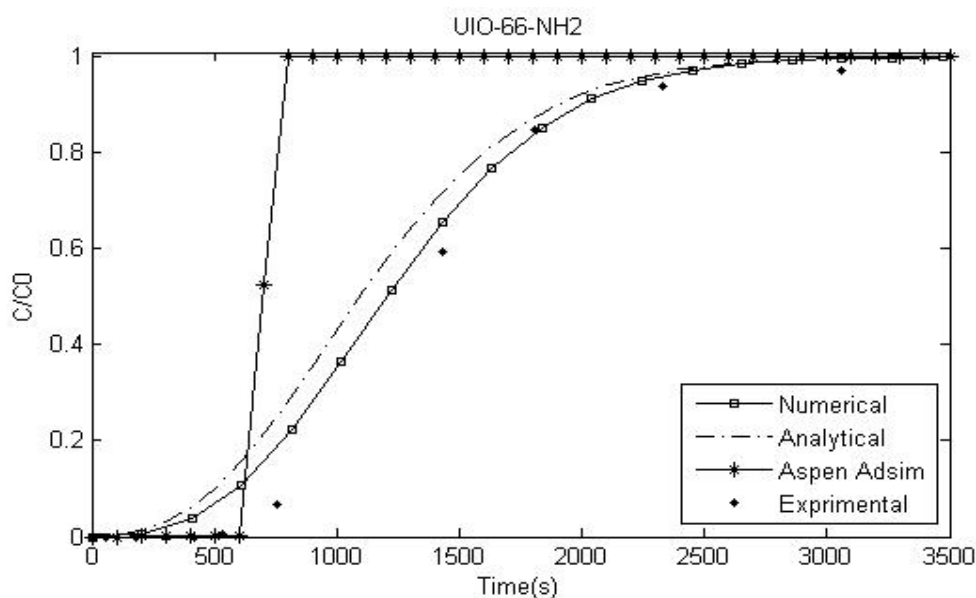
شکل‌های (2 تا 4) منحنی رخنه بستر جذب را با به‌کارگیری هر دو نوع ایزوترم خطی و غیرخطی نشان می‌دهد. نمودارهای رخنه حاصل از حل تحلیلی (Analytical) و عددی (Numerical) کرانک نیکلسون با فرض ایزوترم خطی و نمودار رخنه نرم‌افزار AspenAdsım با فرض ایزوترم لانگمویر رسم شده‌اند. به وضوح قابل مشاهده است که مدل LDF با فرض ایزوترم لانگمویر می‌تواند یک مدل خوب برای پیش‌بینی رفتار دینامیکی بخار آب در بستر جذب ثابت را فراهم کند.



شکل 2. نمودار مقایسه روش‌ها برای جاذب Co/DOBDC

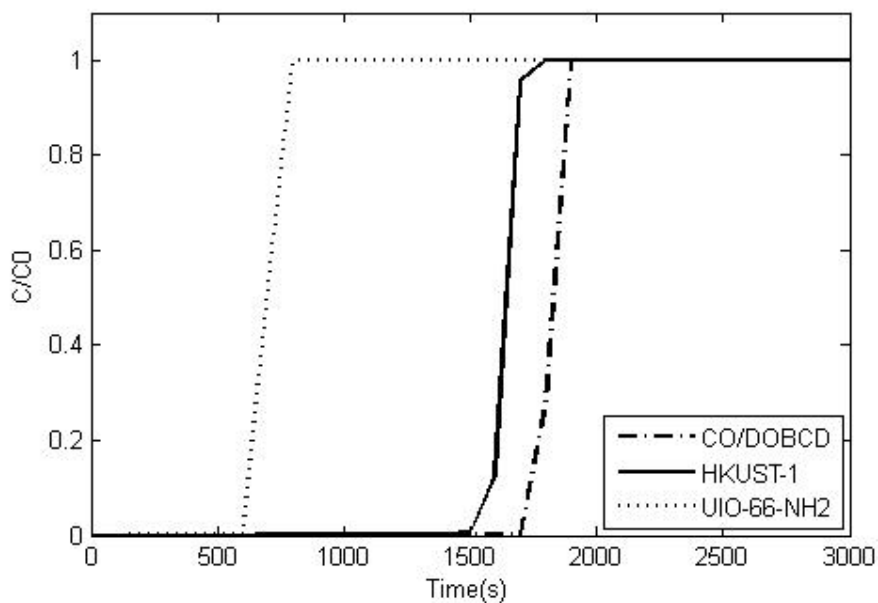


شکل 3. نمودار مقایسه روش‌ها برای جاذب HKUST-1



شکل 4. نمودار مقایسه روش‌ها برای جاذب UIO-66-NH2

در نهایت، برای مقایسه بهتر بین عملکرد MOFها، تمام منحنی‌های رخنه برای سه MOF در شکل (5) به تصویر کشیده شده است و قابل مشاهده است که Co-MOF-74 دارای ظرفیت خوبی برای جذب بخار آب در شرایط دینامیکی است.



شکل 5. نمودار منحنی رخنه سه MOF

نتیجه گیری

با توجه به اهمیت فرآیندهای نمزدایی در صنعت روش‌های مختلف حذف و جداسازی بخارات آب از جریان‌های گازی سال‌هاست که مورد استفاده است. یکی از موثرترین این روش‌ها حذف بخارات آب با استفاده از فرآیند جذب سطحی است. در این فرآیند جاذب‌های متعددی می‌تواند به کار گرفته شود که در حال حاضر سیلیکاژل یکی از پرکاربردترین جاذب‌های صنعتی شناخته می‌شود. در این مقاله ضمن معرفی سه جاذب نوین چارچوب‌های آلی - فلزی Co-MOF-74، HKUST-1 و UIO-66-NH₂ که دارای ظرفیت جذب تعادلی بسیار بالایی برای بخار آب هستند به ارزیابی آنها از طریق مدل‌سازی و شبیه‌سازی در یک بستر جذب واقعی پرداخته شد. نمودارهای رخنه (اشکال 2 تا 5) حاصل از شبیه‌سازی بستر نشان داد که جاذب Co-MOF-74 دارای بهترین عملکرد در حذف بخارات آب در شرایط دینامیکی است و بعد از آن HKUST-1 و UIO-66-NH₂ در رتبه‌های دوم و سوم قرار دارند.

فهرست علائم

Kmol/m ³	غلظت H ₂ O در فاز گاز	C
m ² /s	ضریب نفوذ مؤثر	D _e
m ² /s	ضریب نفوذ نادرین	D _k
m ² /s	ضریب نفوذ مولکولی	D _m
m	قطر ذره	d _p
m	قطر متوسط منفذ	d _{pore}
-----	تخلخل بستر	ε
-----	انرژی جاذبه مولکولی	ε _{AB}
-----	تخلخل ذره	ε _p
-----	فاکتور انحنا	f _{tor}
-----	ثابت بولتزمن	k
1/s	ضریب انتقال جرم نفوذ سراسری	k _a
-----	ثابت تعادل	k _e
m/s	ضریب انتقال جرم فاز خارجی	k _{ext}
Kg/kmol	وزن مولکولی هوا	M _{Air}
Kg/kmol	وزن مولکولی بخار آب	M _{H₂O}
bar	فشار جزئی	P
Pa	فشار کل	P _t
Kmol/m ³	غلظت H ₂ O در فاز جامد	q
Kmol/kg	غلظت H ₂ O در فاز جامد در تعادل با فاز گاز	q [*]



nm	فاصله بین مولکولی A و B	r_{AB}
K	دما	T
s	زمان	t
m/s	سرعت درون شبکه ای گاز	u
m	فاصله از ورودی بستر	Z
Kg/m.s	ویسکوزیته گاز	μ
Kg/m ³	دانسیته گاز	ρ
-----	تابع برخورد	$f(k/\epsilon_{AB})$

منابع

1. ناصر سلامی، شاهرخ شاه حسینی، اکبر جوادی شریف، شبیه سازی واحد نم زدایی از گاز طبیعی، هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، 1382.
2. MNBV Arthur L. Kohl And Fred C. Riesenfeld , Gas Purification, Gulf Publishing, 1974.
3. J. M. Campbell, Gas Conditioning And Processing, Vol. I, CPS, 1982.
4. A. Rojey and c. Jaffret, Natuarl gas: Production, Processing and Transport, Editions Technip, Paris 1997.
5. W. P. Manning and H. S. Wood, Guidelines For Dehydrator Design - Part 1, Hydrocarbon Processing, Jan 1993.
6. رضا مسگریان رضا، اصول نم زدایی از نفت و گاز طبیعی، ویرایش اول، تهران، انتشارات داخلی شرکت ملی گاز ایران، بهمن 1389.
7. sunjeykumar, gas production engineering, Gulf Professional Publishing, Technology & Engineering - 646 pages, 1987.
8. فاطمه نظری، زهرا کاظمی زاده، بررسی روش های جذبی رطوبت زدایی گاز طبیعی فشرده، اولین کنفرانس ملی CNG، 1387.
9. فرشته مومنی، زینب سمیعی، روش های نوین نم زدایی از گاز طبیعی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان، پایان نامه، 1391.
10. علی اصغر قریشی، مصطفی رحیم نژاد، طراحی و فن آوری جذب سطحی، انتشارات دانشگاه مازندران، زمستان 1386.
11. نیما نویدی، علی وطنی، شبیه سازی و بهینه سازی واحد نم زدایی پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد خانگیران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دهمین کنگره علمی مهندسی شیمی ایران، 1384.
12. Czaja, A. U, Trukhan, U., Müller, U, Industrial applications of metal-organic frameworks, Chemical Society Review, 38, pp 1284-1293, (2009).
13. Paul M. Schoenecker, Cantwell G. Carson, Himanshu Jasuja, Christine J. J. Flemming, and Krista S. Walton, Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal-Organic Frameworks, Eng. Chem. Res.



14. Christine Flemming, Impact and nature of open metal sites: A water and carbon monoxide adsorption study on MOF-74 isostructural MOFs, A thesis Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, August 2012.
15. Douglas M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, Inc, 1984.
16. F.J. Gutiérrez Ortiz , P.G. Aguilera, P. Ollero, Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge, Chemical Engineering Journal 253, 2014.
17. A.E. Kabeel, Adsorption–desorption operations of multilayer desiccant packed bed for dehumidification applications, Renewable Energy Volume 34, Issue 1, January, Pages 255–265, 2009.