

مدل سازی ناپایای فیلمی جذب واکنش دار هم زمان دو گاز

احمد قائمی

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

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، یک مدل فیلمی برای توصیف ناپایای جذب هم زمان دو گاز طراحی شده است. مدل سازی فیلمی جذب واکنش دار منجر به معادلات دیفرانسیل پاره ای با شرایط اولیه و مرزی حاکم بر فیلم می شود. روش حل تحلیلی معادلات که در این تحقیق به کار رفته، ترکیبی از دو روش اصل برهم نهشتی و جداسازی متغیرها است. معادلات غلظت حاصل از حل تحلیلی معادلات تابع زمان و مختصات فیلم است و می توان در طول فیلم به طور دقیق غلظت و شار انتقال جرم اجزاء را محاسبه کرد. معادلات دیفرانسیل پاره ای حاصل از مدل سازی فیلمی همچنین به روش عددی حل شدند. برای ارزیابی نتایج مدل سازی فیلمی، از داده های تجربی برج پر شده آزمایشگاهی استفاده شده است. نتایج حل تحلیلی و عددی معادلات با نتایج تجربی مقایسه شده که نشان می دهد مدل ارائه شده به خوبی غلظت و شار انتقال جرم اجزاء را در طول فیلم پیش بینی می کند.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۲۲

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۰۷

شماره صفحات: ۲۰ تا ۳۱

کلیدواژه ها: مدل سازی فیلمی،

جذب واکنش دار هم زمان دو گاز،

مدل سازی ناپایا

۱. مقدمه

مدل سازی و طراحی دستگاه های جذب واکنش دار هم زمان دو گاز بر مبنای توصیف تعامل توام میان واکنش های شیمیایی و نفوذ است. این عملیات مزیت های فرایندی و اقتصادی دارد مانند افزایش حلالیت اجزاء جذب شونده، افزایش سرعت انتقال جرم و صرفه جویی در مصرف انرژی و در بعضی موارد نیز موجب فائق آمدن بر محدودیت های ترمودینامیکی و عملیاتی می شود [۱]. جذب واکنش دار دو گاز، رژیم های مختلف واکنشی و انتقال جرمی دارد و بررسی های متعددی روی این فرایندها انجام شده است. در جذب واکنش دار هم زمان دو گاز، بیشتر محققین با استفاده از پارامترهای بدون بعد شامل فاکتور افزایش انتقال جرم^۱ و عدد هاتا^۲ روابط

تقریبی برای شارهای انتقال جرم اجزاء ارائه کردند [۷-۲]. در بعضی موارد مشاهده شده که با ساده سازی معادلات حاکم، روابط تقریبی برای محاسبه شار انتقال جرم ارائه شده است [۸]. رویر و همکاران برای ساده کردن معادلات حاکم، غلظت توده اجزاء جذب شونده را صفر در نظر گرفتند [۵]. پنگرکار و همکاران برای حل معادله حاکم بر فیلم از شرایط مرزی ساده شده استفاده کرده و رابطه ای بر اساس فاکتور افزایش برای شار انتقال جرم ارائه کردند [۹]. ولفگانگ و همکاران با استفاده از عدد بدون بعد هاتا، روابط صریحی برای شارهای انتقال جرم رژیم های مختلف انتقال جرمی در سامانه های واکنشی ارائه کردند [۱۰]. با بررسی تحقیقات انجام شده، روابط مختلفی برای سینتیک و سازوکار جذب واکنش دار

* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

1. Enhancement Factor

2. Hatta (Ha)

باعث به وجود آمدن رژیم‌های مختلف انتقال جرمی می‌شود. بنابراین برای تعیین رژیم انتقال جرم جذب دو گاز A و B فرض شده که این دو گاز به صورت زیر با فاز مایع در تعادل است:

$$B(G) = B(L) \quad (1)$$

$$A(G) = A(L) \quad (2)$$

واکنش برگشت‌ناپذیر درجه دو این اجزاء به صورت زیر در فاز مایع انجام می‌شود:



z ضریب استوکیومتری است. فرض شده که گاز B حلالیت بالا و گاز A حلالیت پایین دارد و واکنش میان آن دو در فیلم مایع باعث افزایش انتقال جرم A می‌شود؛ واکنش در فیلم مایع می‌تواند سرعت‌های مختلفی داشته باشد. در این تحقیق سرعت‌هایی از واکنش شیمیایی مورد نظر است که واکنش کاملاً در فیلم مایع انجام شده و تأثیری در غلظت جزء B در فیلم نداشته باشد. بنابراین نامساوی زیر باید برقرار باشد:

$$\frac{\sqrt{D_A \times k_1 \times C_B^*}}{k_L} \ll \frac{C_B^*}{Z \times C_A^*} \quad (4)$$

هم‌زمان دو گاز به ویژه آمونیاک و دی‌اکسیدکربن ارائه شده است. محدوده عملیاتی روابط ارائه‌شده برای جذب دی‌اکسیدکربن و آمونیاک در جدول (1) ارائه شده است.

در به دست آوردن این روابط به وسیله محققین بیشتر از فرض‌های ساده‌کننده استفاده شده تا معادلات به راحتی حل شوند و این امر موجب کاهش دقت روابط شده است. از مشکلات این روابط، خطای بالا و قابل استفاده نبودن برای محدوده وسیع شرایط عملیاتی است. بنابراین با بررسی‌های انجام‌شده و با توجه به محدودیت‌های موجود در استفاده از این روابط، محاسبه شار انتقال جرم اجزاء دقیق نبوده و در بعضی موارد خطای بالای ده درصد دارد. همچنین در کارهای قبلی برای هر رژیم انتقال جرمی یک رابطه مجزا برای شار انتقال جرم ارائه شده است [9]. با توجه به موارد ذکر شده لازم است بدون اعمال شرایط ساده‌کننده در معادلات حاکم، رابطه‌ای ارائه شود که به طور دقیق غلظت و شار انتقال جرم اجزاء را محاسبه کند و همچنین برای رژیم‌های مختلف انتقال جرمی نیز قابل استفاده باشد. بنابراین در این تحقیق با در نظر گرفتن رژیم انتقال جرم واکنشی، رابطه‌ای بر مبنای تئوری فیلمی همراه با تعامل میان واکنش شیمیایی و نفوذ ارائه شده است.

۲. رژیم انتقال جرم

در سامانه‌های جداسازی واکنش‌دار، سرعت‌های مختلف واکنش

جدول ۱. محدوده عملیاتی روابط ارائه‌شده برای جذب دی‌اکسیدکربن و آمونیاک در محلول‌های آمونیاکی.

دستگاه جذب	مرجع	دما [°C]	غلظت محلول (مول بر لیتر)	محققین
ستون جذب	[۹]	۲۰	۲/۲	کرویلن و هوفتایزر ^۱
دیواره مرطوب	[۴]	۲۰	۳/۱ و ۱/۳ و ۰/۳۱	کرویلن و هوفتایزر
ستون جذب	[۱۱]	۶۰/۵ و ۲۰/۷	۹/۷ و ۹/۱ و ۷/۶ و ۷/۳	اندربو ^۲
سل همزن‌دار	[۱۲]	۲۰	۱	دنکورت و شارما ^۳
ستون حبایی	[۹]	۳۵ و ۳۶ و ۳۸	۰/۴ و ۰/۵ و ۰/۳۲	پنگرکار و شارما ^۴
ستون جذب	[۱۳]	۲۷	۰/۹۷ و ۰/۹۹	لنسی ^۵
سل همزن‌دار	[۱۴]	۲۵	۴۰۰ و ۷۰۰ و ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ ppm	شن و همکاران ^۶

1. Krevelen & Hofityzer
4. Pangankar and Sharma

2. Andrew
5. De Lancy

3. Danckwerts, Sharma
6. Shen et al.

فیلم مایع را حین واکنش، ثابت در نظر گرفت تا واکنش به صورت شبهه درجه اول عمل کند. پروفایل غلظت اجزاء برای محدوده گفته شده Ha در فیلم‌های گاز و مایع در شکل (۱) نشان داده شده است. با تغییر عدد Ha در محدوده گفته شده از مقادیر بزرگتر به کوچکتر، ناحیه انجام واکنش از سطح مشترک تا مرز توده مایع جابه‌جا می‌شود. شیب منحنی غلظت A در فیلم مایع به مقدار Ha وابسته است و با افزایش Ha افزایش می‌یابد [۹ و ۱۰].

۳. برج جذب آزمایشگاهی

در این پژوهش از یک ستون پر شده آزمایشگاهی که در شکل (۲) نشان داده شده برای انجام آزمایش‌های جذب استفاده شده است. داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برای ارزیابی نتایج استفاده شده است. برج جذب آزمایشگاهی شامل یک برج پر شده به قطر ۱۰ سانتی‌متر و ارتفاع ۶۵ سانتی‌متر، پر شده با پرکن‌های راشیگ نیم‌اینچ سرامیکی، آنالایزر آنالین، دو کپسول گاز برای گازهای آمونیاک و دی‌اکسید کربن است. آزمایش‌ها در حالت پایا و در سه غلظت مختلف ورودی محلول انجام شده و مشخصات ورودی و خروجی فازها به برج جذب، در جدول (۲) آمده است.

C_B^* غلظت تعادلی جزء B در سطح مشترک، C_A^* غلظت تعادلی جزء A در سطح مشترک، D_A ضریب نفوذ جزء A، k_1 ثابت سرعت واکنش و k_L ضریب انتقال جرم فاز مایع است. در این نوع سامانه‌ها پارامتری مهم بنام Ha مطرح است؛ این عدد بیانگر سرعت واکنش یا تبدیل در فیلم نسبت به سرعت انتقال جرم به وسیله نفوذ از فیلم است [۱۰].

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_A C_B^*}}{k_L} \quad (5)$$

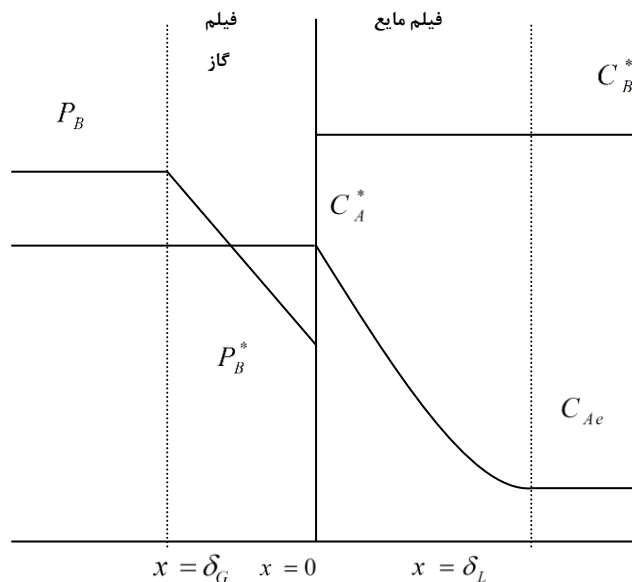
در حالتی که سرعت واکنش متوسط بوده و کل واکنش در فیلم مایع انجام می‌شود، محدوده عدد Ha را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$0.3 < Ha < 3 \quad (6)$$

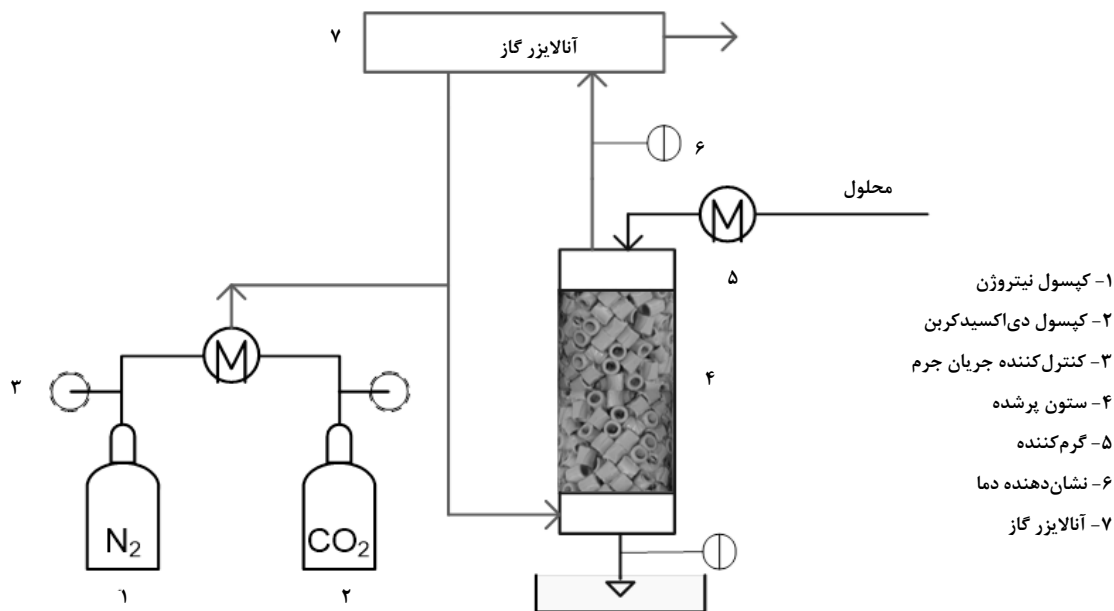
برای حالتی که سرعت واکنش تند است می‌توان عدد Ha را در محدوده زیر در نظر گرفت:

$$3 < Ha < 0.2 \times \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{C_B^*}{z \cdot C_{Ae}} \right) \quad (7)$$

در محدوده‌های گفته شده برای عدد Ha می‌توان غلظت جزء B در



شکل ۱. پروفایل غلظت اجزاء در فیلم‌های گاز و مایع.



شکل ۲. نمودار جریان برج جذب آزمایشگاهی.

جدول ۲. شرایط عملیاتی ورودی و خروجی فازها به برج.

شماره آزمایش	غلظت ورودی (مول بر لیتر)		غلظت خروجی (مول بر لیتر)	
	آمونیاک	دی اکسید کربن	آمونیاک	دی اکسید کربن
۱	۰/۴۰۷	۰/۱۸۸	۰/۶۷۶	۰/۲۳۰
۲	۰/۵۴۸	۰/۲۵۷	۰/۸۲۹	۰/۲۹۶
۳	۰/۶۷۱	۰/۲۷۶	۰/۹۷۴	۰/۳۱۵

متصور، پارامتر مهم فیلم است و از روابط تجربی ضرایب انتقال جرم که در مقالات گفته شده تخمین زده می شود [۱۱ و ۱۳]. ضخامت فیلم مایع در محدوده ۰/۱ - ۰/۰۱ میلی متر و برای فیلم جرم ۱ - ۰/۱ میلی متر است. فرض اساسی مدل فیلمی، انتقال جرم یک بعدی در طول مختصات فیلم است [۱۶]. با نوشتن موازنه جرم برای جزء A در فیلم مایع در حالت ناپایا با در نظر گرفتن هم زمان دو پدیده نفوذ و واکنش شیمیایی، معادله پیوستگی به شکل زیر در می آید:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial J_A}{\partial x} = R \quad (8)$$

در آزمایش ها شرایط گازهای ورودی این گونه است: فشار جزئی گاز آمونیاک، ۱۳ کیلو پاسکال، فشار جزئی دی اکسید کربن ۱۵/۴ کیلو پاسکال، دمای ورودی گاز ۲۸ درجه سلسیوس، دمای محلول ورودی ۳۰ درجه سلسیوس، دبی گاز آمونیاک ۳۴ مول بر ساعت، دبی گاز دی اکسید کربن ۴۱ مول بر ساعت (گاز همراه نیتروژن با دبی ۱۹۵ مول بر ساعت). برای شرایط عملیاتی برج، سطح به حجم تماس فازها، ۱۵۲ متر مربع بر متر مکعب است.

۴. مدل سازی فیلمی

در مدل فیلمی فرض بر این است که همه مقاومت های انتقال جرم در لایه نازک فیلم با ضخامت ثابت قرار دارد. ضخامت لایه فیلم

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_A}{\delta_L^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} - (k_1 \cdot C_B^* C_A - k_1 \cdot C_B^* C_{Ae}) \quad (13)$$

$$\xi = \frac{x}{\delta_L} \quad (14)$$

δ_L ضخامت لایه فیلم مایع است. شرایط اولیه و مرزی برای فیلم به شکل زیر است:

$$C_A(\xi, 0) = C_{A0}(t) \quad (15)$$

$$C_A(0, t) = C_A^*(t) \quad (16)$$

$$C_A(l, t) = C_{Ae}(t) \quad (17)$$

C_{A0} و C_{Ae} و C_A^* به ترتیب، غلظت در سطح مشترک، در مرز توده مایع و مقدار اولیه جزء A است. معادله حاکم برای جزء B در فیلم گاز:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D_B}{\delta_G^2} \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial \eta^2} \quad (18)$$

$$\eta = \frac{x}{\delta_G} \quad (19)$$

δ_G ضخامت فیلم گاز است. شرایط اولیه و مرزی به شکل زیر است:

$$C_B(\eta, 0) = C_{B0}(\eta) \quad (20)$$

$$C_B(0, t) = C_{Bf}(t) \quad (21)$$

$$C_B(l, t) = C_{Bd}(t) \quad (22)$$

C_{B0} ، C_{Bf} و C_{Bd} به ترتیب غلظت جزء B در مرز توده گاز، در سطح مشترک دو فیلم و مقدار اولیه در فیلم گاز است.

۶. حل تحلیلی

حل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای با شرایط مرزی و اولیه حاکم بر مسئله به‌طور مستقیم ممکن نیست ولی می‌توان با استفاده از اصل برهم‌نهستی در چهار مرحله، مسئله را دقیق حل کرد. ابتدا معادلات دیفرانسیلی پاره‌ای مربوط به جزء A حل شده و سپس از معادلات به‌دست‌آمده در حالت خاص می‌توان برای جزء B در فیلم گاز

C_A غلظت در فیلم مایع، J_A شار انتقال جرم جزء A و R ترم واکنش است. با توجه به این که در فیلم گاز واکنش انجام نمی‌گیرد با نوشتن موازنه جرم برای جزء B در فیلم گاز معادله پیوستگی به شکل زیر است:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \frac{\partial J_B}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

J_B و C_B به ترتیب غلظت و شار انتقال جرم جزء B در فیلم گاز است. در معادلات بالا شار انتقال جرم از قانون فیک^۱ محاسبه می‌شود:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad i = A, B \quad (10)$$

در قانون فیک، D_i ضریب نفوذ اجزاء، برای جزء A در فیلم مایع و برای جزء B در فیلم گاز است [۱۵]. در جذب واکنش‌دار بیشتر محلول‌های استفاده‌ی یا تولیدشده به صورت الکترولیت است و واکنش‌های تعادلی در این محلول‌ها برقرار است؛ بنابراین غلظت جزء A در فیلم مایع صفر نیست و مقداری از جزء A به علت واکنش برگشت در محلول موجود است. در این صورت ترم واکنش شامل واکنش رفت و واکنش برگشت است [۱۶].

$$R = R_{for} - R_{rev} \quad (11)$$

$$R = k_1 \cdot C_B^* C_A - k_1 \cdot C_B^* C_{Ae} \quad (12)$$

در این معادلات C_B^* غلظت جزء B در فیلم مایع، C_A غلظت جزء A در فیلم مایع، k_1 ثابت واکنش و C_{Ae} غلظت جزء A در حالت تعادل فیلم است. حلالیت جزء B در محلول بالا است و واکنش تاثیری در جذب آن ندارد و در محدوده گفته‌شده برای عدد Ha، غلظت C_B^* در فیلم مایع ثابت بوده و تغییر نمی‌کند [۱۷].

۵. معادلات حاکم

با جاگذاری معادله شار و سنتیک واکنش در معادلات پیوستگی و همچنین با تعیین کردن شرایط اولیه و مرزی فیلم‌ها، معادله حاکم بر فیلم برای جزء A به شکل زیر در می‌آید:

1. Fick Law

می‌آید. برای محاسبه شار انتقال جرم اجزاء، با مشتق‌گیری از معادله غلظت به‌دست‌آمده (معادلات ۲۳ و ۲۵) می‌توان شار اجزاء را در طول فیلم به دست آورد. در سطح مشترک فیلم‌ها می‌توان بیشینه شار انتقال جرم را محاسبه کرد.

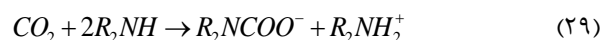
$$N_A(\xi, t) = -D_{AL} \frac{dC_A(\xi, t)}{d\xi} \\ = -D_A \times \left(\sum_{n=1}^{\infty} n\pi e^{-q_n t} \cos(n\pi\xi) \cdot a_n + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \cdot n\pi \cos(\pi n\xi) + \frac{\partial E(\xi, t)}{\partial \xi} \right) \quad (27)$$

برای جذب فیزیکی در حالت پایا، از غلظت‌های پایا برای شرط مرزی استفاده شده و معادله غلظت به معادله زیر تبدیل می‌شود. با جاگذاری غلظت‌های مربوط به جزء B می‌توان از معادله برای این جزء نیز استفاده کرد:

$$C_{A\infty}(\xi) = E_{\infty}(\xi) = C_{A\infty}^* + \xi(C_{Ae\infty} - C_{A\infty}^*) \quad (28)$$

۷-۲ فرایند جذب آمونیاک و دی‌اکسیدکربن

برای بررسی حل عددی معادلات فیلمی، فرایند جذب گازهای آمونیاک و دی‌اکسیدکربن به وسیله محلول‌های آمین در نظر گرفته شده است. گاز دی‌اکسیدکربن گازی کم‌محلول است و با آمونیاک موجود در محلول واکنش می‌دهد و باعث افزایش جذب و بالا رفتن سرعت انتقال جرم دی‌اکسیدکربن می‌شود. حلالیت گاز آمونیاک در محلول‌های آبی بالا است و معادله ۴ برقرار است و واکنش آن با دی‌اکسیدکربن در محلول تأثیری بر جذب آن ندارد. واکنش دی‌اکسیدکربن در محلول‌های آمین به شکل زیر است [۱۵]:



در معادله واکنش R_2NH آمین بوده و آمونیاک، مونواتانول آمین و دی‌اتانول آمین و غیره را شامل می‌شود. واکنش دی‌اکسیدکربن شامل ترم رفت و برگشت است و با استفاده از معادله تعادل می‌توان سرعت واکنش برگشت را به دست آورد. ترم واکنش به شکل زیر است:

$$R = k_1[R_2NH](C_A - C_{Ae}) \quad (30)$$

استفاده کرد [۱۸]. روش حل تحلیلی معادلات در پیوست آمده است. نتیجه حل معادلات برای غلظت جزء A به شکل زیر است:

$$C_A(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-q_n t} \sin(n\pi\xi) \cdot a_n + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \cdot \sin(\pi n\xi) + E(\xi, t) \quad (23)$$

پارامترهای معادله در پیوست آمده است.

۷. روش حل عددی

برای حل عددی معادلات دیفرانسیل پاره‌ای از ترکیب روش‌های تفاضلی و خطوط^۱ استفاده شده است. ابتدا معادلات دیفرانسیل پاره‌ای با روش تفاضل محدود مرکزی به مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل شده و در ادامه با روش خطوط به طور هم‌زمان حل شده است. با حل این معادلات برای مدل فیلمی در طول فیلم مقادیر غلظت‌ها و شار انتقال جرم محاسبه شده است.

۷-۱ حالت خاص و محاسبه شار انتقال جرم

برای به دست آوردن معادله غلظت جزء B یا برای حالتی که واکنش وجود ندارد با فرض صفر بودن ثابت واکنش در معادله (۲۳)، می‌توان معادله غلظت جزء B در فیلم گاز را به دست آورد.

$$P_n = \left(\frac{n\pi}{\delta_G} \right)^2 D_B \quad (24)$$

در این صورت خواهیم داشت:

$$C_B(\eta, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-P_n t} \sin(n\pi\eta) \cdot a_n + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \cdot \sin(\pi n\eta) + F(\eta, t) \quad (25)$$

$F(\eta, t)$ به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$F(\eta, t) = C_{Bt}(t) + \eta[C_{Bd}(t) - C_{Bt}(t)] \quad (26)$$

بقیه پارامترها با در نظر گرفتن صفر برای ثابت واکنش به دست

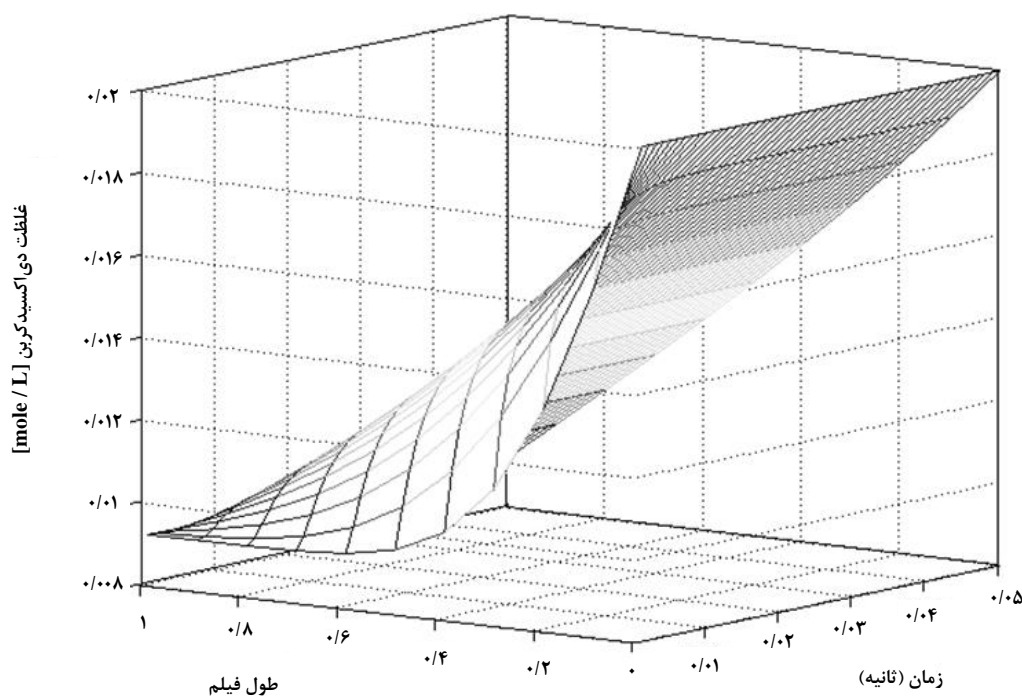
1. Method of Lines

در حل عددی معادلات فیلم برای جذب دی‌اکسیدکربن از داده‌های تجربی جدول (۳) استفاده شده که در دمای ۲۰ درجه سلسیوس ارائه شده است [۱۷].

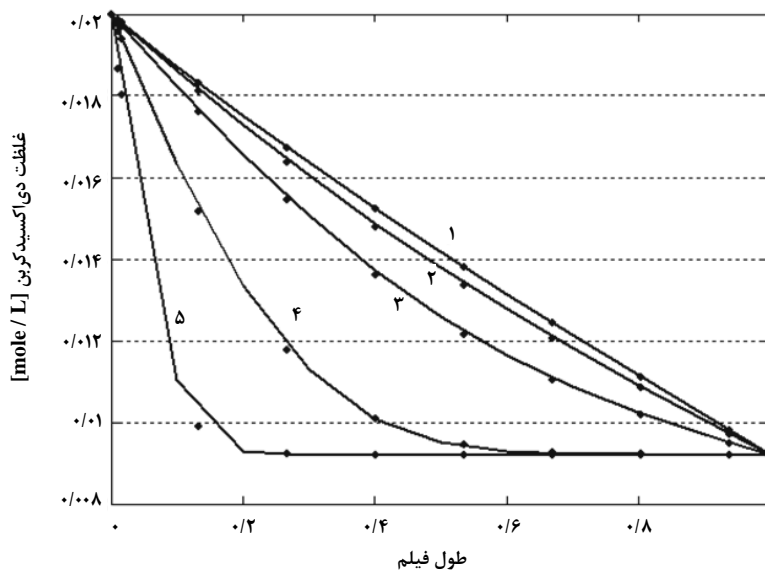
معادلات غلظت به‌دست‌آمده از حل تحلیلی در شرایط فرایند و نتایج غلظت دی‌اکسیدکربن در طول فیلم مایع برای زمان‌های مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است.

جدول ۳. مقادیر پارامترهای جذب دی‌اکسیدکربن و آمونیاک در محلول آمونیاکی.

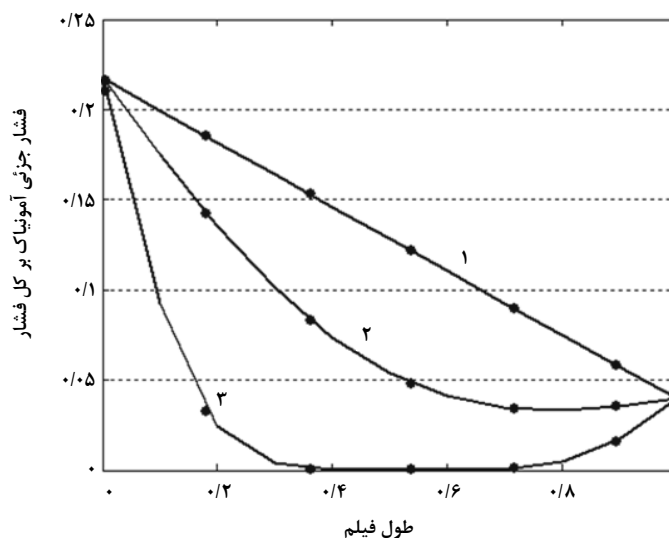
پارامتر	مقدار پارامتر	بعد
غلظت دی‌اکسیدکربن در فصل مشترک	$C_A^* = 2 \times 10^{-2}$	مول بر لیتر
غلظت دی‌اکسیدکربن در توده محلول	$C_{Ae} = 9.2 \times 10^{-3}$	مول بر لیتر
ضخامت لایه فیلمی	$\delta_L = 7.5 \times 10^{-4}$	سانتی‌متر
ضریب نفوذ دی‌اکسیدکربن در محلول	$D_A = 1.5 \times 10^{-5}$	سانتی‌متر مربع بر ثانیه
ثابت سرعت واکنش دی‌اکسیدکربن و آمونیاک	$k_1 = 300$	لیتر بر مول ثانیه
ضریب انتقال جرم فاز مایع برای دی‌اکسیدکربن	$k_L = 2 \times 10^{-2}$	سانتی‌متر بر ثانیه
غلظت تعادلی جزء آمونیاک در سطح مشترک	$C_B^* = 0.06$	مول بر لیتر
ضخامت لایه مرزی فاز گاز	$\delta_G = 0.056$	سانتی‌متر
ضریب نفوذ آمونیاک در فاز گاز	$D_B = 2.5 \times 10^{-5}$	مترمربع بر ثانیه
ضریب انتقال جرم فاز گاز برای آمونیاک	$k_G = 17.4 \times 10^{-5}$	مول بر مترمربع ثانیه اتمسفر



شکل ۳. پروفایل‌های غلظت دی‌اکسیدکربن در طول مختصات فیلم مایع و زمان‌های مختلف.



شکل ۴. غلظت دی اکسیدکربن (مول بر لیتر) در فیلم در زمان های مختلف:
خط ۱: $t=1$ and 0.1 sec : خط ۲: $t=0.01$: خط ۳: $t=0.005$: خط ۴: $t=0.0001$: خط ۵: $t=0.0001$.



شکل ۵. غلظت آمونیاک (فشار جزئی آمونیاک بر فشار کل) در فیلم در زمان های:
خط ۱: $t=0.01$ sec : خط ۲: $t=0.001$: خط ۳: $t=0.0001$.

معادله غلظت، مشتق گرفته و در سطح مشترک دو فیلم، سرعت انتقال جرم به دست می آید.

در جدول (۳) شارهای انتقال جرمی تجربی و محاسباتی بر اساس روش ارائه شده آمده است. در این جدول (۳) خطای شار انتقال جرم بر اساس خطای نسبی (RD%) به شکل معادله زیر است:

$$\text{درصد خطای نسبی} = \left| \frac{N_{i,Exp} - N_{i,Cal}}{N_{i,Exp}} \right| \times 100 \quad (31)$$

شکل های (۴) و (۵) نتایج حل عددی و تحلیلی معادلات دیفرانسیل پاره ای برای اجزاء آمونیاک و دی اکسیدکربن در زمان های مختلف و در طول فیلم را نشان می دهند. در این شکل ها نتایج حل عددی با نقاط منقطع و نتایج حل تحلیلی با خطوط ممتد نشان داده شده است. مقایسه این دو شکل نشان می دهد که به علت حلالیت بالای آمونیاک، غلظت آمونیاک زودتر از غلظت دی اکسیدکربن به حالت پایا می رسد. برای محاسبه سرعت انتقال جرم دی اکسیدکربن، از

جدول ۳. شارهای انتقال جرمی تجربی و محاسباتی و خطای آن‌ها.

RD%		$N_{CO_2,Cd} \times 10^3$	$N_{CO_2,Exp} \times 10^3$	$N_{NH_3,Cal}$	$N_{NH_3,Exp}$	آزمایش
دی‌اکسیدکربن	آمونیاک	مول بر متر مربع ثانیه				
۱/۷	۲/۸	۱/۷۶	۱/۷۸	۰/۰۱۱۰۸	۰/۰۱۱۴	۱
۳/۶	۱/۱	۱/۵۹	۱/۶۵	۰/۰۱۱۰۸	۰/۱۱۹۲	۲
۲/۴	۱/۶	۱/۷	۱/۶۶	۰/۰۱۲۶	۰/۱۲۸	۳

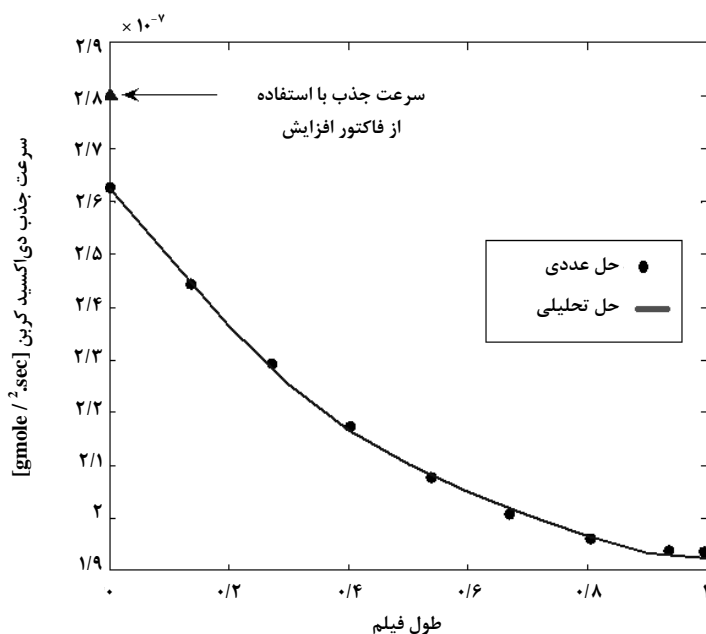
است که طبق خطای گفته شده برای این معادلات، کمتر از ده درصد است [۹]. بر اساس داده‌های جدول (۳)، متوسط خطای نسبی برای اجزاء دی‌اکسیدکربن و آمونیاک (با استفاده از روش ارائه شده) به ترتیب ۲/۵۷٪ و ۱/۸۳٪ است.

معادلات گفته شده در متون علمی که سرعت انتقال جرم را بر مبنای اعداد بدون بعد محاسبه می‌کنند، خطای بیشتری نسبت به مدل گفته شده در این تحقیق دارند و سرعت انتقال جرم را تنها در سطح مشترک محاسبه می‌کنند؛ در حالی که مدل ارائه شده می‌تواند سرعت‌های انتقال جرم را در طول فیلم و همچنین در زمان‌های مختلف با دقت بالا محاسبه کند.

شار انتقال جرمی دی‌اکسیدکربن در طول فیلم در حالت پایا در شکل (۶) با دو روش عددی و تحلیلی نشان داده شده است. در شکل (۶)، شار انتقال جرم دی‌اکسیدکربن با استفاده از رابطه پنگرکار و شارما که بر اساس فاکتور افزایش انتقال جرم است نیز نشان داده شده است. رابطه پنگرکار و شارما به شکل زیر است [۹]:

$$N_A = \sqrt{k_L^2 + D_A k_1 C_B^*} (C_A - C_{Ae}) \quad (32)$$

در مقایسه شار انتقال جرم دی‌اکسیدکربن با روش‌های مختلف، نتایج حل عددی و تحلیلی با هم یکسان است ولی خطای شار به دست آمده از معادله ۳۲ نسبت به حل دقیق آن (تحلیلی) ۶/۷٪



شکل ۶. شار انتقال جرم دی‌اکسیدکربن در طول فیلم: نقاط حاصل از حل عددی و خط حاصل از حل تحلیلی.

۸. نتیجه گیری

تا به حال برای به دست آوردن پروفایل های غلظت و همچنین شارهای انتقال جرمی، در جذب واکنش دار هم زمان دو گاز، از روابط دقیق استفاده نشده است. در بیشتر این سامانه ها، پروفایل های ارائه شده فرضی بوده که باعث ایجاد خطا در محاسبه شار انتقال جرم اجزاء شده است. بیشتر این بررسی ها بر مبنای تئوری فیلمی و در حالت پایا انجام شده است [۹-۱۵]. مدل ارائه شده، پروفایل غلظت و شار انتقال جرم اجزاء را در فیلم، نسبت به مدل های دیگر به طور دقیق محاسبه می کند. در همه مدل ها برای مدل سازی دینامیکی فرایندهای جداسازی، تنها برای موازنه جرم توده مایع و توده گاز از معادلات ناپایا استفاده شده و برای قسمت فیلم از معادلات پایا استفاده شده است [۲۳-۱۹] که باعث ایجاد خطا در مدل سازی دینامیکی این فرایندها می شود. با استفاده از مدل ارائه شده، خطای استفاده از معادلات پایای فیلمی بر طرف می شود.

با توجه به این که برای تخمین ضخامت فیلم از ضرایب انتقال جرم و نفوذ استفاده می شود و ضرایب انتقال جرم و نفوذ به هیدرودینامیک فرایند وابسته است و در طول دستگاه جداسازی، هیدرودینامیک داخل دستگاه تغییر می کند، باعث می شود که ضخامت فیلم در طول دستگاه تغییر کند؛ بنابراین در تحقیقات آتی لازم است که ضخامت فیلم، ثابت فرض نشود و اثر تغییر ضخامت فیلم بر مقدار انتقال جرم و پروفایل های غلظت اجزاء بررسی شود. روش حل تحلیلی، ابزاری قوی و دقیق برای حل بسیاری از مسائل مهندسی است. روش حل تحلیلی ترکیب اصل برهم نهشتی و جداسازی متغیرها برای حل این نوع مسائل مناسب است و در این تحقیق معادلات دقیق غلظت و شارها را در طول مختصات فیلمی ارائه داده و حداقل خطا را نسبت به روش های دیگر دارد. همچنین روش ارائه شده می تواند به طور مطلوب برای ارزیابی حل عددی سامانه های بزرگ و صنعتی استفاده شود.

علائم اختصاری

A	واکنش دهنده جزء A (مول بر لیتر)
B	واکنش دهنده جزء B (مول بر لیتر)
C	غلظت واکنش گر (مول بر لیتر)
D	ضریب نفوذ (متر مربع بر ثانیه)

K	ثابت سرعت واکنش (لتیر بر مول ثانیه)
k_L	ضریب انتقال جرم فاز مایع (متر بر ثانیه)
Ha	عدد بدون بعد هاتا
J	شار انتقال جرم (مول بر متر مربع بر ثانیه)
P	فشار جزئی (کیلو پاسکال)
R	سرعت واکنش (مول بر متر مربع ثانیه)
R_2NH	جزء آمین
Z	استوکیومتری واکنش دهنده B
δ	ضخامت لایه فیلمی (متر)
Super	
*	مقدار تعادلی غلظت
Sub	
G	فاز گاز
L	فاز مایع
I	جزء i
I	سطح مشترک
O	زمان اولیه

پیوست

حل معادلات دیفرانسیل پاره ای حاصل از مدل سازی فیلمی به طور مستقیم ممکن نیست ولی می توان با استفاده از روش اصل برهم نهشتی در چهار مرحله حل دقیق مسئله را به دست آورد.

مرحله اول

برای حل معادلات دیفرانسیل پاره ای جزء A، تابعی مانند زیر تعریف می شود:

$$E(\xi, t) = C_A^*(t) + \xi [C_{Ae}(t) - C_A^*(t)] \quad (1)$$

با در نظر گرفتن تابع ارائه شده معادله غلظت به شکل زیر برقرار می شود:

$$C_A(\xi, t) = \theta(\xi, t) + E(\xi, t) \quad (2)$$

با جاگذاری در معادله دیفرانسیل پاره ای خواهیم داشت:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{D_A}{\delta_L^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - k_1 \cdot C_B^* \theta + g(\xi, t) \quad (3)$$

مرحله سوم

مسئله U، شرط اولیه ناهمگن دارد و با استفاده از روش جداسازی متغیرها، جواب مسئله به شکل زیر است:

$$U(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-q_n t} \sin(n\pi\xi) \cdot a_n \quad (17)$$

$$a_n = 2 \int_0^1 \theta_0(v) \sin(n\pi v) dv \quad (18)$$

$$q_n = \left(\frac{n\pi}{\delta_L} \right)^2 D_A + k_1 \cdot C_B^* \quad (19)$$

مرحله چهارم

در مسئله V، خود معادله دیفرانسیل پاره‌ای، ناهمگن است و برای حل آن از روش جداسازی متغیرها استفاده شده است:

$$V(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \cdot \sin(\pi n \xi) \quad (20)$$

برای به دست آوردن تابعیت زمانی $b_n(t)$ ، از $V(\xi, t)$ مشتق گرفته و در معادله دیفرانسیلی قرار داده می‌شود. با توجه به این که معادلات سینوسی است، برای حل مسئله، معادله $g(\xi, t)$ نیز سینوسی نوشته می‌شود:

$$g(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} g_n(t) \sin(\pi n \xi) \quad (21)$$

که در آن:

$$g_n(t) = 2 \int_0^1 g(\mu, t) \sin(\pi n \mu) d\mu \quad (22)$$

با جاگذاری در معادله و ساده‌سازی خواهیم داشت:

$$\frac{db_n(t)}{dt} + \frac{D_A}{\delta_L^2} n^2 \pi^2 \cdot b_n(t) + k_1 \cdot C_B^* \cdot b_n(t) - g_n(t) = 0 \quad (23)$$

$$\frac{db_n(t)}{dt} + q_n \cdot b_n(t) - g_n(t) = 0 \quad (24)$$

$$V(\xi, 0) = 0 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n(0) \cdot \sin(\pi n \xi) \quad (25)$$

$$g(\xi, t) = -(k_1 \cdot C_B^*) E(\xi, t) + k_1 \cdot C_B^* C_{Ae} - \frac{\partial E(\xi, t)}{\partial t} \quad (4)$$

$$t=0: \quad \theta = C_{A0}(\xi) - E(\xi, 0) = \theta_0(\xi) \quad (5)$$

$$\xi=0: \quad \theta = C_A^*(t) - C_A^*(t) = 0 \quad (6)$$

$$\xi=1: \quad \theta = C_{Ae}(t) - C_{Ae}(t) = 0 \quad (7)$$

شرایط مرزی مسئله همگن شده ولی در شرط اولیه و در خود معادله دیفرانسیلی، ناهمگنی وجود دارد.

مرحله دوم

برای حل، مسئله به دو معادله دیفرانسیل، هر کدام با یک ناهمگنی تبدیل می‌شود. معادله ۸ چگونگی ارتباط این دو مسئله با مسئله اولیه را نشان می‌دهد:

$$\theta(\xi, t) = U(\xi, t) + V(\xi, t) \quad (8)$$

معادلات ۹ تا ۱۲ مسئله U و معادلات ۱۳ تا ۱۶ مسئله V را بیان می‌کند:

مسئله U:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{D_A}{\delta_L^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - (k_1 \cdot C_B^*) \cdot U \quad (9)$$

$$t=0 \quad U = \theta_0(\xi) \quad (10)$$

$$\xi=0 \quad U = 0 \quad (11)$$

$$\xi=1 \quad U = 0 \quad (12)$$

مسئله V:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{D_A}{\delta_L^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2} - (k_1 \cdot C_B^*) \cdot V + g(\xi, t) \quad (13)$$

$$t=0 \quad V=0 \quad (14)$$

$$\xi=0 \quad V=0 \quad (15)$$

$$\xi=1 \quad V=0 \quad (16)$$

- [9] Pangarkar V. G., Sharma M. M., "Simultaneous absorption and reaction of two gases: absorption of CO₂ and NH₃ in water and aqueous solutions of alkanolamines", *Chemical Engineering Science*, Vol. 29, pp 2297-2306, (1974).
- [10] Wolfgang L., Stichlmair J., "Determination of Mass Transfer Parameters by Means of chemical Absorption", *Chemical Engineering Technology*, Vol. 25, pp 385-391, (2002).
- [11] Anderew, S. P. S., "A rapid method of measuring absorption rates and its application to CO₂ absorption into partially carbonated ammonia liquor", *Chemical Engineering Science*, Vol. 3, pp 279-286, (1954).
- [12] Sherwood T. K., Pigford R. L., Wilke C. R., "Mass Transfer", McGraw-Hill, New York, (1975).
- [13] DeLancey, G. B., "Multicomponent film-penetration theory with linearized kinetics—I. Linearization theory and flux expressions", *Chemical Engineering Science*, 29, 2315–2323, (1974).
- [14] Shen, J., Yang, Y. M. and Maa, J. R., "Promotion Mechanism for CO₂ absorption into partially carbonated ammonia solutions", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 32, pp 378-381, (1999).
- [15] Brid R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", Wiley, New York, (1960).
- [16] Danckwerts P. V., "Gas liquid reactions", McGraw-Hill, New York, (1970).
- [17] Taylor R., Krishna R. "Multicomponent Mass Transfer", Wiley, New York, (1993).
- [18] Andrei D., Polyanin V., Zaitsev F., "Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists", Chapman and Hall-CRC, (2002).
- [19] Schneider R., Kenig E. Y., Gorak A., "Dynamic modeling of reactive absorption with Maxwell-stefan approach", *Transaction IChemE*, Vol. 77, pp 633-637, (1999).
- [20] Kenig E. Y., Schneider R., Gorak A., "Rigorous dynamic modeling of complex reactive absorption processes", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp 5195-5203, (1999).
- [21] Schneider R., Gorak A., "Modeling optimization for the dynamic simulation of reactive absorption processes", *Chemical Engineering Technology*, Vol. 24, pp 979-963, (2000).
- [22] Schneider R., Sander F., Gorak A., "Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 42, pp 955-964, (2003).
- [23] Noeres C., Kenig E. Y., Gorak A., "Modeling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 42, pp 157-178, (2003).

پس از حل معادله دیفرانسیلی درجه اول، تابعیت زمانی $b_n(t)$ به شکل زیر است:

$$b_n(t) = \int_0^t e^{-q_n(t-\tau)} \cdot g_n(\tau) d\tau \quad (27)$$

با به دست آوردن جواب‌های U و V ، معادله غلظت به شکل زیر به دست می‌آید:

$$C_A(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-q_n t} \sin(n\pi\xi) \cdot a_n + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \cdot \sin(n\pi\xi) + E(\xi, t) \quad (28)$$

مراجع

- [1] Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Maragheh M., "Nonequilibrium dynamic modeling of simultaneous reactive absorption of gases", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* Vol. 42 (1), pp. 173-179 (2011).
- [2] Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Maragheh M., Shahhosseini Sh., "Kinetics and absorption rate of CO₂ into partially carbonated ammonia solutions", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 198 (10), pp. 1169-1181 (2011).
- [3] Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Maragheh M., "Nonequilibrium modeling of reactive absorption processes", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 196 (9), pp. 1076-1089 (2009).
- [4] Van Krevelen D. W., Hoftizer P. J., "Applicability of the results of small-scale experiments to the design of technical apparatus for gas absorption", *Transaction Institute Chemical Engineering*, Vol. 32, pp 60, (1954).
- [5] Roper G. H., Hatch T. F., Pigford R. L. "Theory of Absorption and Reaction of Two Gases in a Liquid", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 1, pp 144–152, (1962).
- [6] Pearson J. R. A., "Diffusion of one substance into a semi-infinite medium containing another with second-order reaction", *Applied Science Research*, Vol. 11, pp 321, (1961).
- [7] Perry R. H., Pigford R. L., "Kinetics of gas-liquid reaction", *Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 45, pp 1247-1253, (1953).
- [8] Etemad E, Ghaemi A, Shirvani M., "Rigorous correlation for CO₂ mass transfer flux in reactive absorption processes", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 42, pp. 288-295 (2015).