

شبیه‌سازی ستونهای پر شده، جهت جداسازی محلولهای چندجزئی به روش جذب سطحی، آنالیز مدل ریاضی، و تحلیل عددی مدل

دکتر محمود ترابی‌انگجی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

مهندس شهره فاطمی - مهندس ایرج شعاعی

مری‌بان گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

چکیده

مدل ریاضی جذب در ستونهای پر شده با جاذبهای متخلخل جهت جداسازی محلولهای چندجزئی ارائه گردیده و به روش عددی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

در مدل ریاضی ارائه شده، شرایط پراکندگی محوری و تغییر سرعت خطی سیال در طول ستون جذب در نظر گرفته شده است. میان فاز جذب شده و سیال موجود در حفره‌های داخلی جاذب حالت تعادل برقرار است و رفتار تعادلی اجزاء توسط مدل جذب چند جزئی "لانگمیر"^۱ بیان می‌شود.

حل عددی مدل ریاضی جذب بر اساس روش اصلاح شده "لاکس"^۲ - وندروف^۳ انجام گرفته است و پاسخ بستر جذب در دو حالت مختلف دست آمده است: یکی در مقابل تزریق "پله‌یی خوراک"^۳ و دیگری در مقابل تزریق "ضربه‌یی خوراک"^۴، در هر یک از این دو حالت اثر شرایط عملیاتی و پارامترهای شیمی - فیزیکی جذب بر روی نتایج حاصل از مدل مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. مدل کامپیوتری حاضر به خوبی می‌تواند برای جداسازی در ستونهای پر شده مورد استفاده قرار گیرد. مدل دینامیک ارائه شده به خوبی می‌تواند پاسخ سیستم را در "مرحله دفع"^۵ توسط روش جابه‌جائی با حلال نشان دهد.

۱- مقدمه

روش بستر جاذب با گذشت زمان از ماده جذب‌شونده اشباع می‌شود، مرحله دفع جذب شده و بازیابی بستر در این واحدها به عنوان یک مرحله مهم محسوب می‌شود.

جذب سطحی فرایندی است که توسط آن مولکولهای یک گاز یا یک مایع بطور خود به خود در سطوح داخلی یک ماده جامد متخلخل جذب و تغلیظ می‌شوند. از آنجاکه در این

محوری برای جذب چندجزئی ارائه شد. در این روش با به کار بردن چند جمله‌ایهای متعامد (ژاکوبین)، معادلات دیفرانسیل جزئی PDE به معادلات دیفرانسیل معمولی ODE تبدیل می‌شود و سپس توسط "روش رونگه - کوتا"^{۱۱} درجه پنجم حل می‌شود. این روش برای حل معادلات غیرخطی روش مناسبی است ولی برای حل دقیق زمان زیادتری صرف می‌شود.

روش اصلاح شده لاکس - وندرف، آخرین روشی است که در سال ۱۹۸۲ مطرح [۱ و ۱۰ و ۱۹]، و در مقاله حاضر ارائه شده است. در این روش اثرات پراکندگی محوری و نیز تغییر سرعت سیال در طول مسیر برای جذب چندجزئی در نظر گرفته شده است، که به طور کامل مطرح خواهد شد.

مدل ستون جذب

مدل ریاضی ستون جذب سطحی، رفتار جذب موادی را که بیان می‌کند، از درون سیالی بر روی یک بستر ثابت پر شده جریان می‌یابد. این مدل بر اساس شرایط زیر استوار شده است:

- ۱- پراکندگی محوری در ستونهای پر شده، در جهت جریان سیال مؤثر است.
- ۲- پراکندگی در جهت شعاع ستون ناچیز است، زیرا نسبت قطر ستون به ارتفاع آن کم است.
- ۳- سرعت خطی سیال در طول ستون می‌تواند ثابت یا متغیر باشد، که بر حسب شرایط عملیاتی، یکی از دو حالت را می‌توان در نظر گرفت.

"جاذبه‌های گزینش پذیر"^۱، مواد جامد متخلخلی هستند که قادرند نوعی از مولکولها را از انواع دیگر جدا کنند. بهترین این نوع جاذبهها "غربالهای مولکولی"^۲ از نوع ژئولیتها هستند. این جاذبهها دارای "خلل و فرجهای درونی"^۳ در حد ابعاد مولکولها هستند و به دلیل ساختمان هندسی خود منحنی توزیع تخلخل ندارند، در نتیجه دارای قدرت گزینش پذیری بالایی هستند [۲].

به منظور جداسازی‌های چندجزئی بوسیله جاذبه‌های گزینش پذیر، لازم است رفتار دینامیک ستون جذب را به صورت یک مدل ریاضی بیان و سپس حل کرد. روشهای متداول حل عددی برای ستونهای جذب سطحی عبارتند از: "روش تفاضلهای محدود"^۴ که در سال ۱۹۷۷، "فن روزنبرگ"^۵ و همکاران [۱۶] ارائه دادند. این روش برای جذب تک‌جزئی مناسب است، در حالیکه برای چندجزئی‌ها پیچیده بوده و لازم است در هر نقطه سیستمی متشکل از معادلات جبری غیرخطی را حل کرد.

"روش مشخصه"^۶، در سال ۱۹۷۷، "هسیه"^۷ و همکاران [۶] مدلی برای جذب همراه با اثر مقاومت‌های انتقال جرم در فاز مایع و در فاز جامد ارائه دادند که به خوبی جوابگوی رفتار دینامیک جذب چندجزئی‌ها بود. البته در هیچیک از دو روش فوق‌اثرات پراکندگی محوری و تغییر سرعت سیال در طول بستر در نظر گرفته نشده است.

روش "مجموعه‌های متعامد"^۸ در سال ۱۹۷۸، توسط "لیاپیس"^۹ و "ریپین"^{۱۰} [۸] با در نظر گرفتن اثر پراکندگی

1- Selective Adsorbents

2- Molecular Sieves Micropores

3- Finite Difference Method

4- Fon Rosenberg

5- Characteristic Method

6- Hsieh

7- Orthogonal Collocation

8- Liapis

9- Rippin

10- Runge Kutta

نوشته شود.

غلظت سیال در طول ستون جذب

در اثر حرکت سیال، ماده به درون دانه نفوذ می‌کند و

غلظت در توده سیال کاهش می‌یابد. با نوشتن معادلات موازنه

جرم معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - U \frac{\partial C_i}{\partial z} - C_i \frac{\partial U}{\partial z} =$$

$$(1 - \varepsilon_b) \left[\varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right] + \varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (1)$$

شرایط مرزی:

$$z=0 \quad U_f C_i = U C_i - \varepsilon_b D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (2)$$

$$z=L \quad \Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$$

$$z=0 \quad \Rightarrow U = U_f$$

شرایط اولیه:

$$t=0 \quad \Rightarrow C_i = C_{i0}(z)$$

$$\bar{C}_i = \bar{C}_{i0}(z) \quad (3)$$

$$\bar{q}_i = \bar{q}_{i0}(z)$$

پراکندگی محوری توسط عدد بدون بعد پکلت (pe)

مشخص می‌شود، که در مقاله حاضر از یک معادله تصحیح

شده تئوریک استفاده شده است، این معادله برای جریان مایع

در ستونهای پر شده مورد استفاده است [۳].

$$\varepsilon_b Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48}$$

$$Pe = \frac{ud_p}{\varepsilon_b D_L} \quad Re = \frac{\rho u d_p}{\mu \varepsilon} \quad (4)$$

غلظت سیال در حفرات جذب

ماده جذب شدنی پس از عبور از فیلم سیال سطحی دانه‌ها، به

۴- غلظت ماده در داخل خلل و فرجهای جاذب و در فاز

جامد متوسط (lump) در نظر گرفته شده است و به ابعاد دانه

بستگی ندارد.

۵- نفوذ ماده به فاز جامد توسط مقاومت‌های فیلم اطراف

دانه و مقاومت حفره‌های داخل دانه کنترل می‌شود، که اثرات

آنها به صورت یک مقاومت کلی در انتقال جرم ماده مؤثر

است.

۶- میان سیال داخل حفره‌ها و فاز جذب شده تعادل برقرار

است، و از مدل تعادلی لانگمیر در مورد محلولهای

چندجزئی تبعیت می‌کند.

۷- دانه‌های جاذب، کروی شکل و به اندازه یکسان و با

کسر تخلخل یکنواخت در نظر گرفته شده‌اند.

۸- دما در طول ستون جذب ثابت است.

۹- ستون جذب در حالت غیر پایدار بوده و غلظت اجزاء،

علاوه بر متغیر بودن نسبت به طول ستون، نسبت به زمان نیز

متغیر است و به مرور زمان از ماده جذب شونده اشباع

می‌شود.

۱۰- پاسخ سیستم در دو وضعیت مختلف از خوراک

ورودی تعیین می‌شود:

الف - در مقابل یک تغییر پله‌ای، که در این حالت به منحنی

تغییرات غلظت سیال خروجی نسبت به زمان،

breakthrough curve گفته می‌شود.

ب - در مقابل یک تغییر ضربه‌ای در خوراک ورودی، که

در این حالت به منحنی تغییرات غلظت خروجی، "منحنی

کروماتوگرافیک" ۱ یا "منحنی ضربه‌ای" ۲ گفته می‌شود.

حال با شرایط ارائه شده، لازم است معادلات مدل ریاضی

در سه مرحله: در طول ستون جذب، در دانه‌ها و در فاز جامد

D_{pi} = ضریب نفوذ حفره‌ای

D_{mi} = ضریب نفوذ مولکولی

τ = فاکتور پیچیدگی جاذب

ضریب نفوذ مولکولی ماده را می‌توان از طریق تئوریهای نفوذ مولکولی جایگزین کرد. در مقاله حاضر از معادله "ویک چانگ" [۱۸] استفاده شده است. "ضریب پیچیدگی جاذب" بستگی به ساختمان هندسی و شکل داخلی حفرات جاذب دارد که با کمک تئوریهای مختلف ارائه شده در این زمینه می‌توان محدوده قابل قبولی را برای نوع معینی از جاذب در نظر گرفت [۱۷ و ۱۲]. البته برای تعیین مقدار دقیق این پارامتر باید از طریق انجام آزمایشات جذب در سیستم batch و تطبیق مدل تئوریک بر نتایج حاصل از آزمایش به نتیجه رسید [۷].

ضریب انتقال جرم فیلمی به کمک عدد بدون بعد شروود تعریف می‌شود، که مقدار آن به خواص سیال و سرعت حرکت آن بستگی دارد، به این ترتیب عدد شروود (Sh) در ارتباط باد و عدد بدون بعد اشویت (Sc) و رینولدز (Re) بیان می‌شود. در مقاله حاضر با توجه به جریان آرام سیال درون بستر، و وجود پراکندگی محوری در ستونهای پر شده، معادله اصلاح شده زیر به کار برده شده است [۱۱]:

$$Sh = \frac{k_d}{D_m} = 0.91 Sc^{1/3} Re_p^{0.49} \psi \quad : Re_p < 50 \quad (9)$$

ψ = ضریب شکلی (برای کره = ۱)

$$Re_p = \frac{\rho u d_p}{6 \mu \psi (1 - \epsilon_p)}$$

غلظت ماده در فاز جذب شده:

پس از نفوذ ماده به داخل حفرات جاذب، جذب در سطوح جامد انجام می‌شود. با توجه به اینکه نفوذ مولکولها به

درون حفرات جاذب که دارای مقاومت نفوذ حفره‌ای می‌باشند، نفوذ می‌کند. استفاده از یک مدل lump برای غلظتهای داخلی از پیچیدگی محاسبات کاسته و از طرفی در نتایج حاصل از مدل نیز تأثیر محسوسی ندارد [۱۰]. در این صورت غلظت جزء i در سیال حفرات و فاز جامد، غلظت متوسطی است که فقط تابعیت زمانی دارد. مطابق رابطه زیر:

$$K_{Li} \frac{3}{R_p} (C_i - C_{pi}) = \epsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \rho_s (1 - \epsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (5)$$

K_{Li} = ضریب انتقال جرم کلی

در این معادله، ضریب انتقال جرم کلی، شامل ضریب انتقال جرم فیلمی و ضریب انتقال جرم داخلی است، به این منظور که برای نفوذ ماده دو مقاومت وجود دارد: یکی مقاومت فیلمی و دیگری مقاومت داخلی دانه‌هاست، در نتیجه مقاومت کلی تابع دو نوع مقاومت به صورت متوالی می‌باشد:

$$\frac{1}{K_{Li}} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{k_{si} \epsilon_p} \quad (6)$$

k_{si} = ضریب انتقال جرم داخلی

k_{fi} = ضریب انتقال جرم فیلمی

ضریب انتقال جرم داخلی خود تابعی از ضریب نفوذ حفره‌ای است که مقدار دقیق آن تابع زمان است [۱۰]، ولی می‌توان برای اجتناب از محاسبات پیچیده، از تقریب Gluckauf [۶] استفاده کرد که یک مقدار متوسط زمانی را

برای k_{si} به صورت زیر ارائه می‌دهد:

$$k_{si} = 5 \frac{D_{pi}}{R_p} \quad (7)$$

$$D_{pi} = \frac{D_{mi}}{\tau} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\rho_m} = \sum_{i=1}^{Nc+1} \left[\frac{C_i / \rho_i}{\sum_{j=1}^{Nc} C_j} \right] \quad (13)$$

از ترکیب دو معادله (۱۲) و (۱۳) نتیجه می‌شود:

$$\sum_{i=1}^{Nc+1} C_i / \rho_i = 1 \quad (14)$$

از معادله بالا غلظت جزء (Nc+1) ام (حلال بی‌اثر یا ماده

جذب نشدنی) به دست می‌آید:

$$C_{Nc+1} = \rho_{Nc+1} \left(1 - \sum_{i=1}^{Nc} \frac{C_i}{\rho_i} \right) \quad (15)$$

معادله (۱) را برای جزء (Nc+1) ام نوشته و معادله (۱۵)

در آن جایگذاری می‌گردد، برای هر یک از مواد شامل ۱، ۲، ...،

Nc جزء معادله (۱) مجدداً نوشته می‌شود و هر یک در $\frac{1}{\rho_i}$

ضرب می‌شود، سپس کلیه Nc+1 معادله با هم جمع می‌گردد،

در نتیجه، تغییرات سرعت ظاهری به دست می‌آید:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{-3(1 - \varepsilon_b)L}{R_p} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{K_{Li}}{\rho_i} (C_i - \bar{C}_{pi}) \quad (16)$$

از آنجا که ضریب انتقال جرم کلی سیال ثابت نمانده و با

پیشروی عمل جذب در طول مسیر تغییر می‌کند، در نتیجه

باعث می‌شود که سرعت سیال در طول بستر تغییر کند، که

تغییرات آن به کمک معادله (۱۶) محاسبه می‌شود. در مواردی

که ستون جذب با روشهایی مانند حرارت دادن و یا کاهش

فشار بازیابی شود، و در نتیجه حفرات جاذب برای مرحله

جذب، از هر گونه سیالی تهی باشد، اثر تغییرات دبی سیال و

در نتیجه سرعت ظاهری سیال مهم بوده و باید آن را در مدل

در نظر گرفت. در مواردی که بازیابی توسط روش

جابجائی با حلال انجام شود و یا بستر قبلاً توسط سیال بی‌اثر

شستشو داده شود، می‌توان از تغییر سرعت در طول مسیر

صرف‌نظر کرد [۱۱].

حل عددی مدل

با توجه به معادلات (۱) و (۵) و (۱۰) و (۱۶) ملاحظه

داخل حفرات جاذب و رسیدن آنها به مکانهای جذب به

کندی انجام می‌شود ولی عمل جذب در مکانهای جذب

سریع رخ می‌دهد، می‌توان فرآیند جذب را یک فرآیند تعادلی

در نظر گرفت که میان سیال داخل حفرات و فاز جذب شده

تعادل برقرار باشد [۱۱]. بنابراین لازم است که مدل جذب

تعادلی مناسبی ارائه شود که قبلاً توسط آزمایشات مستقل

مورد تأیید قرار گرفته باشد. از مدلهایی که معمولاً مورد تأیید

قرار می‌گیرد و در مقاله حاضر از آن استفاده شده است،

ایزوترم تعادلی لانگمیر^۱ است. این مدل برای محلولهای

چندجزئی به فرم زیر است:

$$\bar{q}_i = \frac{q_{\infty i} K_i \bar{C}_{pi}}{1 + \sum_{j=1}^{Nc} K_j \bar{C}_{pj}} \quad (10)$$

$q_{\infty i}$ = ماکزیمم جذب

K_i = ثابت تعادل لانگمیر

در معادله (۵) لازم است به جای $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$ رابطه‌ای بر حسب

\bar{C}_{pi} جایگزین گردد که می‌توان از فرم زیر استفاده کرد:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{Nc} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{C}_{pj}} \times \frac{\partial \bar{C}_{pj}}{\partial t} \quad (11)$$

برای تعیین $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{C}_{pj}}$ لازم است از معادله (۱۰) بر

حسب \bar{C}_{pj} به روش آنالیتیک مشتق‌گیری کرد.

تغییر سرعت ظاهری سیال در بستر:

به این منظور، از یک معادله استوکیومتری^۲ استفاده

می‌شود:

$$\rho_m = \sum_{i=1}^{Nc+1} C_i \quad (12)$$

$$T = \frac{L \varepsilon_b}{U_f}, \theta = \frac{t}{T}, s = \frac{z}{L} \quad k_i^* = K_i C_M \quad \rho_i^* = \frac{\rho_i}{C_M}$$

$$Pe = \frac{U d}{D_L \varepsilon_b}, \lambda_i = K_{Li} T \left(\frac{3}{R_p} \right), \sigma_i = \rho_s q_{\infty i} \frac{(1-\varepsilon)}{C_M}$$

غلظت‌های بدون بعد طوری اختیار شده‌اند که متغیرهای ψ و φ و γ بین صفر و یک تغییر نموده و روش به گونه ایست که می‌توان مدل را، هم برای عملیات جذب و هم برای عملیات دفع، با "روش جابجائی" به کار برد.

حل عددی معادلات مدل توسط روشی انجام می‌شود که لاکس و وندرف قبلاً برای معادلاتی با ترمهای تجمعی به کار برده‌اند [۱ و ۱۰ و ۱۵ و ۱۹]. کاربرد این روش برای حل مدل ریاضی جذب در شرایط ذکر شده تعمیم داده شده است.

تعیین غلظتها در هر لحظه توسط "بسط سری تیلور" تا مشتق درجه دوم صورت می‌گیرد:

$$\psi_i(\theta + \delta\theta, s) = \psi_i(\theta, s) + \frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} \Big|_{\theta} \delta\theta + \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2}$$

$$\varphi_i(\theta + \delta\theta, s) = \varphi_i(\theta, s) + \frac{\partial \varphi_i}{\partial \theta} \Big|_{\theta} \delta\theta + \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2}$$

$$\gamma_i(\theta + \delta\theta, s) = \gamma_i(\theta, s) + \frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} \Big|_{\theta} \delta\theta + \quad (26)$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2}$$

روش ارائه شده نسبت به زمان یک "روش صریح" است. روش تعیین سرعت ظاهری سیال نیز با توجه به معادله (۲۱)،

می‌شود که تعداد $Nc+1$ معادله برای تعیین $Nc+1$ مجهول وجود دارد که مجهولات مدل عبارتند از:

$$C_i(z,t), \overline{C_{pi}}(z,t), \overline{q_i}(z,t), U(z)$$

ابتدا معادلات را منظم کرده و بدون بعد می‌کنیم، نتیجه زیر

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} + \nu \frac{\partial \psi_i}{\partial s} + \psi_i \frac{\partial \nu}{\partial s} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial s^2} \quad (17)$$

$$\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \lambda_i (\psi_i - \varphi_i)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial \phi_i}{\partial \theta} = \lambda_i (\psi_i - \varphi_i) - \sigma_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} \quad (18)$$

$$\gamma_i = \frac{k_i^* \varphi_i}{1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j} \quad (19)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} = \sum_{j=1}^{Nc} \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_j} \frac{\partial \varphi_j}{\partial \theta} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \nu}{\partial s} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{Nc} \frac{\lambda_j}{\rho_j^*} (\psi_j - \varphi_j) \quad (21)$$

شرایط مرزی:

$$s = 0 \Rightarrow \psi_i - \frac{1}{P_e} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial \psi_i}{\partial s} = \psi_i^f \quad (22)$$

$$s = 1 \Rightarrow \frac{\partial \psi_i}{\partial s} = 0$$

$$s = 0 \Rightarrow \nu = 1 \quad \text{شرایط اولیه:}$$

$$\theta = 0 \Rightarrow \psi_i = \psi_{i0}, \varphi_i = \varphi_{i0}, \gamma_i = \gamma_{i0} \quad (23)$$

پارامترها:

$$\psi_i = \frac{C_i}{C_M}, \varphi_i = \frac{C_{pi}}{C_M}, \gamma_i = \frac{q_i}{q_{\infty i}}, \nu = \frac{U}{U_f}$$

آنرا به صورت عددی حل می‌کنیم که در پیوست مقاله ارائه شده است.

شرط همگرایی^۵

روشی که پیشنهاد شده است نسبت به زمان دارای روشی صریح است، بنابراین مانند تمام روشهایی که از آن نوع هستند در مقادیر خاصی از $\Delta\theta$ و Δs رفتار ناپایداری از خود نشان می‌دهد و جوابها ممکن است واگرا شوند. برای مقایسه و بررسی شرایط همگرایی، مدل ستون جذب با کمک سری تیلور در سه حالت حل شده است.

حالت اول: هنگامی که فقط مشتق اول سری تیلور در نظر گرفته شده است.

حالت دوم: وقتی که مشتق دوم نیز در این سری در نظر گرفته شده است.

حالت سوم: هنگامی که تا مشتق سوم بسط داده شده است. در اثر مقایسه نتایج در این سه حالت نتیجه می‌شود که تقریب از درجه اول غیر قابل قبول است زیرا لازم است که از مقادیر بسیار کوچک استفاده شود تا از ناپایداری سیستم جلوگیری شود. تقریبهای درجه دوم و درجه سوم سری تیلور نتایج بسیار نزدیکی به دست می‌دهند و در نتیجه تفاوت موجود بین این دو تقریب کم اهمیت بوده و می‌توان برای جلوگیری از اتلاف وقت در محاسبات، تقریب درجه دوم سری تیلور را برای حل عددی معادلات انتخاب کرد.

آنالیز پایداری

معادله مدل ستون جذب با معادله زیر تشابه دارد:

$$\frac{\delta y}{\delta t} + a \frac{\delta y}{\delta x} - b \frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + cy = 0 \quad (28)$$

نسبت به مکان صریح بوده و از بسط سری تیلور نسبت به مکان به دست می‌آید:

$$v_i(\theta, s + \delta s) = v_i(\theta, s) + \quad (27)$$

$$\frac{\partial v}{\partial s} \Big|_{\theta, s} \delta s + \frac{\partial^2 v}{\partial s^2} \Big|_{\theta, s} \frac{(\delta s)^2}{2}$$

پس از اینکه غلظتها در یک مرحله از زمان تعیین شوند، سرعت ظاهری سیال در تمامی نقاط طول بستر با کمک معادله (۲۷) به دست می‌آید.

برای استفاده از معادلات (۲۴) تا (۲۷)، باید مشتقات اول و دوم ψ_i و φ_i و γ_i را نسبت به زمان و مشتقات اول و دوم v را نسبت به مکان تعیین کرد. مشتق اول زمانی ψ_i و φ_i و γ_i از معادلات (۱۷) و (۱۸) و (۲۰) و مشتق اول مکانی v از معادله (۲۱) به دست می‌آید. ترم $\frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_j}$ نیز با روش مشتق تحلیلی از معادله (۱۹) تعیین می‌شود.

برای تعیین مشتقات دوم ψ_i و φ_i و γ_i باید از معادلات (۱۷) و (۱۸) و (۲۰) نسبت به زمان و برای مشتق دوم v باید از معادله (۲۱) نسبت به مکان مشتق‌گیری کرد.

چنانچه ملاحظه می‌شود، در برخی از معادلات، مشتق ψ_i و φ_i نسبت به مکان از درجه اول و دوم و ... وجود دارد، برای جایگزینی آنها از روش عددی "تفاضلهای محدود"^۱ استفاده می‌شود، که برای ابتدای ستون جذب از روش "تفاضلهای مستقیم"^۲ و برای انتهای ستون از روش "تفاضلهای معکوس"^۳ و برای قسمتهای دیگر ستون از روش "تفاضلهای مرکزی"^۴ استفاده شده است.

هنگام استفاده از کامپیوتر، متغیرها را برای Nc جزء نفوذکننده به صورت ماتریس‌های مشخصی در نظر آورده و

1- Explicit

2- Finite Difference Method

3- Forward Difference

4- Backward Difference

5- Central Difference

این فرآیند در فاز مایع و بازایابی توسط روش جابجائی با تولوئن انجام می‌شود. اطلاعات فیزیکی جاذب و پارامترهای آزمایشی مدل یعنی اطلاعات تعادلی جذب از مراجع موجود اخذ شده است [۱۴, ۱۱, ۲].

این مدل برای شرایط مختلف از قبیل وضعیت خوراک ورودی، سرعت حرکت سیال، شرایط اولیه بستر و تغییر پارامترهای شیمی - فیزیکی مدل مورد تحلیل قرار گرفته است.

در منحنی‌های (۱) تا (۳)، نتایج حاصل از حل مدل به صورت تغییرات غلظت دوجزئی و سه‌جزئی در سیال خروجی بر حسب زمان نمایش داده شده است. مقدار پارامترهای مورد نیاز مدل مطابق جدول (۱) می‌باشند.

شکل (۱)، پاسخ سیستم به جذب دوجزئی را نشان می‌دهد، چنانچه ملاحظه می‌شود، متازایلین با داشتن ثابت تعادلی کمتر با نیروی ضعیف‌تری جذب سطوح جاذب شده ولی پارازایلین با قدرت بیشتری جذب می‌شود، می‌توان گفت درجه جداسازی این دو ماده به گزینش‌پذیری تعادلی جاذب بستگی دارد که به صورت کسر ثابت تعادلی دو ماده ($K1/K2$) تعریف می‌شود [۱۱]. در شکل (۲)، تولوئن بستر جاذب را که قبلاً از زایلین‌ها اشباع شده، دفع می‌کند. از آنجا که ضریب نفوذ مؤثر تولوئن از دو ماده دیگر بیشتر است عمل دفع انجام می‌شود، اما پارازایلین به علت قدرت جذب قویتر در مدت طولانی‌تری دفع می‌گردد.

در شکل (۳)، جذب زایلین‌ها در بستری انجام می‌شود که قبلاً توسط تولوئن اشباع شده است. در این عملیات فرض بر این است که قبلاً بستر توسط یک سیال بی‌اثر، مانند نرمال اکتان شستشو داده می‌شود و سرعت سیال در مسیر حرکت

چنانچه از تحلیل پایداری "فن نیومن" [۴] استفاده شود شرط پایداری زیر نتیجه می‌شود:

$$\delta t \leq (\delta x)^2 / [2b + c(\delta x)^2] \quad (۲۹)$$

وقتی بین معادله (۲۸) و (۱۷) تشابه برقرار شود نتیجه خواهد شد:

$$\delta \theta \leq (\delta s)^2 P_e \frac{L}{d} \quad D_L \neq 0 \quad (۳۰)$$

معادله بالا شرط پایداری را وقتی که پراکنندگی محوری وجود دارد، بدست می‌دهد چنانچه پراکنندگی محوری در معادله غلظت در نظر گرفته نشود شرط پایداری به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\delta \theta \leq \delta s \frac{1}{v} \quad D_L = 0 \quad (۳۱)$$

البته باید گفت که شرایط پایداری گفته شده در معادلات (۳۰) و (۳۱) شرایط قطعی و محکمی نیستند ولی این معادلات برای انتخاب مقادیر Δs و $\Delta \theta$ راهنمای بسیار خوبی هستند، با انتخاب مناسب مقادیر Δs و $\Delta \theta$ این روش، برای حل معادلات مدل مفید می‌باشد.

تجزیه و تحلیل نتایج

صحت و دقت روش عددی ارائه شده توسط تکنیکهای دیگری که در اطلاعات کتابخانه‌ای موجود است مورد بررسی قرار گرفت. از جمله این روشها، روش هسیه و همکاران [۷] است که به وسیله منحنی شماره (۹) می‌تواند مورد مشاهده قرار گیرد.

نتایج حاصل از روش "مجموعه‌های متعامد" با روش حاضر تفاوتی ندارد و فقط این دو روش از نظر زمان محاسبات با یکدیگر قابل مقایسه‌اند. در مقاله حاضر فرآیند جداسازی ایزومرهای زایلین بر روی ژئولیت‌های نوع Y با کاتیون پتاسیم توسط این مدل مورد تحلیل قرار گرفته است،

ثابت است.

شکل (۴)، پاسخ سیستم را در دو حالت: سرعت ثابت و متغیر مورد مقایسه قرار داده است. در برخی از کاربردهای صنعتی، بستر جاذب توسط روشهای دیگر از جمله افزایش دما و یا کاهش فشار بازیابی می‌شود. در چنین موارد، پس از بازیابی، حفرات دانه‌ها خالی از سیال می‌باشد، در نتیجه در فرآیند جذب بعدی، دبی جرمی سیال در مسیر بستر تغییر می‌کند. در این مورد می‌توان جداسازی نرمال پارافینها از محلول ایزوپارافینها و آروماتیکها را در صنعت ذکر کرد. [۹]

کاهش دبی جرمی در طول بستر سبب تغییر سرعت فضایی سیال می‌شود. بنابراین برای این نوع فرآیندها باید شرایط متغیر بودن سرعت سیال را در نظر گرفت. در سیستمهای گازی تغییر سرعت سیال به افت فشار نیز بستگی دارد و برای تعیین آن باید از معادله موازنه ممتوم نیز استفاده شود.

در جدول (۲) برخی از شرایط عملیاتی انجام شده در چهار اجرای مختلف برنامه کامپیوتری نشان داده شده است. از مقایسه شکل (۱) و (۴) می‌توان نتیجه گرفت که هر چه دبی سیال کمتر باشد قسمت بیشتری از بستر مورد استفاده قرار گرفته و راندمان جداسازی بالاتر است.

از موارد دیگری که در شبیه‌سازی این واحدها مهم است تغییرات ناگهانی در خوراک ورودی است، که به عنوان مثال می‌توان آزمایشات "پالس" را نام برد که مکرر در آزمایشگاه برای تعیین پارامترهای شیمی فیزیکی مدل انجام می‌گیرد.

مدل ریاضی ستون جذب مطابق معادلات گذشته حل می‌شود با توجه به اینکه خوراک از نوع پالس و تابع زمان است. اشکال (۷) و (۸) نشان دهنده نتایج است. غلظت اجزاء

خوراک ورودی شش برابر قبل اختیار شده، البته مقدار ماده تزریق شده در زمان ظهور پاسخ تأثیری نداشته، بلکه در ارتفاع آن مؤثر است.

حساسیت مدل بر روی پارامترهای آن از جمله ضریب انتقال جرم کلی (K_L) و پراکندگی محوری (D_L) و ثابتهای تعادلی (K_L) بررسی شده است، این نتایج در مورد منحنیهای پالس و هم در مورد پاسخهای پله‌یی در اشکال (۵) تا (۸) نمایش داده شده است. ملاحظه می‌شود که افزایش K_L کاهش D_L باعث افزایش شیب منحنی می‌شود، همچنین منحنیهای کروماتوگرافیک دارای حساسیت بیشتری هستند. بطور کلی ارائه یک مدل کامل ریاضی که پارامترهایش توسط آزمایشهای مستقل و محدودی تعیین شده باشد، این امکان را ایجاد می‌کند که آن را در کل محدوده عملیاتی گسترش داده، و به این ترتیب طراحی اولیه واحد مورد نظر را به دست آوریم.

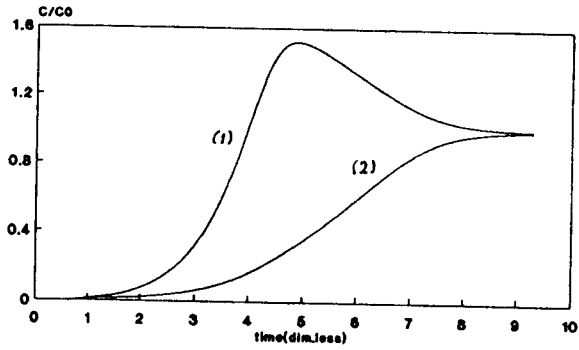
جدول ۱- پارامترهای مدل در حل عددی

ماده	K_i (l/mol)	$q_{i\infty}$ (mol/g)	K_{Li} (cm/s)	D_{pi} (cm/s)
متازیلن	۴/۲	$۱/۷۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۱۷۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۳۲ \times ۱۰^{-۵}$
پاراازیلن	۲۴	"	"	"
تولوئن	۸	"	$۱/۰۹۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۵۱ \times ۱۰^{-۵}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= ۰/۲ & U_f &= ۰/۰۲ \text{ cm/s} \\ R_p &= ۰/۰۶۵ \text{ cm} & L &= ۳۰ \text{ cm} \\ \tau &= ۲/۱۵ & P_c &= ۰/۴۸ \\ d_p/L &= ۰/۰۰۴۳ & T &= ۶۳۰ \text{ s} \\ \rho_s &= ۱/۴ \text{ g/cm}^3 & \varepsilon_b &= ۰/۴۲ \end{aligned}$$

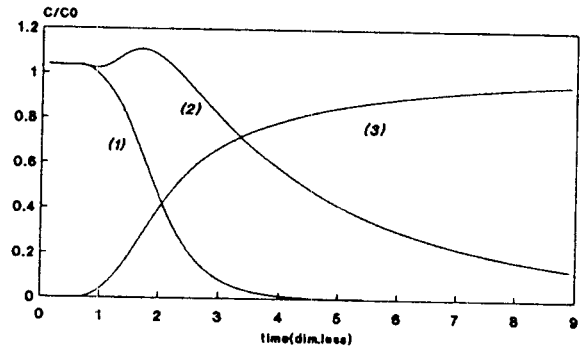
جدول ۲- برخی شرایط عملیاتی در نتایج (۱) تا (۴).

شماره	شرایط اولیه بستر (mol/l)	شرایط خوراک ورودی (mol/l)	سرعت سیال ورودی (cm/s)
۱	—	متازیلن: ۰/۵ متازیلن: ۰/۵	۰/۰۲
۲	متازیلن: ۰/۴۸ پاراازیلن: ۰/۴۸	تولوئن: ۱/۲	۰/۰۲
۳	تولوئن: ۱/۲	متازیلن: ۰/۶ متازیلن: ۰/۶	۰/۰۲
۴	—	متازیلن: ۰/۵ متازیلن: ۰/۵	۰/۰۱



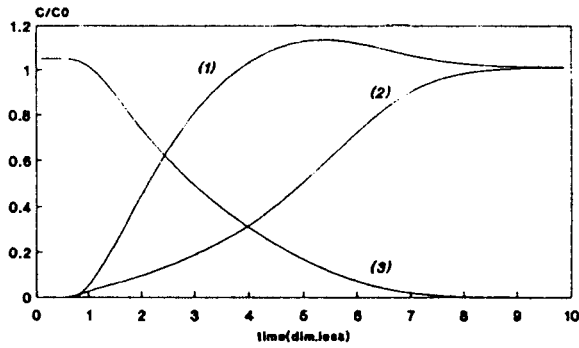
(1): m-xylene (2): p-xylene

Figure 1. Breakthrough curves for run 1.



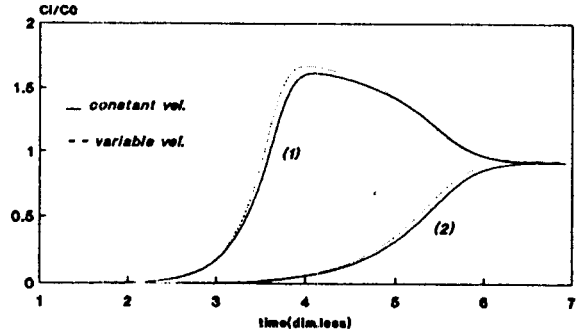
(1): m-xylene (2): p-xylene (3): toluene

Figure 2. Breakthrough curves for run 2.



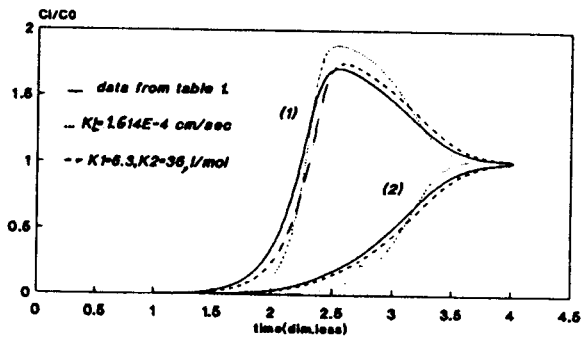
(1): m-xylene (2): p-xylene (3): toluene

Figure 3. Breakthrough curves for run 3.



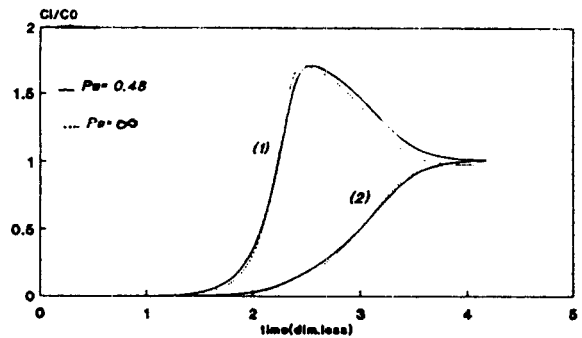
(1): m-xylene (2): p-xylene

Figure 4. Effect of variable velocity.



(1): m-xylene (2): p-xylene

Figure 5. Sensitivity to $K_L a$ and K of the breakthrough curves.



(1): m-xylene (2): p-xylene

Figure 6. Effect of axial dispersion on breakthrough curve.

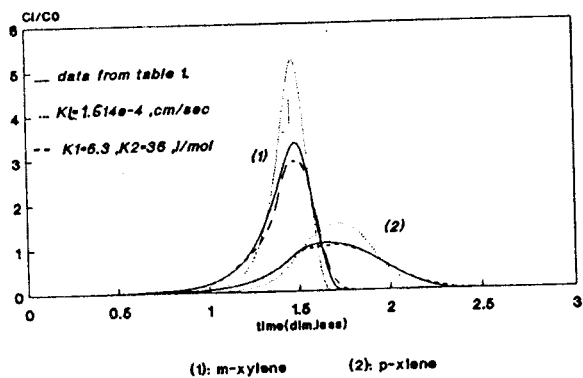


Figure 7: Sensitivity to KL and K of the chromatographic curve.

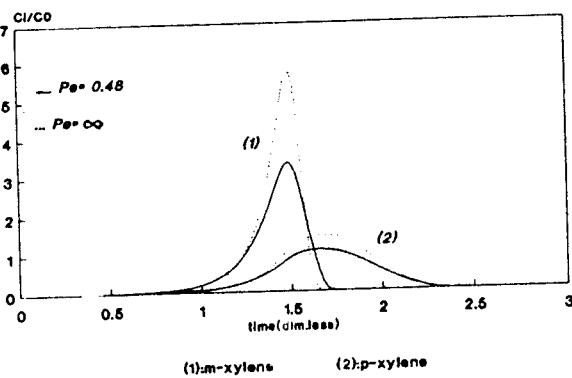


Figure 8: Effect of axial dispersion on chromatographic curve

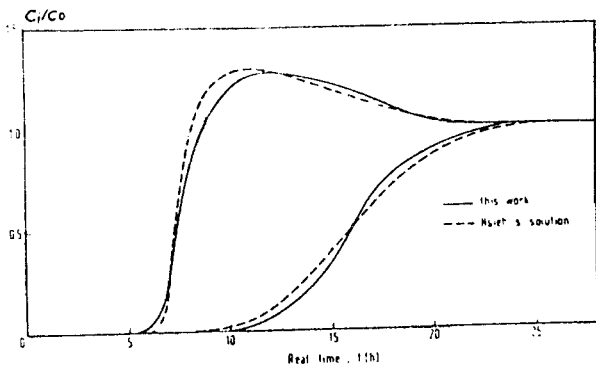


Figure 9 : Comparison of the numerical solutions .
(data from Table 6 of Hsieh et al., 1977).

پیوست

(پ - ۵)

$$i \neq j \quad a_{ij} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_j} = - \frac{k_i^* k_j^* \varphi_i}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)^2}$$

۲- مشتقات دوم نسبت به زمان:

از معادلات (پ - ۱ و ۲ و ۳) بر حسب زمان باید

مشتق‌گیری کرد تا فرمول مشتقات دوم تعیین گردد:

(پ - ۶)

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} = \frac{1}{P_e} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta} - \frac{(1-\varepsilon b)}{\varepsilon b} L \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} - \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) -$$

$$\nu \frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta} - \frac{\partial P}{\partial \theta} \times \frac{\partial \nu}{\partial s}$$

(پ - ۷)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = [L \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} - \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) - M.D \frac{\partial F}{\partial \theta}] (\varepsilon I + M.A)^{-1}$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial \theta^2} = A \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} + D \frac{\partial F}{\partial \theta} \quad (\text{پ - ۸})$$

به طوریکه:

$$D = \frac{\partial A}{\partial \theta} \quad D = [d_{ij}] \quad d_{ij} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial \theta}$$

اعضای ماتریس [A] خود تابع φ_i هستند پس:

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^{Nc} \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} \quad (\text{پ - ۹})$$

هر یک از اعضای ماتریس [D] خود یک مجموعه

می‌باشد. برای نمایش بهتر ماتریس [D] به فرم زیر توجه

شود:

در این قسمت ادامه حل عددی مدل آمده است:

هر یک از توابع بر حسب اجزاء موجود، به فرم ماتریسهای زیر تعریف می‌شوند:

$$P = [\psi_i] \quad , \quad F = [\varphi_i] \quad , \quad Q = [\gamma_i]$$

۱- مشتقات اول نسبت به زمان: با کمک سه معادله (۱۷) و

(۱۸) و (۲۰) مشتق اول P, F, Q نسبت به زمان به دست می‌آید.

(پ - ۱)

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = \frac{1}{P_e} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} L(P-F) -$$

$$\nu \frac{\partial P}{\partial s} - P \frac{\partial \nu}{\partial s}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = [L(P-F)] [\varepsilon I + M.A]^{-1} \quad (\text{پ - ۲})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} = A \frac{\partial F}{\partial \theta} \quad (\text{پ - ۳})$$

بطوریکه:

$$L = [l_{ij}] \quad i=j : l_{ij} = \lambda_i \quad i \neq j : l_{ij} = 0$$

$$M = [m_{ij}] \quad i=j : m_{ij} = \delta_i \quad i \neq j : m_{ij} = 0$$

$$L = [i_{kj}] \quad j=k : i_{kj} = 1 \quad j \neq k : i_{kj} = 0$$

$$A \frac{\partial Q}{\partial F} \quad A = [a_{ij}] , a_{ij} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_j}$$

تعیین اعضای ماتریس [A]:

برای تعیین α_{ij} باید در معادله (۱۹) از γ_i بر حسب φ_i

مشتق‌گیری کرد و این عمل را به صورت آنالیتیک انجام داده تا

هر یک از اعضا به دست آیند. در دو حالت زیر:

(پ - ۴)

$$i=j \quad a_{ii} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_j} = k_i \frac{(1 + \sum_{j=1, j \neq i}^{Nc} k_j^* \varphi_j)}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)^2}$$

$$(پ-۱۵) \quad i = j \neq k \quad \frac{\partial a_{ii}}{\partial \varphi_k} = - \frac{k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ii}$$

برای استفاده از معادله (پ-۱۵) باید ترمهای $\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta}$ و $\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta}$ را به دست آورد، برای این منظور باید از معادله (پ-۱) نسبت به S مشتق گرفت تا $\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta}$ بدست آید و بعد باز هم نسبت به S مشتق گرفت تا $\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta}$ به دست آید. که نتیجه می شود:

(پ-۱۶)

$$\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta} = \frac{1}{pe} \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial^3 P}{\partial s^3} - \frac{(1-\varepsilon b)}{\varepsilon b} L \left(\frac{\partial P}{\partial s} - \frac{\partial F}{\partial s} \right) -$$

$$\nu \frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - 2 \frac{\partial \nu}{\partial s} \cdot \frac{\partial P}{\partial s} - P \frac{\partial^2 \nu}{\partial s^2}$$

(پ-۱۷)

$$\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta} = \frac{1}{pe} \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial^4 P}{\partial s^4} - \frac{(1-\varepsilon b)}{\varepsilon b} L \left(\frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial s^2} \right) -$$

$$\nu \frac{\partial^3 P}{\partial s^3} - 3 \frac{\partial \nu}{\partial s} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - 3 \frac{\partial^2 \nu}{\partial s^2} \frac{\partial P}{\partial s} - P \frac{\partial^3 \nu}{\partial s^3}$$

برای اینکه بتوان از این معادلات در معادله (پ-۱۶) استفاده کرده و در نهایت $\frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2}$ را به دست آورد، باید مشتقات هر یک از توابع P و F را نسبت به مکان s به دست آورد. مشتق سرعت نیز نسبت به مکان بطور جداگانه تعیین خواهد شد.

برای تعیین مشتقات مکانی توابع P و F از روش تفاضلهای محدود استفاده می شود به این صورت که مشتقات اول و دوم و ... تابع در یک مکان معین s نسبت به نقاط قبل یا بعد آن نقطه بر حسب تفاضلهای مرکزی برای نقاط میانی ستون جذب و بر حسب تفاضلهای مستقیم برای نقاط ابتدایی ستون جذب و بر حسب تفاضلهای معکوس برای نقاط

$$(پ-۱۰) \quad D = \begin{matrix} \sum_k \frac{\partial a_{11}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} & \dots & \sum_k \frac{\partial a_{1N}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_k \frac{\partial a_{N1}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} & \dots & \sum_k \frac{\partial a_{NN}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} \end{matrix}$$

بنابراین لازم است که هر یک از مقادیر $\frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k}$ به دست آید. برای این منظور از a_{ij} بر حسب φ_k در معادلات (پ-۴ و پ-۵) مشتق گیری می شود، و بر حسب مقادیر مختلف k, j, i مقدار هر یک از اعضای ماتریس به دست می آید:

(پ-۱۱)

$$i=j=k \quad \frac{\partial a_{ii}}{\partial \varphi_i} = - \frac{k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ii}$$

(پ-۱۲)

$$i \neq j = k \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k} = - \frac{2k_k^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

(پ-۱۳)

$$i \neq j = k \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k} = - \frac{2k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

(پ-۱۴)

$$i = k \neq j \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_i} = - \frac{k_j^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

(پ-۱۵)

$$i = j \neq k \quad \frac{\partial a_{ii}}{\partial \varphi_k} = - \frac{k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ii}$$

برای استفاده از معادله (پ-۶) باید ترمهای $\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta}$ و $\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta}$ را به دست آورد، برای این منظور باید از معادله (پ-۱) نسبت به S مشتق گرفت تا $\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta}$ بدست آید و بعد باز هم نسبت به S مشتق گرفت تا $\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta}$ به دست آید. که نتیجه می‌شود:

(پ-۱۶)

$$\frac{\partial^2 P}{\partial s \partial \theta} = \frac{1}{pe} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial^3 P}{\partial s^3} - \frac{(1-\epsilon b)}{\epsilon b} L \left(\frac{\partial P}{\partial s} - \frac{\partial F}{\partial s} \right) -$$

$$\nu \frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - 2 \frac{\partial \nu}{\partial s} \cdot \frac{\partial P}{\partial s} - P \frac{\partial^2 \nu}{\partial s^2}$$

(پ-۱۷)

$$\frac{\partial^3 P}{\partial s^2 \partial \theta} = \frac{1}{pe} \left(\frac{d}{L} \right) \frac{\partial^4 P}{\partial s^4} - \frac{(1-\epsilon b)}{\epsilon b} L \left(\frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial s^2} \right) -$$

$$\nu \frac{\partial^3 P}{\partial s^3} - 3 \frac{\partial \nu}{\partial s} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - 3 \frac{\partial^2 \nu}{\partial s^2} \frac{\partial P}{\partial s} - P \frac{\partial^3 \nu}{\partial s^3}$$

برای اینکه بتوان از این معادلات در معادله (پ-۶) استفاده کرده و در نهایت $\frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2}$ را به دست آورد، باید مشتقات هر یک از توابع P و F را نسبت به مکان s به دست آورد. مشتق سرعت نیز نسبت به مکان بطور جداگانه تعیین خواهد شد.

برای تعیین مشتقات مکانی توابع P و F از روش تفاضلهای محدود استفاده می‌شود به این صورت که مشتقات اول و دوم و ... تابع در یک مکان معین s نسبت به نقاط قبل یا بعد آن نقطه بر حسب تفاضلهای مرکزی برای نقاط میانی ستون جذب و بر حسب تفاضلهای مستقیم برای نقاط ابتدائی ستون جذب و بر حسب تفاضلهای معکوس برای نقاط

(پ-۱۰)

$$D = \begin{matrix} \sum_k \frac{\partial a_{11}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} & \dots & \sum_k \frac{\partial a_{1N}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_k \frac{\partial a_{N1}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} & \dots & \sum_k \frac{\partial a_{NN}}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta} \end{matrix}$$

بنابراین لازم است که هر یک از مقادیر $\frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k}$ به دست آید. برای این منظور از a_{ij} بر حسب φ_k در معادلات (پ-۴ و ۵) مشتق‌گیری می‌شود، و بر حسب مقادیر مختلف k, j, i مقدار هر یک از اعضای ماتریس به دست می‌آید:

(پ-۱۱)

$$i = j = k \quad \frac{\partial a_{ii}}{\partial \varphi_i} = - \frac{k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ii}$$

(پ-۱۲)

$$i \neq j \neq k \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k} = - \frac{2k_k^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

(پ-۱۳)

$$i \neq j = k \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_k} = - \frac{2k_j^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

(پ-۱۴)

$$i = k \neq j \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial \varphi_i} = - \frac{k_i^*}{(1 + \sum_{j=1}^{Nc} k_j^* \varphi_j)} a_{ij}$$

انتهائی ستون جذب نوشته می شود. مشتقات عددی بر اساس چند جمله‌ای "نیوتن" و تعیین شده است. (۴)

تعیین سرعت حرکت سیال:

برای تعیین سرعت، باید مقادیر $\frac{\partial v}{\partial s}$ و $\frac{\partial^2 v}{\partial s^2}$ به دست آید و در معادله سری تیلور، معادله (۲۷)، جایگزین شود. مشتقات اول و دوم و سوم سرعت بر حسب مکان عبارت است از:

(پ - ۱۸)

$$\frac{\partial v}{\partial s} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\lambda_i}{\rho_i} (\psi_i - \varphi_i)$$

(پ - ۱۹)

$$\frac{\partial^2 v}{\partial s^2} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\lambda_i}{\rho_i} \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial s} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial s} \right)$$

(پ - ۲۰)

$$\frac{\partial^3 v}{\partial s^3} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\lambda_i}{\rho_i} \left(\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial s^2} - \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial s^2} \right)$$

به این ترتیب با حل این معادلات می توان در هر زمان معین مقادیر غلظت جزء i در فاز سیال و در سیال حفره و درون جامد را بر حسب مقادیر همین توابع در زمان قبلی در هر نقطه از طول ستون جذب به دست آورد و همچنین در هر زمان سرعت حرکت سیال را در نقاط مختلف ستون جذب تعیین کرد.

- 1- Amundson, N.R and R.Aris, 1973. "Mathematical Methods in Chemical Engineering", Vol.2, Prentice Hall.
- 2- Breck , D. W. 1973," Zeolite Molecular Sieves" , Wiley & Sons.
- 3- Chung, S.F. and C.Y.Wen, 1968, "Longitudinal Dispersion of Liquid Flowing Through Fixed and Fluidized Beds". AICHE J. 14,857.
- 4- Gerald, C. F. 1978, "Applied Numerical Analysis", Addison - Wesley.
- 5- Glueckauf, E. 1955, Trans. Faraday Soc., 51, 1540.
- 6- Hsieh, J.S.C. et al., 1977. "Multicomponent Liquid Phase Adsorption of Fixed Bed". AICHE. y.23/263.
- 7- Liapis , A.I.and D.W.T. Pippin, 1977. "A General Model for the Multicomponent Adsorption From a Finite Bath". Chem. Eng. Sci. 32. 32,619.
- 8- Liapis, A.I. and D.W.T. Pippin, 1978. "The Simulation of Binary Adsorption In Activated Carbon Columns". Chem. Eng. Sci. 33, 593.
- 9- Mcketta, J.J. and K.A. Kobe, 1960. "Advances in petroleum Chemistry and Refining".
- 10- Morbidelli, M. et al, 1982. "Simulation of Multicomponent Adsorption Beds". I.E.C.Fundam. 21, 123.
- 11- Santacesaria, E. et al. , 1982."Separation of Xylens on Zeolites". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21, 440.
- 12- Satterfield, C. N. "Mass Transfer in Heterogenous Catalysis".
- 13- Susuki, M. 1990." Adsorption Engineering".
- 14- Valenzuela, D.P.and A.L. Myers, 1988," Adsorption Equilibria Data Handbook".
- 15- Villadsen, J. and N.L.Michelsen, 1978. "Solution of Differential Equation Models by polynomial Approximation", Prentice Hall.
- 16- Von - Rosenberg, D.U. et al., 1977, Ind. Eng. Chem. Sci. 16, 154.
- 17- Wankat , P. 1944. "Rate - Controlled Separations".
- 18- Wilke and Chung , 1955. Am. Inst. Chem. Eng. J.1, 264.

۱۹- ش. فاطمی ، "اندازه گیری پارامترهای تعادلی و سینتیکی و شبیه‌سازی بستر جذب جهت جداسازی نرمال پارافین‌ها توسط غربالهای مولکولی" ، ۱۳۷۲ ، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی.