

# مدل سازی تکدمای جذب گازهای $H_2S$ ، $CO_2$ با بهره گیری از چارچوب های فلزی - آلی (MOFs)

سیده سحر سجادی هزاوه<sup>۱</sup>، احد قائمی<sup>\*۲</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران جنوب

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۰۲

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

## چکیده

جذب گازها یکی از فرایندهای مهم در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی و همچنین در حوزه حفاظت محیط زیست به شمار می آید. در این تحقیق مدل سازی تکدمای فرایند جذب گازهای کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید توسط جاذب های چارچوب های فلزی-آلی به منظور بررسی رفتار سیستم جذب و پیش بینی ظرفیت جذب بررسی شده است. برای مدل سازی از مدل های تکدمای سه پارامتری و چندلایه استفاده شد. از داده های تجربی جذب هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید بر روی چهار نوع جاذب فلزی-آلی برای شناسایی رفتار جذب و محاسبه پارامترهای مدل ها به کار گرفته شد. به منظور ارزیابی عملکرد هر مدل، از ضریب همبستگی استفاده شد. نتایج مدل سازی نشان داد که جذب گازهای کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید بر روی جاذب ها فیزیکی بوده و جاذب ها عملکرد بهتری نسبت به جزء کربن دی اکسید دارند. در بین مدل های چندلایه مدل بیت نسبت به سایر مدل ها تطابق خوبی با داده های تجربی نشان داد. همچنین، نتایج نشان داد که این جاذب ها برای جذب گازهای مورد نظر ظرفیت زیادی دارند.

**کلیدواژه ها:** مدل سازی تکدمایی، جذب گاز، کربن دی اکسید، هیدروژن سولفید، چارچوب های فلزی - آلی

## ۱. مقدمه

آسان، استفاده از زباله های زیستی و صنعتی به عنوان جاذب، هزینه های عملیاتی نازل، سهولت عمل در مقایسه با فرایندهای دیگر، باز مصرف جاذب پس از احیا، سازگاری با محیط زیست و مقرون به صرفه بودن آن است. جذب سطحی، فرایند جذب اتم ها یا مولکول های موجود در یک مایع یا گاز در تماس با سطح جامد است. عمل جذب یا به وسیله نیروهای واندروالسی آغاز شده که به آن جذب فیزیکی<sup>۱</sup> گویند و یا توسط نیروهای کووالانسی انجام می شود

با پیشرفت فناوری، انتشار گازهای آلاینده در محیط زیست سبب بروز مشکلات فراوانی شده است. برای حذف این گازها از محیط زیست روشهای گوناگونی ارائه شده که از جمله آن ها می توان به جذب واکنش دار و فیزیکی با آمین ها، جذب سطحی با استفاده از جاذب های مختلف و جز آنها اشاره کرد. از میان روش های یادشده، فرایند جذب سطحی از مزایای بسیاری چون دسترسی

\* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه طراحی فرایند

MOF ها مواد بلوری شکل با شبکه‌های منظم و خود هم‌آمیزی‌اند و از قطعه‌هایی ساختمانی چون یون‌های فلز یا خوشه‌ها یا واحدهای ساختاری ثانویه<sup>۳</sup> و لیگاندهای آلی تشکیل شده است. این مواد می‌توانند شبکه‌های یک، دو، یا سه‌بعدی باشند. رویکرد پیمان‌های عمومی برای سنتز این مواد این امکان را فراهم می‌آورد که عملاً تغییرات بی‌حد و حصری در هندسه و ترکیب شیمیایی این مواد داده شود. MOF ها نیز رفتار جالب انعطاف‌پذیر و پویایی پرواز نشان داده‌اند. MOF ها به محرک‌های خارجی مانند نور، میدان الکتریکی، مولکول‌های مهمان، و تغییر کانال و یا منافذ خود برگشت، پاسخ می‌دهند.

بسیار کئوردیناسیونی متخلخل (PCP)<sup>۴</sup> می‌تواند عنوان دیگری برای ترکیبات MOF باشد. استفاده از عبارت بسپارهای کئوردیناسیونی به قبل از دهه ۱۹۵۰ برمی‌گردد، درحالی‌که کاربرد عبارت چارچوب‌های فلزی-آلی از اواخر دهه ۱۹۹۰ مرسوم شده است. عبارت بسپارهای کئوردیناسیونی از اصطلاح بسپارهای آلی مشتق شده است و در اصل جزئی از خانواده بسپارهای آمیخته آلی و معدنی<sup>۵</sup> است. بسپارهای کئوردیناسیونی آرایه‌ای از مراکز فلزی‌اند که در آن لیگاندها به‌صورت پل بین مراکز فلزی قرار گرفته‌اند. از آنجاکه هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، آرایشی نامتناهی را از مراکز فلزی ایجاد می‌کند. این بسپارهای کئوردیناسیونی متخلخل شبکه نامحدود و مستحکم متشکل از یون‌های فلزی به‌عنوان بست<sup>۶</sup> و لیگاندها به‌عنوان اتصال‌دهنده<sup>۷</sup> هستند.

## ۲. سنتز چارچوب‌های فلزی آلی

طراحی و سنتز چارچوب‌های ریز متخلخل فلزی-آلی (MMOF ها)، مستلزم بینش در شیمی، هم حوزه شیمی آلی و هم حوزه شیمی معدنی، است. در مقایسه با شیمی کئوردیناسیون پیشرفته، خاصه شیمی شناخته‌شده SBUها، چارچوب‌هایی با توپولوژی قابل پیشگویی می‌توانند به آسانی بر پایه توانایی کئوردیناسیونی فلز و با تنوع اندازه، هندسه و عاملیت لیگاندها طراحی و سنتز شوند. برای شکل‌گیری MOFها با خواص تخلخل مطلوب، انواع گوناگونی

که در این حالت همراه با واکنش شیمیایی است و به آن جذب شیمیایی<sup>۱</sup> می‌گویند [۱].

گازهای تولیدشده از منابع نفتی یا صنایع گاز، دارای مقادیر متفاوتی ناخالصی‌اند که به وارد شدن آسیب به تجهیزات و افت کیفیت گاز می‌انجامد. از جمله مهم‌ترین این ناخالصی‌ها، گازهای اسیدی (کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید) را می‌توان برشمرد که باید از جریان گاز جدا شوند. جذب گازهای اسیدی در بسیاری از صنایع شیمیایی از جمله شیرین‌سازی گاز، تبدیل زغال‌سنگ به گاز، تولید گاز سنتز، تولید آمونیاک و دیگر صنایع شیمیایی نقش بسزایی بازی می‌کند.

از خالص‌سازی یا جداسازی مواد از یکدیگر، در حکم کلیدی‌ترین مرحله هر فرایند صنعتی یاد می‌کنند. جداسازی مواد قبل از ورود به واحد تولیدی، و نیز خالص‌سازی محصولات تولید شده در انتهای هر فرایند، تنها نمونه‌ای از کاربرد گسترده فرایندهای جداسازی در صنایع به شمار می‌آیند [۲ و ۳]. فرایند جذب سطحی از زیر شاخه‌های گروه انتقال جرم، و از نوع تماس (سیال-جامد)، نقش بسیار مهمی را در بسیاری از فرایندهای جداسازی ایفا می‌کند، به‌گونه‌ای که هم‌اکنون بسیاری از فرایندهای جداسازی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی با این روش انجام می‌پذیرد. یکی دیگر از کاربردهای مهم فرایندهای جذب سطحی، علاوه بر جداسازی مواد از یکدیگر، ذخیره‌سازی انواع گازهاست [۳ و ۴].

برای جذب گازها، از جاذب‌های متنوعی بهره می‌گیرند. اخیراً جاذب‌های جدیدی برای جداسازی و ذخیره‌سازی گازها ارائه شده است. جاذب‌های فلزی-آلی<sup>۲</sup> رده جدیدی از مواد متخلخل‌اند که از امکان بالقوه کاربرد در ذخیره‌سازی گاز جداسازی، کاتالیز، حسگر اپتیکی غیرخطی و تجهیزات شب‌نما و نمایشگر برخوردار است. ماهیت چارچوب‌های فلزی-آلی و توانایی آنها در اصلاح ساختارهای عاملی، با بهره‌گیری از لیگاندهای آلی به ارائه مواد با توانایی بالقوه‌ای برای جذب گاز با کارایی بالا انجامیده است. امروزه، چارچوب‌های فلزی-آلی در حکم مواد جاذب در جذب و ذخیره‌سازی گازها و نیز در حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها مطرح‌اند و به علت وجود ساختارهای مختلف با ترکیبات متفاوت در جداسازی گازها به‌صورت گزینشی عمل می‌کنند.

3. Secondary Building Units (SBU)  
4. Porous Coordination Polymer  
5. Inorganic-Organic Hybrid Polymers  
6. Connector  
7. Linker

1. Chemical Adsorption  
2. Metal Organic Framework (MOF)

### ۳. جاذب گازها

از ویژگی‌های این مواد وجود MOFs های متنوع با بهره‌گیری از گروه‌های آلی و فلزی گوناگون و نیز گزینش این مواد در جذب انتخابی گازهاست. گزارش‌های جذب گاز توسط MOFها نشان می‌دهد که این مواد برای ایجاد یک تأثیر بزرگ در فناوری جذب از امکانات زیادی برخوردارند، با توجه به این‌که این مواد به‌تازگی در جذب به‌کار گرفته می‌شوند. بنابراین، کاربردهای MOF ها به‌درستی هنوز اثبات نشده است. از MOF ها در جذب گازهای مختلف شامل آلکانول آمین‌ها، نیتروژن، متان، هیدروژن و جز آنها استفاده شده است. طی سال‌های اخیر، پژوهشگران پیرامون موضوع جذب کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید توسط MOFs به پژوهش‌های پرمایه‌ای دست زده‌اند [۵]. در جدول‌های (۱) و (۲) نتایج پژوهش‌های انجام‌شده روی این گازها درج شده است.

### ۴. مدل‌های تک‌مدای جذب

هر تک‌مدای جذب سطحی، مقدار تعادلی ماده‌ی جذب‌شده بر روی سطح جامد را با تغییرات فشار گاز یا غلظت، در دمای ثابت بروز می‌دهد. توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت تعادلی جذب برای انجام پیش‌بینی قابل‌اطمینان از پارامترهای جذب و مقایسه کمی رفتار جذب برای سامانه‌های مختلف، ضروری است. پارامترهای مختلف و فرض‌های مهم ترمودینامیکی مدل‌های تعادلی، غالباً نگرشی در ارتباط با سازوکار جذب، خواص سطح و میل ترکیبی جاذب ارائه می‌دهند. بنابراین، یافتن رابطه مناسبی برای منحنی‌های تعادلی به‌منظور بهینه‌سازی شرایط برای طراحی سیستم جذب ضروری است. سامانه‌های جذب می‌توانند تک جزئی یا چند جزئی باشند. برای مدل‌سازی گازهایی که یک جزء آلاینده دارند از مدل‌های تک جزئی بهره می‌گیرند. البته در حالت طبیعی، اغلب سامانه‌ها چند جزئی‌اند و آلاینده‌های مختلف وجود دارند. در هر دو سیستم تک جزئی و چند جزئی، مدل‌های به‌کاررفته شامل مدل‌های تک پارامتری، دو پارامتری، سه پارامتری و مدل‌های چندلایه‌اند. در این تحقیق مدل‌های سه پارامتری و چندلایه مطالعه شده‌اند. در جدول‌های (۳) و (۴) از معادلات مدل‌های سه پارامتری و چندلایه سود جسته شده است.

از لیگاندها در سنتز به کار گرفته شدند. این لیگاندها شامل انواع صلب و انعطاف‌پذیر، راست و خمیده، آروماتیک و آلیفاتیک، کوتاه و بلند و مولکول‌های حاوی اکسیژن و نیتروژن‌اند، که اینها فقط تعداد انگشت‌شمار از آنها را تشکیل می‌دهند. نمونه‌های ارائه‌شده عبارت‌اند از: ۵- ترشیو بوتیل ایزو فتالیک اسید، ۴و۴- (هگزا فلورو ایزو پروپیلین) در بنزوئیک اسید، ۴و۴- بی پیریدین، فوماریک اسید، ۴،۱- بنزن دی کربوکسیلیک اسید، تری اتیلن دی آمین، و N و N- دی متیل فرمامید. منابع فلز اغلب نمک‌های فلزی‌اند (مانند نیترات‌ها، هالیدها، استات‌ها). واحدهای ساختمانی ثانویه و چارچوب ایزو ساختار به‌طور موفقیت‌آمیزی در طراحی یک رشته بسیار متخلخل و باثبات از چارچوب‌های فلز- آلی با روزنه‌هایی به اندازه‌های گوناگون به کار گرفته شده است. مثلاً از کلاسترهای کربوکسیلات- فلز مانند  $[Zn_4\mu_4(O)(O_2CR)_6]$  و  $(M=Cu(II), Zn(II)) [M_2(sol)_2(O_2CR)_4]$  استفاده می‌شود که بارها به‌عنوان SBUهای سفت و سخت و در واقع، به‌عنوان گره چارچوب عمل می‌کند.

روش‌های سنتز MOF ها به‌اختصار عبارت‌اند از: روش‌های سولوترمال<sup>۱</sup>، روش اختلاط فیزیکی<sup>۲</sup>، روش میکروموجی<sup>۳</sup> و روش فراصوتی<sup>۴</sup>. گسترش کاربرد روش سنتزی در پیشرفت این زمینه سهم عمده‌ای داشته است. اولین آن‌ها را استوک و بیسواس از روش‌های سنتزی مختلف شامل، میکروموج، الکتروشیمیایی، مکانوشیمیایی، فراصوتی و سنتزهایی با عملکرد گسترده گزارش کرده‌اند. سپس کوهن آخرین فرایند تغییر شکل پسانتزی (PSM)، یعنی روش‌های دیگری از معرفی گروه‌های عاملی در داخل MOFها، شامل تغییر شکل کووالانسی و داتیو، به‌علاوه بی‌حفاظ کردن پسانتزی را به‌تفصیل شرح داده است. گرچه اکثر MOFها بر پایه پیونددهنده‌های آلی استوارند، اما چارچوب‌هایی نیز بر پایه آزولات و فسفات‌ها ارائه شده است. چن و همکارانش چارچوب‌های فلز- آزولات، شامل MOFهایی ارائه کردند که از ایمیدازولات، پیرازولات، ۴،۲،۱- تری آزولات، ۳،۲،۱- تری آزولات و تترازولات تشکیل شده‌اند. کلفیلد و همکارانش چارچوب‌هایی بر پایه فسفات ارائه کرده‌اند.

1. Solvothermal
2. Ball-Milling
3. Microwave
4. Ultrasonic

جدول ۱. انواع چارچوب‌های فلزی آلی به‌کاررفته در جداسازی کربن دی‌اکسید [۹-۱۶].

ردیف	پژوهشگران	نوع MOF	سال
۱	چن و همکاران	Cu(bdc-OH)	۲۰۱۰
۲	رادها و همکاران	Zn <sub>2</sub> (tcom)	۲۰۱۰
۳	بنرجی و همکاران	Zn(bIm)(nIm) [ZIF-68]	۲۰۰۹
۴	لیولین و همکاران	Cr <sub>3</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> O(btc) <sub>2</sub> [MIL-100]	۲۰۰۸
۵	هایاشی و همکاران	Zn(Pur) <sub>2</sub> (ZIF-20)	۲۰۰۷
۶	لیولین و همکاران	Cr(OH)(bdc) [MIL-53(Cr)]	۲۰۰۶
۷	مون و همکاران	Mn(2,6-ndc)	۲۰۰۶
۸	دیت سیو و همکاران	Mn(HCOO) <sub>2</sub>	۲۰۰۴
۹	کیتا اورا و همکاران	Cu(dhbc) <sub>2</sub> (4,4_-bipy)	۲۰۰۳
۱۰	زانگ و همکاران	Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (1,2,4-btc) <sub>2</sub>	۲۰۱۰
۱۱	سیو و همکاران	Cu(pmc) <sub>2</sub>	۲۰۱۰

جدول ۲. پژوهش‌های انجام‌شده روی انواع چارچوب‌های فلزی آلی در جداسازی هیدروژن سولفید [۱۰-۱۲].

ردیف	پژوهشگران	نوع MOF	سال
۱	وانگ و همکاران	Zn <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> BDC) <sub>3</sub>	۲۰۱۴
۲	سیوانه و همکاران	NH <sub>2</sub> -MIL-53(Al) and NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al)	۲۰۱۳
۳	لومیگ و همکاران	MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr)	۲۰۰۹
۴	وانگ و همکاران	Zn <sub>4</sub> O(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	۲۰۱۴
۵	روسو و همکاران	Zn(BDC), Zn <sub>4</sub> O(BTB) <sub>2</sub>	۲۰۰۳
۶	سریون و همکاران	Zn <sub>2</sub> (DHBDC), Zn <sub>4</sub> O(BTB) <sub>2</sub>	۱۹۸۲
۷	لی و همکاران	Zn <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub>	۱۹۹۹

جدول ۳. مدل‌های تک‌دما سه پارامتری جذب.

ردیف	مدل	معادله	مرجع
۱	ریدلیچ - پترسون <sup>۱</sup>	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	[۱۳]
۲	اسیپس <sup>۲</sup>	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	[۱۴]
۳	توس <sup>۳</sup>	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	[۱۵]
۴	کوبل - کوریگان <sup>۴</sup>	$q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$	[۱۶]
۵	خان <sup>۵</sup>	$q_e = \frac{q_s b_k C_e}{(1 + b_k C_e)^{a_k}}$	[۱۵]
۶	رادک - پرازنیتس <sup>۶</sup>	$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^{\beta_R}}{a_{RP} + r_R C_e^{\beta_R - 1}}$	[۱۷]

جدول ۴. مدل‌های تک‌دما چندلایه جذب.

ردیف	مدل	معادله	مرجع
۱	<sup>v</sup> BET	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]}$	[۱۵]
۲	<sup>h</sup> FHH	$\ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) = -\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e d}\right)^r$	[۱۸]
۳	MET	$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s / C_e)}\right)^{1/3}$	[۱۹]

### ۵. محاسبه خطای مدل‌ها

همبستگی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۰-۲۲]. در عین حال، با گسترش عملیات رایانه‌ای، استفاده از مدل‌های غیرخطی به‌طور گسترده‌ای تسهیل شده است. برای ارزیابی و بررسی نتایج مدل‌های تک‌دما، از معادلات خطای یادشده بهره گرفته می‌شود. در این تحقیق از معادله‌ی خطای ضریب همبستگی، به صورت زیر، استفاده شده است [۲۰].

$$R^2 = \frac{(q_{meas} - \bar{q}_{calc})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{meas} - \bar{q}_{calc})^2 + (q_{meas} - q_{calc})^2}$$

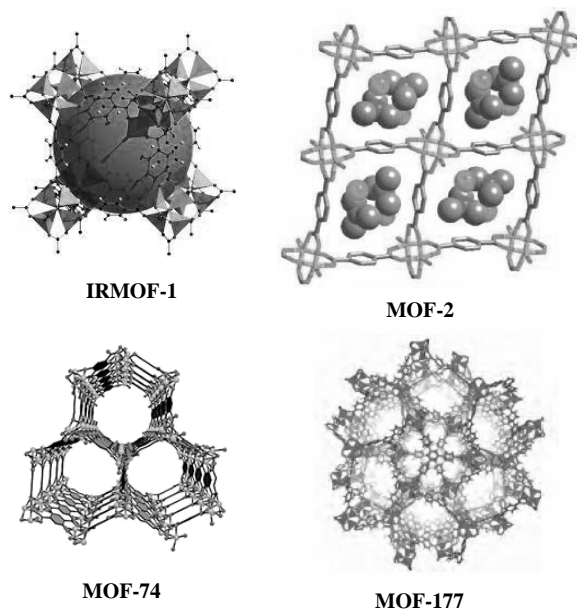
برای محاسبه پارامترهای مدل‌ها، از روش‌های غیرخطی و الگوریتم ژنتیک برای محاسبه بهینه پارامترها سود جسته شده است.

در دهه‌های اخیر رگرسیون خطی یکی از ابزار با ارزش برآوردن روابط کمیت توزیع جذب، تجزیه تحلیل سامانه‌های جذب، بررسی سازگاری و پیش‌فرض‌های نظری تک‌دما به شمار می‌آید. توابع گوناگونی برای برآورد انحراف مدل‌ها، شامل توابع خطای مجموع مربعات خطا، تابع ترکیبی کسری خطا، مجموع خطاهای مطلق، متوسط خطای نسبی، درصد انحراف استاندارد لونبرگ، و ضریب

1. Redlich-Peterson
2. Sips
3. Toth
4. Koble-Corrigan
5. Khan
6. Radke-Prausnitz
7. Brunauer-Emmett-Teller
8. Frenkel-Halsey-Hill

## ۶. نتایج و بحث

در این تحقیق برای ارزیابی نتایج جذب، از داده‌های تجربی جاذبها، مطابق شکل (۱) استفاده شده است. ساختار این جاذبها متفاوتاند و این امر باعث شده عملکرد متفاوتی هم داشته باشند که در جدول (۵) درج شده‌اند. برای بررسی و پیش‌بینی رفتار جذب گازهای کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید از داده‌های تجربی جذب این جاذبها در شرایط مختلف عملیاتی بهره گرفته شده است. فشار عملیاتی گازهای کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید، تقریباً از ۱۰ تور شروع شده و به حدود ۷۵۰ تور ختم شده است [۱۰]. برای محاسبه مقادیر بهینه پارامترهای مدل‌های به‌کار رفته، از الگوریتم ژنتیک و رگرسیون غیرخطی سودجسته شده است.



شکل ۱. ساختار جاذب‌های MOF استفاده شده.

## ۱.۶ جذب کربن دی‌اکسید

برای مدل‌سازی و شناسایی رفتار جذب کربن دی‌اکسید با استفاده از جاذب‌های یادشده، از مدل‌های سه پارامتری و چندلایه بهره گرفته شده است. در جدول (۶)، نتایج مدل‌سازی تک‌دمای جذب کربن دی‌اکسید با مدل‌های سه پارامتری درج شده است. با توجه به نتایج مدل لانگمویر-فرندلیچ، مقدار جذب کربن دی‌اکسید توسط جاذب‌های MOF-177 و IRMOF-1 مقدار بیشتری دارند. به‌طور کلی، با توجه به مقدار خطای ضریب همبستگی  $R^2$  برای مدل‌های سه پارامتری، تمامی مدل‌ها برای جاذب MOF-74 و MOF-2 نتایج مطلوبی ارائه می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که فرایند جذب بر روی جاذب‌های MOF-74 و MOF-2 چندلایه، درحالی‌که برای جاذب‌های MOF-177 و IRMOF-1 فرایند جذب تک لایه است.

با توجه به نتایج جذب کربن دی‌اکسید، جذب در فشارهای پائینی اتفاق افتاده است که این موضوع یکی از مزایای این جاذب‌ها به شمار می‌آید. اغلب مدل‌های سه پارامتری بخوبی از داده‌های تجربی پیروی می‌کنند، اما مقدار  $R^2$  در مدل کوبل کاریگان نسبت به بقیه مدل‌ها برای هر چهار نوع جاذب بیشتر است، که این امر خود حاکی از این است که مقادیر این مدل به نتایج تجربی نزدیک‌تر است. در شکل (۲) نتایج مدل‌های سه پارامتری برای جاذب IRMOF-1 ارائه شده است. نتایج مندرجات جدول (۶) و شکل (۲) نشان می‌دهند که مدل‌های سه پارامتری برای پیش‌بینی رفتار جذب این جاذبها مناسب است. از مقادیر پارامترهای مدل‌ها می‌توان نتیجه گرفت که جذب گازها فیزیکی، و در فشارهای کم، شدت جذب جاذبها بالاست. همچنین، نتایج نشان می‌دهند که جذب در سطح جاذب اتفاق افتاده است.

جدول ۵. ساختار شیمیایی جاذب‌های مورد نظر.

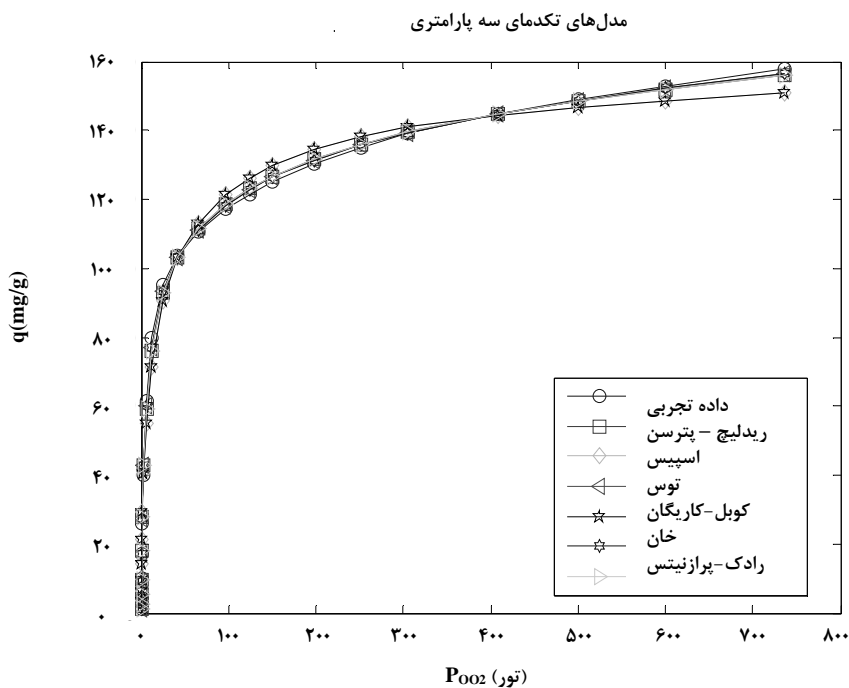
نام جاذب	فرمول شیمیایی	ساختار و ترکیبات استفاده شده
IRMOF-1	$(\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3)$	$([\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]$ Benzene-1, 4-dicarboxylic acid)
MOF-2	$(\text{Zn}_2(\text{BDC})_2)$	( BDC = benzene dicarboxylic acid )
MOF-74	$(\text{Zn}_2(\text{DOBDC}))$	(2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid and zinc nitrate tetrahydrate)
MOF-177	$(\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2)$	(4,4,4-benzene -1,3,5- triyl-tribenzoate)

جدول ۶. پارامترهای مدل‌های سه پارامتری برای جذب کربن دی‌اکسید.

IRMOF-1	MOF-2	MOF-74	MOF-177	پارامترها	مدل
۱۴۷۹/۹۵	۱۶۷/۲۰۵	۵۱۸/۵۲۶	۱۹۳۰/۲۳	$q_m$	لانگمویر- فرنلیچ
$4 \times 10^{-11}$	۰/۱۶۶	۰/۱۱۱	۱/۵۱۱	K	
۰/۲۳۳	۱/۶۴۷	۱/۴۹۷	۰/۱۹۵	n	
۰/۹۵۹	۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	۰/۹۶۱	$R^2$	
۲/۹۲۹	۲۹/۸۲۸	۳۰/۷۴۶	۶/۱۳۷	$K_R$	ریدلیچ پترسن
$6 \times 10^{-10}$	۰/۴۱۱	۰/۱۰۳	$10^{-6}$	$a_R$	
۳/۱۰۱	۰/۸۸۳	۰/۹۲۸	۲/۱۳۶	G	
۰/۹۱۴	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۰۱	$R^2$	
$1/9 \times 10^{-7}$	۲۷/۶۹	۵۷/۴۵	$3/5 \times 10^{-7}$	$K_s$	اسپیس
۴/۰۷۷	۰/۶۰۷	۰/۶۶۸	۴/۳۳۴	$\beta$	
$1/2 \times 10^{-10}$	۰/۱۶۶	۰/۱۱۱	$1/7 \times 10^{-10}$	$a_s$	
۰/۹۵۸	۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	۰/۹۵۴	$R^2$	
۳۲۹/۲۷	۶۸/۴۳	۲۸۲/۸۱	$1/4 \times 10^{-5}$	$K_T$	توس
۱۲۲۸/۴۵	۲/۹۸	۱۲/۳۳	۸۲۵/۶۶	$a_T$	
۱/۵۲۲	۱/۱۴۴	۱/۰۸۷	۰/۶۶۴	t	
۰/۸۸۳	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۸۷۴	$R^2$	
$5/3 \times 10^{-8}$	۲۷/۶۹	۵۷/۴۵۵	$5 \times 10^{-7}$	A	کوبل کاریگان
$3/6 \times 10^{-11}$	۰/۱۶۶	۰/۱۱۱	$2/6 \times 10^{-10}$	B	
۴/۳۰۹	۰/۶۰۷	۰/۶۶۸	۴/۲۶۳	n	
۰/۹۶۰	۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	۰/۹۵۳	$R^2$	
۱۳۹۳۴۲/۰۸	۷۸/۵۰۷	۳۴۵/۸۱۱	۵۰۲/۴۰۰	$q_s$	خان
$2/2 \times 10^{-5}$	۰/۳۳۵	۰/۰۸۱	$7 \times 10^{-6}$	$b_k$	
۲۱/۸۱۰	۰/۸۷۴	۰/۹۲۰	۱۷۰/۹۹	$a_k$	
۰/۸۸۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۸۸۶	$R^2$	
۲/۴۸۶	۲۸/۸۲۸	۳۰/۷۴۶	۳/۸۵۶	$a_{RP}$	رادک- پرازنیتس
-۰/۳۵۲	۷۲/۵۳۰	۲۹۸/۷۱۱	$7/3 \times 10^{-16}$	$r_R$	
۵/۳۵۰	۰/۱۱۷	۰/۰۷۲	۸/۶۲۵	$\beta$	
۰/۸۶۲	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۸۱۰	$R^2$	

در جدول (۷)، نتایج پارامترهای مدل‌های چندلایه درج شده است. تغییرات شدت جذب بالاست و در فشارهای بالا این تغییرات کاهش یافته است؛ از این رو، می‌توان در فشارهای پائین به شدت جذب بالایی برای گازهای موردنظر دست یافت.

در جدول (۷)، نتایج پارامترهای مدل‌های چندلایه درج شده است. در شکل (۳) نتایج ارائه شده حاکی از آن‌اند که سطح جذب بالا و جذب در چندلایه اول اتفاق افتاده است. نتایج منحنی‌ها و مدل‌ها نشان می‌دهند که در فشارهای پائین



شکل ۲. نمودار مدلسازی تکدمای جذب کربن دی‌اکسید بر جاذب IRMOF-1 به کمک مدل‌های سه پارامتری.

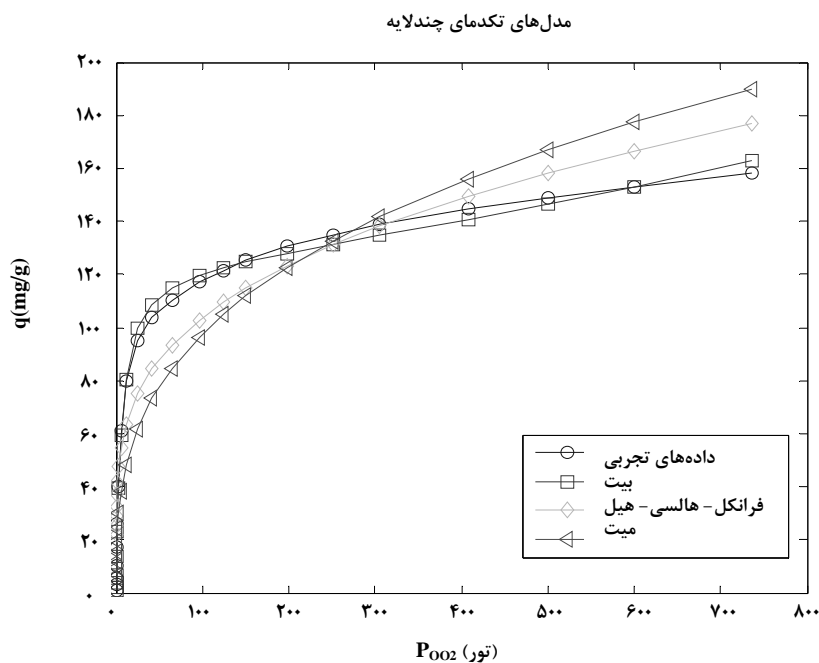
جدول ۷. پارامترهای مدل‌های چندلایه برای جذب کربن دی‌اکسید.

IRMOF-1	MOF-2	MOF-74	MOF-177	پارامترها	مدل
۵۹۶۸/۲۹	۱۲۲/۹۷	۴۳۰/۸۹	۳۶۸۳/۴	$q_s$	بیت
۶۳۱/۶	۴۶۳/۰۹	۳۲۸/۸۳	$۲/۸ \times ۱۰^{-۶}$	$C_{BET}$	
$۱/۲ \times ۱۰^{-۳}$	۲۹۵۰/۶۸	۶۰۹۰/۷۵	$۱/۳ \times ۱۰^{-۱۰}$	$C_s$	
۰/۸۸۵	۰/۹۹۹	۰/۹۹۷	۰/۸۶۹	$R^2$	
$۱/۶۷ \times ۱۰^{-۷}$	$۵/۹ \times ۱۰^{-۷}$	$۴/۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۸/۷ \times ۱۰^{-۵}$	$q_s$	فرانکل - هالسی - هیل
$۱/۵ \times ۱۰^{-۸}$	۲۶/۶۴۶	۰/۶۲۶	۲۹۳/۳۴	Alfa	
$۸/۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۸}$	$۲/۲ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۷۵ \times ۱۰^{-۶}$	$C_s$	
۰/۲۰۹	۰/۲۶۹	۰/۸۸۱	۰/۱۷۵	r	
$۱/۹ \times ۱۰^{-۹}$	$۱/۹۹ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۰۱	$۷/۵ \times ۱۰^{-۸}$	d	
۰/۸۵۷	۰/۹۶۳	۰/۹۵۶	۰/۸۱۶	$R^2$	
۳۲۶۲/۷۸	۷۵۶/۹۶	۴۴۴۰/۹۸	۵۰۰/۷۰۸	$q_s$	میت
۹۲۵/۹	$۱ \times ۱۰^{-۷}$	$۶/۲۶ \times ۱۰^{-۶}$	۱۱۴۸/۲	$C_s$	
۰/۰۲۷	۲۲۴/۴۴	۱۸/۷۶۱	۴۴/۳۰۹	k	
۰/۸۱۸	۰/۹۵۳	۰/۹۴۹	۰/۸۰۵	$R^2$	

می‌آید. فشار جذب پائین برای این جاذب‌ها مزیت به حساب می‌آید و باعث کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود.

بنابر نتایج شکل (۳)، نشان می‌دهد که فشار جزئی ۱۵۰ تور برای جذب کربن دی‌اکسید بهترین فشار برای شدت جذب بالا به شمار





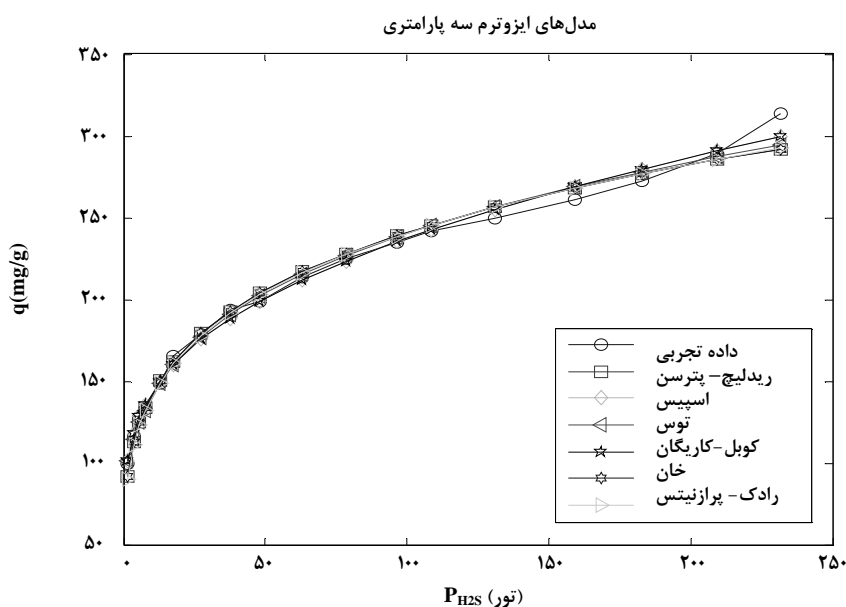
شکل ۳. مدل‌سازی تک‌دماي جذب کربن دی‌اکسید بر جاذب IRMOF-1 توسط مدل‌های چندلایه.

#### ۲.۶ جذب سولفید هیدروژن

تجربی جاذب MOF-2 بهترین تطابق را با مدل‌های سه پارامتری دارد.

در شکل (۴) نتایج نشان می‌دهد که جذب سولفید هیدروژن در فشارهای پائین‌تری نسبت به دی‌اکسید کربن انجام می‌گیرد. جدول (۹) و شکل (۵) بیانگر نتایج مدل‌سازی ایزوترمی چندلایه برای جذب سولفید هیدروژن می‌باشند.

در جدول (۸) نتایج مدل‌سازی ایزوترمی جذب سولفید هیدروژن با استفاده از جاذب‌های IRMOF-1, MOF-2, MOF-74, MOF-177 با مدل‌های سه پارامتری ارائه شده است. به‌طور کلی، با توجه به مقدار خطای ضریب همبستگی  $R^2$  نتایج نشان می‌دهد که داده‌های



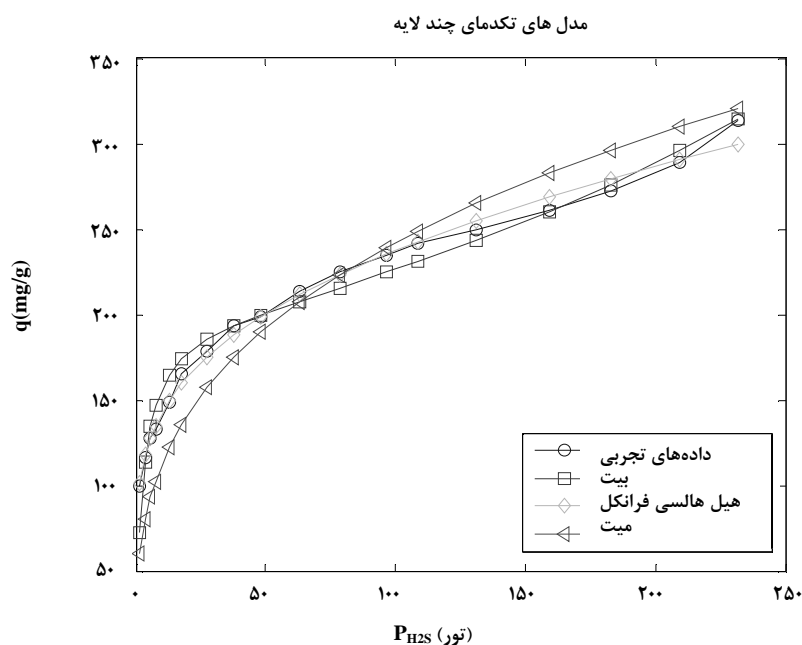
شکل ۴. مدل‌سازی تک‌دماي جذب سولفید هیدروژن بر جاذب IRMOF-1 توسط مدل سه پارامتری.

جدول ۸. پارامترهای مدل‌های سه پارامتری برای جذب هیدروژن سولفید.

IRMOF-1	MOF-2	MOF-74	MOF-177	پارامترها	مدل
۵۹۲/۴	۱۰۳۵۸/۷	۳۰۵۱۳/۱	$۱/۸۸ \times ۱۰^۴$	$q_m$	لانگمویر-فردلیچ
۰/۰۵۳	۰/۰۰۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	$K_L$	
۳/۵۱۶	۴/۲۸۲	۱۲/۵۹۸	۳/۸۹۰	$n$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۴	۰/۸۱۵	۰/۹۷۹	$R^2$	
۳۸۳/۳۷۴	$۹ \times ۱۰^۸$	$۹ \times ۱۰^۸$	$۴ \times ۱۰^۵$	$K_R$	ریدلیچ-پترسن
۲/۵۹۱	$۱/۱ \times ۱۰^۷$	$۱ \times ۱۰^۷$	$۱ \times ۱۰^۷$	$a_R$	
۰/۸۵۶	۰/۷۷۱	۰/۹۲۱	۰/۷۴۶	$g$	
۰/۸۹۸	۰/۹۹۵	۰/۸۱۵	۰/۹۷۹	$R^2$	
۱۴۹/۸۴۵	۵۹/۶۸	$-۶/۷ \times ۱۰^۵$	۰/۱۷۳	$K_s$	اسپیس
۰/۲۸۴	۰/۱۰۴	-۱/۴۳۴	$۲ \times ۱۰^{-۵}$	$\beta$	
۰/۲۵۳	-۰/۳۶۹	$۵/۹ \times ۱۰^۳$	-۰/۹۹۸	$a_s$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	۰/۹۹۶	$R^2$	
۱۴۴/۸۷۹	۷۸/۷۵۳	۶۹/۴۰۸	۵۹/۲۳۵	$K_T$	توس
۰/۴۶۴	-۰/۲۸۰	-۱/۲	-۲/۵۴۸	$a_T$	
۱/۱۷۳	۱/۳۱۹	۱/۱۶۴	۰/۴۷۴	$t$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۵	۰/۹۲۰	۰/۹۹۳	$R^2$	
۱۴۹/۸۴۵	۵۹/۶۸	$-۶/۷ \times ۱۰^۵$	۰/۱۷۳	$A$	کوبل-کارینگان
۰/۲۵۳	۰/۳۶۹	۵۹۹۱	۰/۹۹۸	$B$	
۰/۲۸۴	۰/۱۰۴	-۱/۴۳۴	$۲ \times ۱۰^{-۴}$	$n$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۷	۰/۹۹۷	۰/۹۹۶	$R^2$	
۱۲۹/۳۱۴	۱۰/۲۵	۳۰/۸۹	۱۷/۸۷۵	$q_s$	خان
۲/۱۵۷	۹۶۷۲/۵	$۱ \times ۱۰^۶$	۴۲۳/۸	$b_k$	
۰/۸۵۲	۰/۷۷۱	۰/۹۲۱	۰/۷۴۶	$a_k$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۵	۰/۸۱۵	۰/۹۷۹	$R^2$	
۳۸۳/۳۷	$۵/۲ \times ۱۰^۸$	$۳ \times ۱۰^۸$	۰/۰۷۹	$a_{RP}$	رادک-پرازنیتس
۱۴۷/۹۶	۸۲/۰۹۵	۰/۰۰۶	۰/۰۷۸	$\Gamma_R$	
۰/۱۴۴	۰/۲۳۳	۲/۱۰	۱/۰۱	$\beta$	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۵	۰/۹۹۴	۰/۹۴۶	$R^2$	

جدول ۹. پارامترهای مدل‌های چندلایه برای جذب هیدروژن سولفید.

IRMOF-1	MOF-2	MOF-74	MOF-177	پارامترها	مدل
۲۵۶/۳۸	۱۹۲/۱۸	۱۰۹/۵۵	۲۰۲/۵۹	$q_s$	بیت
۳۸۶/۳۰	۲۳۳/۶۱	$۲/۴ \times ۱۰^{۱۲}$	۱۷۳/۴	$C_{BET}$	
۱۰۲۴/۷۵	۵۸۹/۵۲	۶۱۴/۸۶	۴۷۷/۲	$C_s$	
۰/۹۸۴	۰/۹۸۷	۰/۹۸۸	۰/۹۹۵	$R^2$	
$۱/۱ \times ۱۰^۶$	۱۴۳/۱/۸	۲۱۸/۶۲	۸۰۸/۴۵	$q_s$	فرانکل - هالسی - هیل
۲/۴۴	۸۷/۱۰	$۸/۴ \times ۱۰^{-۸}$	۰/۰۶۱	Alfa	
$۱/۴ \times ۱۰^۷$	$۱/۴ \times ۱۰^۵$	۱۹۶/۲۲	۵۷۶/۲۵	$C_s$	
۰/۴۷۸	۰/۵۳۸	۱۰/۷۲	۱/۷۸	r	
$۵/۷ \times ۱۰^{-۶}$	$۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۱۸۶	۰/۰۰۶	d	
۰/۹۸۴	۰/۹۹۷	۰/۹۸۹	۰/۹۹۹	$R^2$	
۷۶۰/۱۶	۸۱۲/۸	۶۸۸/۷	۲۴۰۳/۷	$q_s$	میت
$۳/۶ \times ۱۰^۶$	$۱/۶۲ \times ۱۰^۶$	$۲/۹۷ \times ۱۰^۶$	$۷ \times ۱۰^۵$	$C_s$	
۱۸۴۸/۷۷	۴۲۹/۸۳	۲۸۴/۰۸	۱۰/۰۰	k	
۰/۹۷۷	۰/۹۹۶	۰/۸۷۵	۰/۹۸۶	$R^2$	



کربن دی‌اکسید در چارچوب‌های فلزی-آلی خیلی زیادتر می‌باشد (تقریباً دو برابر) است.

### ۷. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، نتایج مدل‌سازی تک‌دماي جذب هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید برای چهار جذب فلزی-آلی ارائه شد. ساختار جذب‌های به‌کار رفته متفاوت بودند و این امر باعث شده که هر کدام از عملکرد متفاوتی در جذب گازهای کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید برخوردار باشند. نتایج مدل‌ها نشان داد که این جذب‌ها برای جذب کربن دی‌اکسید نسبت به جذب هیدروژن سولفید عملکرد مناسبتری دارند. در بین جذب‌ها، جذب‌های IRMOF-1 و MOF-177 برای جذب کربن دی‌اکسید توانایی بیشتری دارند. همچنین، نتایج مدل‌ها نشان داد که ظرفیت جذب IRMOF-1 نسبت به سایر جذب‌های به‌کار گرفته شده برای هر دو گاز خیلی بالاست. بنابراین، در میان جذب‌های ارائه شده، این جذب به‌عنوان جاذبی مناسب برای هر دو گاز پیشنهاد می‌شود. به‌طور کلی، نتایج مدل‌های تک‌دماي نشان داد که جذب گازهای مورد نظر فرایندی فیزیکی است و در فشارهای پائین، شدت جذب گازهای هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید بالاست و ظرفیت جذب نیز در مقایسه با سایر جذب‌ها زیاد است. بنابراین، پیشنهاد می‌شود که برای جذب سایر گازها از چارچوب‌های فلزی-آلی سود جسته شود.

### مراجع

- [1] Yang, R. T. Adsorbents, "Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, (2003).
- [2] Li, J.-R., McCarthy, M. C., Yu, J., Sulley, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P., Zhou, H.-C., "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1791-1823, (2011).
- [3] Khan, A. R., Ataullah, R., Al-Haddad, A., "Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures", *Journal of Colloid Interface Sciences*, 194, 154-165, (1997).
- [4] Wu, H., Zhou, W., Yildirim, T., "High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks M2 (dhtp): The Important Role of Open Metal Sites", *Journal of American Chemistry Society*, 131, 4995-5000, (2009).

مقدار خطای ضریب همبستگی  $R^2$  نیز بیانگر این واقعیت است که، کلیه جذب‌ها در مدل‌های چندلایه، جز جذب MOF-74، در مدل میت با داده‌های تجربی بخوبی منطبق شده و برازش یافته است.

نتایج برای هیدروژن سولفید را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید که حاکی از آن است که تقریباً تمامی جذب‌ها ظرفیت مطلوبی دارند. همچنین، جذب هیدروژن سولفید نسبت به جذب کربن دی‌اکسید در فشارهای پائین‌تری انجام شده است. نتایج مدل‌های چندلایه‌ای بیانگر آن است که مدل بیت نسبت به بقیه مدل‌ها، با داده‌های تجربی تطابق خیلی بهتری دارد.

### ۶. ۳ مقایسه نتایج جذب گازها

با توجه به مقدار خطای ضریب همبستگی برای مدل‌های سه پارامتری در جذب گاز کربن دی‌اکسید، نتایج مدل لانگمویر فرندلیچ برای جذب MOF-74، مدل ردلیچ پترسون برای MOF-2، مدل سیسیس برای MOF-74، مدل توس برای MOF-2، مدل کوپل کوریگان برای MOF-74، مدل خان برای MOF-2، مدل پرازینتس برای MOF-2، نتایج دقیق‌تری به‌دست می‌دهند. نتایج پارامترهای مدل‌های چندلایه ارائه شده، حاکی از آن‌اند که مدل بیت نسبت به بقیه مدل‌ها توان بیشتری برای جذب کربن دی‌اکسید با IRMOF-1 دارد و در مدل میت و فرنکل هالسی هیل، مقدار شدت جذب از طریق MOF-74 نسبت به سایر جذب‌ها بیشتر است. مقدار خطای ضریب همبستگی  $R^2$  نیز برای جذب MOF-2 حاکی از آن است که مدل بیت با داده‌های تجربی برازش بیشتری یافته‌اند. مدل‌های سه پارامتری در مقایسه با مدل‌های چندلایه، با داده‌های تجربی تطابق مطلوبی دارند. نتایج حاکی از این واقعیت است که جذب کربن دی‌اکسید با چارچوب‌های فلزی-آلی در یکی دو لایه اول اتفاق افتاده، در حالی که جذب هیدروژن سولفید به‌صورت چندلایه اتفاق افتاده است. نتایج ارائه شده بیانگر این است که مدل میت از بقیه مدل‌ها توانایی بیشتری برای جذب هیدروژن سولفید برای MOF-177 دارد. برای جذب IRMOF-1 مدل بیت و برای جذب MOF-74 مدل فرنکل هالسی هیل، شدت جذب بیشتری را به همراه دقت بالا نشان می‌دهد. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهند که جذب هیدروژن سولفید نسبت به کربن دی‌اکسید در فشارهای کمتری انجام می‌گیرد و شدت جذب هیدروژن سولفید در مقایسه با

- [5] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. C., "Potential applications of metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews* 253, 3042-3066, (2009).
- [6] Neofotistou, E., Malliakas, C. D., Trikalitis, P. N., "Ganic Frameworks Unprecedented Sulfone-Functionalized Metal-Organic Frameworks and Gas-Sorption Properties", *Chemistry - A European Journal*, 15, 4523-4527, (2009).
- [7] Wang, B., Cote, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. "Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs", *Nature*, 453, 207-211, (2008).
- [8] Chen, Z. X., Xiang, S. C., Arman, H. D., Li, P., Tidrow, S., Zhao, D. Y., "A Microporous Metal Organic Framework with Immobilized OH Functional Groups within the Pore Surfaces for Selective Gas Sorption", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 3745-3749 (2010).
- [9] Li, J. R., Tao, Y., Yu, Q., Bu, X. H., Sakamoto, H., Kitagawa, S., "Selective Gas Adsorption and Unique Structural Topology of a Highly Stable Guest-Free Zeolite-Type MOF Material with N-rich Chiral Open Channels", *Chemistry - A European Journal*, 14, 2771-2776, (2008).
- [10] Millward, A. R., "Adsorption of environmentally significant gases ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ) in metal-organic frameworks", doctor of philosophy (chemistry), in the university of Michigan, (2006).
- [11] Petit, C., Mendoza, B., Bandosz, T. J., "Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites", *Journal of chemical physics and physical chemistry*, 11, 3678-84, (2010).
- [12] Wang, X., Ma, S., Rauch, K., Simmons, J. M., Yuan, D., Wang, X., Yildirim, T., Cole, W. C., López, J. J., Meijere, A., Zhou, H. C., "Metal-Organic Frameworks Based on Double-Bond-Coupled Di-Isophthalate Linkers with High Hydrogen and Methane Uptakes", *Chemistry of Materials*, 20, 3145-3152, (2008).
- [13] Redlich, O., Peterson, D. L., "A useful adsorption isotherm", *The Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1026, (1959).
- [14] Humpola, P. D., Odetti, H. S., Fertitta, A. E., Vicente, J. L., "Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated", *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58, 1, (2013).
- [15] Sulayman, A. H., "Competitive biosorption of lead mercury chromium and arsenic ions onto activated sludge in batch adsorber", *A quaticscience and technology*, 1, 37, (2013).
- [16] Fil, B. A., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A. E., Bayar, S., "Adsorption kinetics and isotherms for the removal of zinc ions from aqueous solutions by ion-exchange resin", *Journal Chemical Society of Pakistan*, 34, 843-850, (2012).
- [17] Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N, Palanivelu, K., Velan, M., "Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models", *Journal of Hazardous Material*, B133, 304-308 (2006).
- [18] Hill, T. L., "Theory of physical adsorption", *Advances in Catalysis*, 4 211-258 (1952).
- [19] Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Insights into modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, 156, 5-12, (2010).
- [20] Boulinguez, B., Cloirec, P., Wolbert, D., "Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon", *Langmuir*, 24 6420-6424, (2008).
- [21] Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10, (2010).
- [22] Kumar, K. V., Sivanesan, S., "Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear regression methods", *Journal Hazardous Material* B136, 721-726, (2006).