

مدلسازی ریاضی جذب دینامیک بخارات هیدروکربنی روی دانه کربن فعال

امین سعادت مهر^(۱)، شهره فاطمی^(۲)

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

(۲) استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

A.Saadatmehr@Engineer.com
Shfatemi@UT.ac.ir

چکیده

بخارات بنزین حاصل از باک و کاربوراتور اتوموبیل ها خصوصا در تابستان به مقدار قابل توجهی آلاینده محیط زیست می باشد. برای کاهش تلفات تبخیری بنزین در خودروها استفاده از کربن فعال از سال ۱۹۷۵ آغاز شده و هم اکنون بطور گسترده بعنوان یک روش کاربردی در صنایع خودروسازی مورد استفاده قرار می گیرد. در این مقاله مدلی ریاضی برای جذب چند جزئی هیدروکربنها در دانه های جاذب با اشکال مختلف ارائه شده است و می تواند جذب سطحی مخلوطی از هیدروکربنهای موجود در جریان هوا را به صورت گذرا و به صورت تابعی از ابعاد جاذب با مکانیسم نفوذ حفره ای و با مدل جذب تعادلی چندجزئی لانگمیر در شرایط مختلف از نظر دما، نوع کربن فعال و غلظت اجزاء پیشگویی کند. روش حل معادلات دیفرانسیلی مدل بصورت تعامد تطبیقی (Orthogonal Collocation) بوده است تا معادلات PDE غیر خطی را به معادلات ODE تبدیل نماید. نتایج مدل برای مخلوطهای دوگانه از اتان، پروپان، و نورمال پنتان بدست آمده و با نتایج آزمایشی حاصل از کار D.D.Do [۲] مقایسه شده است که از دقت خوبی برخوردار می باشد. بنابراین از مدل حاضر میتوان برای پیشگویی رفتار و اصول حاکم بر فرایند جذب سطحی مخلوطهای چند جزئی استفاده کرد. نهایتا، این مدل در مدلسازی بستر جذب کربنی (Canister) مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

واژه های کلیدی: کربن فعال؛ تعامد تطبیقی (Orthogonal Collocation)؛ بخار بنزین؛ کنیستر

مقدمه

مکانیسمهای جذب متفاوتی را پیشنهاد داده اند که از جمله می توان به تحقیقات D.D.Do و همکاران مراجعه کرد [۵-۱]. ارائه یک مدل ریاضی مناسب برای فرایند جذب سطحی بستگی به دانستن مکانیسم انتقال مواد جذب شونده به داخل جاذب دارد. در مقاله حاضر مدل ریاضی جذب در دانه با مکانیسم نفوذ حفره ای، برای جذب مواد چند جزئی بیان شده است. شرایط عملی سیستم به گونه ای است که سیالی که شامل ماده جذب شونده است با مقدار معینی جاذب در یک ظرف بسته به نحوی مجاور میشوند که غلظت ماده جذب شونده در سیال در تمامی قسمتها یکسان می باشد. در این

خودروها به عنوان یک منبع مهم در انتشار آلاینده های گوناگون از جمله بخارات بنزین شناخته شده اند. یکی از روشهای عملی، موثر و اقتصادی برای جذب ترکیبات آلی فرار، جذب بوسیله کربن فعال می باشد برای پی بردن به چگونگی رفتار سیستم و همچنین اصول جذب حاکم بر سیستم و در نتیجه امکان طراحی سیستم های جذب، احتیاج به یک مدل ریاضی می باشد تا از طریق حل این مدل بتوان راههای اصلاح و بهبود نسبی سیستم را ارائه نمود. محققین بسیاری روی جذب بخارات بنزین در کربن فعال کار کرده و

حالت انتقال جرم ماده جذب شونده ابتدا از فیلم سیال روی سطح دانه انجام میشود و سپس نفوذ به داخل دانه انجام می-گیرد. بنابراین سه مرحله انتقال جرم فیلمی، نفوذ حفره ای به داخل دانه و جذب تعادلی در جامد باید با مدل ریاضی مناسب فرموله شود.

در این مقاله به علت اینکه فیلم اطراف دانه گازی است و نفوذ به داخل دانه از مقاومت بیشتری برخوردار است از مقاومت فیلمی صرفنظر شده است. در مقاله حاضر نفوذ حفره ای هیدروکربنهای اتان، پروپان و نرمال پنتان را بصورت دو جزئی همراه با ایزوترم جذب تعادلی لانگمیر برای مخلوطهای چند جزئی ارایه شده است. این مدل با هدف استفاده در مدل دینامیک بستر جذب سطحی بدست آمده است. اما بدلیل غیر خطی بودن معادلات مدل دانه، نمی توان از تکنیکهای ریاضی متداول استفاده کرد. بنابراین با کمک روش تعامد تطبیقی (Orthogonal Collocation) ابتدا سعی شده است که روش مناسب مدلسازی جذب چند جزئی در دانه بدست آید. درستی آن نسبت به نتایج آزمایشی موجود در مراجع مقایسه شده تا بتوان از نتایج این مدل در بسترهای دینامیک جذب استفاده کرد. تحقیق حاضر با هدف ارایه یک مدل مناسب و یک تکنیک ریاضی مناسب، در حل این سیستم ها انجام شده است.

مدل ریاضی جذب

مکانیزمهای پیچیده نفوذ ماده جذب شونده به داخل جاذب مسیرهایی هستند که در طی آنها نفوذ به داخل جاذب انجام می-گیرد. این مسیرها را می توان بطور مسیرهای موازی در سر راه عبور ماده در نظر گرفت. وقتی ماده ای از چند مسیر موازی بتواند نفوذ کند همواره مسیری که سرعت نفوذ در آن بیشتر باشد در فرایند انتقال تاثیر بیشتری دارد. این مسیرها را می توان بطور ساده به نفوذ حفره ای (Pore Diffusion)، نفوذ ریز حفره ای (Micro Pore Diffusion) و نفوذ سطحی (Surface or Solid Diffusion) تقسیم بندی کرد [۲]. البته دو مکانیزم معمولاً یکسان فرموله می شوند.

در این مقاله از مدل نفوذ حفره ای استفاده شده است که معادلات آن برای جذب تک جزئی ارایه شده است.

مدل نفوذ حفره ای

با نوشتن بیلان جرم در سیال داخل حفره، معادله زیر حاصل می شود:

$$\frac{\epsilon_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r}) = \epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s (1 - \epsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

$$r = 0 : \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{شرایط مرزی:}$$

$$r = R_p : D_p \epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{R_p} = k_f (C - C_{p|_{R_p}})$$

$$t = 0 : C = C_0, q = q_0 \quad \text{شرایط اولیه:}$$

فرایند جذب در جامد

به کمک این مدل رابطه بین غلظت داخل حفره و غلظت در فاز جذب شده مشخص می شود که بطور کلی به شکل زیر در نظر گرفته می شود:

$$q = f(C_p) \quad (2)$$

مدل ریاضی این مرحله به دو صورت ارایه می شود:

جذب غیر تعادلی (Rate Reaction) که توسط یک معادله سینتیکی ارایه می شود:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_c (C_p (q_\infty - q) - \frac{q}{K}) \quad (3)$$

جذب تعادلی (Equilibrium Model) که در این حالت فرایند جذب در جامد سریع اتفاق افتاده، در نتیجه بین غلظت فاز جذب شده و غلظت در حفره تعادل برقرار شده است. در این صورت مدل تعادلی جذب رابطه بین غلظت در حفره و فاز جذب شده را تعیین می کند. اکثر مدلهای جذب در جامد از نوع مدل جذب تعادلی بوده و بندرت اتفاق می افتد که از مدل جذب غیر تعادلی استفاده شده باشد. یکی از مدلهای جذب تعادلی مدل جذب لانگمیر (Langmuir) است که در پروژه حاضر نیز از این مدل استفاده شده است.

$$q = \frac{q_\infty bC}{1 + bC} \quad (4)$$

استفاده می‌شود زیرا نسبت به دیگر توابع متعامد، جامعتر و مختصرتر بوده و شامل جملات محدودی است و جوابهای آن به جوابهای حاصل از حل دقیق مساله نزدیکتر است.

در روشهای تعامد تطبیقی پس از محدود کردن متغیر اصلی معادله در فاصله $[0,1]$ نیاز به تقسیم نمودن فاصله مذکور به N نقطه تطبیقی است. شرایط تعامد برای چند جمله‌ای ژاکوبی درجه N ام $J_N^{(\alpha_1, \beta_1)}(x)$ عبارتست از:

$$\int_0^1 w(x) J_N^{(\alpha_1, \beta_1)}(x) J_j^{(\alpha_1, \beta_1)}(x) dx = 0 \quad (j \neq N) \quad (7)$$

که در آن $w(x)$ تابع چند جمله‌ای وزنی می‌باشد.

$$w(x) = x^{\beta_1} (1-x)^{\alpha_1}$$

چند جمله‌ای ژاکوبی به دو صورت تعریف شده است؛

رشته توانی:

$$J_N^{(\alpha, \beta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_{N,i} X_i \quad (8)$$

$\gamma_{N,i}$ از رابطه تسلسلی (Recursive) بدست می‌آید.

$$\frac{\gamma_{N,i}}{\gamma_{N,i-1}} = \frac{N-i+1}{i} \times \frac{N+i+\alpha_1+\beta_1}{i+\beta_1} \quad (9)$$

و رابطه رودریگز (Rodriguez Formula):

$$J_N^{(\alpha, \beta)}(x) x^{\beta} (1-x)^{\alpha} = \frac{(-1)^N \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(N+\beta+1)} \frac{d^N}{dx^N} [x^{N+\beta} (1-x)^{N+\alpha}] \quad (10)$$

که $\Gamma(N)$ معرف تابع گاما (Gamma Function) می‌باشد.

در روش تعامد تطبیقی با استفاده از روش درون یابی لاگرانژ (Lagrange Interpolation) کلیه مشتقات مکانی به توابع چند جمله‌ای تبدیل می‌شوند.

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{(x=x_i)} = \sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} y(x_j) \quad (11)$$

$$x^{1-\alpha} \left. \frac{d}{dx} (x^{\alpha-1} \frac{dy}{dx}) \right|_{(x=x_i)} = \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} y(x_j) \quad (12)$$

ثابت α برای مختصات سه بعدی برابر ۱ و برای مختصات استوانه‌ای و کروی به ترتیب برابر ۲ و ۳ خواهد بود.

مرتب کردن معادلات عددی مدل

روش ریاضی حل عددی سیستمهای غیر خطی روشهای عددی مختلفی برای حل معادلات دیفرانسیل غیر خطی وجود دارد که با توجه به نوع سیستم در برخی موارد روش همگرا یا واگرا می‌شود. به این علت انتخاب یک روش عددی مناسب سیستم های غیر خطی بسیار مهم است. از روشهای عددی حل سیستم های غیر خطی روش تعامد تطبیقی می‌باشد که دقت و پایداری آن در حل این نوع معادلات به اثبات رسیده است که در مقاله حاضر از آن استفاده شده است.

روش تعامد تطبیقی (Orthogonal Collocation)

این روش زیر مساله‌ای از روشهای کلی تحت عنوان باقیمانده‌های وزنی (Weighted Residuals) می‌باشد.

اگر عملگری مانند L روی تابع y عمل نماید و شرایط مرزی تابع نیز با عملگر M نشان داده شود:

$$L(y) = 0 ; \text{ B.C: } M(y) = 0$$

اگر جواب حل دقیق این معادله برابر با y_a باشد، پس از قرار دادن آن در معادله و شرایط مرزی بدلیل وجود تفاوت بین جواب تقریبی و جواب دقیق مقدار باقیمانده‌های برابر با $R_b(x)$ $R(x)$ ، به ترتیب برای معادله اصلی و شرایط مرزی ایجاد می‌شود. برای آنکه جواب تقریبی y_a به جواب حاصل از حل دقیق نزدیک شود لازم است که مقادیر باقیمانده‌ها برابر صفر گردد و معمولا حدس تابع y_a بصورت تابع چند جمله‌ای جوابگوی چنین روشی خواهد بود و این چند جمله‌ای بگونه‌ای است که شرایط مرزی مساله را نیز در خود شامل می‌شود:

$$y_a(x) = y_o(x) + \sum_{i=1}^N a_i P_i(x) \quad (5)$$

و یا:

$$y_a(x) = y_o(x) + \sum_{i=1}^N a_i P_i(x^2) \quad (6)$$

$P_i(x)$ چند جمله‌ای متعامد می‌باشد که بر اساس نوع مساله یکی از چند جمله‌ایهای معروف ژاکوبی (Jacobi)، لژاندر (Legendr) و یا چی بیشف (Tschebyshev) خواهد بود. در مسایل کاتالیستی و جذبی معمولا از چند جمله‌ای ژاکوبی

سپس اگر معادلات $\frac{\partial q_3}{\partial t}$ و $\frac{\partial q_2}{\partial t}$ و $\frac{\partial q_1}{\partial t}$ در آنها جایگذاری شود، شکل کلی زیر برای سه جز حاصل می شود:

$$\mathfrak{S}_1 \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} - \mathfrak{R}_1 \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} - \mathfrak{N}_1 \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} = D_{p1} \frac{\partial^2 C_{p1}}{\partial r^2} + \frac{2D_{p1}}{r} \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \quad (18)$$

$$\mathfrak{S}_2 \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} - \mathfrak{R}_2 \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} - \mathfrak{N}_2 \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} = D_{p2} \frac{\partial^2 C_{p2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{p2}}{r} \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \quad (19)$$

$$\mathfrak{S}_3 \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} - \mathfrak{R}_3 \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} - \mathfrak{N}_3 \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = D_{p3} \frac{\partial^2 C_{p3}}{\partial r^2} + \frac{2D_{p3}}{r} \frac{\partial C_{p3}}{\partial r} \quad (20)$$

بطوریکه

$$\mathfrak{S}_i = 1 + \frac{(1 - \varepsilon_p) q_{i\infty} b_i (1 + \sum_{j=1, j \neq i}^3 b_j C_{pj})}{\varepsilon_p (1 + b_1 C_{p1} + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3})^2} \quad (21)$$

$$\mathfrak{R}_i = \frac{(1 - \varepsilon_p) q_{i\infty} b_i b_{j(j \neq i)}}{\varepsilon_p (1 + b_1 C_{p1} + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3})^2} \quad (22)$$

$$\mathfrak{N}_i = \frac{(1 - \varepsilon_p) q_{i\infty} b_i b_{k(k \neq i, j)}}{\varepsilon_p (1 + b_1 C_{p1} + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3})^2} \quad (23)$$

معادلات اصلی برای سه جز:

ضرایب a_i , b_i , c_i توابعی از غلظت اجزا می باشند. چنانچه ملاحظه می شود، معادلات حاصل معادلات دینفراسیل جزئی، غیر خطی و غیر همگن می باشند. همانطور که اشاره شد در این مقاله از روش تعامد تطبیقی برای حل این معادلات استفاده خواهد شد. بنابراین مشتقات مکانی، با چند جمله ایهای مربوطه بشکل زیر جایگزین خواهند شد:

$$\left[\frac{dC_p}{dr} \right]_i = \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{pj} \quad (24)$$

$$\left[\frac{d^2 C_p}{dr^2} \right]_i = \sum_{j=1}^{N+1} B_{ij} C_{pj} \quad (25)$$

که ضرایب A_{ij} , B_{ij} به طریق زیر بدست می آیند:

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \frac{P^{(2)}_{N+1}(X_i)}{P^{(1)}_{N+1}(X_i)} \quad i=j \quad (26)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{(X_i - X_j)} \frac{P^{(2)}_{N+1}(X_i)}{P^{(1)}_{N+1}(X_i)} \quad i \neq j \quad (27)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{3} \frac{P^{(3)}_{N+1}(X_i)}{P^{(1)}_{N+1}(X_i)} \quad i=j \quad (28)$$

معادله (۱) مدل نفوذ حفره ای در داخل دانه کروی می باشد که با کمک مدل جذب تعادلی و شرایط مرزی به صورت تعامد تطبیقی جایگزین می شود.

در این معادله اگر توان عبارت $\frac{1}{r}$ که ۲ میباشد، ۱ یا صفر شود، این مدل به ترتیب، به مدل استوانه ای و کارتیزین تبدیل خواهد شد.

همانطور که در مقدمه اشاره شد، در این مقاله از ایزوترم جذب لانگمیر برای تعیین میزان جذب در جامد استفاده می شود. حالت کلی این معادله برای n جز بصورت زیر می باشد:

$$q_i = q_{i\infty} \frac{b_i C_{pi}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{pj}} \quad (13)$$

که برای جز اول در مخلوط سه جزئی بصورت زیر خواهد شد:

$$q_1 = q_{1\infty} \frac{b_1 C_{p1}}{1 + b_1 C_{p1} + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3}} \quad (14)$$

جاگذاری مشتق زمانی میزان جذب شده در جامد (q) در معادله (۱) برای هر جز بصورت زیر خواهد شد:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial q_i}{\partial C_{pj}} \frac{\partial C_{pj}}{\partial t} \right) \quad (15)$$

با سه جزئی در نظر گرفتن فرایند نفوذ و جاگذاری غلظت سه جز در فرمول بالا، برای جز اول عبارت زیر حاصل خواهد شد:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \left[\frac{q_{1\infty}}{(1 + b_1 C_{p1} + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3})^2} \right] \times \left[(1 + b_2 C_{p2} + b_3 C_{p3}) \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} - (b_2 C_{p1}) \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} - (b_3 C_{p1}) \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} \right] \quad (16)$$

بیان جرم برای جز اول بصورت زیر نوشته می شود:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{1p}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_1}{\partial t} = \varepsilon_p D_{p1} \frac{\partial^2 C_{p1}}{\partial r^2} + \frac{2\varepsilon_p D_{p1}}{r} \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \quad (17)$$

معادلات مربوط به دو جز دیگر نیز به همین ترتیب نوشته می شوند.

بدست آمده توسط یکی از روشهای حل معادلات دیفرانسیل معمولی مثل رانگ کوتا مرتبه چهار (Rung Kutta order four) حل می‌شود تا غلظتهای مکانی سه جز در داخل دانه (کروی، استوانه‌ای یا مکعبی) در زمانهای مختلف به دست آید.

همانطور که این معادلات برای سه جز نوشته شد، می‌توان آنها را برای n جز نیز نوشت و محدودیتی در تعداد اجزا وجود ندارد. این معادلات برای ترکیبات دو جزیی از هیدروکربنهای مختلف در کربن های فعال مختلف استفاده شده و نتایج بصورت نمودارهایی تهیه شده است.

مشخصات فیزیکی کربن فعالهای استفاده شده و پارامترهای همدمای جذب لانگمیر هیدروکربنها در دماهای مختلف به ترتیب در جداول (۱) و (۲) و (۳) آمده است.

بحث و نتیجه گیری

به علت در دسترس نبودن نتایج عملی برای جذب مخلوط سه جزیی و فقط وجود نتایج حاصل از جذب دو جز (اتان و پروپان)، این معادلات را برای دو جز حل کرده و با نتایج عملی مقایسه شد. در نمودارهای ۱ و ۲ میتوان نتایج حاصل از مدل را با نتایج آزمایشی موجود در مقاله [۲] مقایسه کرد. با توجه به اینکه نتایج آزمایشی بر اساس میزان نسبی ماده جذب شده در دانه (Fractional Uptake) بوده است، بنابراین نتایج حاصله از مدل که بصورت $q_i(r,t)$ ، $C_p(r,t)$ حاصل شده است، در رابطه زیر برای بدست آوردن کسر ماده جذب شده قرار داده شده اند.

$$F.U. = \frac{\sum_{i=1}^5 (4\pi r^2 w_i \varepsilon_{p_i} C_{p_i} + 4\pi r^2 w_i (1 - \varepsilon_{p_i}) q_i)}{\text{ParticleVolume}} \left(\frac{\sum_{i=1}^5 (4\pi r^2 w_i \varepsilon_{p_i} C_{p_i} + 4\pi r^2 w_i (1 - \varepsilon_{p_i}) q_i)}{\text{ParticleVolume}} \right)_{C_p=1} \quad (33)$$

$$B_{ij} = 2a_{ij} \left[a_{ij} - \frac{1}{(x_i - x_j)} \right] \quad i \neq j \quad (29)$$

که $P_{N+1}^{(1)}$ و $P_{N+1}^{(2)}$ ، $P_{N+1}^{(3)}$ از روابط زیر تعیین می‌شوند:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 0 \\ P_j(x) &= (x - x_j) P_{j-1}(x) \quad i = 1, 2, \dots, N+1 \\ P_j^{(1)}(x) &= (x - x_j) P_{j-1}^{(1)}(x) + P_{j-1}(x) \\ P_j^{(2)}(x) &= (x - x_j) P_{j-1}^{(2)}(x) + 2P_{j-1}^{(1)}(x) \\ P_j^{(3)}(x) &= (x - x_j) P_{j-1}^{(3)}(x) + 3P_{j-1}^{(2)}(x) \\ P_0^{(1)}(x) &= P_0^{(2)}(x) = P_0^{(3)}(x) = 0 \end{aligned}$$

با جاگذاری این ضرایب در معادلات اصلی، معادلات نهایی بدین گونه خواهد بود:

$$\mathfrak{J}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(1,i)}}{\partial t} - \mathfrak{R}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(2,i)}}{\partial t} - \mathfrak{N}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(3,i)}}{\partial t} = \quad (30)$$

$$\begin{aligned} D_{p1} \sum_{j=1}^{N+1} B_{ij} C_{p(1,j)} + \frac{2D_{p1}}{r_i} \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{p(1,j)} \\ \mathfrak{R}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(1,i)}}{\partial t} - \mathfrak{J}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(2,i)}}{\partial t} - \mathfrak{N}_{(1,i)} \frac{\partial C_{p(3,i)}}{\partial t} = \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{p2} \sum_{j=1}^{N+1} B_{ij} C_{p(2,j)} + \frac{2D_{p2}}{r_i} \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{p(2,j)} \\ - \mathfrak{R}_{(3,i)} \frac{\partial C_{p(1,i)}}{\partial t} - \mathfrak{N}_{(3,i)} \frac{\partial C_{p(2,i)}}{\partial t} + \mathfrak{J}_{(3,i)} \frac{\partial C_{p(3,i)}}{\partial t} = \\ D_{p3} \sum_{j=1}^{N+1} B_{ij} C_{p(3,j)} + \frac{2D_{p3}}{r_i} \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{p(3,j)} \quad (32) \end{aligned}$$

بدین ترتیب معادلات دیفرانسیل جزیی به معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌شوند. زیر نویس اول غلظتها مربوط به جز و دومین زیر نویس مربوط به مکان می‌باشد. اگر تعداد ۴ نقطه متعامد داخلی (کلا ۵ نقطه متعامد) فرض کنیم، با جاگذاری i از ۱ تا ۴، چهار دستگاه سه معادله و سه مجهول برای مکانهای مختلف (۱ تا ۴) بدست خواهد آمد ($N=4$). لازم به ذکر است که پنجمین نقطه تعامدی جزو شروط مرزی بوده و مقادیر مساوی با غلظت در فاز توده می‌باشد.

این دستگاه ها را می‌توان با یکی از روشهای حل دستگاه معادلات، مانند گوس حذفی (Gauss Elimination) حل کرد تا مشتقات زمانی غلظت سه جز در مکانهای مختلف بدست آید. سپس این دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی

جدول ۱- مشخصات فیزیکی دو نوع کربن فعال بکار رفته در

مدل (Ajax , Norit)

	Density (kg/m ³)	Porosity	Surface Area (m ² /g)
Ajax	660	0.71	1200
Norit	569	0.74	1052

جدول ۲- پارامترهای جذب همدمای اتان و پروپان روی

کربن فعال از نوع Norit

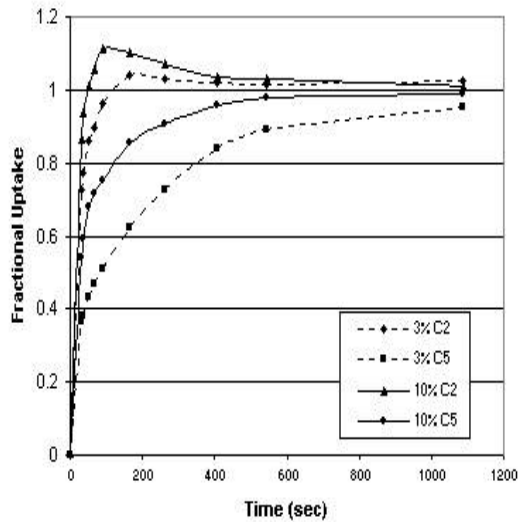
	T °K	q _∞ K mole/m ³	b m ³ /kmole	D _p *10 ⁶ m ² /s
Ethane	303	4.76	140	2.12
	333	4.09	83.6	2.26
	363	3.53	50.4	2.35
Propane	303	4.76	622.2	1.75
	333	4.09	373.7	1.86
	363	3.53	246	1.97

جدول ۳- پارامترهای جذب همدمای اتان و پروپان روی

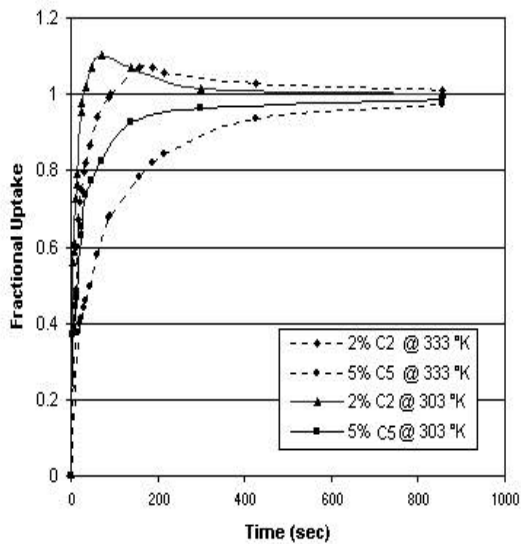
کربن فعال از نوع Ajax

	T °K	q _∞ K mole/m ³	b m ³ /kmole	D _p *10 ⁶ m ² /s
Ethane	283	3.76	287	1.51
	303	4.9	85	1.852
	333	2.62	122	1.96
Propane	283	4.18	2017.5	1.2
	303	3.69	1069	1.3
	333	3.25	526	1.56
Pentane	283	-	-	-
	303	4.12	9920	1.097
	333	-	-	-

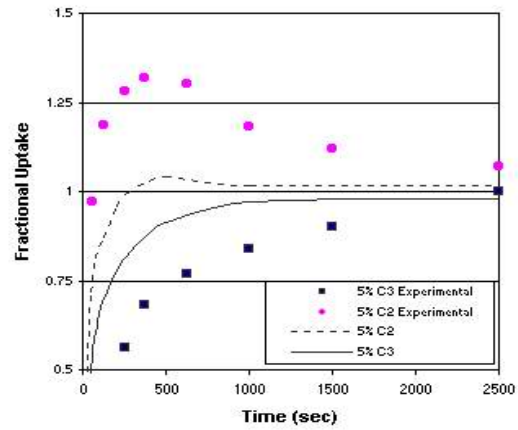
در نمودارهای ۳ و ۴ نیز می‌توان به ترتیب اثر غلظت اولیه (یا به لحاظی فشار) و دما را در میزان جذب و زمان اشباع دانه مشاهده کرد. بطوریکه در نمودار (۳) در دمای ثابت برای دو حالت مختلف از مخلوط دو جزیی اتان و پروپان نتایج مدل ارایه شده است. در شکل (۴) برای غلظت ثابت، حساسیت مدل نسبت به دما نشان داده شده است. همانطور که در نمودارها مشاهده می‌شود، می‌بینیم که غلظت جز سبکتر در مقاطعی بیشتر از غلظت اشباع می‌شود. علت این امر را می‌توان در تاثیر جز سنگینتر جستجو کرد. یعنی جز سبکتر بعلت کوچک و سبک بودن، راحتتر و سریعتر در حفرات نفوذ کرده و در حفرات و نیز فاز جامد تجمع می‌کند. هنگامی که جز سنگینتر نیز به داخل حفرات نفوذ کرد، به علت سنگینتر بودنش با قدرت بیشتری جذب شده و پیوند محکمتری با جامد برقرار می‌کند (پیوند فیزیکی). این امر موجب می‌شود که جز سنگین تر جایگزین جز سبکتر در حفرات و فاز جامد شود. بدین ترتیب یک فلاکس داخلی، علاوه بر فلاکس نفوذی برای جز سبکتر بوجود می‌آید که موجب افزایش غلظت جز سبکتر به بیش از غلظت اشباع می‌گردد. این پدیده تا هنگامی صورت می‌گیرد که جز سنگینتر توانایی جابجا کردن جز سبکتر را داشته باشد. سپس به مرور و کاهش توانایی جز سنگینتر در جابجا کردن جز سبک و نیز نفوذ جز سبک در حفراتی که جز سنگین توانایی نفوذ در آنها را ندارد، غلظت جز سبک کاهش یافته و به مرور به غلظت واقعی خود که غلظت اشباع است می‌رسد. این نتایج با وجود میزان خطای نه چندان زیادی که ناشی از خطای مدل نفوذ حفره ای و انتخاب ایزوترم جذب و خطای حل عددی می‌باشد می‌تواند برای تخمین خوبی در حد مهندسی بکار رود. در ضمن لازم به ذکر می‌باشد که روش حل تعامد تطبیقی یکی از بهترین روشهای حل معادلات دیفرانسیل غیر خطی و چند جزیی می‌باشد که در بدست آوردن این نتایج بکار برده شده است.



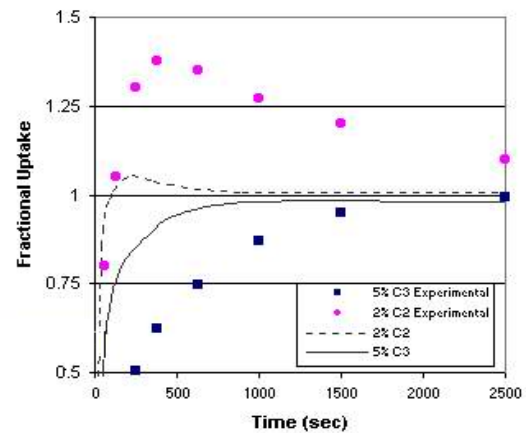
نمودار ۳- نتایج بدست آمده برای جذب مخلوط دو جزئی اتان و پنتان با غلظت‌های ۳٪ مولی و ۱۰٪ مولی روی دانه استوانه- ای به قطر ۸ میلیمتری کربن فعال از نوع Ajax در دمای ۳۰۳ درجه کلونین.



نمودار ۴- نتایج بدست آمده برای جذب مخلوط دو جزئی ۲٪ مولی اتان و ۵٪ مولی پنتان روی دانه کروی ۶ میلیمتری کربن فعال از نوع Ajax در دماهای ۳۰۳ و ۳۳۳ درجه کلونین.



نمودار ۱- مقایسه نتایج بدست آمده برای جذب مخلوط دو جزئی ۵٪ مولی اتان و ۵٪ مولی پروپان روی دانه مکعبی به ضخامت ۸٫۸۲ میلیمتری کربن فعال از نوع Norit در دمای ۳۶۳ درجه کلونین، با نتایج عملی حاصل از کار D.D.Do.



نمودار ۲- مقایسه نتایج بدست آمده برای جذب مخلوط دو جزئی ۲٪ مولی اتان و ۵٪ مولی پروپان روی دانه مکعبی به ضخامت ۸٫۸۲ میلیمتری کربن فعال از نوع Norit در دمای ۳۰۳ درجه کلونین، با نتایج عملی حاصل از کار D.D.Do.

علائم و نشانه ها			
\mathcal{R}_i	-	ثابت بی بعد معادلات (تابع غلظت اجزا)	
A	m^2	سطح مقطع المان	
A_{ij}	-	ضریب تعامدی برای مشتق اول	
b	$m^3/kmol$	ثابت جذب همدم (ضریب لانگمیر)	
B_{ij}	-	ضریب تعامدی برای مشتق دوم	
C	$Kmol/m^3$	غلظت در فاز بالک	
C_p	$Kmol/m^3$	غلظت در حفرات	
C_o	$Kmol/m^3$	غلظت اولیه	
D_p	m^2/s	ضریب نفوذ در حفرات	
D_s	m^2/s	ضریب نفوذ در سطح جامد	
k_f	m/s	ضریب انتقال جرم در بیرون کره	
k_c	$m^3/kmol/sec$	ثابت سرعت جذب	
K	$Kmol/m^3$	ثابت تعادل جذب	
N	$Kmol/s$	فلاکس نفوذ در حفرات	
q	$Kmol/m^3$	غلظت ماده جذب شده در سطح جامد	
q_{∞}	$Kmol/m^3$	ماکزیمم غلظت ماده جذب شده در سطح جامد	
q_o	$Kmol/m^3$	غلظت اولیه ماده جذب شده در سطح جامد	
r	m	شعاع (شعاع استوانه، بعد اصلی مکعب در المانهای استوانه‌ای و مکعبی)	
R_p	m	شعاع کره (شعاع استوانه، بعد اصلی مکعب در المانهای استوانه‌ای و مکعبی)	
t	Sec	زمان	
T	$^{\circ}K$	دما	
w_i		فاکتور وزنی	
\mathcal{Z}_i	-	ثابت بی بعد معادلات (تابع غلظت اجزا)	

مراجع

1. Applied mathematics and modeling for chemical engineers, Richard G. Rice and Duong D. Do., John Wiley & Sons, Inc.1994
2. Discrimination of Adsorption Kinetic Models for the Description of Hydrocarbon Adsorption in Activated Carbon, K. Wang. S QIAO and X.HU and D.D.Do, Adsorption 2000
3. Multi Component Adsorption Kinetic of Hydrocarbons onto Activated Carbon: Effect of Adsorption Equilibrium Equations. X.Hu and D.D.Do. Elsevier, 1991
4. Multi Component Sorption Kinetics of Hydrocarbons in Activated Carbon: Simultaneous Desorption and Displacement . G.N.RAO, X.Hu and D.D.Do. Gas Separation by Adsorption, 1994, Vol. 8, No. 2
5. Experimental Concentration Dependence of Surface Diffusivity of Hydrocarbons in Activated Carbon: X.HU, D.D.Do. , And G. N. RAO. Pergamon 1994
6. اندازه گیری پارامترهای تعادلی و سینتیکی و شبیه سازی بستر جذب جهت جداسازی نرمال پارافینها توسط غربالهای مولکولی. شهره فاطمی ۱۳۷۲