





دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

**بررسی و توسعه مدل های ترمودینامیکی پیش بینی تعادل جذب سطحی در
مخلوط های گازی**

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا طلایی

پژوهشگر:

زهرا حقانی

مهرماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.

چکیده

هدف اصلی از انجام این تحقیق پیش بینی تعادل جذب سطحی دو جزئی با استفاده از تئوری محلول واقعی می باشد. به همین منظور داده های تعادلی ۱۸ سیستم دو جزئی شامل ۱۴۶ نقطه در محدوده ی اجزای موجود در گاز طبیعی بر روی جاذب های مختلف از منابع استخراج شده است. جهت مشخصه سازی هر جاذب داده های تعادلی جذب اجزای موجود در مخلوط به صورت خالص بر روی همان جاذب و در دمای مشابه مورد استفاده قرار گرفته است. ابتدا تعدادی ایزوترم انتخاب شده و از بین آنها ایزوترم هایی که تطابق بهتری با داده های تجربی جذب خالص داشته اند مشخص و پارامترهای هر کدام تعیین گردیده اند. در ادامه به منظور تعیین میزان انحراف هر سیستم از حالت ایده آل تئوری محلول ایده آل با ایزوترم های تات، سیپس، لانگمویر و فرنلیچ بکار برده شده است. در این بخش کمترین خطا مربوط به تئوری محلول ایده آل با ایزوترم تات می باشد. جهت در نظر گرفتن غیر ایده آل بودن فاز جذب شده ضریب اکتیویته از مدل اکتیویته ی استخراج شده از معادله ی حالت ویربال محاسبه شده و از آن در تئوری محلول واقعی استفاده گردیده است. در این مدل ضریب اکتیویته تابع دما، ترکیب درصد و فشار گسترده است. ضریب برهمکنش دوتایی و ضریب برهمکنش سه تایی ویربال با استفاده از داده های تعادلی جذب خالص و با روشی مشابه آنچه در فاز گاز استفاده می شود، محاسبه شده اند. ضریب برهمکنش دوتایی بین مولکول های ناهمسان از متوسط هندسی ضرایب برهمکنش دوتایی اجزاء در حالت خالص بدست می آید. نتایج حاصل از تئوری محلول واقعی تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی داشته است. میانگین خطای مطلق مربوط به کل نقاط تعادلی با استفاده از این روش ۰/۷٪ می باشد. در مواردی که کسر مولی یک جزء در فاز جذب شده به ۰/۵۰ نزدیک باشد، خطای مدل کمتر از ۱٪ است.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، تعادل، ایزوترم، تئوری محلول ایده آل، ضریب اکتیویته، تئوری محلول واقعی، گاز

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	مقدمه
	فصل اول: مروری بر مطالعات قبلی
	فصل دوم: تئوری جذب سطحی
۱۲	۱-۲- جذب سطحی اجزای خالص.....
۱۲	۱-۲-۱- معادله ی لانگمویر.....
۱۳	۲-۱-۲- روش گیبس.....
۱۵	۳-۱-۲- ایزترم های تجربی.....
۱۵	۲-۱-۳-۱- معادله ی فرندلیچ.....
۱۵	۲-۳-۱-۲- معادله ی سیپس.....
۱۶	۳-۳-۱-۲- معادله ی تات.....
۱۶	۴-۳-۱-۲- معادله ی یونیلن.....
۱۷	۲-۲- جذب چند جزئی.....
۱۷	۱-۲-۲- معادلات تعمیم یافته.....
۱۸	۲-۲-۲- تئوری محلول جذب شده ی ایده آل.....
۲۱	۱-۲-۲-۲- تئوری Myers و Prausnitz.....
۲۲	۲-۲-۲-۲- محاسبه ی پتانسیل سطحی.....
۲۴	۳-۲-۲- تئوری محلول جذب شده ی واقعی.....
۲۵	۳-۲- محاسبه ی ضرایب اکتیویته با استفاده از معادله ی حالت.....

۲۸.....۱-۳-۲- محاسبه ی ضرایب برهمکنش دوتایی و سه تایی اجزای خالص

فصل سوم: نتایج و بحث

۳۴.....۱-۳- تعیین پارامترهای ایزوترم های منتخب

۴۱.....۲-۳- پیش بینی جذب دو جزئی

فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۷۹.....۱-۴- نتایج

۸۰.....۲-۴- پیشنهادات

۸۲.....منابع و مأخذ

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: شبکه مستطیلی در نظر گرفته شده جهت مخلوط جذب شده.....	۲
شکل ۱-۲: تعادل بین فازها در فرآیند جذب سطحی.....	۱۳
شکل ۱-۳: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱).....	۴۳
شکل ۲-۳: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۵ از گاز متان در گاز ورودی (سیستم ۱).....	۴۳
شکل ۳-۳: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۷۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۲).....	۴۵
شکل ۴-۳: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۷۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۲).....	۴۵
شکل ۵-۳: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۶۲ - ۰/۴۵ از گاز ورودی (سیستم ۳).....	۴۷
شکل ۶-۳: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۶۲ - ۰/۴۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۳).....	۴۷
شکل ۷-۳: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۳۹ - ۰/۲۴ از متان در گاز ورودی (سیستم).....	۴۹
شکل ۸-۳: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۳۹ - ۰/۲۴ از متان در گاز ورودی (سیستم).....	۴۹

شکل ۳-۹: نمودار کسر مولی نیتروژن بر حسب فشار در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۹۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۵)..... ۵۱

شکل ۳-۱۰: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۹۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۵)..... ۵۱

شکل ۳-۱۱: نمودار کسر مولی نیتروژن بر حسب فشار در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۶)..... ۵۳

شکل ۳-۱۲: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۶)..... ۵۳

شکل ۳-۱۳: نمودار کسر مولی نیتروژن بر حسب فشار در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۷۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۷)..... ۵۵

شکل ۳-۱۴: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۷۵ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۷)..... ۵۵

شکل ۳-۱۵: نمودار کسر مولی نیتروژن بر حسب فشار در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۵۷ - ۰/۳۰ از نیتروژن در گاز ورودی (سیستم ۸)..... ۵۷

شکل ۳-۱۶: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی نیتروژن - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۳۰ - ۰/۵۷ از گاز ورودی (سیستم ۸)..... ۵۷

شکل ۳-۱۷: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۴۰ از متان در گاز ورودی (سیستم ۹)..... ۵۹

شکل ۳-۱۸: نمودار مقدار کل ماده جذب شده ی محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۴۰ از متان در گاز ورودی (سیستم ۹).....۵۹

شکل ۳-۱۹: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۰۹۵-۰/۰۵۹ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۰).....۶۱

شکل ۳-۲۰: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۰۹۵ - ۰/۰۵۹ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۰).....۶۱

شکل ۳-۲۱: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۹۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۱).....۶۳

شکل ۳-۲۲: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۹۵ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۱).....۶۳

شکل ۳-۲۳: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۵۴ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۲).....۶۵

شکل ۳-۲۴: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۵۴ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۲).....۶۵

شکل ۳-۲۵: نمودار کسر مولی متان بر حسب فشار در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۲۰ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۳).....۶۷

شکل ۳-۲۶: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی متان - دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۲۰ از متان در گاز ورودی (سیستم ۱۳).....۶۷

شکل ۳-۲۷: نمودار کسر مولی دی اکسید کربن بر حسب فشار در تعادل دو جزئی دی اکسید کربن - نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۲۰ از دی اکسید کربن در گاز ورودی (سیستم ۱۴).....۶۹

- شکل ۳-۲۸: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی دی اکسید کربن-نیتروژن در ترکیب درصد ۰/۲۰ از دی اکسید کربن در گاز ورودی (سیستم ۱۴) ۶۹
- شکل ۳-۲۹: نمودار کسر مولی دی اکسید کربن در فاز جذب شده بر حسب کسر مولی دی اکسید کربن در فاز گاز در تعادل دو جزئی دی اکسید کربن- سولفید هیدروژن در فشار ۱۵ KPa (سیستم ۱۵)..... ۷۱
- شکل ۳-۳۰: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی دی اکسید کربن - سولفید هیدروژن در فشار ۱۵ KPa (سیستم ۱۵)..... ۷۱
- شکل ۳-۳۱: نمودار کسر مولی پروپان در فاز جذب شده بر حسب کسر مولی پروپان در فاز گاز در تعادل دو جزئی پروپان- دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۰ از پروپان در گاز ورودی (سیستم ۱۶)..... ۷۳
- شکل ۳-۳۲: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی پروپان- دی اکسید کربن در ترکیب درصد ۰/۸۰ از پروپان در گاز ورودی (سیستم ۱۶) ۷۳
- شکل ۳-۳۳: نمودار کسر مولی پروپان در فاز جذب شده بر حسب کسر مولی پروپان در فاز گاز در تعادل دو جزئی پروپان- دی اکسید کربن در فشار ۴۰ KPa (سیستم ۱۷)..... ۷۵
- شکل ۳-۳۴: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی پروپان- دی اکسید کربن در فشار ۴۰ KPa (سیستم ۱۷)..... ۷۵
- شکل ۳-۳۵: نمودار کسر مولی پروپان در فاز جذب شده بر حسب کسر مولی پروپان در فاز گاز در تعادل دو جزئی پروپان - سولفید هیدروژن در ترکیب درصد ۰/۹۶ از پروپان در گاز ورودی (سیستم ۱۸)..... ۷۹
- شکل ۳-۳۶: نمودار مقدار کل ماده جذب شده محاسبه شده بر حسب مقدار کل ماده جذب شده ی تجربی در تعادل دو جزئی پروپان - سولفید هیدروژن در ترکیب درصد ۰/۹۶ از پروپان در گاز ورودی (سیستم ۱۸) ۷۷
- شکل ۳-۳۷: نمودار مقایسه ای میانگین خطای مطلق مدل های ایده آل و تئوری محلول واقعی در پیش بینی کسر مولی اجزاء در فاز جذب شده در تعادل دو جزئی..... ۷۸

عنوان

صفحه

شکل ۳-۳۸: نمودار مقایسه ای میانگین خطای مطلق مدل های ایده آل و تئوری محلول واقعی در پیش بینی مقدار کل ماده ی جذب شده در تعادل دو جزئی.....۷۹

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۲۱.....	جدول ۱-۲: تعداد معادلات موجود در تئوری Prausnitz و Myers
۲۲.....	جدول ۲-۲: تعداد مجهولات موجود در تئوری Prausnitz و Myers
۲۳.....	جدول ۳-۲: روابط فشار گسترده ی کاهیده و فشار حالت استاندارد ماده ی خالص
۳۲.....	جدول ۱-۳: مشخصات سیستم های جذب مواد خالص بر روی جاذب های مختلف
۳۳.....	جدول ۲-۳: مشخصات سیستم های جذب دو جزئی بر روی جاذب های مختلف
۳۵.....	جدول ۳-۳: داده های مورد نیاز جهت محاسبه ی ضرایب ایزوترم ویرال برای سیستم خالص شماره ۱
۳۶.....	جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۱
۳۶.....	جدول ۵-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۲
۳۶.....	جدول ۶-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۳
۳۷.....	جدول ۷-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۴
۳۷.....	جدول ۸-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۵
۳۷.....	جدول ۹-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۶
۳۸.....	جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۷
۳۸.....	جدول ۱۱-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۸
۳۸.....	جدول ۱۲-۳: نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای سیستم خالص شماره ۹
۴۱.....	جدول ۱۳-۳: مقایسه نتایج تئوری محلول ایده آل و تئوری محلول واقعی

نمادها

C_{μ}مقدار ماده ی جذب شده بر جرم جاذب (mol/Kg)
$C_{\mu s}$حد اشباع ماده ی جذب شده بر جرم جاذب (mol/Kg)
$b(T)$ضریب چسبندگی (KPa^{-1})
Pفشار (KPa)
F^{σ}انرژی آزاد هلمهولتز فاز سطحی
S^{σ}آنترپی فاز سطحی
Zضریب تراکم پذیری فاز جذب شده
Bضریب دوم ویریال
Cضریب سوم ویریال
Aسطح ویژه جاذب (m^2/Kg)
aسطح ویژه بر مول ماده ی جذب شده
Hثابت هنری
gانرژی آزاد گیبس مخلوط به ازای مول جذب شده
g^mانرژی آزاد گیبس ناشی از اختلاط
f_jفوغاسیته جزء j
P_j^0فشار جزء j در حالت استاندارد (در تئوری محلول ایده آل)
Zفشار گسترده ی کاهیده
yکسر مولی در فاز گاز
xکسر مولی در فاز جذب شده

N.....تعداد اجزاء

n_j مقدار ماده ی جذب شده بر جرم جاذب (mol/Kg)

حروف یونانی

π فشار گسترده

μ_i پتانسیل شیمیایی

γ ضریب اکتیویته

Φ پتانسیل سطحی فاز جذب شده

θ کسری از سایت ها که توسط مولکول های جذب شونده اشغال شده اند

σ فاز سطحی

زیرنویس ها و بالا نویس ها

i و j جزء i و j

$^{\circ}$ حالت استاندارد در جذب

* حالت استاندارد در فشار 1 atm

exp..... داده ی تجربی

calc..... داده ی محاسبه شده

مقدمه

فرایند جذب سطحی در تصفیه‌ی گاز از اهمیت زیادی برخوردار است. با استفاده از این روش می‌توان به محصولی با درجه خلوص بسیار بالا دست یافت. ظرفیت کل جذب وابسته به تعادل ترمودینامیکی می‌باشد. بنابراین داده‌های تعادلی مربوط به جذب اجزاء بر روی جاذب از مهمترین فاکتورهایی هستند که در طراحی واحدهای صنعتی جداسازی بر اساس جذب سطحی مورد نیاز می‌باشند. اندازه گیری تجربی داده‌های تعادلی در مخلوط‌های چند جزئی بسیار وقت گیر و پرهزینه است، به همین دلیل یافتن مدلی که بتواند با استفاده از داده‌های مربوط به گاز خالص، مقادیر تعادلی در مخلوط را پیش بینی کند، بسیار با ارزش است. در این زمینه تا کنون مدل‌های مختلفی ارائه شده که هر کدام دامنه‌ی کاربرد محدودی دارند.

متغیرهای تأثیر گذار بر میزان جذب، نوع مولکول، نوع جاذب، دما و فشار می‌باشند. مشخصه‌سازی مولکول به کمک دما و فشار بحرانی میسر می‌شود اما مشخصه‌سازی جاذب به دلیل سیستم پیچیده آن امکانپذیر نمی‌باشد. جهت مشخصه‌سازی جاذب تک جزئی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. با استفاده از اطلاعات جذب تک جزئی و تعیین پارامترهای مورد نیاز می‌توان با کمک قواعد اختلاط و یا استفاده از روش‌های کلی نظیر تئوری محلول ایده‌آل جذب چند جزئی را پیش‌بینی نمود.

تئوری محلول ایده‌آل یک روش کلی جهت پیش‌بینی جذب چند جزئی با استفاده از اطلاعات جذب اجزای خالص می‌باشد. در این تئوری فاز گاز به عنوان گاز ایده‌آل و فاز جذب شده به عنوان محلول ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. در مواردی که سیستم از حالت ایده‌آل دور باشد می‌توان با افزودن ضریب اکتیویته‌ی اجزاء در فاز جذب شده به نتایج بهتری رسید این روش به تئوری محلول واقعی مشهور است. مدل‌های اکتیویته‌ی موجود در فضای سه بعدی در جذب سطحی کارایی لازم را ندارند، زیرا اثر فشار در آن‌ها دیده نشده است. بنابراین لازم است از مدل اکتیویته‌ای استفاده شود که تابعی از ترکیب درصد، دما و فشار گسترده باشد. یکی از روش‌های بکار رفته برای محاسبه‌ی ضریب اکتیویته استفاده از معادلات حالت است. یکی از معادلات حالتی که در تعادل جذب سطحی مد نظر محققین بوده معادله‌ی حالت ویریا می‌باشد. در این تحقیق کارایی این معادله در محاسبه‌ی ضرایب اکتیویته‌ی فاز جذب شده بررسی شده است. از آنجایی که ضرایب موجود در معادله‌ی ویریا دارای مفهوم فیزیکی بوده و بر همکنش مولکول‌ها با هم را نشان می‌دهد در صورتی که بتوان با استفاده از روش مرسوم در فضای سه بعدی این ضرایب را محاسبه نمود، نتایج حاصل از ارزش بالایی برخوردار خواهد

بود. در غیر این صورت همانند تعدادی از محققین از برازش داده های تجربی در ایزوترم ویریا ل ضرایب تعیین می گردد.

این تحقیق شامل چهار بخش می باشد. در بخش اول مطالعات صورت گرفته در زمینه ی تعادل جذب سطحی با استفاده از تئوری محلول واقعی به طور خلاصه و با ذکر روش بکار برده شده جهت محاسبه ی ضریب اکتیویته ارائه گردیده است. در فصل دوم به تئوری مربوط به تعادل جذب سطحی در جذب خالص و جذب چند جزئی با استفاده از تئوری محلول ایده آل و تئوری محلول واقعی پرداخته می شود. نتایج محاسبات انجام گرفته در فصل سوم ارائه شده و در هر قسمت در مورد نتایج بحث شده است. در فصل آخر نتایج کلی که از این تحقیق گرفته شده به همراه تعدادی پیشنهاد ارائه می گردد.

فصل اول

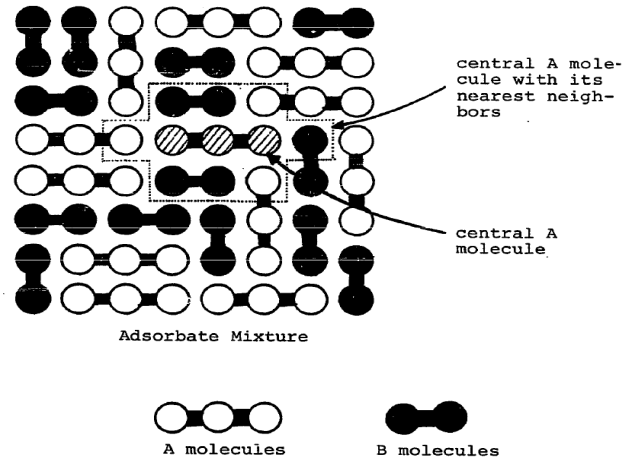
مروری بر مطالعات قبلی

(Costa, Sotelo, Calleja and Marron, 1981) به بررسی آزمایشگاهی و تئوری جذب گازهای متان، اتان، اتیلن و پروپیلن بر روی کربن فعال در دمای 20°C و 50°C و فشار $0-750\text{ mmHg}$ پرداخته اند. ایشان با استفاده از داده های تجربی خالص و دو جزئی و با استفاده از تئوری محلول واقعی جذب دو و سه جزئی را پیش بینی کرده اند. از معادلات اکتیویته ویلسون و یونیکواک جهت محاسبه ضریب اکتیویته اجزاء استفاده گردیده و پارامترهای موجود در معادلات به کار گرفته شده از برازش مقادیر تجربی ضریب اکتیویته در معادلات بدست آمده است. نتیجه حاصل از این تحقیق این است که اگر سیستم از حالت ایده آل فاصله زیادی نداشته باشد می توان از معادلات اکتیویته به همان شکل که در فضای سه بعدی استفاده شده در فضای دو بعدی هم بهره گرفت.

(Talu and Zwiebel, 1986) به بررسی آزمایشگاهی و تئوری جذب دو و سه جزئی گازهای دی اکسید گوگرد، دی اکسید کربن و پروپان بر روی زئولیت غربال مولکولی H-mordenite در دمای 30°C و در محدوده فشار $0.4-0.65\text{ kPa}$ پرداخته اند. در این تحقیق جذب چند جزئی از طریق تئوری محلول ایده آل که در آن ضریب اکتیویته با استفاده از مدل وابسته به فشار گسترده (SPD) محاسبه شده، پیش بینی گردیده است.

این مدل برای اولین بار در سال ۱۹۸۴ توسط Talu و Zwiebel ارائه شده است. ایشان مخلوط را به صورت یک شبکه مستطیلی در نظر گرفته که مولکول A در مرکز آن قرار دارد. تعداد نزدیکترین همسایه های یک سگمنت استاندارد در این شبکه که با z نمایش داده می شود، چهار است. هر مولکول از Γ سگمنت تشکیل شده است. نسبت تعداد نزدیکترین همسایه های خارجی یک مولکول به z، ضریب شکل نامیده شده و با q نشان داده

می‌شود. ضریب شکل با استفاده از شکل و ابعاد مولکول بدست می‌آید. ترکیب درصد موضعی پارامتر دیگری است که به این صورت تعریف می‌گردد. Q_{AA} ، کسری از سگمنت‌های همسایه مولکول A که به مولکول A دیگر تعلق دارد و Q_{BA} ، کسری از سگمنت‌های همسایه مولکول A که متعلق به مولکول B است. در شکل ۱-۱ یک شبکه مربوط به جذب مخلوط A و B نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) شبکه مستطیلی در نظر گرفته شده جهت مخلوط جذب شده (Talou, 1984)

در صورتیکه یک مولکول بخواهد از این شبکه تبخیر شود باید به نیرویی که این مولکول را در کنار همسایه‌هایش قرار داده و به نیرویی که از طرف سطح به آن وارد می‌شود غلبه کند. این انرژی با انرژی آزاد شده در اثر جذب برابر است. میزان انرژی آزاد شده در اثر جذب کل مولکول‌های ماده خالص A در صورتی که از برهمکنش مولکول‌ها با همسایه‌های غیر مجاورشان صرف‌نظر شود، عبارت است از:

$$u_A = \frac{1}{2} n N_A z q_A e_{AA} + n N_A e_{AV} \quad (1-1)$$

در رابطه (۱-۱)، e_{AA} متوسط پتانسیل برهمکنش دو مولکول A بر واحد سگمنت و e_{AV} پتانسیل برهمکنش یک مولکول A با سطح جاذب می‌باشد. در صورتیکه مولکول A جذب مخلوطی از A و B شود، انرژی آزاد شده بر واحد مولکول برابر خواهد بود با:

$$u_{AB} = \frac{1}{2} z q_A Q_{AA} e_{AA} + \frac{1}{2} z q_A Q_{BA} e_{BA} + e_{AV} \quad (2-1)$$

به روش مشابه انرژی لازم برای جذب یک مولکول B محاسبه می‌شود. بنابراین انرژی بر واحد مول مربوط به جذب کل مخلوط برابر است با:

$$u = x_A N_A \left(\frac{1}{2} z q_A Q_{AA} e_{AA} + \frac{1}{2} z q_A Q_{BA} e_{BA} + e_{AV} \right) + x_B N_A \left(\frac{1}{2} z q_B Q_{BB} e_{BB} + \frac{1}{2} z q_B Q_{AB} e_{AB} + e_{BV} \right) \quad (۳-۱)$$

برای محاسبه ضریب اکتیویته به انرژی آزاد گیبس اضافی نیاز است. در این بخش از روابط موجود در ترمودینامیک کلاسیک استفاده شده و با محاسبه u^e و ارتباط آن با g^e ، ضریب اکتیویته محاسبه می شود.

در صورتیکه انرژی مربوط به جذب خالص اجزای موجود در مخلوط از رابطه (۳-۱) کسر شود، u^e به دست می آید:

$$u^e = \frac{1}{2} z N_A [x_A q_A Q_{BA} (e_{BA} - e_{AA}) + x_B q_B Q_{AB} (e_{AB} - e_{BB})] \quad (۴-۱)$$

احتمال یافتن یک سگمنت از مولکول B در همسایگی مولکول A به سطح انرژی بستگی دارد. ویلسون با توجه به این نکته و به کمک آنالیز آماری به رابطه زیر بین ترکیب درصد های موضعی دست یافت:

$$\frac{Q_{BA}}{Q_{AA}} = \frac{\phi_B}{\phi_A} \exp\left[-\frac{1}{2} z (e_{BA} - e_{AA}) / kT\right] \quad (۵-۱)$$

در این رابطه، کسر تماس خارجی نامیده شده و به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\phi_A = \frac{q_A x_A}{q_A x_A + q_B x_B} \quad \text{و} \quad \phi_B = \frac{q_B x_B}{q_A x_A + q_B x_B} \quad (۶-۱)$$

به دلیل اینکه نیروهای در نظر گرفته شده در این مدل از نوع جاذبه هستند، e_{ii} ها منفی بوده که با توجه به رابطه (۵-۱) هر چه اندازه e_{BA} از e_{AA} بزرگتر باشد، احتمال یافتن سگمنت B در مجاورت مولکول A بیشتر از احتمال یافتن سگمنت A در همسایگی مولکول A خواهد بود. به روش مشابه برای مولکول B می توان نوشت:

$$\frac{Q_{AB}}{Q_{BB}} = \frac{\phi_A}{\phi_B} \exp\left[-\frac{1}{2} z (e_{AB} - e_{BB}) / kT\right] \quad (۷-۱)$$

ترم مربوط به انرژی که ترم انرژی دوتایی بولترمان نام دارد، a_{ij} نامیده می شود:

$$a_{ij} \equiv \exp\left[-\frac{1}{2} z (e_{ji} - e_{ij}) / kT\right] \quad (۸-۱)$$

به کمک این تعریف می توان ترکیب درصد موضعی را به صورت زیر به a_{ij} مرتبط نمود:

$$Q_{ij} = \frac{\phi_i a_{ij}}{\phi_j + \phi_i a_{ij}} \quad (۹-۱)$$