

تعیین پارامترهای تعادلی و ضریب نفوذ مؤثر نرمال پارافین‌های سبک در فاز مایع، در غربالهای مولکولی 5A

مهندس شهره فاطمی - مهندس ایرج شعاعی

اعضای هیئت علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی، دانشگاه تهران

چکیده

یکی از پارامترهای لازم جهت شبیه‌سازی و طراحی واحدهای جذب سطحی تعیین ضریب نفوذ مؤثر ماده جذب‌شونده به درون حفرات جاذب می‌باشد ضریب نفوذ مؤثر به دو عامل ضریب نفوذ مولکولی ماده و "فاکتور پیچیدگی جاذب"^۱ بستگی دارد. فاکتور پیچیدگی یک جاذب به ساختمان کریستالی و شکل حفرات داخلی آن بستگی دارد و برای هر نوع جاذب مقداری مخصوص به خود است که برای تعیین دقیق آن باید از اطلاعات آزمایشی بهره‌گیری کرد.

در مقاله حاضر مدل ریاضی جذب سطحی در سیستم "ناپیوسته"^۲ برای جذب تک جزئی در دمای ثابت در شرایط زیر نوشته شده است:

دانه‌های جاذب کروی و همگن هستند، مکانیسم نفوذ ماده به داخل حفرات از نوع "نفوذ حفره‌ای"^۳ می‌باشد و میان سیال داخل حفرات و فاز جذب شده تعادل برقرار است و ارتباط غلظتها در فاز جذب و سیال داخل حفره در این حالت با کمک مدل تعادلی "لانگمیر"^۴ بیان شده است، بطوریکه پارامترهای ایزوترم لانگمیر با تطبیق اطلاعات آزمایشی برای نرمال پارافینهای C_۷ تا C_۹ در فاز مایع بدست آمده است.

مدل جذب به روش عددی "تفاضلهای محدود غیر صریح"^۵ حل شد، که نتیجه حل مدل تعیین تغییرات غلظت نرمال پارافین در توده سیال بر حسب زمان می‌باشد. مجهول این مدل ضریب نفوذ حفره‌ای و ضریب انتقال جرم فیلمی می‌باشد که هدف، تعیین کردن آنهاست. به این وسیله با تطبیق نتایج حاصل از مدل و نتایج حاصل از آزمایش ضریب نفوذ مؤثر ماده به درون حفرات تعیین می‌گردد و در نتیجه می‌توان فاکتور پیچیدگی غربال مولکولی 5A را بدست آورد. روش ارائه‌شده، روشی است کلی که می‌توان به وسیله آن فاکتور پیچیدگی را برای انواع جاذبهای مختلف تعیین کرد.

مقدمه

امروزه جداسازی نرمال پارافینها از محلولهای نفتی اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نرمال پارافینها در صنعت شامل پارافینهای شاخه‌دار و حلقوی و آروماتیک، به دلیل

اهمیتی که هر یک از این مواد در یک شاخه از صنعت دارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

تولید شوینده‌های قابل تجزیه بیولوژیکی مهمترین کاربرد را دارند و ایزوپارافینها در سوختهای مرغوب با عدد اکتان بالا اهمیت دارند.

از آنجا که نقطه جوش برخی هیدروکربنهای شاخه‌دار و خطی به یکدیگر بسیار نزدیک است [۹]، روشهای معمول جداسازی مانند تقطیر جزء به جزء نمیتواند بطور مؤثر نرمال پارافینها را از دیگر انواع هیدروکربنها جدا کند، در این صورت جداسازی این مواد توسط روشهای جذب سطحی بوسیله "غربالهای مولکولی"، مورد توجه قرار می‌گیرد. مطالعات انجام شده اکثراً در مورد جذب نرمال پارافینها از فاز گاز می‌باشد، در صورتیکه اطلاعات کمی در مورد جذب از فاز مایع در دسترس می‌باشد.

از جمله محققینی که جذب نرمال پارافینهای مایع را بررسی کردند، "ساتر فیلد و همکاران" [۱۳] در سال ۱۹۷۴ می‌باشد که جذب دو گانه تعدادی از نرمال پارافینهای سنگین را بر روی زئولیت Nay مورد بررسی قرار دارند. "گوپتا و همکاران" [۳] در سال ۱۹۸۰ جذب تک‌جزئی نرمال پارافینهای مایع و سبک را در دماهای مختلف بر روی زئولیت 5A بررسی کرده است. او در سال ۱۹۸۱ نیز جذب دو جزئی و سه جزئی این مواد را بررسی کرده است [۴]. در این بررسی نشان داده است که دما تأثیری بر روی جذب تعادلی سیستمهای دو جزئی و سه جزئی ندارد، که این پدیده ناشی از آثار چند جزئی است. او در این مقاله یک مدل آماری دو پارامتری را برای ایزوترم جذب تک جزئی ارائه داده است، و سپس این مدل را برای مخلوطهای دو گانه و سه گانه تعمیم داده است. البته این مدل به دلیل پیچیدگی، در

شسیبه‌سازیهای کامپیوتری فرایندهای جذب سطحی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.

در مقاله حاضر با انجام آزمایشات تعادلی جذب نرمال پارافینهای سبک و مایع از پنتان تا هپتان در دمای ثابت بر روی زئولیت‌های سنتز شده 5A، داده‌های آزمایشی بر روی مدل تعادلی لانگمیر منطبق شده و پارامترهای آن بدست آمده است. از ایزوترم تعادلی لانگمیر برای رابطه تعادلی بین غلظت فاز جذب شده و سیال داخل حفرات استفاده می‌شود. غربالهای مولکولی مواد متخلخلی هستند که در صنایع جذب سطحی و فرایندهای کاتالستی موارد استفاده گسترده‌ای دارند. این مواد زئولیت‌های سنتز شده با ساختمان کریستالی منظم هستند که دارای "حفرات ریز" با توزیع تخلخلی یکنواخت و سطح تماس زیاد می‌باشند، و بر این اساس از قدرت "گزینش پذیری" بالایی برخوردارند.

برای جذب نرمال پارافینها از زئولیت‌های سنتز شده نوع A، با کاتیون کلسیم که قطر اسمی حفرات ریز آنها پنج آنگستروم است استفاده می‌شود و به این دلیل به آنها غربالهای مولکولی از نوع 5A گفته می‌شود. قطر سینتیکی مولکولهای نرمال پارافین در حد یا کمتر از ابعاد حفرات ریز غربال مولکولی 5A بوده و در هنگام تماس می‌تواند به درون حفرات داخلی جاذب نفوذ کرده و جذب سطوح داخلی آن شود، در صورتیکه انواع دیگر ثیدروکربنها دارای قطر سینتیکی بزرگتر از این حد می‌باشند و نمی‌توانند جذب شوند، به این وسیله مولکولهای کوچکتر یعنی نرمال پارافینها از درون محلول جذب شده و از بقیه جدا می‌گردند. در این حالت این

نوع گزینش پذیری جاذب را "گزینش پذیری شکلی"^۱ گویند. [۱۰ و ۱]

بررسی فرآیند جذب سطحی در سیستم ناپیوسته، روشی است که به کمک آن اطلاعات سینتیکی جذب، از جمله مکانیسم نفوذ و ضرایب نفوذ مؤثر مواد به داخل دانه‌ها بررسی و تعیین می‌گردند.

مکانیسم نفوذ در فرایند جذب سطحی با بررسیهایی که در مراجع موجود صورت گرفته است، اغلب بر اساس دو مدل: "نفوذ حفره‌ای"^۲ و مدل "نفوذ جامد"^۳ و یا ترکیبی از این دو مدل استوار است [۵]. در مدل نفوذ حفره‌ای، ضریب نفوذ حفره‌ای و در مدل نفوذ جامد ضریب نفوذ در سطح جامد کنترل کننده سرعت جذب است و در مدل ترکیبی، ضریب نفوذ مؤثر تابعی از هر دو می‌باشد.

"نرتنیکز"^۴ [۸] در سال ۱۹۷۶ نشان داده است که برای جذب تک جزئی در سیستمهای ناپیوسته سرعت جذب محاسبه شده بر اساس مدل نفوذ حفره‌ای در مقایسه با مدل نفوذ سطحی تفاوت محسوسی ندارد. "موربیدلی و همکاران"^۵ [۷] و "سانتاسازاریا و همکاران"^۶ [۱۱] در سال ۱۹۸۲ مدل نفوذ حفره‌ای را برای جذب ایزومرهای زایلن به منظور جداسازی آنها از یکدیگر بر روی زئولیت Ky بکار بردند. "ریپین"^۷ و "لیاپس"^۸ [۶] در سال ۱۹۷۸ ترکیبی از دو مدل نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی را برای جذب دو جزئی مواد آلی بر روی کربنهای فعال بکار بردند.

در مقاله حاضر مدل نفوذ حفره‌ای برای جذب نرمال پارافینها بر روی زئولیتهای 5A بکار گرفته شده است. برای اطمینان از صحت مدل و تعیین پارامترهای انتقال جرم و

ضریب نفوذ، آزمایشات سینتیکی جذب (جذب گذرا) انجام شده است و اطلاعات حاصل از این آزمایشات با نتایج حاصل از حل مدل جذب سطحی مورد مقایسه قرار گرفته است. و با تطبیق منحنی جذب گذرا و منحنی حاصل از مدل ریاضی، ضرایب انتقال جرم فیلمی و ضریب نفوذ حفره‌ای نرمال پارافین تعیین گردیده است.

آزمایشات

در آزمایشات جذب، از غربالهای مولکولی تجارتي 5A، تولید شرکت "یونین کارباید"^۹ که توسط مجتمع فارابی در بندر ماهشهر خریداری شده است، استفاده گردید. این ماده به صورت دانه‌های کروی با قطر متوسط ۱.۶۵ میلی‌متر و شامل ۲۵ درصد "گل رس"^{۱۰} به عنوان ماده چسبنده بی‌اثر می‌باشد و دارای کاتیون کلسیم بوده که بدون هیچگونه تعویض یونی مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده پس از انجام مراحل "آماده سازی"^{۱۱} مورد استفاده قرار می‌گیرد. محلول نرمال پارافین پس از تماس با جاذب توسط روش گاز کروماتوگرافی آنالیز می‌شود. در این نوع آزمایشات از دستگاه GC مدل ۱۸۱۰ "پرکین المیر"^{۱۲} استفاده شده و مشخصات ستون پر شده دستگاه برای آنالیز نرمال پارافینها در حلال بنزن عبارتست از: ۳ Dexsil درصد بر روی Chrom. WNAW.

به منظور بررسی اثرات غلظت نرمال پارافین در فرایند جذب، لازم است که ابتدا محلولهای مناسبی با غلظتهای مختلف نرمال پارافین در یک حلال تهیه شود و سپس با مقدار معینی جاذب تماس یابد. حلالی که در این آزمایشات بکار می‌رود بنزن است که خود نمی‌تواند به درون حفرات

مواد جذب شدنی "تخلیه"^۱ می‌کنیم ظرفیت جذب غربال مولکولی پس از اولین بار مصرف و استفاده مجدد در حدود چهار درصد افت نشان داده است، ولی در مراحل بعد ظرفیت جذب به حد پایدار خود رسیده و دیگر افتی نشان نمی‌دهد. در کار حاضر از غربال مولکولی بازیابی شده استفاده شده است تا در ظرفیت پایدار خود، ظرفیت جذب نرمال پارافینها را مشخص کند.

آزمایشات تعادلی جذب

در این آزمایشات از ظروف ۵۰ میلی‌لیتری با در پوش محکم برای جلوگیری از خروج بخارات استفاده شده است. محلول رقیقی از یک نرمال پارافین همراه با حلال بنزن که قبلاً با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شده‌اند تهیه می‌شود و سپس مقدار معینی از ژئولیت که نسبت وزنی آن به محلول تقریباً $\frac{2}{3}$ باشد بطور سریع همراه با برقراری جریان هوا اندازه‌گیری شده و در ظرف محلول ریخته می‌شود، علت استفاده از جریان هوا در اطراف محل توزین حتی الامکان جلوگیری از جذب رطوبت هوا توسط جاذب است. برای هر نوع نرمال پارافین چندین ظرف با غلظتهای اولیه مختلف تهیه شده و پس از محکم کردن در پوش آنها در شرایط دمایی ثابت 1 ± 27 درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت بطور یکنواخت در حمام دمایی ثابت همزده می‌شود تا هنگامیکه تعادل میان فاز مایع و جامد برقرار شود. برای اطمینان از حصول حالت تعادل در دو فاصله زمانی مختلف نمونه‌ای از محلول را آنالیز کرده و در صورت ثابت ماندن غلظت محلول، مشخص می‌شود که تعادل حاصل شده است. پس از حصول حالت تعادل محلولها با کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی آنالیز

ریز جاذب نفوذ کند زیرا قطر سینتیکی مولکول بنزن ۶/۸ آنگستروم است و از قطر حفرات ریز جاذب SA که در حد ۴/۸ آنگستروم است بیشتر است. [۱۰ و ۱]

حداکثر میزان جذب تعادلی بنزن بر روی سطوح غربال مولکولی SA، ۰/۰۰۲ گرم بازا و واحد جرم جاذب تعیین شده، که این مقدار در مقایسه با جذب مواد جذب شدنی بسیار ناچیز می‌باشد [۳].

غربالهای مولکولی نوع A، به علت داشتن درصد بالای آلومین نسبت به سیلیس، به شدت میل جذب مواد قطبی خصوصاً آب را دارند و در هوا سریعاً اضافه وزن پیدا می‌کنند، در این صورت مکانهای جذب توسط مولکولهای آب اشغال شده و ظرفیت جذب این ماده برای نرمال پارافینها کاهش می‌یابد. به این دلیل باید قبل از انجام آزمایشات حتماً رطوبت گیری و خشک شوند. برای رطوبت‌گیری و خشک کردن، جاذب را در کوره الکتریکی در دمای ۳۰۰ الی ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت نگهداری کرده و سپس آن را در هنگام سرد شدن تدریجی در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد در همان کوره به ظرف نگهداری جاذب منتقل می‌کنیم و تا سرد شدن کامل در کوره باقی می‌ماند. به این ترتیب تعیین شد که میزان رطوبتی که این جاذب در حالت عادی جذب کرده است در حدود ۲۶ درصد وزنی جاذب می‌باشد.

از طرفی لازم است پس از انجام آزمایش جذب، جاذب را برای مصرف مجدد بازیابی کرد، به این منظور جاذبهای استفاده شده را در کوره‌های عمودی قرار داده و توسط جریان هوای داغ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت از

هپتان و برای هر مورد تا سه بار تکرار شده است تا در دقت نتایج اطمینان حاصل شود.

مدل ریاضی جذب سطحی

مدل ریاضی جذب بر اساس فرضیات زیر نوشته شده است:

۱- دانه‌های جاذب کروی شکل و دارای تخلخل یکنواخت می‌باشند.

۲- مقاومت انتقال جرم در فیلم خارجی سیال در نظر گرفته شده است.

۳- مکانیسم نفوذ بر اساس مدل نفوذ حفره‌ای استوار است، یعنی ماده جذب شونده از درون سیالی که حفرات داخلی را پر کرده است نفوذ می‌کند و خود رابه مکانهای جذب می‌رساند.

۴- ضریب نفوذ حفره‌ای ثابت است و به غلظت سیال بستگی ندارد، که معمولاً این فرض در غلظتهای پایین صادق است.

۵- نفوذ در فاز جامد سریع است بطوریکه میان سیال داخل حفره و فاز جامد در هر لحظه تعادل برقرار است و این ارتباط توسط ایزوترم غیر خطی لانگمیر بیان شده است.

۶- جذب در شرایط دمای ثابت انجام می‌شود.

در نوشتن معادلات مدل، سه سری معادله وجود دارد: یک معادله مربوط به موازنه جرم در فیلم سیال سطح دانه‌ها است، معادله دیگر مربوط به نفوذ ماده به داخل حفرات است و معادله سوم رابطه میان غلظت فاز جذب شده و غلظت سیال داخل حفرات را نشان می‌دهد. هر یک از مراحل به ترتیب زیر است:

الف - مرحله نفوذ فیلمی

در لایه فیلمی سرعت تغییر غلظت جزء جذب شونده در فاز توده سیال، به ضریب انتقال جرم فیلمی و اختلاف غلظت سیال با سطح دانه‌ها بستگی دارد که پس از نوشتن موازنه جرم

می‌شوند تا درصد وزنی نرمال پارافین و بنزن موجود در محلول تعیین شود. برای اطمینان از صحت نتیجه میانگین دوبار تزریق به عنوان درصد وزنی محلول در نظر گرفته می‌شود، سپس درصدهای وزنی خوانده شده با منحنی کالیبراسیون دستگاه مورد تطبیق قرار می‌گیرد تا به این وسیله درصد وزنی واقعی هر نمونه بدست آید. با در دست داشتن نرمال پارافین و جرم محلول اولیه و استفاده از موازنه جرم مواد می‌توان جرم نرمال پارافین جذب شده در فاز جامد را بدست آورد و نیز با استفاده از جرم حجمی هر یک از اجزای محلول می‌توان غلظت نرمال پارافین تعادلی در مایع را تعیین کرد. هر یک از آزمایشات تعادلی برای سه نوع نرمال پارافین: نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان و در هر مورد تا سه بار تکرار شده و سپس نتایج حاصل ارائه شده است.

آزمایشات سینتیک جذب

در این مرحله تغییرات غلظت نرمال پارافین در هنگام عمل جذب با گذشت زمان در یک سیستم بسته بدست می‌آید. به کمک این اطلاعات سرعت جذب سطحی ماده را می‌توان مشخص کرد. در این آزمایشات لازم است که در فواصل زمانی مختلف، تقریباً هر ۱۰ دقیقه یکبار نمونه‌ای از محلول مورد آنالیز قرار گیرد. برای جلوگیری از خروج بخارات محلول ظرفی ساخته شد که دارای یک مجرای انشعابی مجهز به Septum بوده و سرنگ نمونه‌گیری از درون این مجرا وارد محلول می‌شود. ظرف و محتویات آن در تمام مدت آزمایش بطور یکنواخت و در دمای 1 ± 27 درجه سانتیگراد همزده می‌شود. اختلاط کامل مایع و جامد باعث می‌شود غلظت فاز سیال در تمام نقاط آن یکنواخت باشد. اعداد این آزمایش تا مدت سه ساعت استخراج شده است این آزمایشات برای دو نوع نرمال پارافین: نرمال هگزان و نرمال

عمل را می توان به صورت یکی از دو مدل جذب تعادلی و یا "جذب غیر تعادلی" بیان کرد [۱۱]. از آنجا که عمل جذب خیلی سریع تر از نفوذ از میان حفرات انجام می شود در نتیجه می توان گفت که میان سیال داخل حفرات و فاز جذب شده حالت تعادل برقرار می شود. در مقاله حاضر از مدل تعادلی لانگمیر استفاده شده است و ضرایب ثابت این مدل نیز به کمک آزمایشهای تعادلی جذب بدست می آید. معادله ایزوترم لانگمیر به صورت زیر است:

$$q = \frac{q_{\infty} K C_p}{1 + K C_p} \quad (۶)$$

اکثر مدل های جذب در فاز جامد از نوع مدل جذب تعادلی بوده و به ندرت اتفاق افتاده است که مدل جذب غیر تعادلی رفتار جذب در سطوح جامد را نشان دهد [۱۱ و ۷]

برای حل معادله (۲) لازم است جمله $\frac{\partial q}{\partial t}$ را بر حسب C_p جایگزین کرد به این منظور از رابطه زیر استفاده می شود:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C_p} \times \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (۷)$$

برای تعیین $\frac{\partial q}{\partial C_p}$ لازم است که از معادله (۶) بر حسب C_p به طریق آنالیتیک مشتق گیری کرده و سپس در معادله (۷) جایگزین کرد، که نتیجه می شود:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{q_{\infty} K}{(1 + K C_p)^2} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (۸)$$

حل عددی مدل ریاضی جذب

مدل ریاضی جذب ک شامل معادلات (۱) و (۲) و (۸) می باشد، دارای سه متغیر غلظت ماده در توده سیال $C(t)$ ، غلظت ماده در سیال داخل حفرات $C_p(r,t)$ و غلظت ماده در فاز جذب شده $q(r,t)$ می باشد. علاوه بر این متغیرها دو پارامتر مجهول: ضریب انتقال جرم فیلمی (K_f) و ضریب نفوذ حفره ای ماده (D_p) و در نتیجه فاکتور پیچیدگی جذب (τ) نیز وجود دارد.

در اطراف یک دانه کرومی متخلخل رابطه زیر حاصل می شود:

$$\varepsilon_b \frac{dC}{dt} = - \frac{3}{R_p} (1 - \varepsilon_b) k_f (C - C_{p(R_p)}) \quad (۱)$$

شرایط اولیه: $t=0 : C = C_0$

ضریب انتقال جرم ماده از فیلم سیال سطح دانه $K_f =$

ب- مرحله نفوذ حفره ای

در مدل نفوذ حفره ای غلظت جزء جذب شونده در داخل حفرات، هم تابعی از مکان و هم تابعی از زمان است. نفوذ سیال به درون حفرات دانه ها باعث ایجاد تغییرات غلظت در حفرات دانه و نیز در فاز جامد می شود. با نوشتن موازنه جرم در المانی از یک دانه کرومی در جهت شعاع، نتیجه زیر حاصل می شود:

$$\frac{D_p}{r^2} \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (۲)$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (۳) \text{ شرایط مرزی:}$$

$$r = R_p \Rightarrow \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{R_p} = k_f (C - C_p) \Big|_{R_p}$$

$$t = 0 \Rightarrow C_p = C_{p0}, q = q_0 \quad (۴) \text{ شرایط اولیه:}$$

ضریب نفوذ حفره ای ماده (D_p) خود به دو پارامتر دیگر بستگی دارد: با ضریب نفوذ مولکولی ماده نسبت مستقیم دارد و با فاکتور پیچیدگی جاذب نسبت عکس دارد. فاکتور پیچیدگی پارامتری است که به شکل هندسی و اندازه حفرات داخلی جاذب مربوط است، این فاکتور فقط به نوع جاذب بستگی دارد. رابطه ضریب نفوذ حفره ای به صورت زیر است:

$$D_p = \frac{D_m}{\tau} \quad (۵)$$

ج- مرحله جذب در فاز جامد

در این مرحله ماده جذب شونده که به مکانهای جذب رسیده است از فاز سیال حفره به فاز جامد منتقل می شود. این

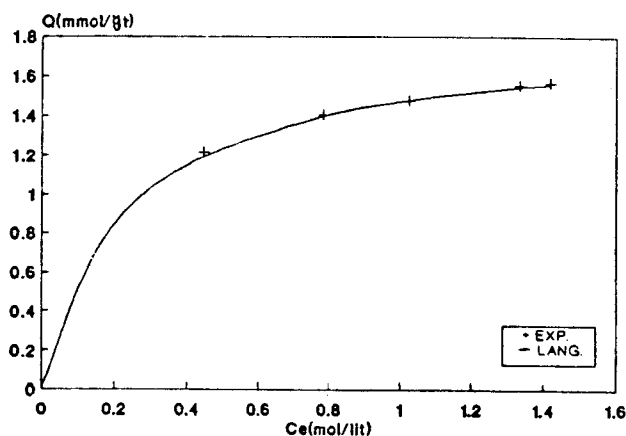
معادله اول و معادله آخر این دسته معادلات به کمک شرایط مرزی؛ یعنی رابطه (۱۱)، جایگزین می‌شود، به این ترتیب یک دستگاه ماتریس سه قطری نتیجه می‌شود که به روش "توماس" [۲] حل شده است و نتیجه آن، تعیین $C_p(r,t)$ در یک زمان معین در نقاط مختلف داخل دانه خواهد بود، سپس با تعیین مقدار غلظت حفره در سطح دانه و با جایگذاری در معادله (۹) مقدار غلظت توده سیال در همان زمان تعیین می‌گردد و با غلظت توده سیال در اطلاعات آزمایشی سینتیکی مقایسه شده و خطای نسبی حاصل تعیین می‌شود. این عمل برای زمانهای مختلف مرحله به مرحله تکرار می‌گردد تا خطای مدل مطابق رابطه زیر بدست آید:

$$S = \frac{1}{M} \sum \left| \frac{\bar{C}_{j,\text{exp}} - \bar{C}_{j,\text{cal}}}{\bar{C}_{j,\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

بهترین مقدار برای K_f و D_p یا فاکتور پیچیدگی هنگامی است که خطای حاصل حداقل ممکن باشد.

جدول (۱): غلظتهای تعادلی جذب نرمال پنتان

C_e (mol/lit)	0.445	0.784	1.026	1.334	1.419
Q (mmol/g)	1.214	1.403	1.427	1.554	1.564



شکل ۱- ایزوترم تعادلی جذب نرمال پنتان در غربال مولکولی 5A

قبل از ارائه روش حل عددی باید این معادلات را به فرم بدون بعد تبدیل کرده و همچنین معادله (۸) را در معادله (۲) جایگزین نمود. معادلات بی‌بعد به صورت زیر حاصل شده است:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \lambda \cdot \text{Sh} (\bar{C} - \bar{C}_p) \quad (9)$$

$$\bar{r} = 0 : \bar{C} = 1$$

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_p}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial \bar{r}} = (1 + D_g D_q) \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial \bar{t}} \quad (10)$$

$$\bar{r} = 1 : \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial \bar{r}} = \text{Sh} (\bar{C} - \bar{C}_p) \quad (11)$$

$$\bar{r} = 0 : \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial \bar{r}} = 0$$

پارامترها:

$$\bar{C} = \frac{C}{C_0}, \bar{C}_p = \frac{C_p}{C_0}, D_g = \frac{\rho_s(1-\varepsilon_p)q_\infty}{\varepsilon_p}, \text{Sh} = \frac{K_f R_p}{D_p \varepsilon_p}$$

$$\bar{r} = \frac{r}{R_p}, \bar{t} = \frac{t D_p}{R_p^2}, D_q = \frac{K}{(1 + K C_0 C_p)^2}, \lambda = -3 \varepsilon_p \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$$

طبق معادلات (۹) و (۱۰) برای تعیین $C(t)$ و $C_p(r,t)$ لازم است دو پارامتر مجهول K_f و D_p قبلاً به صورت حدس به مدل داده شود، با توجه به اینکه ضرایب انتقال جرم فیلمی، در زمانهای اولیه کنترل‌کننده سرعت جذب است می‌توان به کمک معادله (۹) و به کمک اطلاعات آزمایشی موجود مقدار تقریبی عدد بدون بعد شروود (Sh) را در زمان (صفر) بدست آورده و آنگاه بر اساس حدسی که برای فاکتور پیچیدگی جاذب در محدوده قابل قبول [۱۴] انجام می‌شود، مقدار تقریبی K_f را برای حدس اولیه مشخص می‌شود، در نتیجه می‌توان گفت این دو پارامتر به یکدیگر بستگی دارند که بطور حدسی در معادلات مدل قرار داده شده تا مدل حل شود و غلظت در توده سیال تعیین گردد.

حل معادله (۱۰) به روش عددی تفاضلهای محدود غیر صریح انجام می‌شود بطوریکه این معادله بر حسب نقاط مختلف شعاع دانه به صورت دسته معادلات نوشته شده و

جدول (۲): غلظت‌های تعادلی جذب نرمال هگزان

C_e (mol/lit)	0.94	0.698	0.591	0.522	0.344	0.203	0.142
Q (mmol/gr)	1.320	1.313	1.298	1.294	1.261	1.182	1.148

جدول (۳): غلظت‌های تعادلی جذب نرمال هگزان

C_e (mol/lit)	0.0674	0.1007	0.1094	0.1921	0.2928	0.4758	0.7796
Q (mol/gr)	0.9312	1.027	1.0066	1.0773	1.0944	1.1357	1.1621

شده‌اند. اطلاعات حاصل از آزمایش در جداول (۱) و (۲) و (۳) آورده شده است. در منحنی‌های تعادلی، محور افقی نمایش غلظت تعادلی نرمال پارافین در فاز مایع و محور عمودی غلظت تعادلی در فاز جذب شده می‌باشد. با توجه به اطلاعات آزمایشی سعی شد که این اطلاعات توسط یک مدل ساده دو پارامتری پوشانده شود و این عمل با شرط حداقل کردن مجموع مربعات خطاها انجام گرفته است. مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر با اطلاعات آزمایشی تطبیق یافته است که به صورت منحنی ملاحظه می‌شود.

معادله ایزوترم لانگمیر برای جذب تک جزئی در فاز مایع به صورت زیر می‌باشد:

$$q = \frac{q_{\infty} k C_e}{1 + k C_e}$$

q = (جاذب mmol/g) غلظت تعادلی فاز جذب

C_e = (mol/l) غلظت تعادلی ماده در فاز مایع

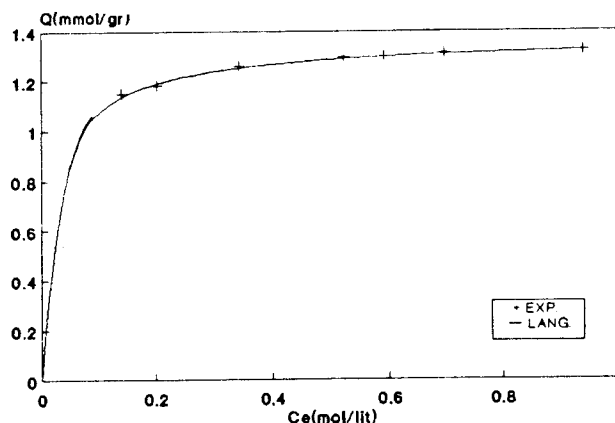
q_{∞} = (mmol/g) حداکثر ظرفیت جذب جاذب

K = ثابت تعادلی لانگمیر (l/mol)

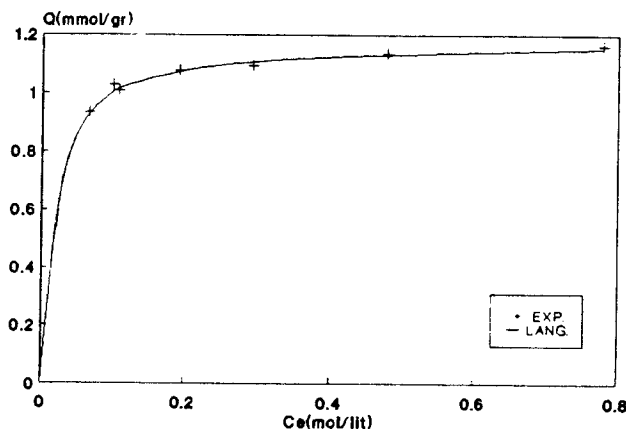
q_{∞} و K دو پارامتر این مدل هستند که برای سه نرمال

پارافین آزمایشی تعیین شده‌اند و در جدول (۴) مقدار این

پارامترها را ملاحظه می‌کنید.



شکل ۲- ایزوترم تعادلی جذب نرمال هگزان در غربال مولکولی 5A



شکل ۳- ایزوترم تعادلی جذب نرمال هپتان در غربال مولکولی 5A

نتایج

ایزوترم‌های تعادلی - منحنی‌های (۱) تا (۳) ایزوترم‌های جذب سه نوع نرمال پارافین را در دمای 27 ± 1 درجه نشان می‌دهد که اطلاعات آزمایشی به صورت نقاط (+) مشخص

جذب توسط مقاومتهای فیلمی و حفره‌ای کنترل می‌شود ولی از این زمان به بعد فقط مقاومت حفره‌ای نقش اصلی را در فرایند نفوذ ایفا می‌کند.

ب- اطلاعات آزمایشی جذب گذرا حدوداً برای مدت یکساعت و نیم استخراج شده است. زیرا از این زمان به بعد سرعت تغییرات غلظت بسیار کم است زیرا حفرات جاذب در حال پر شدن می‌باشند.

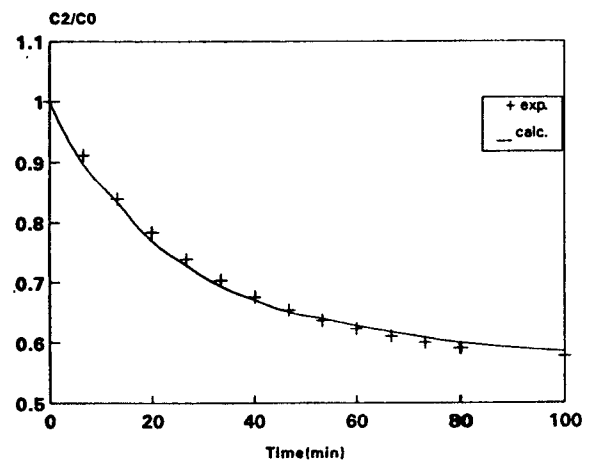
ج- اطلاعات فیزیکی غربال مولکولی 5A قبلاً از طریق مراجع موجود در اختیار برنامه قرار داده شده است [۱]، که این اطلاعات در جدول (۵) مشاهده می‌گردد. جدول (۶) و (۷) اطلاعات حاصل از برنامه پس از حل معادلات مدل می‌باشد. در این جداول غلظتهای بدون بعد در فاز توده سیال، برای شرایط آزمایشی و شرایط مدل در زمانهای مختلف برای جذب تک‌جزئی نرمال پارافینها ارائه شده است. در انتهای جدول خطای نسبی و ضرایب نفوذ فیلمی و حفره‌ای ماده و فاکتور پیچیدگی غربال مولکولی نشان داده شده است. فاکتور پیچیدگی غربالهای مولکولی طبق مراجع موجود باید در محدوده ۱/۷ تا ۴/۵ واقع شود [۱۴]، که در این مقاله، این فاکتور برای غربالهای مولکولی 5A بر اساس حداقل کردن خطا، عدد ۳/۹ تعیین گردیده است.

خلاصه و نتیجه‌گیری

اطلاعات جداول (۶) و (۷) در شکل‌های (۴) و (۵) ترسیم شده است. از مقایسه منحنیهای مدل و اعداد آزمایشی نه تنها می‌توان پارامترهای مجهول مدل را بدست آورد بلکه می‌توان از صحت و دقت مکانیسم یا مدل انتخاب شده نیز اطمینان حاصل کرد. با ملاحظه این منحنیها نتیجه می‌شود که مدل نفوذ حفره‌ای برای نشان دادن فرایند جذب نرمال پارافینها توسط غربالهای مولکولی 5A، مکانیسم مناسبی است.

جدول (۴)- پارامترهای ایزوترم تعادلی لانگمیر در جذب نرمال پارافینهای مایع

نرمال پارافین	$(\text{mmol/g})q_{\infty}$	$K(\text{lit/mol})$
نرمال پنتان	۱/۷۹۵	۴/۶۵۸
نرمال هگزان	۱/۳۵۹	۳۶/۴۹۵
نرمال هپتان	۱/۱۷۷	۵۸/۷۳۳



شکل (۴)- منحنی تغییرات غلظت نرمال هگزان بر اساس مدل ریاضی

منحنیهای سینتیک جذب (جذب گذرا)

منحنیهای (۴) و (۵). تغییرات غلظت هگزان و هپتان را در اثر جذب سطحی نشان می‌دهد، نقاط (+) اطلاعات حاصل از آزمایش و منحنی پیوسته حاصل از حل مدل ریاضی جذب می‌باشد. در این مدل پارامترهای ضریب انتقال جرم فیلمی و ضریب نفوذ حفره‌ای مجهول است که با حل کامپیوتری مدل ریاضی جذب و تطبیق آن با غلظتهای آزمایشی، پارامترهای مجهول بدست می‌آید. در این عمل نتایج زیر بدست آمده است.

الف- ضریب انتقال جرم فیلمی در زمانهای اولیه جذب نقش مؤثری در کنترل انتقال جرم ایفا می‌کند، ولی با گذشت زمان مقاومت فیلمی دانه‌ها کاهش یافته و نقش اصلی در کنترل عمل انتقال جرم را مقاومت حفره‌ای دانه ایفا می‌کند. در مدل ریاضی ارائه شده نتیجه شد که تا ۲۰ دقیقه اول، عمل

TIME(min)	EXP.LIQ.CONC.(dim.less)	CAL.LIQ.CONC.(dim.less)
0.0000	1.0000	1.0000
6.6667	0.9302	0.9181
13.3333	0.8698	0.8622
20.0000	0.8181	0.8206
26.6667	0.7744	0.7739
33.3333	0.7380	0.7215
40.0000	0.7081	0.6968
46.6667	0.6840	0.6781
53.3333	0.6650	0.6632
60.0000	0.6503	0.6513
66.6667	0.6393	0.6417
73.3333	0.6312	0.6339
80.0000	0.6252	0.6277

روش ارائه شده در این مقاله روشی کلی است که می توان توسط آن فاکتور پیچیدگی را برای انواع جاذبه های مختلف تعیین کرد و در نتیجه ضریب نفوذ حفره ای که یکی از پارامترهای مهم جهت شبیه سازی و طراحی واحدهای جذب سطحی است، تعیین می شود.

جدول (۵)- اطلاعات شیمی فیزیکی غریبال مولکولی 5A [1].

شعاع دانه (cm):	0.082
دانسیته جامد (gr/lit):	1570
تخلخل دانه:	0.260
تخلخل بستر:	0.850

جدول (۷) - نتایج حاصل از مدل ریاضی جذب سینتیک نرمال هپتان

$$3.90 = \text{ضریب پیچیدگی جاذب}$$

$$0.0000027 = \text{ضریب نفوذ حفره ای } \left(\frac{\text{Cm}^2}{\text{s}}\right)$$

$$0.000048 = \text{ضریب انتقال جرم فیلمی } \left(\frac{\text{Cm}}{\text{s}}\right)$$

$$0.00737 = \text{خطای نسبی}$$

فهرست علایم

$$C = \text{غلظت ماده در فاز توده سیال (mol/lit)}$$

$$C_p = \text{غلظت ماده در سیال داخل حفرات (mol/lit)}$$

$$C_{exp} = \text{غلظت آزمایشی در فاز سیال (بدون بعد)}$$

$$C_{cal} = \text{غلظت محاسبه شده در فاز سیال (بدون بعد)}$$

$$D_m = \text{ضریب نفوذ مولکولی ماده } \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$$

$$D_p = \text{ضریب نفوذ حفره ای ماده } \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$$

$$K = \text{ثابت تعادلی لانگمیر } \left(\frac{\text{lit}}{\text{mol}}\right)$$

$$K_f = \text{ضریب انتقال جرم فیلمی سیال } \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$$

$$M = \text{تعداد کل تقسیمات زمانی در حل کامپیوتری مدل}$$

$$q = \text{غلظت ماده در فاز جذب شده } \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right)$$

$$q_\infty = \text{ظرفیت اشباع جاذب } \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right)$$

$$r = \text{مسافت}$$

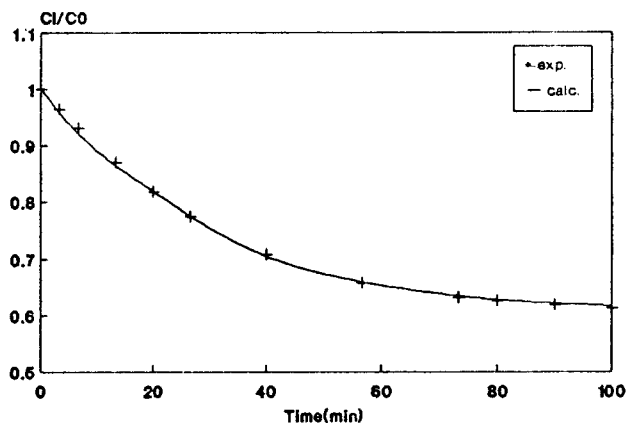
$$R_p = \text{شعاع دانه (cm)}$$

$$Sh = \text{عدد بدون بعد شروود}$$

$$t = \text{زمان}$$

علایم یونانی

$$\epsilon_p = \text{کسر تخلخل بستر}$$



شکل (۵) - منحنی تغییرات غلظت نرمال هپتان بر اساس مدل ریاضی

TIME(min)	EXP.LIQ.CONC.(dim.less)	CAL.LIQ.CONC.(dim.less)
0.0000	1.0000	1.0000
6.6667	0.9116	0.8946
13.3333	0.8403	0.8394
20.0000	0.7835	0.7685
26.6667	0.7386	0.7285
33.3333	0.7034	0.6934
40.0000	0.6758	0.6713
46.6667	0.6542	0.6506
53.3333	0.6369	0.6413
60.0000	0.6227	0.6282
66.6667	0.6108	0.6183
73.3333	0.6002	0.6084
80.0000	0.5905	0.5996

جدول (۶) - نتایج حاصل از مدل ریاضی جذب سینتیک نرمال هگزان

$$3.90 = \text{ضریب پیچیدگی جاذب}$$

$$0.0000030 = \text{ضریب نفوذ حفره ای } \left(\frac{\text{Cm}^2}{\text{s}}\right)$$

$$0.000088 = \text{ضریب انتقال جرم فیلمی } \left(\frac{\text{Cm}}{\text{s}}\right)$$

$$0.00921 = \text{خطای نسبی}$$

فهرست منابع

- 1- Breck , D. W. 1973 , "Zeolite Molecular Sieves", Wiley & sons.
- 2- Carnahan , B. et al. 1967, "Applied Numerical Methods", Wiley & sons.
- 3- Gupta , R. K. et al. 1980, J. Chem . Eng. Data, 25, 14.
- 4- Gupta, R. K. et al. 1981, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 28.
- 5- Liapis , A. I. & Rippin , D.W. , 1966 Chem. Eng. Sci.,32, 619.
- 6- Liapis, A. I. & Rippin, D.W, 1978, Chem. Eng. Sci., 33, 593.
- 7- Morbidelli, M. et al., 1982. I. E. C. Fundam. 21,123.
- 8- Neretnieks, I. 1976, Chem . Eng. Sci., 31,107.
- 9- Perry , R. H. & Chilton, C. H. "Chemical Engineering Handbook" McGraw - Hill.
- 10- Ruthven , D.M. , 1988, Chem . Eng. Prog. ,84, 42.
- 11- Santa Cesaria, E. et al. 1982, Ind. Eng. Chem . Proc. Des. Dev. , 21,440.
- 12- Satterfield , C.N., Cheng, C.S. 1972, AIChE, J. , 18, 720.
- 13- Satterfield , C.N.,Smeets, J.k. 1974, AICHE,J. 20 , 618.
- 14- Wonkat, P. 1944. "Rate - Controlled Separations" , P.226.

$$\varepsilon_p = \text{کسر تخلخل دانه}$$

$$\rho_s = \text{دانسیتة جامد (gr/lit)}$$

$$\tau = \text{پارامتر پیچیدگی جاذب}$$