

مدل سازی و شبیه سازی ستون بستر ثابت جذب واکنش دار کربن دی اکسید توسط پلی اسپارتامید

مرضیه مهدی زاده، احد قائمی⁺*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش جذب شیمیایی کربن دی اکسید در ستون بستر ثابت مدل سازی و شبیه سازی شده است. در بستر ثابت از جاذب های گرانول پلی اسپارتامید استفاده شده است. در مدل سازی جاذب، گرانول ها به صورت کرووی فرض شده و با نوشتن موازنه ی جرم حول یک المان شعاعی، معادله ی دیفرانسیل جزئی حاکم به دست آمده که تغییرهای شدت جذب را در راستای شعاع و بر حسب زمان نشان می دهد. هم زمان در طول ارتفاع بستر ثابت موازنه جرم بر روی المان های فاز گاز نوشته شده است. معادله های دیفرانسیل پاره ای جاذب و فاز گاز به طور هم زمان با استفاده از ترکیب روش خط ها و تفاضل مرکزی به طور هم زمان حل شده اند. به منظور ارزیابی نتیجه های مدل سازی، با استفاده از داده های آزمایشگاهی و مدل سازی عددی کلوین اوداف یورو مدل ارایه شده صحت سنجی شده است. با توجه به مقدار کم درصد خطای R^2 و $RMSE$ در منحنی شکست کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید و در شدت جذب تعادلی تجربی و مدل سازی شده کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید بر حسب زمان، صحت سنجی به خوبی صورت گرفته و سرانجام مطالعه های پارامتری در جذب شیمیایی کربن دی اکسید در ستون بستر ثابت انجام گرفته است.

کلمات کلیدی: جذب شیمیایی، ستون بستر ثابت، کربن دی اکسید، پلی اسپارتامید، مدل سازی، شبیه سازی.

Keywords: Chemical adsorption, Fixed bed column, CO₂, Polyaspartamide, Modeling, Simulation.

مقدمه

باشد [۱]. کربن دی اکسید رایج ترین گاز گلخانه ای است که در مقدارهای بالا وارد جو می شود [۲]. انتشار کربن دی اکسید به دو صورت می تواند کاهش یابد: با کاهش مصرف سوخت های فسیلی و حرکت به سمت فناوری هایی که کربن دی اکسید تولید نکنند و یا تلاش برای بستن چرخه ی کربن توسط ضبط و ذخیره ی کربن دی اکسید تولید شده. راه حل اول نیاز به استقرار انرژی های تجدید پذیر دیگر یا بهبود بهره وری انرژی سامانه های موجود دارد اما، راه حل دوم ممکن است نیازمند توسعه فناوری جذب و جداسازی کربن باشد.

امروزه نگرانی فزاینده ای درباره افزایش انتشار گازهای گلخانه ای، به ویژه کربن دی اکسید به عنوان اصلی ترین آن ها و بحران افزایش دمای زمین وجود دارد. فعالیت های انسانی ترکیب شیمیایی جو را با کربن دی اکسید، متان و کلروفلوئوروکربن ها افزایش می دهد و این باعث افزایش اثرهای گلخانه ای می شود. این گازها دارای دامنه ی جذب چشمگیری در بازه ی فروسرخ هستند و به طور چشمگیری به افزایش اثر گلخانه ای کمک می کنند، طول عمر گازهای گلخانه ای مانند کربن دی اکسید ممکن است تا ۲۰۰ سال

+E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

ژانگ [۱۱] و هوانگ^۴ [۱۲]، کلارک [۱۳] و توماس [۱۴] گسترش یافتند، برای توصیف رفتار منحنی شکست بسیاری از فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. یک روش کلی برای مدل‌سازی جذب سطحی گاز و جذب گاز توسط مایع همراه با واکنش شیمیایی توسط نیکولایدیس و همکاران^۶ پیشنهاد شد [۸]. گیلسی و رحمانیان^۷ مدل‌سازی ریاضی و شبیه‌سازی عددی جداسازی CO₂/CH₄ را در یک غشای پلیمری (پلی‌تترافلورواتیلن) انجام دادند [۱۵].

از سال ۱۹۷۲ تا سال ۲۰۱۲ میلادی، ۳۴ مدل ریاضی ستون بستر ثابت برای جذب کربن دی‌اکسید توسعه داده شده که در همه‌ی این مدل‌ها فرض بر این است که فاز گاز از قانون گاز ایده‌آل پیروی می‌کند. الگوی جریان توسط جریان پلاگ یا مدل جریان پلاگ پراکنده محوری توصیف می‌شود. بیش‌تر مدل‌های یاد شده برای توصیف مکانیسم انتقال جرم گاز-جامد، از تقریب نیروی محرکه خطی استفاده می‌کنند. برخی از مدل‌ها، اثرهای تولید گرما و انتقال گرما در بستر جذب را مورد بررسی قرار می‌دهند که ممکن است روی میزان جذب تأثیر بگذارد. بیش‌تر تعادل‌های جذب با استفاده از هم‌دمای غیرخطی مانند هم‌دمای لانگمویر یا هم‌دمای ترکیبی لانگمویر - فروندلیچ توصیف می‌شود. همچنین در اکثر مدل‌ها، افت فشار در بستر جذب نادیده گرفته شده و فرض می‌شود که ستون در فشار ثابت کار می‌کند.

با مطالعه مدل‌های ارائه شده در این پژوهش یک مدل دقیق برای پیش‌بینی رفتار ستون جذب و واکنش‌دار کربن دی‌اکسید ارائه شده است. در مدل حاضر بر خلاف مدل‌های پیشین معادله‌های جذب‌های گرانیولی در مختصات کروی با در نظر گرفتن جمله‌های واکنش و نفوذ نوشته شده تا شدت جذب جذب به‌طور دقیق محاسبه شود. شدت جذب محاسبه شده جذب تابع زمان و شعاع جذب می‌باشد. در ادامه معادله‌های ستون جذب با در نظر گرفتن جمله‌های نفوذ، جابجایی و شار جذب بر روی جذب‌ها به‌طور هم‌زمان با معادله‌های جذب‌های گرانیولی حل می‌شوند. همچنین اثر پارامترهای عملیاتی ستون بر عملکرد ستون جذب بررسی شده است.

بخش نظری

مدل‌سازی جذب

در این بخش، یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی پروفیل شدت جذب (حالت ناپایا) جذب شونده بر روی جذب ارائه شده است و تغییر آن با زمان و در طول شعاع جذب بررسی می‌شود. موازنه

این پژوهش به دنبال بررسی گزینه‌ی دوم است که گمان می‌رود ضبط کربن دی‌اکسید بهترین روش برای کاهش انتشار کربن دی‌اکسید در جو است. در این زمینه فناوری جذب به‌عنوان یک فناوری قابل قبول برای ضبط کربن دی‌اکسید طراحی شده است. طبق گزارش‌های هیئت بین‌المللی تغییرات آب‌وهوایی^۱ برای کاهش گرم شدن زمین یا محدود کردن متوسط دمای جهانی به ۲°C تا سال ۲۰۵۰ میلادی، تخمین زده می‌شود انتشار کربن دی‌اکسید جهانی باید حداقل ۵۰٪ کاهش یابد [۳].

به‌عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌های جداسازی و خالص‌سازی، بستر ثابت جذب به علت بازدهی بالا و ساده بودن عملیات به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به این واقعیت که تعیین عملکرد جذب در شرایط گوناگون با آزمایش به‌طور معمول وقت‌گیر است و هزینه بالایی دارد، توسعه مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی بستر ثابت جذب ضروری به نظر می‌رسد. یک مدل ایده‌آل باید از نظر ریاضی مناسب بوده و بتواند پیش‌بینی دقیقی از رفتار منحنی رخنه در اختیار بگذارد و تأثیر هر متغیر بر جذب را در نظر بگیرد. یک مدل جذب دینامیکی به‌طور معمول شامل معادله بقای جرم ماکروسکوپی، معادله‌های نرخ جذب و هم‌دماست.

مدل‌های جذب گاز - جامد

یک مدل کامل ریاضی با قابلیت توصیف رفتار دینامیکی ستون جذب بستر ثابت بر اساس دسته‌ای از معادله‌های دیفرانسیل جزئی و جبری پیچیده (PDEs) که متشکل از بقای جرم، انرژی و مومنتوم می‌باشد، به‌اضافه‌ی معادله‌های نرخ انتقال تقریبی و هم‌دمای تعادلی به وجود می‌آید [۴]. مدل‌سازی ریاضی و شبیه‌سازی عددی یک ابزار مفید در درک رفتار بسیاری از جذب‌ها بر حسب ظرفیت جذب و اثرهای متغیرهای عامل در طی فرآیند جذب کربن دی‌اکسید است [۵، ۶]. چندین مدل جذب گاز - جامد در مطالعه‌های پیشین گزارش شده است [۷، ۸]. مدل‌ها می‌توانند برای مطالعه رفتارهای جذب هنگام فرآیند جذب سطحی استفاده شوند. مدل الوویچ، مدل آورامی^۲ و مدل‌های نرخ شبه درجه اول و دوم از جمله مدل‌های سینتیکی معروفی هستند که برای مطالعه رفتار سینتیکی جذب‌های جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. مدل الوویچ برای توصیف خواص شیمیایی جذب‌ها استفاده می‌شود. مدل‌های جذب سطحی که توسط بوهارت و آدامز^۳ [۱۰]،

(۱) International panel on climate change

(۲) Bohart and Adams

(۳) Clark and Thomas

(۴) Gilassi and Rahmanian

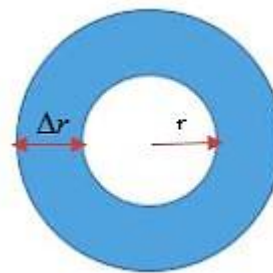
(۵) Avrami model

(۶) Zhang and Huang

(۷) Nikolaidis et al.

جدول ۱- تعریف عبارتهای موازنه جرم جاذب

معادله	تعریف
$AJ_r \Delta t$	نرخ ورودی به حجم کنترل در اثر نفوذ در نقطه r
$AJ_{r+\Delta r} \Delta t$	نرخ خروجی از حجم کنترل در اثر نفوذ در نقطه $r + \Delta r$
$A \Delta r \times R_r$	نرخ مصرف در اثر واکنش جذب شونده یا جاذب
$A \Delta r q(r, t)$	نرخ انباشتگی در حجم کنترل بر روی فاز جاذب در زمان t
$A \Delta r q(r, t + \Delta t)$	نرخ انباشتگی در حجم کنترل بر روی فاز جاذب در زمان $t + \Delta t$



شکل ۱- المان بندی ذره های جاذب کروی

جرم برای حجم کنترل مورد نظر شامل عبارتهای نفوذ، مصرف و انباشتگی ناشی از فرآیند جذب در ذره های جاذب است.

مدل سازی و شبیه سازی بستر ثابت

در این بخش، یک مدل ریاضی برای پیش بینی پروفیل غلظت (حالت ناپایا) جذب شونده بر روی جاذب ارائه شده است. یک نکته که اشاره به آن، مهم به نظر می رسد این است که در واقعیت در بستر جذب مواد در طول فرآیند جذب، شرایط حالت پایا هرگز رخ نمی دهد. از این رو همواره در بستر، نرخ جذب محدودی، غالب است و حالت پایا تنها زمانی به دست می آید که بستر به حد اشباع می رسد.

فرضیات مدل ریاضی

مدل ریاضی ارائه شده طبق فرضیات زیر توسعه یافته است:

- ۱- سامانه در شرایط هم دما عمل می کند.
- ۲- الگوی جریان به وسیله ی پراکندگی محوری پلاگ توصیف می شود
- ۳- ذره های جاذب کروی و از نظر اندازه و چگالی یکسان و همگن می باشند
- ۴- افت فشار اصطکاکی در طول برج ناچیز می باشد.
- ۵- همدمای تعادلی جذب به وسیله ی همدمای لانگمویر توصیف می شود
- ۶- بستر به صورت یکنواخت است و گرادینان غلظت در جهت شعاعی ناچیز است.

در مدل ارایه شده دو معادله حاکم می باشد:

- ۱- موازنه جرم مواد جذب شونده در طول بستر
 - ۲- وجود تعادل محلی لحظه ای در سطح روزه های جاذب.
- موازنه جرم برای حجم کنترل مورد نظر شامل عبارتهای پراکندگی محوری، جریان همرفت، انباشتگی در فاز سیال و انباشتگی ناشی از فرآیند جذب در ذره های جاذب است.

موازنه ی جرم حالت ناپایا برای فاز گازی

نخست باید معادله ای برای توزیع ناپایدار غلظت جزء حل شونده در فاز گاز و در امتداد بستر به دست آورده شود و به این منظور

فرضیات مدل ریاضی

مدل ریاضی ارائه شده طبق فرضیاتی توسعه یافته است که به بیان آن ها پرداخته شده است:

- ۱- سامانه در شرایط هم دما عمل می کند.
- ۲- ذره های جاذب کروی و از نظر اندازه و چگالی یکسان و همگن می باشند

موازنه ی جرم حالت ناپایا برای جاذب کروی

در ابتدا باید معادله ای برای توزیع ناپایای شدت جذب جزء حل شونده در فاز جاذب و در طول شعاع به دست آورده شود و به این منظور همان گونه که در شکل ۱ دیده می شود، المانی به ضخامت در فاصله از مرکز جاذب در نظر گرفته می شود. موازنه ی جرم به صورت زیر است:

$$\text{ورودی} - \text{خروجی} + \text{تولید} - \text{مصرف} = \text{انباشتگی}$$

$$\frac{\partial q(r, t)}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) - R_r \quad (1)$$

عبارت واکنش معادله (۱) نیز با مدل آورامی تخمین زده می شود. مدل آورامی به صورت زیر است [۱۶]:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp \left(- (K_A t^{nA}) \right) \right] \quad (2)$$

در سطح جاذب فرض می شود مقدار شدت جذب از مدل آورامی پیروی می کند.

$$\begin{aligned} q(r=0, t) &= 0 \\ q(r=R, t) &= q_e \left[1 - \exp \left(- (K_A t^{nA}) \right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

شرط اولیه:

$$q(r, t=0) = 0 \quad (4)$$

معادله ایزوترم جذب

این مدل بر اساس وجود تعادل لحظه‌ای محلی بین فاز جامد و مایع توسعه یافته است. بدین معنی که فرض شده است، تعادل محلی در همه نقطه‌های ستون بین فاز گاز و فاز جذب همیشه باقی می ماند. در نتیجه، فرض بر این است که مقدار جذب با مقدار جذب در حالت تعادل برابر است. در اینجا برای بیان رابطه تعادلی بین فاز جامد و گاز از هم دمای لانگمویر استفاده شده است که به شکل زیر است [۱۷]:

$$q = \frac{q_m k c}{1 + k c} \quad (7)$$

در نتیجه توسط معادله لانگمویر عبارت $\frac{\partial q}{\partial t}$ به شکل زیر به دست می آید:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial q}{\partial c} = \frac{q_m k c}{(1 + k c)^2} \quad (9)$$

در نتیجه:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{q_m k c}{(1 + k c)^2} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (10)$$

و با جایگزینی عبارت $\frac{\partial q}{\partial t}$ در معادله (۶) و بازنویسی آن معادله به صورت زیر می شود:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{(1 - \epsilon_b) \rho_p q_m k}{\epsilon_b (1 + k c)^2} \right)} \right] \left(u \frac{\partial c}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

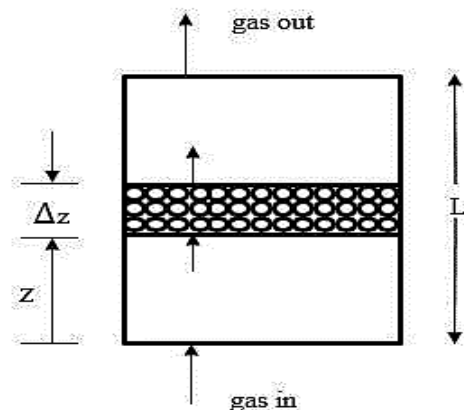
برای حل مدل توسعه یافته حاصل شده نیاز به یک شرایط اولیه و دو شرط مرزی است که عبارت‌اند از:
شرط اولیه:

$$t = 0, 0 < z < L \rightarrow c = 0 \quad (12)$$

شرایط مرزی:

$$\begin{aligned} z = 0 \rightarrow c &= c_0 \\ z = L \rightarrow \frac{\partial c}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

که در آن L طول بستر ثابت بر حسب C_0 ft غلظت اولیه خوراک بر حسب $\frac{kg}{ft^3}$ است.



شکل ۲- المانی از بستر جذب به ضخامت Δz در فاصله z از ورودی خوراک

جدول ۲- تعریف عبارت‌های موازنه جرم فاز گازی

معادله	تعریف
$A u c \epsilon_b _z$	نرخ ورود ذره‌ها به حجم کنترل در اثر جریان بالک (عبارت جابجایی) در نقطه z
$A \epsilon_b \left(-D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) _z$	نرخ ورود ذره‌ها به حجم کنترل در اثر پراکندگی محوری (عبارت نفوذ) در نقطه z
$A u c \epsilon_b _{z+\Delta z}$	نرخ خروج ذره‌ها از حجم کنترل در اثر جریان بالک (عبارت جابجایی) در نقطه $z + \Delta z$
$A \epsilon_b \left(-D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) _{z+\Delta z}$	نرخ خروج ذره‌ها از حجم کنترل در اثر پراکندگی محوری (عبارت نفوذ) در نقطه $z + \Delta z$
$A \Delta z (1 - \epsilon_b) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t}$	نرخ انباشتگی ذره‌ها در حجم کنترل بر روی فاز جامد
$A \Delta z \epsilon_b \frac{\partial c}{\partial t}$	نرخ انباشتگی ذره‌ها در حجم کنترل بر روی فاز گاز

همان گونه که در شکل ۲ دیده می شود، المانی به ضخامت Δz در فاصله z از ورودی خوراک در نظر گرفته می شود. موازنه جرم برای حجم کنترل نتیجه می دهد:
انباشتگی = خروجی - ورودی

$$\begin{aligned} & A' u c \epsilon_b |_z - A' u c \epsilon_b |_{z+\Delta z} + \\ & A' \epsilon_b \left(-D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) |_z - A' \epsilon_b \left(-D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) |_{z+\Delta z} = \quad (5) \\ & A' \Delta z \epsilon_b \frac{\partial c}{\partial t} + A' \Delta z (1 - \epsilon_b) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \end{aligned}$$

با تقسیم معادله (۵) بر $A' \Delta z$ و ϵ_b و حد $\Delta z \rightarrow 0$:

$$-u \frac{\partial c}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

حل ریاضی مدل توسعه یافته

برای حل مدل توسعه یافته از روش خطاها^۱ استفاده شده است. یکی از روش‌ها، در حل عددی معادله‌های دیفرانسیل با مشتق‌های جزئی، روش خطوط است. در این روش، پس از گسسته سازی دامنه، تمامی مشتق‌های مکانی توسط یکی دیگر از روش‌های عددی تقریب زده می‌شود ولی مشتق زمانی دست نخورده باقی می‌ماند. با این کار معادله دیفرانسیل با مشتق‌های جزئی، به یک دستگاه معادله‌های دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌شود که توسط روش‌های خاص حل معادله‌های دیفرانسیل معمولی قابل حل است. نخست نیاز به جایگزین کردن مشتق‌های فضایی مرتبه اول و دوم $\frac{\partial c}{\partial z}$ و $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ با یک تقریب جبری است. در اینجا از تفاضل‌های محدود مانند عبارات زیر استفاده شده است:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta z} \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (15)$$

که در آن i یک شاخص برای تعیین موقعیت در امتداد شبکه بندی در راستای z و Δz فاصله بین نقطه‌ها در شبکه بندی در راستای z است. به این ترتیب شکل کلی معادله به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \left[\frac{1}{1 + \frac{(1-\varepsilon_b)\rho_p q_m k}{\varepsilon_b(1+kc_i)^2}} \right] \left(u \frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta z} - D_z \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{\Delta z^2} \right), i = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

که در نتیجه آن معادله (۱۱) به N معادله دیفرانسیل معمولی تبدیل شده است که در آن تنها t متغیر مستقل است و با حل معادله دیفرانسیل معمولی تقریبی از معادله دیفرانسیل اصلی به دست خواهد آمد. برای حل این معادله از روش‌های گوناگون حل معادله‌های دیفرانسیل معمولی می‌توان استفاده کرد. برای حل عددی مجموعه معادله‌ها مدل از محیط MATAB استفاده شده است. همچنین برای حل معادله‌ها دیفرانسیل پاره‌ای از ترکیب روش خطوط و روش تفاضلی استفاده شده است. مجموعه معادله‌های به دست آمده از روش حل معادلات دیفرانسیل معمولی بوده که با استفاده از تابع ode15s به طور هم‌زمان حل شده‌اند.

جدول ۳- مقدار عددی پارامترهای استفاده شده برای جذب شیمیایی ستون [۱۶].

پارامترها	مقدار	واحد
ε_b	۰/۵۳۱	-
D_z	۰/۰۰۶۴۹۹	m^2/s
u	۰/۰۵	m/s
ρ_p	۱۵۰	kg/m^3
q_m	۵/۸۲	$mol/kg \text{ adsorbent}$
k	۳۰/۷۳	m^3/kg
L	۰/۱	m
C_0	۰/۱۵	kg/m^3
K_A	۰/۰۰۴۲	s^{-1}
q_e	۵/۹۳	$mol/kg \text{ adsorbent}$
nA	۰/۹۶۲۶	-

شبیه سازی بستر ثابت برای جذب شیمیایی

داده‌های تجربی جذب گاز کربن دی اکسید توسط پلی اسپارتامید^۲ در بستر ثابت

در این بخش از داده‌های آرایه شده توسط کلونین/اوداف یورو^۳، برای حل مدل توسعه یافته ستون استفاده شده است. مقدار عددی پارامترهای استفاده شده در مدل سازی ستون بستر ثابت در جدول ۳ آمده است. آزمایش‌ها در ستون با ارتفاع ۱۰۰ میلی متر با دمای ژاکت $30^\circ C$ و فشار ثابت ۲ بار انجام شده است [۱۶].

نتیجه‌ها و بحث

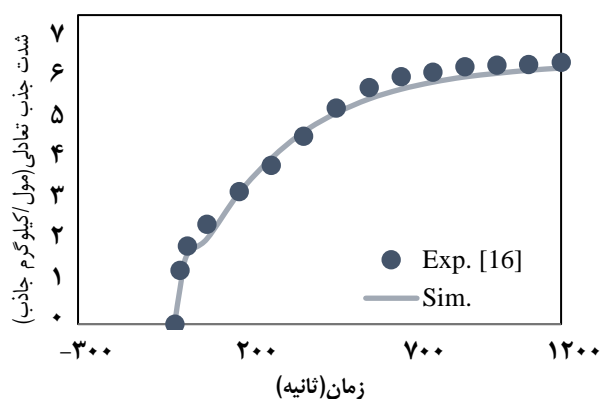
نتیجه‌های جذب گاز کربن دی اکسید توسط پلی اسپارتامید در ستون بستر ثابت

شکل ۳ منحنی شکست کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید در دمای $30.3^\circ C$ کلونین را نشان می‌دهد. شکل عمومی منحنی‌های شکست برای جذب کربن دی اکسید توسط پلی اسپارتامید طبق انتظار به دست آمد و طبق ادبیات موجود شبیه منحنی‌های شکست به دست آمده برای جاذب‌هایی با پایه پلیمری است [۱۸، ۱۹]. زمان رخنه جذب CO_2 توسط پلی اسپارتامید با فشار ۲ بار و دمای $30.3^\circ C$ کلونین در ۷۰۰ ثانیه صورت گرفت. همان گونه که دیده می‌شود در $30.0^\circ C$ ثانیه نخستین فرآیند جذب صورت نگرفته است. نمودارهای مقدار تجربی و مقدار به دست آمده توسط مدل به تقریب باهم برابر است.

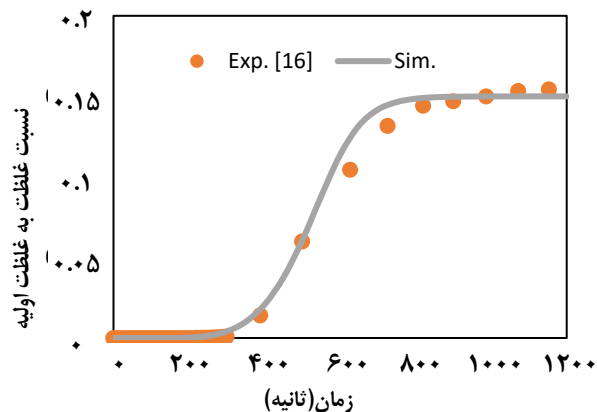
(۱) Method of lines

(۲) Polyaspartamide

(۳) Kelvin Odafe Yoro



شکل ۵- مقدار شدت جذب تعادلی تجربی و مدل سازی شده کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید بر حسب زمان در دمای ۳۰۳ K و فشار ۲ bar



شکل ۳- منحنی شکست کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید در دمای ۳۰۳ K

محاسبه مقدار درصد خطا و ضریب همبستگی

برازش خطی یکی از ابزارهای بارزش برای برازش رابطه‌های کمیت توزیع جذب، تجزیه تحلیل سامانه‌های جذب، بررسی سازگاری و پیش فرض‌های نظری هم‌دما می‌باشد. تابع‌های گوناگون برای برآورد انحراف پارامترها شامل تابع‌های خطای مجموع مربعات خطا، تابع ترکیبی کسری خطا، مجموع خطاهای مطلق، متوسط خطای نسبی، درصد انحراف استاندارد لونبرگ، ضریب همبستگی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش نیز برای محاسبه میزان خطا از معادله‌های ضریب همبستگی (R^2) و ریشه‌ی میانگین مربعات خطا (RMSE) استفاده می‌شود. محاسبه‌های در نرم افزار اکسل انجام شده و نتیجه‌های به دست آمده در زیر آمده است. فرمول‌های این معادله‌ها به صورت زیر است:

ضریب همبستگی (R^2)

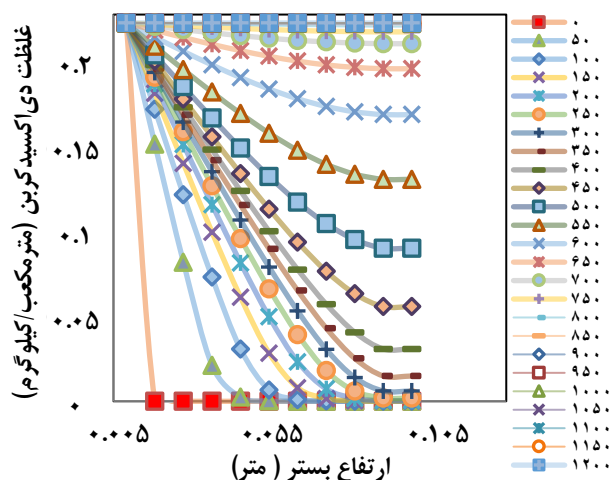
$$R^2 = \frac{(q_{meas} - \bar{q}_{calc})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{q}_{calc} - q_{meas})^2 + (q_{calc} - q_{meas})^2} \quad (17)$$

که در آن \bar{q}_{calc} میانگین q_{calc} است [۲۰].

ریشه‌ی میانگین مربعات خطا (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{meas})^2} \quad (18)$$

که در آن، n تعداد کل داده‌های می‌باشد [۲۱].

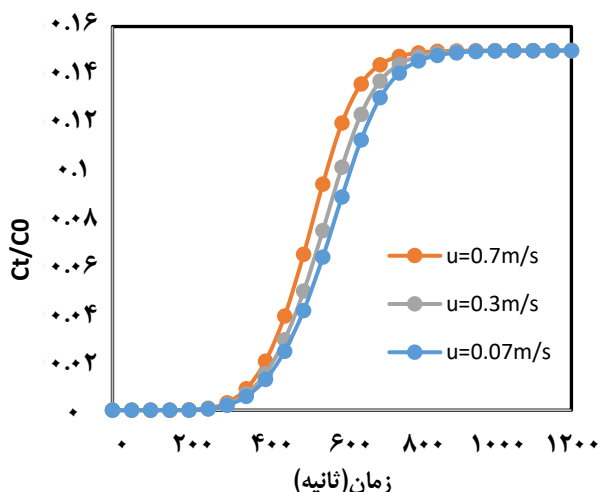


شکل ۴- منحنی تغییرهای غلظت کربن دی اکسید بر حسب ارتفاع در زمان‌های گوناگون

نتیجه‌های ذره‌های جاذب

شکل ۵ مقدار شدت جذب تعادلی تجربی و مدل سازی شده کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید بر حسب زمان در دمای ۳۰۳ کلوین و فشار ۲ بار نشان می‌دهد همان گونه که مشخص است مدل ارائه شده سینتیک جذب کربن دی اکسید روی پلی اسپارتامید را به خوبی پیش بینی می‌کند. در این پژوهش با حل معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای جاذب شدت جذب کربن دی اکسید با دقت محاسبه شد و مقایسه نتیجه‌های با داده‌های تجربی نشان داد که مدل ارائه شده با دقت بالایی شدت جذب را پیش بینی می‌کند. در پژوهش‌های پیشین [۹، ۱۶] برای محاسبه شدت جذب جاذب از مدل‌های ساده استفاده شده که دقت پائینی برای محاسبه شدت جذب دارند. در مدل استفاده شده در این پژوهش تأثیر واکنش بر شدت جذب در نظر گرفته شده است.

(۱) Root Mean Square Error

شکل ۸- تأثیر نرخ جریان خوراک در منحنی رخنه CO₂

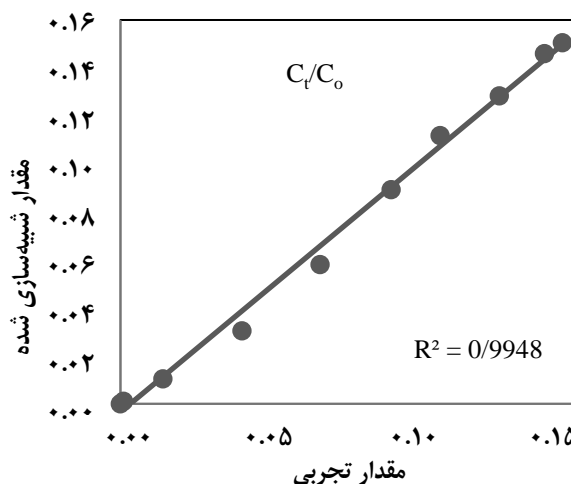
بستر ثابت جذب مورد بررسی قرار داده شده است. منحنی‌های رخنه‌ی CO₂ با توجه به مدل توسعه یافته و حل ریاضی آن در نرخ‌های جریان، غلظت‌های CO₂ و همچنین ارتفاع‌های متفاوت بستر، مقایسه شد که نتیجه‌های آن ارایه شده است.

تأثیر نرخ جریان خوراک

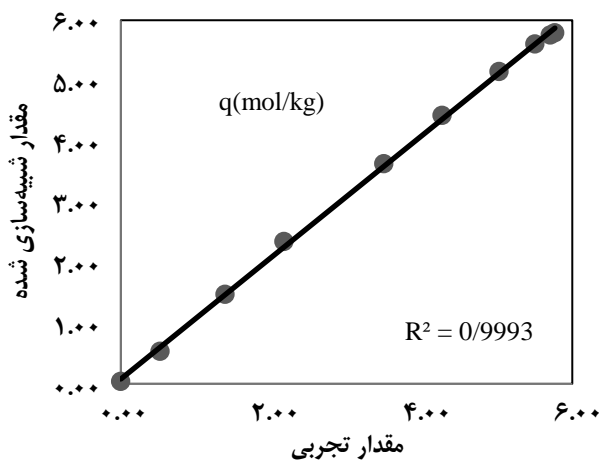
برای بررسی تأثیر نرخ جریان خوراک، غلظت اولیه ورودی جریان ۰/۱۵ kg/m³، ارتفاع بستر ۰/۱ m و فرض نرخ‌های جریان خوراک ۰/۷ m/s، ۰/۳ m/s و ۰/۰۵ m/s در نظر گرفته شد که نتیجه‌های آن در شکل ۸ آمده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش نرخ جریان خوراک شیب منحنی رخنه بیش‌تر می‌شود و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. این به دلیل کاهش زمان ماند مولکول‌های گاز در بستر ثابت است که زمان لازم برای رسیدن به تعادل در آن فراهم نمی‌شود و جزء جذب‌شونده پیشین از رسیدن به تعادل، بستر را ترک می‌نماید.

تأثیر غلظت خوراک

تأثیر غلظت خوراک در سه غلظت گوناگون CO₂، ۰/۱۵ kg/m³، ۰/۱۴ kg/m³ و ۰/۱۳ kg/m³ بررسی شده است که نتیجه‌های آن در شکل ۹ آمده است. سایر پارامترها مانند نرخ جریان خوراک و ارتفاع بستر و تخلخل بستر ثابت فرض شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت خوراک، منحنی رخنه‌ی CO₂ شیب بیش‌تری می‌یابد، چراکه جاذب با شیب غلظت بیش‌تر، سریع‌تر اشباع می‌شود و در واقع در غلظت‌های بالا، تعادل زودتر ایجاد می‌شود.



شکل ۶- مقدار Ct/Co شبیه‌سازی شده بر حسب مقدار تجزیه آن



شکل ۷- شدت جذب شبیه‌سازی شده بر حسب مقدار تجزیه آن در زمان‌های یکسان

برای مقایسه‌ی نتیجه‌های تجربی و نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل ارایه شده باید داده‌های تجربی و مدل‌سازی شده منحنی رخنه در زمان‌های یکسان بررسی شوند. برای انجام محاسبه‌ها از نرم‌افزار اکسل استفاده شد. با توجه به شکل ۶ مقدار R² برابر با ۰/۹۹ و مقدار درصد خطای RMSE برابر با ۰/۰۶٪ شد. با توجه به شکل ۷ مقدار R² برابر با ۰/۹۹ و مقدار درصد خطای RMSE برابر با ۰/۰۷۸٪ شد. این میزان اندک خطاها حاکی از آن است که برازش به خوبی صورت گرفته و نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل ارایه شده قابل پذیرش است.

تأثیر پارامترهای گوناگون در فرآیند بستر ثابت جذب شیمیایی

در این بخش با توجه به شبیه‌سازی بستر و مدل توسعه یافته آن، اثر پارامترهای عملیاتی گوناگون در جذب CO₂ توسط ستون

مدل سازی شده CO_2 مدل سازی، ۰/۹۹ و RMSE برای آن‌ها به تقریب ۱۰٪ است. مطالعاتی به منظور بررسی پارامترهای گوناگون طراحی و عملکرد فرآیند جذب بستر ثابت صورت پذیرفت که نتیجه‌های نشان داد:

۱- با افزایش نرخ جریان خوراک شیب منحنی رخنه بیشتر می‌شود و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد که این به دلیل کاهش زمان ماند مولکول‌های گاز در بستر ثابت است.

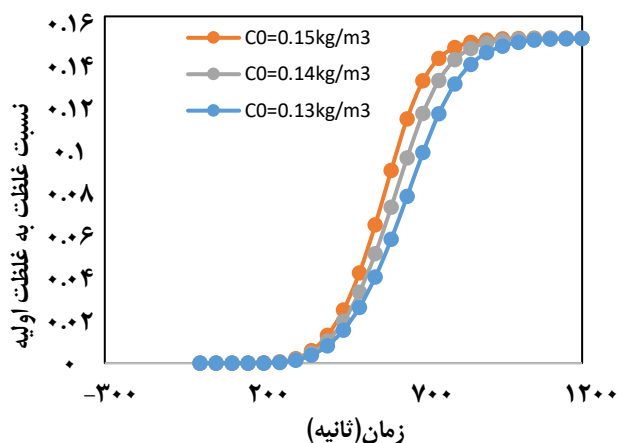
۲- با افزایش غلظت خوراک، منحنی رخنه‌ی CO_2 شیب بیشتری یافت که این به علت آن است که جذب با شیب غلظت بیشتر، سریع‌تر اشباع می‌شود و در واقع در غلظت‌های بالا، تعادل زودتر ایجاد می‌شود.

۳- با افزایش ارتفاع بستر، شیب منحنی رخنه کاهش یافته، غلظت با نرخ بیشتری کاهش یافته و در نتیجه بستر در زمان کم‌تری اشباع می‌شود.

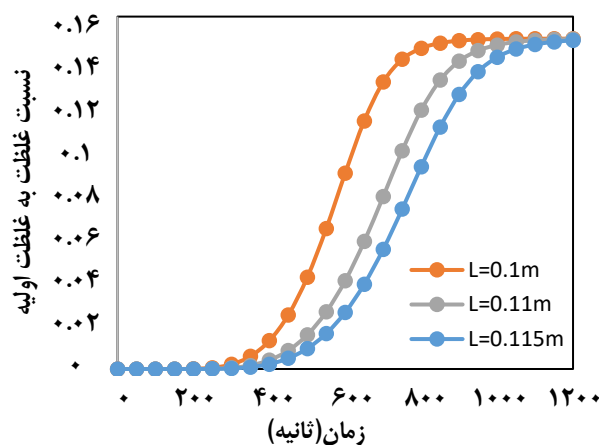
فهرست نمادها

A	سطح مقطع جاذب	m^2
A'	سطح مقطع ستون	m^2
c	غلظت جزء جذب شونده در فاز بالک	kg / m^3
C_0	غلظت اولیه خوراک	kg / m^3
D_z	ضریب نفوذ محوری	m^2 / s
D_s	ضریب نفوذ درون دانه‌ای	m^2 / s
ε_b	تخلخل بستر	-
J	نرخ انتقال جرم	-
k	ثابت لانگمویر	m^3 / kg
K_A	ثابت آورامی	s^{-1}
L	طول ستون	m
nA	توان آورامی	-
q	غلظت جزء جذب شده بر روی ذره‌های جاذب	$mol / kg \text{ adsorbent}$
q_m	بیشینه مقدار غلظت جزء جذب شده روی جاذب در هم‌دما لانگمویر	$mol / kg \text{ adsorbent}$
q_e	مقدار غلظت جزء جذب شده تعادلی روی جاذب در مدل آورامی	
r	شعاع جاذب	m
R_r	معادله سرعت واکنش بین جزء جذب شده و جاذب	-
u	سرعت فاز گاز در بین ذره‌های جاذب	m / s
ρ_p	دانسیته ذره‌های جاذب	kg / m^3

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹



شکل ۹- تأثیر غلظت خوراک در منحنی رخنه CO_2



شکل ۱۰- تأثیر ارتفاع بستر در منحنی رخنه CO_2

تأثیر ارتفاع بستر

تأثیر ارتفاع بستر در شکل ۱۰ آورده شده است که با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، برای ارتفاع بستر ۰/۱، ۰/۱۱ و ۰/۱۱۵ متر رسم شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع بستر، شیب منحنی رخنه کاهش می‌یابد، وقتی ارتفاع بستر کاهش می‌یابد پدیده پراکندگی محوری در انتقال جرم غالب می‌شود و همچنین ذره‌ها، زمان لازم برای جذب در بستر را نمی‌یابند. در واقع با افزایش ارتفاع بستر، غلظت با نرخ بیشتری کاهش یافته و در نتیجه بستر در زمان کم‌تری اشباع می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرآیند جذب سطحی کربن دی‌اکسید در ستون بستر ثابت مدل سازی و شبیه‌سازی شد. نتیجه‌های شبیه‌سازی برای فرآیند جذب کربن دی‌اکسید با استفاده از پلی‌اسپارتامید نشان داد که مقدار ضریب همبستگی برای شدت جذب تعادلی تجربی و

مراجع

- [1] Chu F., Jon C., Yang L., Du X., Yang Y., CO₂ Absorption Characteristics in Ammonia Solution Inside the Structured Packed Column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55(12)**: 3696-3709 (2016)
- [2] Barbalace, R., CO₂ Pollution and Global Warming, *Environmental Chemistry.com*. Nov. 7, (2006)
- [3] Team, E. W., ESRL Web. "ESRL Global Monitoring Division-Global Greenhouse Gas Reference Network". (2005)
- [4] Hwang, K.S., Jun, J.H., Lee, W.K., Fixed-bed Adsorption for Bulk Component System. Non-Equilibrium, Non-Isothermal and Non-Adiabatic Model, *Chem. Eng. Sci.* **50(5)**: 813-825 (1995)
- [5] Gani, R., Pistikopoulos, E.N., Property Modelling and Simulation for Product and Process Design. *Fluid Phase Equilib.*, **194**: 43-59 (2002)
- [6] Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Shamiri, A., A Review of Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns for Carbon Dioxide Adsorption. *Chem. Eng. Res. Design*, **92(5)**: 961-988 (2014)
- [7] Chu, K.H., Fixed Bed Sorption: Setting the Record Straight on the Bohart-Adams and Thomas Models. *J. Hazard. Mater.*, **177(1-3)**: 1006-1012 (2010)
- [8] Nikolaidis, G.N., Kikkinides, E.S., Georgiadis, M.C., Model-Based Approach for the Evaluation of Materials and Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture from Flue Gas by PSA/VSA Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55(3)**: 635-646 (2016)
- [9] Liang, Z., Sanpasertparnich, T., Sema, T., Jiang, Z., Gelowitz, D., Idem, R., "Tontiwachwuthikul, P., Design, Modeling and Simulation of Post-Combustion CO₂ Capture Systems with Reactive Solvents". Future Medicine (2013)
- [10] Bohart, G., Adams, E., Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine. *J. American Chem. Soc.*, **42(3)**: 523-544 (1920)
- [11] Sun, W., Shen, Y., Zhang, D., Yang, H., Ma, H., A Systematic Simulation and Proposed Optimization of the Pressure Swing Adsorption Process for N₂/CH₄ Separation Under External Disturbances. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54(30)**: 7489-7501 (2015)
- [12] Huang, P.-H., Cheng, H.-H., Lin, S.-H., Adsorption of Carbon Dioxide onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shells. *J. Chemistry*, **2015**:1-10 (2015).
- [13] Luo, X., Wang J., Dooner M., Clarke, J., Overview of Current Development in Electrical Energy Storage Technologies and the Application Potential in Power System Operation. *Appl. Energy*, **137**: 511-536 (2015)
- [14] Thomas, H.C., Heterogeneous ion Exchange in a Flowing System, *J. American Chem. Soc.*, **66(10)**: 1664-1666 (1944)
- [15] Gilassi, S., Rahmanian, N. , Mathematical Modelling and Numerical Simulation of CO₂/CH₄ Separation in a Polymeric Membrane. *Appl. Math. Modelling*, **39(21)**: 6599-6611 (2015)

- [16] Yoro, K.O., "Numerical Simulation of CO₂ Adsorption Behaviour of Polyaspartamide Adsorbent for Post-Combustion CO₂ Capture". Master of Science Thesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg, (2017).
- [17] Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **38(11)**: 2221-2295 (1916)
- [18] Rezaei, F., Subramanian S., Kalyanaraman, J., Lively R. P., Kawajiri, Y., Realf, M. J., Modeling of Rapid Temperature Swing Adsorption using Hollow Fiber Sorbents. *Chem. Eng. Sci.*, **113**: 62-76 (2014)
- [19] Fan, Y., Lively, R. P., Labreche, Y., Rezaei, F., Koros W. J., Jones C. W., Evaluation of CO₂ Adsorption Dynamics of Polymer/Silica Supported Poly (Ethylenimine) Hollow Fiber Sorbents in Rapid Temperature Swing Adsorption. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **21**: 61-71 (2014)
- [20] Boulinguez, B., Le Cloirec, P., Wolbert, D., Revisiting the Determination of Langmuir Parameters Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon. *Langmuir*, **24(13)**: 6420-6424 (2008)
- [21] Ng, J., Cheung, W., McKay, G., Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. *J. Colloid Interface Sci.*, **255(1)**: 64-74 (2002)