

بررسی و مقایسه دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو و محرکه خطی و تعادلی در شبیه‌سازی سیستم‌های جذب سطحی گاز

حسین رهیده*⁺، مسعود مفرحی، امیرعباس ایزدیناه

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

چکیده: در این مطالعه، دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو و محرکه خطی و تعادلی در شبیه‌سازی عددی سیستم‌های جذب سطحی گاز با روش عددی تفاضلات مربعی افزایشی، مورد بررسی قرار گرفت. به‌طوری‌که در دیدگاه سینتیک کامل، کلیه مکانیسم‌ها شامل نفوذ نادرین، جریان لزوج، جریان لغزشی، نفوذ مولکولی و نفوذ سطحی لحاظ می‌شوند. در تقریب نیرو و محرکه خطی، انتقال جرم با یک ضریب انتقال جرم کلی به‌جای کلیه مقاومت‌های انتقال جرم بیان می‌شود و در نتیجه حجم محاسبات کاهش می‌یابد. با این حال، تقریب نیرو و محرکه خطی به شعاع متوسط دانه‌های جاذب بستگی زیادی دارد و افزایش شعاع دانه‌ها موجب انحراف بیشتر از دیدگاه سینتیک کامل می‌گردد. در دیدگاه تعادلی، سینتیک جذب در نظر گرفته نمی‌شود و تغییرات غلظت در سیستم براساس همدمای جذب تعادلی تعیین می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش شعاع دانه‌های جاذب، دیدگاه سینتیک کامل برای توصیف رفتار جذب، دیدگاه مناسبتری خواهد بود. هم‌چنین مشاهده گردید که ضریب انتقال جرم کلی در فرآیند جذب بسته به شرایط دما و فشار تغییر می‌کند، به طوری‌که افزایش درجه حرارت سبب افزایش آن می‌شود و این وابستگی در فشارهای پایین دارای حساسیت بیشتری است. به‌علاوه، با افزایش فشار، ضریب انتقال جرم کلی از یک مقدار کمینه عبور کرده و سپس افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: جذب سطحی گاز؛ روش تفاضلات مربعی افزایشی؛ دیدگاه سینتیک کامل؛ دیدگاه تقریب نیرو و محرکه خطی؛ دیدگاه تعادلی.

KEYWORDS: Gas adsorption; Differential quadrature increment method; Complete kinetics model; Linear driving force; Equilibrium model.

مقدمه

دارد. گرچه فرآیندهای سردسازی^۱، جذب گازی^۲ و استفاده از غشای به‌صورت گسترده در این زمینه استفاده می‌شوند ولی جداسازی به وسیله فرآیند جذب گاز بر مبنای جذب سطحی مورد توجه بسیاری

در اقتصاد مهندسی، جداسازی گازها به‌عنوان هزینه‌ی اصلی در فرآیندهای نفت، گاز و پتروشیمی و صنایع وابسته شناخته شده است و نیاز روزافزون به فرآیندی اقتصادی و کارآمد برای این حوزه وجود

+Email: rahideh@pgu.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

(۱) Cryogenics

(۲) Absorption

نمی‌باشد، و بیشتر به‌عنوان یک پارامتر تنظیم پذیر و ثابت در معادلات بکار برده شده است، در حالی که مقدار آن می‌تواند تغییر نماید. همچنین بیان روشنی در مورد تفاوت مقدار این ضریب که بر مبنای اختلاف غلظت در هر یک از فازهای جذب شده یا جذب شونده می‌باشد، مشاهده نشد. از این رو در مطالعه حاضر، برای اولین بار کلیه مکانیسم‌ها و محدوده صحت آن‌ها در محاسبه این ضریب به‌وضوح و روشنی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. در این راستا، با توجه به تحقیق قبلی در زمینه تخمین ضریب نفوذ موثر^۷ [۶]، دانه‌های جاذب کروی به‌عنوان کوچکترین جزء در فرآیند جذب سطحی در یک مخزن دوره‌ای با جریان ورودی ثابت در نظر گرفته شده است [۷]. با تعیین معادلات حاکم در دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو محرکه خطی و تعادلی و استفاده از روش تفاضلات مربعی افزایشی [۶، ۸] جهت گسسته‌سازی معادلات مربوطه در بعد مکان و زمان نسبت به حل سیستم معادلات جبری غیر خطی حاصل اقدام و نتایج مقایسه گردیده است.

تئوری سینتیک جذب سطحی

سینتیک جذب شامل فرآیند انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز توده سیال تا نفوذ و جذب درون حفره‌ها می‌باشد، و دارای سه مرحله است؛ انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز توده سیال به سطح خارجی دانه جاذب، نفوذ مولکول‌ها از سطح خارجی دانه جاذب به درون حفره‌ها و تبادل مولکول‌های جذب‌شونده درون حفره‌ها بین فاز گازی و فاز جذب شده. در مرحله اول انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از مقاومت انتقال جرم در فاز سیال عبور می‌کند و برای سیستم‌های جندجزئی مطرح می‌شود. در شرایط گاز خالص، لایه مرزی انتقال جرم وجود ندارد و چنین مقاومتی در نظر گرفته نمی‌شود. مرحله دوم نفوذ ذرات به درون حفره‌های جاذب است، و می‌تواند شامل مکانیسم‌های نفوذ نادسن^۸، جریان لزج^۹، جریان لغزشی^{۱۰}، نفوذ مولکولی^{۱۱} و نفوذ سطحی^{۱۲} باشد. و در نهایت مرحله سوم جذب ذرات بر روی سطح دیواره داخلی حفره‌های جاذب است، که به‌طور هم‌زمان با نفوذ مولکول‌های جذب‌شونده در حفره‌های جاذب بین فاز گازی و فاز جاذب تبادل صورت می‌گیرد. این تبادل معمولاً

از محققان قرار گرفته است. جداسازی به وسیله فرآیند جذب سطحی بر مبنای گزینش پذیری^۱ یک یا چند جزء از مخلوط گازی بر روی سطح جاذب^۲ متخلخل می‌باشد. در صورتی که مخلوط گازی در تماس با سطح جاذب قرار گیرد، تعادلی موضعی بین فاز جذب شده و توده گازی ایجاد می‌گردد. فاز جذب شده اغلب ترکیب متفاوتی نسبت به فاز توده دارد و این فرآیند می‌تواند به شکل استاتیکی یا دینامیکی مورد استفاده قرار گیرد [۱]. شبیه‌سازی فرآیندهای دینامیکی بر مبنای سرعت انتقال جرم و میزان انحراف سیستم از تعادل از سه دیدگاه کلی انجام می‌گیرد؛ دیدگاه‌های سینتیک کامل^۳، تقریب نیرو محرکه خطی^۴ و تعادلی^۵. در دیدگاه اول، کلیه مکانیسم‌های نفوذ در جاذب و مقاومت انتقال جرم در لایه مرزی خارج آن (اگر چند جزئی باشد) لحاظ می‌گردد. اشکال این دیدگاه حجم محاسبات زیاد و زمان بر بودن آن در شبیه‌سازی ستون‌های جذب می‌باشد. بنابراین، جهت ساده‌سازی معمولاً از دیدگاه دوم، یعنی تقریب نیرو محرکه خطی استفاده می‌شود [۲-۵]. این دیدگاه با در نظر گرفتن کلیه مقاومت‌های موجود برای هر یک از اجزای جذب شونده یک ضریب انتقال جرم کلی^۶ تعریف می‌کند. تقریب بکار رفته به این صورت است که تغییرات غلظت جزء مورد نظر در فاز جذب شده و یا جذب شونده درون حفره‌های جاذب نسبت به شعاع دانه جاذب سهمی شکل در نظر گرفته می‌شود. از این رو حجم محاسبات و انتگرال‌گیری در راستای شعاع دانه جاذب کاهش می‌یابد. این ضریب انتقال جرم کلی می‌تواند بر مبنای اختلاف غلظت در هر یک از دو فاز جذب شده یا جذب شونده باشد. در این تقریب شدت انتقال جرم متناسب با میزان انحراف از تعادل می‌باشد. در دیدگاه سوم فرآیند جذب تعادلی است. در این حالت سینتیک جذب در نظر گرفته نمی‌شود و در هر لحظه بین مولکول‌های جذب شونده و دانه‌های جاذب تعادل فرض می‌شود. این دیدگاه زمانی قابل استفاده است که سرعت انتقال جرم نسبت به انحراف سیستم از تعادل زیاد باشد و تغییرات به آرامی و نزدیک به تعادل پیش رود.

متأسفانه علی‌رغم استفاده زیاد از دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی در نتایجی که توسط محققین در نشریات ارائه شده است، جزئیات کاملی از نحوه تخمین ضریب انتقال جرم کلی موجود

(۱) Selectivity

(۳) Complete kinetics model

(۵) Equilibrium model

(۷) Effective diffusivity

(۹) Viscous flow

(۱۱) Molecular diffusion

(۲) Adsorbent

(۴) Linear driving force (LDF)

(۶) Overall mass transfer coefficient

(۸) Knudsen diffusion

(۱۰) Slip flow

(۱۲) Surface diffusion

جاذب، M وزن مولکولی گاز، τ_f ضریب پیچ و خم^۵ و r متغیر مکانی در راستای شعاع دانه جاذب کروی می‌باشد.

جریان لزج

در صورت وجود اختلاف فشار بین سطح خارجی دانه و درون حفره‌ها به دلیل فرآیند جذب سطحی، جریان سیال به صورت لزج اتفاق می‌افتد و از معادله هاگن پویزول^۶ پیروی می‌کند که برای حفره‌های یکنواخت استوانه‌ای به شکل رابطه زیر است.

$$N_V = -\frac{r_p^2 \varepsilon_p \langle P_r \rangle}{8\tau_f \mu R_g T} \frac{\partial P_r}{\partial r} \quad (۴)$$

جریان لغزشی

در فشارهای پایین و برای کانال حفره‌های با قطر کم، ممکن است اندازه پویس آزاد متوسط مولکول به اندازه قطر کانال میل کند و احتمال برخورد بین مولکول‌های گاز و دیواره کانال در حدود احتمال برخورد بین مولکول‌های گاز گردد. در این شرایط مولکول‌ها روی دیواره‌ی کانال بدون مقاومت حرکت نموده و شدت جریان کلی را بهبود می‌دهند. این نوع جریان، جریان لغزشی نامیده می‌شود و از رابطه زیر پیروی می‌کند، مشارکت این جریان در محدوده گذرا می‌باشد [۱۲].

$$N_S = -\frac{r_p \varepsilon_p}{\tau_f R_g T} \left(\frac{\pi R_g T}{8M} \right)^{0.5} \frac{\partial P_r}{\partial r} \quad (۵)$$

نفوذ مولکولی

در فرآیندهای چند جزئی بر اثر وجود اختلاف غلظت در اجزای مخلوط، نفوذ مولکولی در حفره‌های جاذب بوجود می‌آید و بیشتر در ماکروحفره‌ها و برای غلظت زیاد مطرح است. عامل بوجود آورنده انتقال در نفوذ مولکولی برخورد مولکول-مولکول می‌باشد، به این صورت که نفوذ مولکولی هر جزء مخلوط از نقاط با فشار جزئی بیشتر به نقاط با فشار جزئی کمتر جریان می‌یابد.

نفوذ سطحی

در مرحله دوم انتقال و جذب مولکول، یعنی ورود جذب شونده به داخل جاذب، علاوه بر جریان لزج، جریان لغزشی، نفوذ نادرین و نفوذ مولکولی، نفوذ سطحی از طریق حرکت روی سطح دیواره

به صورت تعادل موضعی در حفره‌های جاذب فرض می‌شود. اهمیت این مراحل وابسته به ساختار حفره‌ای جاذب و شرایط جذب، مانند محدوده دما و فشار می‌باشد [۹، ۱۰]. در ادامه مراحل فوق که شامل مکانیسم‌های مختلف انتقال جرم است تشریح می‌شود.

نفوذ نادرین

نفوذ نادرین یا نفوذ آزاد مولکولی، یکی از مکانیسم‌های انتقال ذرات به درون حفره‌های جاذب می‌باشد و اهمیت آن بسته به میزان فشار و ابعاد حفره است. عامل بوجود آورنده انتقال در نفوذ نادرین برخورد مولکول و دیواره کانال حفره می‌باشد و بیشتر در ریز حفره‌ها و در فشارهای کم مطرح است. بر این اساس عدد بدون بعد نادرین که نسبت پویس آزاد متوسط^۱ به قطر حفره‌ها تعریف شده است، ملاک تشخیص در نفوذ نادرین می‌باشد.

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (۱)$$

که در این رابطه d_p قطر حفره و λ پویس آزاد متوسط می‌باشد و از رابطه زیر قابل محاسبه است [۱۱].

$$\lambda = \frac{k_B T}{\pi \sigma^2 \langle P_r \rangle \sqrt{2}} \quad (۲)$$

به طوری که k_B ثابت بولتزمن^۲، T درجه حرارت دانه جاذب، σ قطر برخورد^۳ و $\langle P_r \rangle$ مقدار متوسط فشار کل درون حفره‌های دانه جاذب می‌باشد. اگر عدد نادرین خیلی کوچکتر از یک باشد نفوذ نادرین بی اهمیت است و دیگر مکانیسم‌ها همچون جریان لزج تعیین کننده‌اند. در صورتی که عدد نادرین خیلی بزرگتر از یک باشد نفوذ نادرین تعیین کننده است. در حالتی که عدد نادرین نه خیلی کم و نه خیلی زیاد باشد، در حدود یک، سرعت سیال روی دیواره آن صفر نبوده و در مقایسه با سرعت کل قابل صرف نظر کردن نیست و جریان لغزشی همراه با بقیه مکانیسم‌ها اهمیت دارد. مکانیسم تعیین کننده انتقال ذرات در این حالت گذرا بین دو حد نهایی نفوذ نادرین و جریان لزج می‌باشد [۱۰]. میزان شدت^۴ نفوذ نادرین به درجه حرارت و ابعاد هندسی قطر کانال حفره‌ها بستگی دارد و به شکل زیر است.

$$N_K = -\frac{2r_p \varepsilon_p}{3\tau_f R_g T} \left(\frac{8R_g T}{\pi M} \right)^{0.5} \frac{\partial P_r}{\partial r} \quad (۳)$$

در این معادله τ_p متوسط شعاع کانال حفره‌ها، ε_p تخلخل دانه

(۱) Mean free path

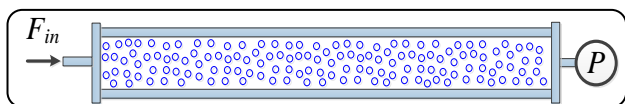
(۳) Collision diameter

(۵) Tortuosity factor

(۲) Boltzmann constant

(۴) Flux

(۶) Hagen-Poiseuille



شکل ۱ - مخزن دوره‌ای با دبی مولی ثابت ورودی و دانه جاذب با مختصات کروی [۸].

به‌منظور لحاظ کردن کلیه مکانیسم‌های انتقال جرم در حفره‌های جاذب از تعریف ضریب نفوذ موثر در مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی استفاده می‌شود. این موضوع موجب ساده تر شدن محاسبات و حل معادلات می‌گردد. این ضریب بیشتر بر مبنای تغییرات غلظت فاز سیال در حفره‌های جاذب تعریف می‌شود و به صورت کلی زیر می‌باشد [۱۳، ۱۵، ۱۶].

$$N = -\frac{D_{eff}^c}{R_g T} \frac{\partial P_r}{\partial r} = \varphi N_K + (1 - \varphi)(N_V + N_S) + N_D + N_\mu \quad (۸)$$

به‌طوری‌که کلیه مکانیسم‌های نفوذ، در صورت وجود، به‌ترتیب شامل نفوذ نادسن (N_K)، جریان لزج (N_V)، جریان لغزشی (N_S)، نفوذ مولکولی (N_D)، و نفوذ سطحی (N_μ)، بطور یکجا لحاظ شده اند. پارامتر φ در معادله فوق نسبت احتمال برخورد مولکول-دیواره کانال حفره به احتمال کل برخورد مولکول-مولکول و مولکول-دیواره است و توسط واکوو [۱۵] پیشنهاد شده است. در معادله فوق D_{eff}^c ضریب نفوذ موثر بر مبنای تغییرات غلظت در فاز جذب شونده می‌باشد. بر اساس این رابطه در شرایطی که عدد بدون بعد نادسن کم باشد، پارامتر φ به سمت صفر میل می‌کند و جریان لزج غالب است. از طرفی اگر مقدار عدد بدون بعد نادسن زیاد باشد، پارامتر φ به سمت یک میل می‌کند و نفوذ نادسن تعیین کننده است. جهت محاسبه این پارامتر از معادله زیر می‌توان استفاده کرد [۱۵].

$$\varphi = \frac{1}{1 + K_n^{-1}} \quad (۹)$$

مدل‌سازی ریاضی

در این مطالعه به‌منظور بررسی سینتیک جذب یک مخزن دوره‌ای با دبی مولی ثابت ورودی در نظر گرفته شده است، شکل ۱. به‌طوری‌که مقدار جاذب درون مخزن معلوم می‌باشد و فشار اولیه آن بسیار پایین است. در اثر ورود مول‌های جذب شونده در طی زمان، فشار مخزن افزایش می‌یابد و هم‌زمان فرآیند جذب صورت می‌گیرد. در صورتی که دبی مولی ورودی نسبت به حجم مخزن خیلی کم باشد، عملیات تعادلی است و سینتیک جذب نقشی نخواهد داشت. از طرفی اگر دبی مولی ورودی نسبت به

داخلی کانل جاذب نیز امکان پذیر است [۱۰]. نفوذ سطحی بیشتر در ریز حفره‌ها دارای اهمیت است و مولکول‌ها به‌دلیل وجود میدان نیروی سطح نمی‌توانند به فاز سیال فرار کنند [۲]. وابستگی ضریب نفوذ سطحی به درجه حرارت با رابطه آرنیوس نشان داده می‌شود.

$$D_\mu(T) = D_{\mu,0} \exp\left[-\frac{E_\mu}{R_g T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (۶)$$

که در رابطه فوق T_0 درجه حرارت مینا، $D_{\mu,0}$ میزان ضریب نفوذ سطحی در درجه حرارت مینا و E_μ مقدار انرژی فعال‌سازی جذب سطحی می‌باشد. همچنین شدت نفوذ سطحی به شکل زیر می‌باشد [۱۰].

$$N_\mu = -\frac{(1 - \varepsilon_p) D_\mu C_\mu}{\tau_f} \frac{\partial P_r}{\partial r} \quad (۷)$$

که در این معادله C_μ غلظت مولی جذب شده در واحد حجم جاذب می‌باشد.

ضریب نفوذ موثر

اهمیت و مشارکت مکانیسم‌های نفوذ یا جریان بستگی به نیرو محرکه عامل دارد، که می‌تواند شامل گرادیان فشار جزئی، گرادیان فشار کل، گرادیان کسر مولی در فاز گاز و گرادیان غلظت در فاز جاذب باشد. همچنین محدوده عدد بدون بعد نادسن نقش تعیین کننده ای در نحوه‌ی مشارکت مکانیسم‌های مختلف نفوذ و جریان دارد و بر مبنای این عدد بدون بعد سه ناحیه مختلف می‌توان در نظر گرفت [۱۳]. در ناحیه نفوذ نادسن، عدد بدون بعد نادسن بزرگ است، $K_n \geq 10$ ، و برخورد بین ذرات مولکول و دیواره کانال حفره حائز اهمیت است. در ناحیه پیوسته، عدد بدون بعد نادسن کوچک است ($K_n \leq 0.001$) و برخورد بین ذرات مولکول-مولکول حائز اهمیت است. در این شرایط گرادیان فشار کل تعیین کننده است و باعث جریان لزج می‌شود و برای گازهای چند جزئی نفوذ مولکولی هم انجام می‌گیرد. در این حالت مکانیسم‌های جریان لزج و نفوذ مولکولی با هم جمع شده و شدت کل انتقال جرم برای هر جزء را تشکیل می‌دهند [۱۴]. و در ناحیه گذرا، عدد بدون بعد نادسن دارای بزرگی حدود یک است، $0.001 \leq K_n \leq 10$ ، و هم‌زمان برخورد بین مولکول-دیواره و مولکول-مولکول دارای اهمیت است و از یک مکانیسم در مقابل دیگری نمی‌توان صرف‌نظر نمود. در شرایط گذرا همه مکانیسم‌های نفوذ و جریان سیال می‌توانند در فرآیند جذب سطحی مشارکت داشته باشند. همچنین در هر یک از ناحیه‌های ذکر شده در صورت وجود اختلاف غلظت در فاز جاذب، انتقال جرم از طریق نفوذ سطحی، مستقل از عدد بدون بعد نادسن و به‌صورت موازی فاز جذب شونده انجام می‌پذیرد.

به‌منظور کامل شدن موازنه جرم به یک رابطه همدمای جذب نیاز می‌باشد. از این رو از رابطه لانگمویر به‌صورت زیر استفاده شده است [۱۰].

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP_r}{1 + bP_r} \quad (12)$$

در این جا پارامتر $C_{\mu s}$ حداکثر ظرفیت جاذب و b ثابت لانگمویر است و تابع درجه حرارت می‌باشد.

$$b = b_o \exp \left[\frac{\Delta H}{R_g T_o} \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right) \right] \quad (13)$$

موازنه جرم برای سیال درون مخزن دوره‌ای شامل دبی مولی ثابت ورودی است که این مقدار با میزان تجمع مول‌های گاز در فضای خالی مخزن به‌علاوه‌ی میزان تجمع مول‌ها در دانه‌های جاذب برابر است (شکل (۱)). و در حالت کلی می‌توان به‌صورت زیر در نظر گرفته شود.

$$V_b \frac{d}{dt} \left(\frac{P_b}{R_g T_b} \right) + \frac{a_H m_p D_{eff}^c}{\rho_p R_g T} \frac{\partial P_r}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = F_{in} \quad (14)$$

که در این معادله T_b ، V_b ، P_b ، به ترتیب فشار، حجم و درجه حرارت کل توده سیال در مخزن، m_p جرم کل جاذب، F_{in} دبی مولی ورودی، R_p شعاع متوسط دانه‌های جاذب و a_H مقدار سطح بر واحد حجم دانه جاذب است و برای دانه‌های جاذب کروی این نسبت برابر است با،

$$a_H = \frac{3}{R_p} \quad (15)$$

موازنه انرژی در یک دانه جاذب کروی شامل نرخ تجمع انرژی، نرخ تولید حرارت در اثر جذب و نرخ تبادل با سیال مخزن است، و به‌صورت زیر قابل حصول می‌باشد،

$$\left[(\varepsilon_p \langle C_r \rangle + (1 - \varepsilon_p) \langle C_{\mu} \rangle) M C_g + \rho_p C_s \right] \frac{dT}{dt} = \Delta H (1 - \varepsilon_p) \frac{d \langle C_{\mu} \rangle}{dt} - h_{in} a_H (T - T_b) \quad (16)$$

به‌طوری‌که $\langle C_r \rangle$ غلظت متوسط سیال درون حفره جاذب، C_g ظرفیت گرمایی گاز، C_s ظرفیت گرمایی جاذب، ρ_p چگالی دانه جاذب و h_{in} ضریب جابه‌جایی داخلی انتقال حرارت بین دانه و توده سیال است. همچنین موازنه انرژی توده سیال مخزن شامل نرخ تجمع انرژی در سیال مخزن، نرخ تبادل با دانه‌های جاذب و نرخ تبادل با محیط خارج از مخزن می‌باشد، بنابراین موازنه انرژی توده سیال در هر لحظه به صورت زیر می‌شود.

$$\left(\frac{P_b V_b}{R_g T_b} M C_g \right) \frac{dT_b}{dt} = h_{in} a_H \frac{m_p}{\rho_p} (T - T_b) - U A_{out} (T_b - T_{amb}) \quad (17)$$

حجم مخزن خیلی زیاد باشد، عملیات مانند پر شدن یک مخزن و بالا رفتن فشار آن خواهد بود که در این حالت نیز سینتیک جذب قابل بررسی نمی‌باشد [۷]. بنابراین لازم است دبی مولی ورودی نسبت به حجم مخزن مقداری مناسب انتخاب شود. در اثر ورود مول‌های جذب شونده و افزایش فشار مخزن، مقدار زیادی از مول‌ها جذب می‌شود و با آزاد شدن انرژی جذب، درجه حرارت نیز تغییر می‌کند. بنابراین موازنه جرم و انرژی برای دانه‌های جاذب و مخزن به‌صورت هم‌زمان در نظر گرفته می‌شود. معادلات حاکم بر مبنای فرض‌های زیر به‌دست آمده است.

- سیال ورودی، گاز ایده‌آل و خالص می‌باشد،
- جاذب به‌صورت دانه‌های کروی و همگن می‌باشد،
- جریان‌های لزج و لغزشی، نفوذ نادرین و نفوذ سطحی درون حفره به‌صورت هم‌زمان صورت می‌گیرد،
- فاز جذب‌شده و جاذب جامد به‌صورت موضعی در تعادل با فاز گازی هستند،

• به‌دلیل ابعاد دانه‌های جاذب و پایین بودن عدد بدون بعد بایوت، از تغییرات درجه حرارت در جهت شعاع دانه جاذب صرف‌نظر می‌شود. با توجه به این که سیال ورودی به مخزن دوره‌ای تک جزئی است، نفوذ مولکولی وجود ندارد و در مکانیسم‌های نفوذ در نظر گرفته نمی‌شود. همچنین به‌دلیل سرعت پایین جریان و بسته بودن انتهای مخزن، از تغییرات فشار در طول مخزن صرف‌نظر شده و فشار مخزن تنها وابسته به زمان لحاظ گردیده است.

معادلات حاکم از دیدگاه سینتیک کامل

موازنه جرم درون یک دانه جاذب کروی شامل نرخ تجمع مولی در جاذب و فضای خالی آن است و برابر شدت نفوذ از سطح می‌باشد. که با استفاده از تعریف ضریب نفوذ موثر، موازنه جرم به صورت زیر به‌دست می‌آید [۶، ۷].

$$\varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_r}{RT} \right) + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_{\mu}}{\partial t} - \frac{D_{eff}^c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P_r}{\partial r} \right) = 0 \quad (10)$$

به‌دلیل این که گاز جذب شونده در این مسئله خالص می‌باشد، نفوذ مولکولی نداریم. بنابراین ضریب نفوذ موثر بر مبنای تغییرات غلظت فاز سیال در حفره‌های جاذب که در معادله (۸) تعریف شده به شکل زیر حاصل می‌گردد [۶، ۷].

$$D_{eff}^c = \varphi \frac{\varepsilon_p}{\tau_f} \frac{2r_p}{3} \left(\frac{8R_g T}{\pi M} \right)^{0.5} + (1 - \varphi) \frac{\varepsilon_p}{\tau_f} \quad (11)$$

$$\left[\frac{r_p^2 \langle P_r \rangle}{8\mu} + r_p \left(\frac{\pi R_g T}{8M} \right)^{0.5} \right] + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\tau_f} D_{\mu} R_g T \frac{C_{\mu}}{P_r}$$

می‌باشد، بنابراین با ادغام موازنه جرم سیال درون مخزن (معادله (۲۳)) و یک رابطه همدمای جذب (معادله (۱۲))، شبیه سازی امکان پذیر است. در این دیدگاه نیز معادلات موازنه انرژی در جاذب و توده سیال، همچنین شرایط مرزی و اولیه تغییری نمی‌کنند و معادلات انرژی ذکر شده در دیدگاه سینتیک کامل قابل استفاده‌اند.

گسسته سازی معادلات

با توجه به این که معادلات حاکم گذرا و دارای ضرایب متغیر است، ارائه حل تحلیلی اگر غیر ممکن نباشد، بسیار مشکل است. از این رو، روش عددی تفاضلات مربعی که به‌عنوان یکی از روش‌های عددی نسبتاً ساده و با دقت و کارایی خوب در دهه‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷-۲۱]، برای حل معادلات حاکم انتخاب گردیده است. بر اساس روش تفاضلات مربعی، دامنه فیزیکی به N_r گره تقسیم می‌گردد. برای تجزیه مشتقات زمانی هم از شکل افزایشی^۱ روش فوق استفاده می‌گردد. برای این منظور، ابتدا دامنه زمان به N^I تقسیم بندی می‌گردد و هر زیر دامنه نیز به N_t^I گره تقسیم می‌شود. در هر زیر دامنه زمانی، مشتقات زمانی متغیرها طبق قانون تجزیه مشتقات به روش تفاضلات مربعی گسسته می‌گردد. بر اساس روش تفاضلات مربعی مشتقات مرتبه اول و دوم یک تابع داخواه مانند $f(r, t)$ در گره (r_i, t_j) به‌صورت زیر تقریب زده می‌شود.

$$\left. \frac{\partial f(r, t)}{\partial t} \right|_{(r_i, t_j)} = \sum_{n=1}^{N_t^I} A_{jn}^{(t)} f_{in} \quad (24)$$

$$\left. \frac{\partial^2 f(r, t)}{\partial r^2} \right|_{(r_i, t_j)} = \sum_{m=1}^{N_r} B_{im}^{(r)} f_{mj} \quad (25)$$

$$\left. \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right|_{(r_i, t_j)} = \sum_{m=1}^{N_x} A_{im}^{(r)} f_{mj} \quad (26)$$

که در این جا $A_{ij}^{(r)}$ ، $B_{ij}^{(r)}$ و $A_{ij}^{(t)}$ ضرایب وزنی روش فوق هستند. نحوه به‌دست آوردن این ضرایب به این گونه است که با جای‌گذاری توابعی معلوم (که مجموعه آن‌ها یک مجموعه کامل و مستقل خطی از یک‌دیگرند) در معادله (۲۷)، ضرایب وزن را به‌دست می‌آورند. توابع مختلفی را می‌توان برای این منظور بکار برد که در مقاله دوره‌ای برت و مالک [۲۲] بیان شده‌اند. یکی از روش‌های ساده و در عین حال کارآمد، روش پیشنهاد شده توسط شو و ریچاردز [۲۳] می‌باشد. آن‌ها از توابع لاگرانژی به‌عنوان مجموعه توابع جهت به‌دست آوردن

در این معادله T_{amb} درجه حرارت محیط خارجی مخزن، ضریب جابه‌جایی کلی انتقال حرارت بین توده سیال و محیط خارج و A_{out} کل سطح خارجی مخزن است. شرایط مرزی دانه‌های کروی جاذب به‌صورت زیر است.

$$\left. \frac{\partial P_r}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (18)$$

$$P_r \Big|_{r=R_p} = P_b \quad (19)$$

هم‌چنین فشار و درجه حرارت اولیه در دانه و توده سیال معلوم می‌باشد.

$$P_r \Big|_{t=0} = P_b \Big|_{t=0} = P_{initial} \quad (20)$$

$$T \Big|_{t=0} = T_b \Big|_{t=0} = T_{initial} \quad (21)$$

در این معادلات $P_{initial}$ فشار اولیه سیال مخزن و $T_{initial}$ درجه حرارت اولیه می‌باشند.

معادلات حاکم از دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی

در این تقریب شدت انتقال جرم متناسب با میزان فاصله از تعادل تعریف می‌شود (پیوست الف). با این تعریف، موازنه جرم روی دانه جاذب بر مبنای اختلاف غلظت در فاز جذب شده به‌صورت زیر است.

$$\frac{\partial \langle C_\mu \rangle}{\partial t} = k(C_\mu^{eq} - \langle C_\mu \rangle) \quad (22)$$

در این جا C_μ^{eq} غلظت تعادلی جاذب در فشار توده سیال و k ضریب کلی انتقال جرم می‌باشد، و در هر لحظه برای سیستم محاسبه می‌گردد. جزئیات بیشتر در پیوست الف ذکر شده است. از طرفی، موازنه جرم سیال درون مخزن را می‌توان بر اساس معادله (۱۴) به‌صورت زیر در گرفت.

$$V_b \frac{d}{dt} \left(\frac{P_b}{R_g T_b} \right) + \frac{m_p}{\rho_p} \frac{\partial \langle C_\mu \rangle}{\partial t} = F_{in} \quad (23)$$

در این حال موازنه انرژی در جاذب و توده سیال، هم‌چنین شرایط مرزی و اولیه تغییری نمی‌کنند و از معادلات در دیدگاه سینتیک کامل استفاده می‌گردد. از این رو حجم محاسبات و انتگرال گیری در راستای شعاع دانه جاذب کاهش می‌یابد.

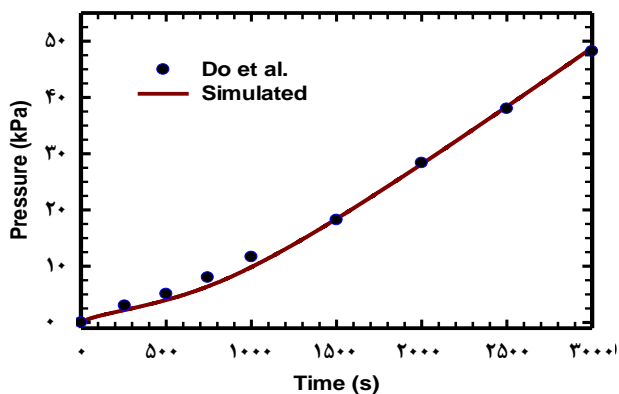
معادلات حاکم از دیدگاه تعادلی

در این دیدگاه، سینتیک جذب در نظر گرفته نمی‌شود و در هر لحظه غلظت جاذب برابر غلظت تعادلی آن با فشار توده سیال

(۱) Incremental DQM

جدول ۲ - پارامترهای همدمای جذب هریک از گازها روی کربن فعال و خواص فیزیکی جذب شونده

	پروپان	نرمال بوتان
$b(\text{Pa}^{-1})$	$2/16 \times 10^{-4}$	$1/7 \times 10^{-3}$
$C_{\mu S}(\text{kmole}/\text{m}^3)$	۵/۲۱۴	۴/۷۵۸
$D_{\mu,0}(\text{m}^2/\text{s})$	$1/15 \times 10^{-9}$	6×10^{-10}
$E_{\mu}(\text{J}/\text{kmole})$	$2/1 \times 10^7$	$1/48 \times 10^7$
M	۴۴	۵۸
$\Delta H(\text{J}/\text{kmole})$	$3/4 \times 10^7$	$2/97 \times 10^7$
$\mu_0(\text{kg}/\text{m}/\text{s})$	8×10^{-6}	$8/5 \times 10^{-6}$
$\sigma(\text{m})$	$5/24 \times 10^{-10}$	$5/869 \times 10^{-10}$



شکل ۲ - مقایسه روش عددی بکار رفته در شبیه‌سازی و نتایج دو و همکاران [۷] با سینتیک کامل.

فرآیندهای جذب سطحی در نظر گرفته شده است. پارامترها و مشخصات بستر و هریک از گازهای جذب شونده از مرجع‌های [۷، ۶] انتخاب و در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است. بر مبنای بررسی همگرایی نتایج حل عددی، گسسته‌سازی کل دامنه زمان در جهت t به $N^t = 11$ زیر دامنه زمان و زیر دامنه زمانی I ام به $N^I = 13$ تقسیم شده است. همچنین در جهت مکان r دامنه به $N^r = 15$ گره نقطه انتخاب شده‌اند.

به‌منظور صحت سنجی روش حل عددی بکار رفته، نتایج حاصل در شبیه‌سازی فرآیند جذب سطحی برای گاز پروپان که توسط دو و همکاران [۷] انجام شده، در دیدگاه سینتیک کامل حل شده و در شکل ۲ نشان داده شده‌است. همچنین، شکل ۳ میزان تغییرات دمایی دانه جاذب و توده سیال در مخزن نسبت به زمان به ترتیب در فرآیند جذب برای گازهای پروپان و نرمال بوتان را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود، افزایش درجه حرارت قابل ملاحظه نمی‌باشد و این

جدول ۱ - مشخصات بستر جذب از جاذب کربن فعال در یک مخزن دوره‌ای

$F_{in}(\text{kmol}/\text{s})$	6×10^{-10}	$R_p(\text{m})$	5×10^{-3}
$h_{in}(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$	۲۵	$T_0(\text{K})$	۳۰۳
$m_p(\text{kg})$	1×10^{-4}	$U(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$	۲۵
$P_0(\text{Pa})$	1×10^6	ϵ_p	۰/۳۳
q	۴/۷	$\rho_p(\text{kg}/\text{m}^3)$	۷۱۷
$r_p(\text{m})$	8×10^{-7}		

ضرایب وزن استفاده نمودند و نشان دادند که برای محاسبه ضرایب وزنی مشتقات مرتبه اول می‌توان از روابط زیر استفاده نمود.

$$A_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{L_x} \frac{M_{x_i}}{(x_i - x_j)^{M_{x_j}}} & i \neq j \\ -\sum_{k=1, k \neq i}^N A_{ik} & i = j \end{cases} \quad (27)$$

$$M_{x_i} = \prod_{j=1, j \neq i}^N (x_i - x_j) \quad (28)$$

در عبارت بالا x_i مختصات گره‌های مورد استفاده و L_x دامنه گسسته شده در این روش می‌باشد که برخلاف روش تلفیق متعامد نیازی به حل چند جمله‌ای برای محاسبه آن‌ها نیست و می‌توان آن را براساس توزیع کوسینوسی یا تقسیمات مساوی لحاظ کرد. همچنین ضرایب وزن مشتقات مرتبه بالاتر با استفاده از ضرب ماتریسی به‌صورت زیر قابل تعیین می‌باشند.

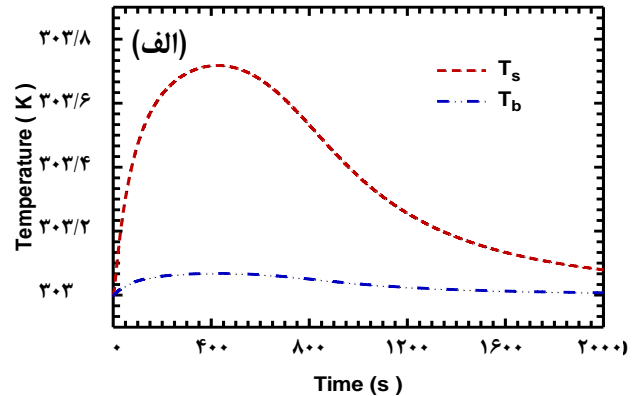
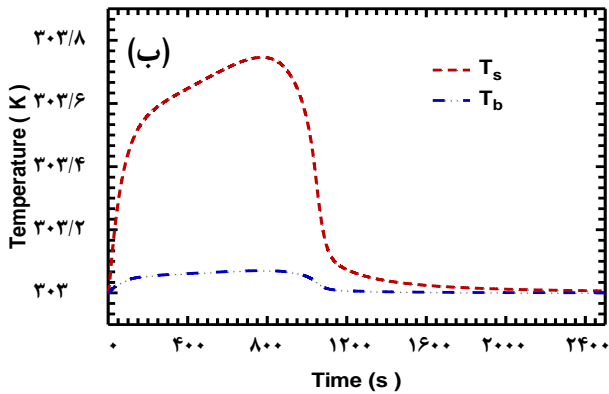
$$B_{ij} = \sum_{m=1}^{N_x} A_{im} A_{mj} \quad (29)$$

پس از گسسته‌سازی دامنه‌های مکان و زمان، و تعیین معادلات حاکم در گره‌های داخل دامنه‌های فوق، شرایط مرزی و اولیه نیز در گره‌های مرزی مکانی و زمانی تجزیه خواهند شد. بنابراین در هر زیر بازه زمانی، یک سیستم معادلات جبری غیر خطی تشکیل می‌شود که با استفاده روش نیوتن-رافسون^۱ به‌صورت تکراری تا رسیدن به جواب با دقت مناسب ادامه می‌یابد. در انتهای هر زیر بازه زمانی، مقادیر متغیرها به‌عنوان شرط اولیه زیر بازه زمانی بعد استفاده می‌شود و مراحل قبل تکرار می‌گردد. این مراحل در کل بازه زمان مورد نظر انجام می‌شود.

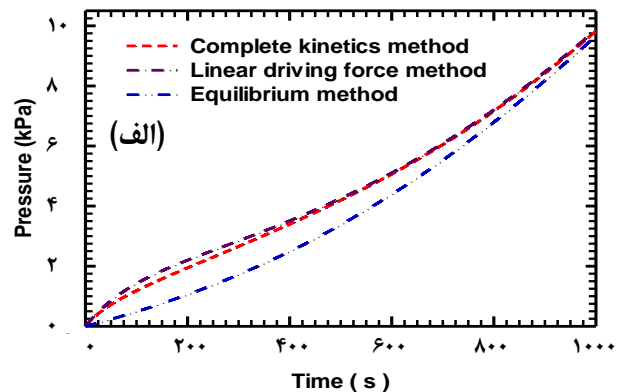
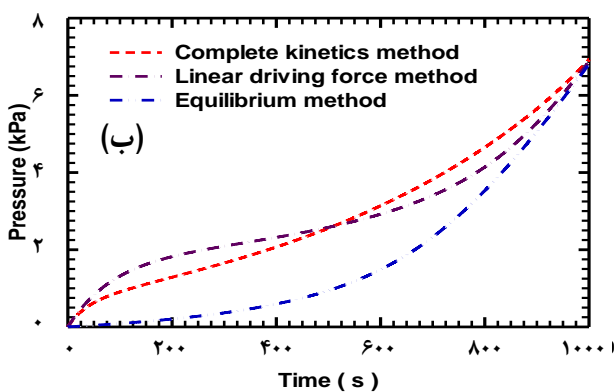
نتایج عددی

در این قسمت یک مخزن دوره‌ای پر شده از جاذب کربن فعال با دبی مولی ثابت ورودی جهت بررسی و مقایسه دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو محرکه خطی و تعادلی در شبیه‌سازی

(۱) Newton Raphson Method



شکل ۳ - نحوه تغییر درجه حرارت دانه جاذب و توده سیال در مخزن نسبت به زمان برای گازهای الف) پروپان و ب) نرمال بوتان.



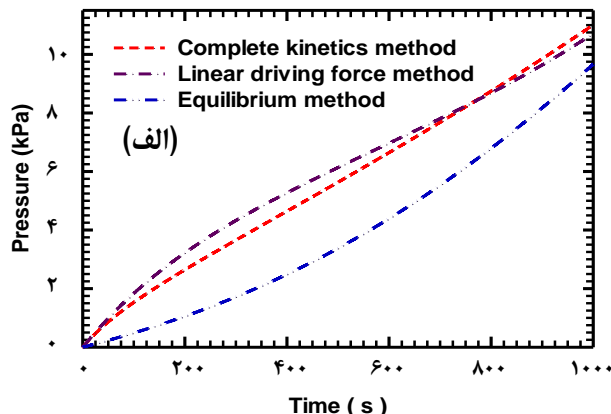
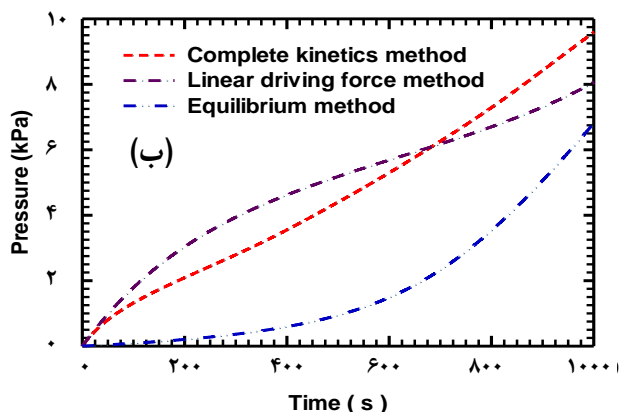
شکل ۴ - نحوه افزایش فشار گاز الف) پروپان و ب) نرمال بوتان در مخزن از دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو محرکه خطی و تعادلی.

دیدگاه تعادلی ندارد و افزایش شعاع دانه‌ها موجب انحراف بیشتر دیدگاه تعادلی از دیدگاه‌های سینتیکی می‌گردد.

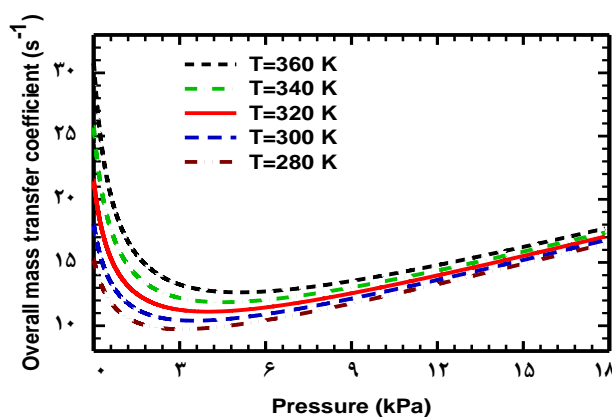
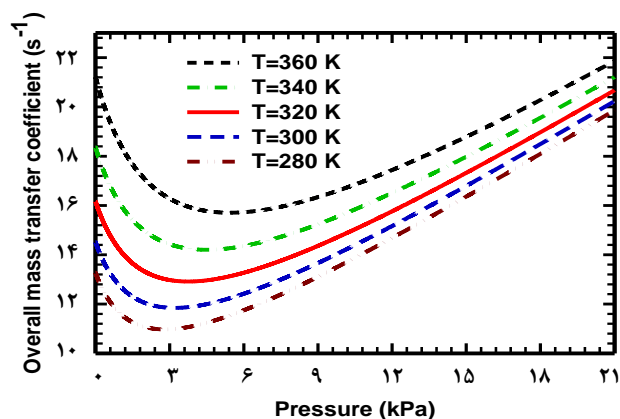
شکل (۶) نحوه تغییرات ضریب انتقال جرم کلی نسبت به فشار متوسط در جاذب به ترتیب برای گازهای پروپان و نرمال بوتان در درجه حرارت‌های مختلف را نشان می‌دهند. به طوری که ضریب انتقال جرم کلی از یک مقدار کمینه عبور کرده و سپس افزایش می‌یابد. این رفتار به دلیل افزایش فشار سیستم در طول زمان است. به این صورت که در زمان‌های ابتدایی فشار پایین است و تابع احتمال برخورد ذرات مولکول و دیواره کانال حفره (φ) به سمت یک میل می‌کند. در نتیجه نفوذ نادرین تعیین کننده است. از طرفی با افزایش زمان، فشار سیستم بتدریج زیاد می‌گردد و تابع احتمال برخورد ذرات مولکول و دیواره کانال حفره (φ) به سمت صفر میل می‌کند. در نتیجه نفوذ نادرین وجود ندارد. در این حالت جریان لزج دارای اهمیت می‌گردد و تعیین کننده است. بنابراین در گذر از این دو حد، رژیم انتقال جرم تغییر می‌کند و ضریب انتقال جرم کلی از یک مقدار کمینه عبور می‌نماید. هم‌چنین در شکل فوق تاثیر درجه

به دلیل دبی ورودی پایین نسبت به حجم مخزن است. باید توجه داشت تنها با شبیه سازی می‌توان تخمینی از دمای دانه و توده سیال را بدست آورد و اندازه گیری جداگانه دمای دانه و توده سیال امکان پذیر نمی‌باشد. پس از بررسی صحت و دقت مدل سازی و حل عددی معادلات حاکم به روش تفاضلات مربعی، نحوه افزایش فشار گاز در مخزن نسبت به زمان برای گازهای پروپان و نرمال بوتان در دیدگاه‌های سینتیک کامل، تقریب نیرو محرکه خطی و تعادلی به دست آمده و در شکل ۴ نشان داده شده است.

به طوری که مشاهده می‌شود، نتایج حل در دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی تخمین خوبی از دیدگاه سینتیک کامل را نشان می‌دهد. بنابراین با حجم محاسبات کمتر می‌توان شبیه سازی را انجام داد. با این حال، تقریب فوق به شعاع متوسط دانه‌های جاذب بستگی زیادی دارد و چنانچه در شکل ۵ نشان داده شده است با افزایش شعاع دانه‌های جاذب به دو برابر، انحراف بیشتر می‌گردد. هم‌چنین مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ اهمیت سینتیک جذب را نشان می‌دهد. به طوری که تغییر شعاع دانه‌ها تاثیری بر نتایج



شکل ۵ - وابستگی دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی به شعاع متوسط دانه‌های جاذب و انحراف از دیدگاه سینتیک کامل با افزایش شعاع دو برابر در (الف) پروپان و (ب) نرمال بوتان.



شکل ۶ - نحوه تغییر ضریب انتقال جرم کلی در درجه حرارت‌های مختلف نسبت به فشار متوسط در جاذب برای گازهای (الف) پروپان و (ب) نرمال بوتان.

خطا گردد. به طوری که افزایش درجه حرارت سبب افزایش ضریب انتقال جرم کلی می‌شود و این وابستگی در فشارهای پایین دارای حساسیت بیشتری است. همچنین، با افزایش فشار، ضریب انتقال جرم کلی از یک مقدار کمینه عبور کرده و سپس افزایش می‌یابد.

پیوست الف - تقریب نیرو محرکه خطی

در دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی، کلیه مقاومت‌های موجود در انتقال جرم برای هر یک از اجزای جذب شونده در نظر گرفته می‌شود. تقریب بکار رفته به این صورت است که تغییرات غلظت جزء مورد نظر در فاز جذب شده و یا در فاز گازی درون جاذب نسبت به شعاع دانه جاذب را به صورت سهمی در نظر می‌گیرد [۲۴]. بنابراین برای هر یک از اجزای جذب شونده، یک ضریب انتقال جرم کلی، بکار برده می‌شود که می‌تواند بر مبنای اختلاف غلظت در هر یک از دو فاز جذب شده یا جذب شونده باشد. در این تقریب

حرارت بر روی ضریب نفوذ موثر، قابل توجه است. چنانچه مشاهده می‌شود، افزایش درجه حرارت باعث افزایش ضریب انتقال جرم کلی می‌شود و این وابستگی در فشارهای پایین دارای حساسیت بیشتری است. این رفتار به دلیل این است که در فشارهای پایین مکانیسم نفوذ نادسن تعیین کننده است و این مکانیسم در مقایسه با سایر مکانیسم‌ها، وابستگی بیشتری به درجه حرارت دارد.

نتیجه‌گیری

کلیه مکانیسم‌های نفوذ و محدوده اهمیت آن‌ها در دانه جاذب از دیدگاه سینتیک کامل و نحوه محاسبه ضریب انتقال جرم کلی با استفاده از روابط موجود مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. از نتایج به دست آمده مشاهده گردید که ضریب انتقال جرم کلی در فرآیند جذب بسته به شرایط دما و فشار ممکن است تغییر کند و ثابت فرض کردن این ضریب در طراحی فرآیندهای جذب سطحی می‌تواند باعث

$$a_1 = 0 \quad (\text{الف-۸})$$

بنابراین مقدار غلظت فاز جذب شده روی سطح دانه و متوسط شعاعی آن می‌شود.

$$q_i^s = a_0 + a_2 R_p^2 \quad (\text{الف-۹})$$

$$\begin{aligned} \langle q_i \rangle &= \frac{3}{4\pi R_p^3} \int_0^{R_p} (a_0 + a_2 r^2) 4\pi r^2 dr \\ &= a_0 + \frac{3a_2 R_p^2}{5} \end{aligned} \quad (\text{الف-۱۰})$$

از تساوی معادلات (الف-۲) و (الف-۶) می‌توان نوشت.

$$k_i^{q,int} (q_i^s - \langle q_i \rangle) = D_{eff_i}^q a_H \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (\text{الف-۱۱})$$

و با جای‌گذاری معادلات (الف-۹) و (الف-۱۰) در معادله (الف-۱۱) ضریب انتقال جرم درون دانه جذب حاصل می‌شود.

$$k_i^{q,int} \left(a_2 R_p^2 - \frac{3a_2 R_p^2}{5} \right) = D_{eff_i}^q a_H (2a_2 R_p) \quad (\text{الف-۱۲})$$

$$k_i^{q,int} = \frac{15D_{eff_i}^q}{R_p^2} \quad (\text{الف-۱۳})$$

بنابراین ضریب انتقال جرم کلی طی دو مرحله تعیین می‌شود و شامل ضریب انتقال جرم درون و برون دانه جذب است. ضریب انتقال جرم درون از معادله (الف-۱۳) به‌دست می‌آید، به این ترتیب که ابتدا از معادله (۱۱)، ضریب نفوذ موثر $D_{eff_i}^c$ بر مبنای غلظت در فاز جذب شونده محاسبه می‌شود و سپس با موازنه جرم روی سطح دانه جذب، رابطه ضرایب نفوذ موثر بر مبنای غلظت در فاز جذب $(D_{eff_i}^q)$ و جذب شونده $(D_{eff_i}^c)$ ، به‌صورت زیر حاصل می‌گردد.

$$\begin{aligned} [A_p(1 - \varepsilon_p)] D_{eff_i}^q \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=R_p} \\ \times [V_p(1 - \varepsilon_p) \rho_s] \\ = A_p \varepsilon_p D_{eff_i}^c \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R_p} V_p \varepsilon_p \end{aligned} \quad (\text{الف-۱۴})$$

به‌طوری‌که A_p و V_p سطح خارجی و حجم یک دانه جذب است. به این ترتیب پس از ساده‌سازی و استفاده از یک معادله همدمای جذب رابطه ضرایب نفوذ به شکل زیر به‌دست می‌آید.

$$D_{eff_i}^c = \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right)^2 D_{eff_i}^q \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \rho_s \quad (\text{الف-۱۵})$$

از طرفی ضریب انتقال جرم خارج دانه از موازنه جرم روی سطح دانه و برابری تبادل جرم با توده سیال به شکل زیر تعیین می‌شود.

$$h_m a_H (C_{b,i} - C_i^s) = \rho_b k_i^{q,ext} (q_i^{eq} - q_i^s) \quad (\text{الف-۱۶})$$

شدت انتقال جرم متناسب با میزان فاصله از تعادل تعریف می‌شود. با این تعریف، موازنه جرم روی دانه جاذب بر مبنای اختلاف غلظت در فاز جذب شده به‌صورت زیر است.

$$\frac{\partial \langle q_i \rangle}{\partial t} = k_i (q_i^{eq} - \langle q_i \rangle) \quad (\text{الف-۱})$$

به‌طوری‌که $\langle q_i \rangle$ غلظت متوسط شعاعی جذب شده، به جرم دانه جاذب و q_i^{eq} غلظت تعادلی آن با توده سیال است. پارامتر k_i ضریب انتقال جرم کلی جزء i ام بر مبنای اختلاف غلظت در فاز جذب شده تعریف می‌شود. در صورت نیاز تقریب نیرو محرکه خطی می‌تواند بر اساس اختلاف غلظت در داخل یا خارج دانه تعریف شود، و بسته به این که کدام مقاومت تعیین کننده باشد و یا هر دو قابل ملاحظه باشد به حل مسئله پرداخته شود.

$$\frac{\partial \langle q_i \rangle}{\partial t} = k_i^{q,int} (q_i^s - \langle q_i \rangle) \quad (\text{الف-۲})$$

$$\frac{\partial \langle q_i \rangle}{\partial t} = k_i^{q,ext} (q_i^{eq} - q_i^s) \quad (\text{الف-۳})$$

در این روابط $k_i^{q,ext}$ و $k_i^{q,int}$ به ترتیب ضریب انتقال جرم درون و برون دانه جاذب، و q_i^s غلظت فاز جذب شده روی سطح دانه است. بنابراین به‌منظور محاسبه ضریب انتقال جرم کلی، لازم است هر یک از مقاومت‌های انتقال جرم به‌طور جداگانه محاسبه شود و در نهایت ضریب انتقال جرم کلی به شکل زیر تعیین گردد.

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{k_i^{q,int}} + \frac{1}{k_i^{q,ext}} \quad (\text{الف-۴})$$

هم‌چنین شرایط مرزی تقارن در مرکز و موازنه جرم روی سطح دانه به‌صورت زیر برقرار است،

$$\left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{الف-۵})$$

$$\frac{\partial \langle q_i \rangle}{\partial t} = D_{eff_i}^q a_H \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (\text{الف-۶})$$

پارامتر $D_{eff_i}^q$ ضریب نفوذ موثر بر مبنای غلظت در فاز جذب شده و a_H میزان سطح بر واحد حجم جاذب (معادله (۱۵)) می‌باشد. در دیدگاه تقریب نیرو محرکه خطی، به‌منظور تخمین ضریب انتقال جرم کلی بر مبنای اختلاف غلظت در فاز جذب شده، تغییرات غلظت در فاز جذب شده نسبت به مکان را در هر لحظه به‌صورت سهمی شکل در نظر می‌گیرند.

$$q_i(r, t) = a_0(t) + a_1(t)r + a_2(t)r^2 \quad (\text{الف-۷})$$

و با بکارگیری معادله (الف-۵)، شرط مرزی تقارن در مرکز دانه، می‌توان نوشت.

سیال درون دانه جاذب در نظر گرفته شود، نتایج مشابه‌ای به شکل زیر برای غلظت در فاز سیال درون دانه جاذب حاصل می‌گردد.

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} = k_i^c (C_{b,i} - \langle C_i \rangle) \quad (\text{الف-۱۸})$$

$$k_i^{c,int} = \frac{15D_{eff,i}^c}{R_p^2} \quad (\text{الف-۱۹})$$

$$k_i^{c,ext} = \frac{3h_m}{R_p} \quad (\text{الف-۲۰})$$

نتایج حاصل از روابط (الف-۱) و (الف-۱۸) تنها در صورتی که همدمای جذب خطی باشد یکی است، و نمودار غلظت در هر دو فاز به شکل سهمی خواهد بود.

چنانچه مشاهده می‌شود، در این معادله غلظت فاز جذب شده و فاز سیال روی سطح دانه نامعلوم است. اما به دلیل این که در حالت تعادل با یکدیگرند از رابطه همدمای جذب به یکدیگر وابسته‌اند و از طرفی داریم:

$$h_m a_H (C_{b,i} - C_i^s) = \rho_b k_i^{q,int} (q_i^s - \langle q_i \rangle) \quad (\text{الف-۱۷})$$

بنابراین با محاسبه $k_i^{q,int}$ از مرحله قبل و حل معادلات (الف-۱۶) و (الف-۱۷) به همراه رابطه همدمای جذب، $k_i^{q,ext}$ قابل محاسبه است. در نهایت از معادله (الف-۴) ضریب انتقال جرم کلی بر مبنای غلظت در فاز جذب شده (k_i) برای هر جزء جذب شونده در هر مکان و زمان بستر جذب به دست می‌آید. همچنین با استفاده از نتایج آزمایشگاهی می‌توان این پارامتر را تعیین و با مقدار محاسبه شده از مدل مقایسه نمود.

در عملیات قسمت قبل تغییرات غلظت در فاز جاذب به صورت سهمی در نظر گرفته شد که اگر این تغییرات برای غلظت در فاز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۷

مراجع

- [1] Vizhemehr A.K., Haghghat F., [Modeling of Gas-Phase Filter Model for High-and Low-Challenge Gas Concentrations](#), *Building and Environment*, **80**: 192-203 (2014).
- [2] Siahpoosh M., Fatemi S., Vatani A., [Mathematical Modeling of Single and Multi-Component Adsorption Fixed Beds to Rigorously Predict the Mass Transfer Zone and Breakthrough Curves](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **28(3)**: 25-44 (2009).
- [3] Casas N., Schell J., Pini R., Mazzotti M., [Fixed Bed Adsorption of Co2/H2 Mixtures on Activated Carbon: Experiments and Modeling](#), *Adsorption*, **18(2)**: 143-161 (2012).
- [4] Marx D., Joss L., Casas N., Schell J., Mazzotti M., [Prediction of Non-Isothermal Ternary Gas-Phase Breakthrough Experiments Based on Binary Data](#), *Adsorption*, **20(2-3)**: 493-510 (2014).
- [5] Ma L., Ning P., Zhang Y., Wang X., [Experimental and Modeling of Fixed-Bed Reactor for Yellow Phosphorous Tail Gas Purification over Impregnated Activated Carbon](#), *Chemical Engineering Journal*, **137(3)**: 471-479 (2008).
- [6] Rahideh H., Mofarahi M., Malekzadeh P., [An Inverse Method to Estimate Adsorption Kinetics of Light Hydrocarbons on Activated Carbon](#), *Computers & Chemical Engineering*, **93**: 197-211 (2016).
- [7] Do D.D., Do H.D., Prasetyo I., [Constant Molar Flow Semi-Batch Adsorber as a Tool to Study Adsorption Kinetics of Pure Gases and Vapours](#), *Chemical engineering science*, **55(9)**: 1717-1727 (2000).
- [8] Rahideh H., Mofarahi M., Malekzadeh P., Golbahar Haghghi M.R., [Application of Inverse Method to Estimation of Gas Adsorption Isotherms](#), *Transport in Porous Media*, **110(3)**: 613-626 (2015).

- [9] Ruthven D.M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, (1984).
- [10] Do D.D., "Adsorption Analysis", World Scientific, (1998).
- [11] Mulder J., "Basic Principles of Membrane Technology Second Edition", Kluwer Academic Pub, (1996).
- [12] Eriksson T., Sylwan C., Measurement Method for Finding Gas Adsorption Equilibrium Isotherms by Employing a Gas Chromatograph and Using Its Integrator in a New Way, *Review of scientific instruments*, **76(4)**: 044102 (2005).
- [13] Hashemifard S.A., Ismail A.F., Matsuura T., To What Extent the Conventional Gas Permeation Testing Method Is Reliable for Membrane Systems?, *Separation and Purification Technology*, **114**: 90-98 (2013).
- [14] Kast W., Hohenthanner C.R., Mass Transfer within the Gas-Phase of Porous Media, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **43(5)**: 807-823 (2000).
- [15] Wakao N., Otani S., Smith J., Significance of Pressure Gradients in Porous Materials: Part I. Diffusion and Flow in Fine Capillaries, *AIChE Journal*, **11(3)**: 435-439 (1965).
- [16] Hashemifard S.A., Ismail A.F., Matsuura T., Hilal N., Predicting the Structural Parameters of Integrally Skinned Porous Membranes, *Journal of Membrane Science*, **454**: 451-462 (2014).
- [17] Malekzadeh P., Rahideh H., IDQ Two-Dimensional Nonlinear Transient Heat Transfer Analysis of Variable Section Annular Fins, *Energy conversion and management*, **48(1)**: 269-276 (2007).
- [18] Golbahar Haghighi M.R., Eghtesad M., Malekzadeh P., Neculescu D., Two-Dimensional Inverse Heat Transfer Analysis of Functionally Graded Materials in Estimating Time-Dependent Surface Heat Flux, *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, **54(7)**: 744-762 (2008).
- [19] Malekzadeh P., Vosoughi A., DQM Large Amplitude Vibration of Composite Beams on Nonlinear Elastic Foundations with Restrained Edges, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, **14(3)**: 906-915 (2009).
- [20] Malekzadeh P., Rahideh H., Karami G., Optimization of Convective–Radiative Fins by Using Differential Quadrature Element Method, *Energy conver. manag.*, **47(11)**: 1505-1514 (2006).
- [21] Rahideh H., Malekzadeh P., Golbahar Haghighi M.R., Non-Fourier Heat Conduction Analysis with Temperature-Dependent Thermal Conductivity, *ISRN Mechanical Engineering*, **2011**: 321605 (2011).
- [22] Bert C.W., Malik M., Differential Quadrature Method in Computational Mechanics: A Review, *Applied Mechanics Reviews*, **49(1)**: 1-28 (1996).
- [23] Shu C., Richards B.E., Application of Generalized Differential Quadrature to Solve Two-Dimensional Incompressible Navier-Stokes Equations, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, **15(7)**: 791-798 (1992).
- [24] Liaw C.H., Wang J.S.P., Greenkorn R.A., Chao K.C., Kinetics of Fixed-Bed Adsorption: A New Solution, *AIChE Journal*, **25(2)**: 376-381 (1979).