

Dynamic modeling of fixed bed bicomponent CO₂/N₂ adsorption with CALF-20 adsorbent

Mohammad Sadegh Khodadadi¹, Ahad Ghaemi^{2*}

¹ PhD Student of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

² Professor of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

*** Corresponding author: aghaemi@iust.ac.ir**

Abstract

In this study, dynamic modeling of two-component adsorption of CO₂ / N₂ in a fixed bed column with a CALF-20 metal-organic framework is presented. The process was modeled under isothermal conditions at 25°C and 1 bar pressure with different input compositions. Mass transfer kinetics were described using the linear driving force model. The multicomponent adsorption equilibrium was calculated based on single-component isotherms using the ideal solute adsorption theory. Partial differential equations were solved using upstream finite difference method using the third-order Runge-Kutta method. The grid independence study showed that 100 axial nodes and a time step of 0.01 s provide acceptable results with an error of less than 1%. The model was validated with experimental penetration data and the average deviation was observed to be less than 5%. Key performance indicators including working capacity (2.24 mol/kg), dynamic selectivity (about 320), bed efficiency (3.95%), unused bed length (1.49 cm) and mass transfer zone length (2.32 cm) were calculated. The results show that CALF-20 has high selectivity and capacity in CO₂ separation from N₂-rich streams. The developed model can be used as an initial step in the conceptual design of industrial units by adding a thermal model and investigating PSA/TSA cycles.

Keywords: CALF-20, Metal-Organic Framework, CO₂ Capture, Fixed Bed, Dynamic Adsorption Modeling, Breakthrough.

مدل سازی دینامیکی بستر ثابت جذب دوجزئی CO₂/N₂ با جاذب-CALF

20

محمد صادق خدادادی^۱، احد قائمی^۲

دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران^۱

استاد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران^۲

چکیده

در این پژوهش، مدل سازی دینامیکی جذب دوجزئی دی اکسید کربن و نیتروژن در یک ستون بستر ثابت با جاذب چارچوب فلز-آلی CALF-20 ارائه شده است. فرآیند در شرایط همدمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ بار و با ترکیب ورودی مختلف مدل سازی شد. سینتیک انتقال جرم با استفاده از مدل نیروی محرکه خطی (LDF) توصیف شد. تعادل جذب چندجزئی بر پایه ایزوترم های تک جزئی و با بهره گیری از نظریه جذب محلول ایده آل (IAST) محاسبه گردید. معادلات دیفرانسیل پاره ای به روش تفاضل محدود بالادست در راستای محوری گسسته سازی و با روش رانک-کوتا مرتبه سوم حل شدند. مطالعه استقلال از شبکه نشان داد که ۱۰۰ گره محوری و گام زمانی ۰/۰۱ ثانیه با خطای کمتر از ۱٪ نتایج قابل قبولی ارائه می دهند. مدل با داده های تجربی رخنه اعتبارسنجی گردید و میانگین انحراف کمتر از ۵٪ مشاهده شد. شاخص های عملکردی کلیدی شامل ظرفیت کاری (۲/۲۴ مول بر کیلوگرم)، انتخاب پذیری دینامیکی (حدود ۳۲۰)، بازده بستر (۹۵/۳٪)، طول بستر استفاده نشده (۱/۴۹ سانتی متر) و طول ناحیه انتقال جرم (۲/۳۲ سانتی متر) محاسبه گردید. نتایج نشان می دهد که CALF-20 در جداسازی CO₂ از جریان های غنی از N₂ دارای انتخاب پذیری و ظرفیت بالای می باشد. مدل توسعه یافته با افزودن مدل حرارتی و بررسی چرخه های PSA/TSA می تواند به عنوان گام اولیه در طراحی مفهومی واحدهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: CALF-20، چارچوب فلزی-آلی، جذب دی اکسید کربن، بستر ثابت، منحنی رخنه، مدل سازی دینامیکی.

۱. مقدمه

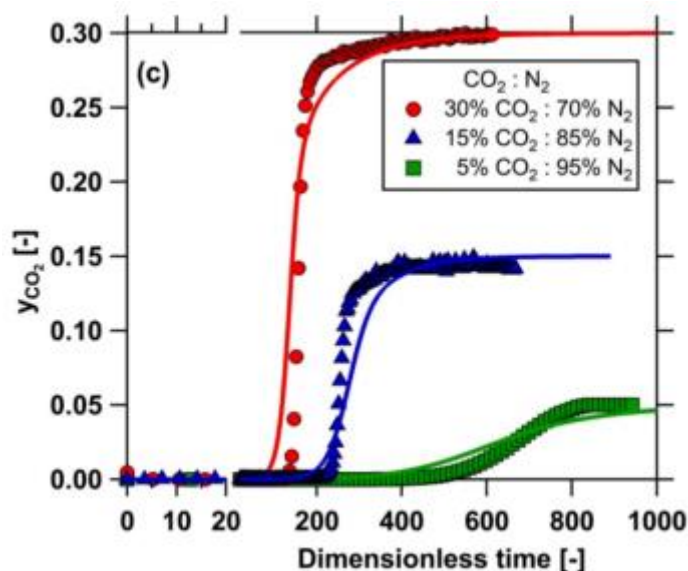
^۲ Email: aghaemi@iust.ac.ir

جداسازی دی اکسید کربن از جریان های گازی غنی از نیتروژن، به ویژه در فرآیندهای پس از احتراق، یکی از چالش های اساسی در فناوری های کاهش انتشار گازهای گلخانه ای به شمار می رود. در این میان، فرآیند جذب سطحی در بسترهای ثابت به دلیل سادگی عملیاتی، مصرف انرژی پایین و قابلیت مقیاس پذیری، توجه گسترده ای را به خود جلب کرده است [۱]. برای کاربردهای عملی، جاذب هایی که دارای ظرفیت جذب بالای CO_2 ، میل ترکیبی کم با N_2 و گرمای جذب نسبتاً کم برای CO_2 برای کاهش مصرف انرژی ترجیح داده می شوند [۲]. در سال های اخیر، جاذب های چارچوب فلزی-آلی (MOFs^۱) به عنوان نسل جدیدی از مواد متخلخل با ظرفیت جذب بالا و انتخاب پذیری مناسب معرفی شده اند [۳]. در این میان، جاذب CALF-20 به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی، انتخاب پذیری بالای آن نسبت به CO_2 و قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی، یکی از گزینه های بسیار امیدبخش برای جذب دی اکسید کربن محسوب می شود [۴]. مدلسازی و شبیه سازی فرآیند جذب CO_2 با جاذب CALF-20 می تواند راه را برای صنعتی کردن این فرآیند هموار کند. شفیعیان و همکاران به بررسی جامع مدل سازی ریاضی بستر جاذب ثابت، رژیم های جریان، مدل های تعادلی مختلف، مکانیسم های انتقال جرم در جذب CO_2 ، روش های عددی حل معادلات دیفرانسیل، روش ها و نیز روش های محاسبه یا تخمین ضرایب انتقال جرم پرداخته است. همچنین فرضیات به کار رفته برای ساده سازی مدل ریاضی با هدف کاهش زمان محاسبات و بهینه سازی فرآیند مورد تحلیل قرار گرفته است [۵]. در پژوهشی دیگر، قربانی و همکاران عوامل موثر بر منحنی رخنه را بررسی کرده اند. آنها مدل سازی دینامیکی فرآیند جذب در بستر ثابت را با توضیح رفتار پارامترهای منحنی شکست انجام دادند. مدلی برای جذب بنزوتیوفن از سوخت در بستر ثابت با در نظر گرفتن جریان پلاگ غیر ایده آل مدلسازی شد و تغییرات سرعت در طول ستون لحاظ گردید. این مدل با استفاده از روش خطوط که روشی برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی با گسسته سازی همه ابعاد به جز بعد زمان است، حل شد. تأثیر عواملی همچون سرعت جریان، غلظت ورودی و ارتفاع بستر بر عملکرد جذب مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی هایی مانند درجه استفاده از بستر، زمان نقطه شکست، ضریب انتقال جرم فیلم و ارتفاع ناحیه جذب تحلیل شدند. نتایج نشان دادند که ارتفاع بالای بستر، سرعت جریان زیاد و غلظت ورودی بالا، شرایط بهتری از نظر درصد ظرفیت کلی بستر در سیستم جذب ایجاد می کنند [۶].

نگوین و همکاران، تعادل جذب CO_2 و N_2 را بر روی جاذب CALF-20، در دماهای مختلف با استفاده از روش های حجمی و وزنی اندازه گیری کردند [۷]. در این پژوهش ایزوترم لانگمویر برای توصیف تعادل هر یک از گازهای خالص به کار رفت. جذب رقابتی دو گاز و دینامیک ستون با تکنیک رخنه دینامیکی تعیین شد. ترکیب های مختلف کربن CO_2/N_2 برای دستیابی به ایزوترم رقابتی بررسی گردید. یک مدل یک بعدی ستونی برای مدل سازی آزمایش های رخنه دینامیکی استفاده شد و تطابق خوبی بین نتایج تجربی و مدل سازی مشاهده گردید. همچنین یک فرآیند جذب نوسانی با خلاء چهار مرحله ای برای ارزیابی توانایی CALF-20 در جداسازی CO_2 از گاز دودکش حاوی ۱۵٪ مولی CO_2 و ۸۵٪ مولی N_2 در شرایط خشک به کار رفت. نتایج نشان داد که با این جاذب می توان به خلوص ۹۵٪ و بازیابی ۹۰٪ برای CO_2 دست یافت. در این پژوهش، علاوه بر تهیه منحنی های رخنه تجربی برای مخلوط دوجزئی CO_2/N_2

¹ Metal Organic Framework(MOF)

با درصدهای مولی مختلف بر پایه CALF-20، یک مدل ریاضی نیز برای تعیین ضریب انتقال جرم و اعتبارسنجی ایزوترم‌های دوجزئی محاسبه شده با روش نظریه محلول جذب شده ایده آل (IAST^۱) توسعه داده شد. شکل ۱، مقایسه نتایج تجربی و مدل سازی شده را برای مخلوط CO₂/N₂ با درصدهای مولی گوناگون نشان می دهد [۷].



شکل ۱. نتایج نمودار رخنه تجربی (نقاط رنگی) و مدل سازی (خطوط پیوسته) برای مخلوط دو جزئی در دمای ۲۹۵ درجه کلین و فشار ۰/۹۷ بار [۷]

Figure 1. Experimental (colored symbols) and simulated (solid lines) breakthrough curves for the binary gas mixture at 295 K and 0.97 bar[7].

علیرغم وجود مطالعات تعادلی متعدد، بررسی‌های دینامیکی و مدل سازی بستر ثابت برای سیستم CO₂/N₂ بر پایه CALF-20 هنوز محدود بوده و تحقیقات بسیار کمی در ایزوترم‌های رقابتی CO₂/N₂ را گزارش می کنند. بیشتر مدل سازی های فرآیندی، جذب رقابتی را بر اساس ایزوترم‌های اجزای خالص و با استفاده از نظریه محلول جذب شده ایده آل یا بسطی از مدل تک جزئی تخمین می زنند [۸]. ویلکینز و راجندران نشان دادند که صرفاً بسط مدل ایزوترم تک جزئی برای ارزیابی عملکرد فرآیند کافی نیست. آنان بارگذاری های تعادلی تک جزئی CO₂/N₂ بر روی زئولیت ۱۳X در محدوده دمایی ۰ تا ۱۵۰ درجه سلسیوس و محدوده فشاری ۰ تا ۵ بار با استفاده از روش های حجمی و وزنی اندازه گیری کردند. داده های تعادلی CO₂ با ایزوترم لانگمویر دو-مکانی برازش شد، مجموعه ای از آزمایش های رخنه ستونی دینامیکی (DCB^۲) تک جزئی و چند جزئی CO₂ و N₂ بر روی زئولیت ۱۳X در دمای ۲۲ درجه سلسیوس و فشار ۰/۹۸ بار انجام شد. آزمایش های نفوذ جذب توانستند داده های دقیقی برای جذب رقابتی CO₂ ارائه دهند، اما داده های قابل اعتمادی برای N₂ حاصل نشد. نتایج این پژوهش نشان می دهد که خلوص، بازیابی، انرژی مصرفی و بهره وری فرآیند به شدت تحت تأثیر انتخاب مدل ایزوترم جذب رقابتی قرار می گیرند [۹].

هدف پژوهش حاضر، توسعه یک مدل دینامیکی جامع برای مدل سازی جذب دوجزئی CO₂/N₂ در بستر ثابت با در نظر گرفتن سینتیک جذب، افت فشار و تعادل چند جزئی است. برخلاف مطالعات پیشین که عمدتاً بر داده های تعادلی یا

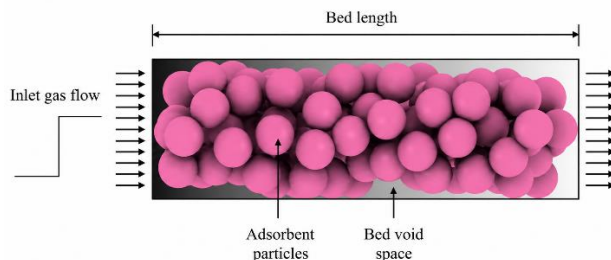
¹ Ideal Adsorption Solution Theory (IAST)

² Dynamic Column Breakthrough (DCB)

مدل‌های ساده‌شده متمرکز بوده‌اند، در این پژوهش یک مدل دینامیکی شامل افت فشار، انتقال جرم و تعادل چندجزئی با استفاده از روش IAST برای جاذب CALF-20 توسعه داده می‌شود که قابلیت پیش‌بینی دقیق منحنی‌های رخنه برای طراحی مفهومی صنعتی را فراهم می‌سازد.

۲. مدل سازی ستون بستر ثابت

بیشتر فرآیندهای جداسازی در مقیاس صنعتی به صورت دینامیکی اجرا می‌شوند. علاوه بر ایزو ترم‌های جذب، ارزیابی ویژگی‌هایی نظیر پایداری چرخه‌ای، پایداری دراز مدت، جذب رقابتی و سینتیک انتقال جرم نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. آگاهی از این ویژگی‌ها برای گزینش یک جاذب مناسب در یک فرآیند جداسازی خاص، نقش حیاتی دارد. این ویژگی‌ها را می‌توان با به کارگیری روش‌های دینامیکی تعیین کرد. در بیشتر روش‌های دینامیکی، جاذب‌ها درون بسترهای ثابت قرار داده می‌شوند و مخلوط گاز از میان آنها عبور داده می‌شود [۱۰]. فرآیند جذب در بسترهای ثابت، در ستون‌های استوانه‌ای حاوی ذرات مواد نانو متخلخل انجام می‌گیرد. این ذرات نانومتخلخل در جای خود ثابت بوده و حرکت نمی‌شوند (شکل ۲). جاذب‌ها معمولاً در حالت گذرا کار می‌کنند؛ در نتیجه، ترکیب فاز گاز و همچنین مولکول‌های جذب شده درون ذرات جاذب، برحسب مکان و زمان تغییر می‌کند. از این رو، منحنی‌های پیشرفت گذرا از اهمیت بسزایی در ارزیابی عملکرد یک ماده جاذب برای جداسازی ترکیبات خاص برخوردارند.



شکل ۲. شماتیک جاذب در بستر ثابت [۱۱].

Figure 2. Schematic diagram of the fixed-bed adsorber [11].

برای مدل‌سازی دینامیک یک ستون جاذب با بستر ثابت، مفروضات زیر در نظر گرفته می‌شوند [۱۲]:

- بستر به صورت استوانه‌ای و ذرات جاذب کروی فرض می‌شوند. ذرات به طور یکنواخت در بستر توزیع شده‌اند و پدیده مجراسازی رخ نمی‌دهد.
- هیچ واکنش شیمیایی درون ستون اتفاق نمی‌افتد.
- در ابتدا بستر ثابت با گاز حامل بی‌اثر پر شده است.
- با توجه به فشار پایین عملیاتی، فاز گاز رفتاری مانند مخلوط گاز ایده آل از خود نشان می‌دهد.

- فرآیند جذب همدم (دما ثابت) در نظر گرفته می‌شود.
 - با در نظر گرفتن نسبت طول به قطر ستون جذب، گرادیان جرم و سرعت در جهت شعاعی بستر ناچیز فرض می‌شود.
 - گرادیان فشار در طول زمان و در موقعیت‌های مختلف ستون ثابت است و تحت تأثیر فرآیند جذب (با توجه به مقدار آن) قرار نمی‌گیرد.
 - در سیستم‌های چند جزئی سرعت سیال با توجه به دلیل تغییرات موازنه جرم در امتداد بستر، متغیر است. این تغییرات ناشی از افت فشار کلی و یا جذب مولکول‌ها از فاز سیال می‌باشد.
 - اثر پراکندگی محوری در فاز توده (فاز پیوسته) لحاظ می‌شود.
 - گاز حامل جذب نمی‌شود.
 - خواص فیزیکی فاز گاز (همانند ضریب پراکنش محوری و ضریب انتقال جرم) معادل خواص گاز خوراک در نظر گرفته می‌شود. این خواص همراه با ویژگی‌های جاذب در ستون ثابت فرض می‌شود.
- برای مدلسازی فرآیند جذب در بستر ثابت، با در نظر گرفتن یک عنصر حجمی دیفرانسیل به صورت $dV=A.dz$ (که در آن A سطح مقطع ستون و dz ارتفاع دیفرانسیلی است)، می‌توان فرض کرد که مقدار ماده‌ای که بر روی جاذب جذب می‌شود یا در فاز خلل فرج (کسر خالی) آن عنصر حجمی انباشته می‌گردد باید با اختلاف میان جریان ورودی به عنصر حجمی و خروجی از آن برابر باشد. جرم ورودی و خروجی از طریق دو مکانیسم جریان همرفت و پراکندگی محوری انتقال می‌یابد. بر این اساس، معادله کلی تعادل جرم به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۳].

$$\dot{N}_{accu.} + \dot{N}_{ads.} = \dot{N}_{adv.} + \dot{N}_{disp.} \quad (1)$$

در این رابطه، $\dot{N}$ نشان دهنده نرخ تغییرات زمانی مقدار گونه جذب شونده است و زیرنویس‌ها به ترتیب به فرآیندهای انباشت (تجمع)، جذب سطحی، حرکت جابجایی و پراکندگی محوری اشاره دارند. بنابراین، معادله موازنه جرم بر پایه چهار عبارت اصلی انباشت، جابجایی، پراکنش و جذب تدوین شده است:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial p_i(t,z)}{\partial t} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial (v(t,z)p_i(t,z))}{\partial z} + \frac{1}{RT} D_i \frac{\partial^2 p_i(t,z)}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_P \frac{\partial \bar{q}_i(t,z)}{\partial t} \quad (2)$$

با استفاده از مدل انتقال جرم LDF^۱:

$$\frac{\partial \bar{q}_i(t,z)}{\partial t} = k_i(q_{eq,i} - \bar{q}_i) \quad (3)$$

به دلیل جذب و پراکندگی، سرعت بین ذره ای v در بستر جذب ثابت نیست. برای محاسبه پروفیل سرعت، موازنه مواد برای مخلوط کلی با جمع کردن معادله (۲) روی همه اجزاء:

$$\frac{\partial p_T}{\partial t} = -\frac{\partial (vp_T)}{\partial z} + \sum_{i=1}^{N_c} \left(D_i \frac{\partial^2 p_i}{\partial z^2} - RT \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_P k_i(q_{eq,i} - \bar{q}_i) \right) \quad (4)$$

¹ Linear Driving Force

فشار کل در امتداد ستون با زمان ثابت است و در طول ستون دارای یک گرادیان ثابت است. بنابراین، معادله (۴) مطابق زیر اصلاح شده است.

$$p_T \frac{\partial v}{\partial z} = \sum_{i=1}^{N_c} \left(D_i \frac{\partial^2 p_i}{\partial z^2} - RT \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_p k_i (q_{eq,i} - \bar{q}_i) \right) - v \frac{\partial p_T}{\partial z} \quad (5)$$

گرادیان فشار را می توان با استفاده از معادله ارگون مطابق روش زیر محاسبه کرد [۱۴]. معادله ارگون هر دو اثر ویسکوزیته و اینرسی را در نظر می گیرد. جدای از معادله ارگون، معادلات دارسی [۱۵] و کارمان-کوزنی [۱۶] را نیز می توان استفاده کرد اما این معادلات فقط برای جریان های ویسکوز معتبر هستند.

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 \mu L}{d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_B)^2}{(\varepsilon_B)^3} v + \frac{1.75 L \rho_f}{d_p} \frac{(1 - \varepsilon_B)^2}{(\varepsilon_B)^3} v |v| \quad (6)$$

در معادله (۶) $\Delta p/L$ گرادیان فشار در داخل ستون به طول L ، μ ویسکوزیته دینامیکی، d_p قطر ذره، ε_B تخلخل بستر، ρ_f چگالی سیال، v سرعت سطحی است. معادلات (۲)، (۳) و (۵) با هم حل می شوند تا پروفیل غلظت برای همه اجزای داخل ستون به دست آید. در ابتدا ستون فقط با گاز حامل پر می شود. گاز حامل جذب نمی شود و از این رو، بارگذاری تعادلی آن صفر است. در شروع مدل سازی، فشار گاز حامل برابر با فشار کل داخل ستون است. همچنین فرض شده است که گرادیان فشار ثابت است و می توان آن را از معادله (۶) محاسبه کرد. بنابراین، در $t = 0$ داریم:

$$\sum_{i=1}^{N_c} D_i \frac{\partial^2 p_i(t, z)}{\partial z^2} = D_{carrier-gas} \frac{\partial^2 p_{carrier-gas}(t, z)}{\partial z^2} \quad (7)$$

$$= D_{carrier-gas} \frac{\partial^2 p_T(t, z)}{\partial z^2} \quad (8)$$

$$= 0 \quad (9)$$

با استفاده از معادله (۵)، بدست می آوریم:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{1}{p_T(z)} \left[v \frac{\partial p_T}{\partial z} \right] \quad (10)$$

$$\frac{\partial v}{v} = - \frac{1}{p_T(z)} \left[\frac{\partial p_T}{\partial z} \right] dz \quad (11)$$

ادغام هر دو طرف نتیجه می دهد:

$$\int_{v^{in}}^v \frac{dv}{v} = - \left[\frac{\partial p_T}{\partial z} \right] \int_0^z \frac{1}{p_T(z)} dz \quad (12)$$

$$\ln\left(\frac{v}{v^{in}}\right) = - \left[\frac{\partial p_T}{\partial z} \right] \int_0^z \frac{1}{p_T + \frac{\partial p_T}{\partial z} z} dz \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{v}{v^{in}}\right) = \ln\left(\frac{p_T^{in}}{p_T^{in} + \frac{\partial p_T}{\partial z} z}\right) \quad (14)$$

$$v = v^{in} \left(\frac{p_T^{in}}{p_T^{in} + \frac{\partial p_T}{\partial z} z} \right) \quad (15)$$

$$p_T(t, z) = p_T^{in} + \frac{\partial p_T}{\partial z} z \quad (16)$$

معادله (۱۵) نشان می‌دهد که در $t = 0$ ، سرعت با موقعیت داخل ستون جاذب نسبت معکوس دارد. در ابتدا فشار گاز حامل برابر با فشار کل است که در معادله شماره (۱۷) نشان داده شده است:

$$p_{carrier\ gas}(t = 0, z) = p_T(t = 0, z) \quad (17)$$

فشارهای جزئی برای تمام اجزای دیگر در داخل ستون به جز در ورودی صفر است. همچنین بارهای جذب برای اجزا در ابتدا صفر است:

$$p_{carrier\ gas}(t = 0, z > 0) = 0 \quad (18)$$

$$\bar{q}_i(t = 0, z) = 0 \quad (19)$$

در ورودی ستون، فشارهای جزئی برای هر جزء ثابت است. سرعت نیز در ورودی ثابت است. در خروجی، گرادیان فضایی فشارهای جزئی صفر در نظر گرفته می‌شود.

$$v(t, z = 0) = \frac{u^{in}}{\varepsilon_B} \quad (20)$$

شرایط مرزی دیریکله، شامل غلظت در ورودی ستون به صورت زیر می‌باشد:

$$p_i(t, z = 0) = y_i^{in} p_T^{in} \quad (21)$$

شرایط مرزی نویمان، شامل تغییرات غلظت در خروجی بستر به صورت زیر بیان می‌شود.

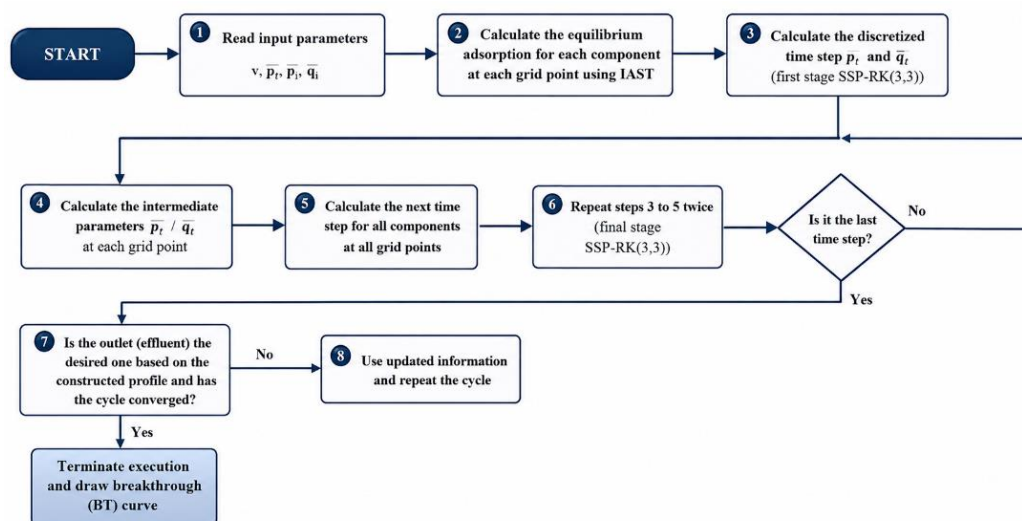
$$\frac{\partial p_i(t, z = L)}{\partial z} = 0 \quad (22)$$

۳. روش حل معادلات با روش خطوط

دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره ای تعریف شده با گسسته‌سازی مکانی با روش تفاضل محدود^۱ بالادست^۲ تبدیل به معادلات دیفرانسیل معمولی می‌شوند و سپس با روش رانگ-کوتا مرتبه سوم حل می‌شود. برای به دست آوردن میزان جذب تعادلی از روش IAST در هر گام زمانی با فراخوانی نرم افزار pyIAST استفاده می‌شود [۱۷]. شکل ۳ الگوریتم محاسبه منحنی‌های رخنه را نشان می‌دهد.

^۱ Finite difference method

^۲ Upwind



شکل ۳. مراحل حل معادلات دیفرانسیلی مدل دینامیکی جذب در بستر ثابت

Figure 3. Flowchart of the solution procedure for the differential equations of the fixed-bed dynamic adsorption model. در جدول ۱ پارامترهای ورودی برای مدل سازی ستون جذب آورده شده است.

جدول ۱. پارامترهای ورودی برای مدل سازی ستون جذب

Table 1. Input parameters for the adsorption column model.

Input Parameter	Value	Reference
Mass transfer coefficient, (k_LDF) (s ⁻¹)	0.06	[7]
Column length, (m)	0.0786, 0.30	—
Superficial inlet gas velocity, (m s ⁻¹)	0.001, 0.0026, 0.010, 0.100	—
Adsorbent density, (kg m ⁻³)	570	[7]
Bed porosity	0.40	—
Spherical particle diameter, (mm)	1.0	—

لازم به ذکر است که داده های مورد نیاز مدل ایزوترمال مورد نیاز از کار قبلی انجام شده [۱۸] استخراج و در جدول ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای برازش همدمای جذب مدل سازی شده CO₂ و N₂ در بستر ثابت برای CALF-20.

Table 2. Fitted adsorption isotherm parameters of CO₂ and N₂ for CALF-20 in the fixed-bed adsorption model.

Gas	q_{m1}	$K_1(\text{Pa}^{-1})$	q_{m2}	$K_2(\text{Pa}^{-1})$	R^2	Model
CO ₂	2.875	1.842×10^{-5}	3.531	1.842×10^{-5}	0.999	Dual Site Langmuir
N ₂	6.822	8.276×10^{-7}	0.530	3.926×10^{-7}	0.999	

به منظور تعیین تعداد نقاط شبکه و همچنین گام زمانی از دو رابطه زیر استفاده شد [۱۳] و کوچکترین گام زمانی

محاسبه شده با این دو معیار انتخاب می شود .

$$0/1 \leq \frac{u\Delta t}{\Delta z} \leq 0/5 \quad (23)$$

$$0/1 \leq \frac{D_{ax}\Delta t}{\Delta z^2} \leq 0/5 \quad (24)$$

ظرفیت عملیاتی، مقدار دی اکسید کربن جذب شده به ازای هر واحد جرم جاذب است، وقتی که بستر تا نقطه رخنه از پیش تعیین شده که معمولاً یک تا پنج درصد می باشد، بارگیری شود و بر اساس معادلات زیر محاسبه می شود [۱۳].

$$m_{CO_2,ads}(t_b) = \dot{n}_{CO_2,in} t_b - \int_0^{t_b} \dot{n}_{out}(t) y_{CO_2,out}(t) dt \quad (25)$$

$$m_{CO_2,ads}(t_b) = \dot{n}_{CO_2,in} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{y_{CO_2}(t)}{y_{CO_2,in}}\right) dt \quad (26)$$

$$q_{work} = \frac{m_{CO_2,ads}(t_b)}{m_{ads}} (\text{mol kg}^{-1}) \quad (27)$$

لازم به ذکر است که در صورتی که مقدار باقیمانده ماده جذب شونده در فرآیند احیا بستر موجود باشد، بایستی از مقدار محاسبه شده در معادله (۲۷) کم شود. در این پژوهش تنها فرآیند جذب در نظر گرفته می شود. انتخاب پذیری، توانایی یک جاذب برای جذب ترجیحی یک جزء خاص از مخلوط گازی نسبت به سایر اجزا است. این خاصیت معمولاً به صورت نسبت ضرایب توزیع یا نسبت مقدار جذب دو ماده در شرایط تعادلی بیان می شود. به عبارت دیگر، انتخاب پذیری نشان می دهد که یک جاذب تا چه حد یک مولکول (مانند CO_2) را نسبت به مولکول دیگر (مانند N_2) ترجیح می دهد و با استفاده از معادلات زیر محاسبه می شود.

$$q_i^{eq} = \frac{\dot{n}_{total,in}}{m_{ads}} \int_0^\infty (y_{i,in} - y_i(t)) dt \quad (28)$$

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}^{eq} / q_{N_2}^{eq}}{y_{CO_2,in} / y_{N_2,in}} \quad (29)$$

معیارهای مختلفی برای محاسبه بهره وری یک ستون جذب وجود دارد . جدول زیر این معیارها و روش محاسبه آنها را به صورت خلاصه نشان می دهد.

جدول ۳. پارامترهای مورد استفاده برای محاسبه بهره وری یک ستون جذب

Table 3. Parameters used for calculating the adsorption column productivity.

Metric	Definition	How to obtain
Breakthrough time t_b	Time at which outlet CO_2 reaches the threshold (e.g., 5 % of inlet)	Directly read from the breakthrough plot
Stoichiometric time t_{stoich}	Ideal breakthrough time for a sharp front (center of mass of the wave)	$t_{stoich} = \int_0^\infty \left(1 - \frac{y(t)}{y_{in}}\right) dt$ (from the area above the normalized breakthrough curve)
Length of Unused Bed (LUB)	Fraction of bed not utilized at breakthrough	$LUB = \left(1 - \frac{t_b}{t_{stoich}}\right) L$

Metric	Definition	How to obtain
Mass-Transfer Zone height (MTZ)	Axial distance of the concentration front	If axial data available: at a fixed time, distance between positions where $y/y_{in} = 0.05$ and 0.95 . If only outlet data, estimate $MTZ \approx 2 \times LUB$ for symmetric fronts.
Bed utilization	Ratio of working capacity to equilibrium capacity at feed conditions	$\eta = q_{work}/q_{eq}$

۴. نتایج و بحث

۴.۱. آنالیز پایداری روش حل عددی

بر اساس معیارهای تعریف شده معادلات (۲۳-۲۴) یک مطالعه استقلال از شبکه برای اطمینان از پایداری عددی برای داده های مرجع آورده شده در شکل ۴ انجام شد و ۱۰۰ گره محوری همراه با تنظیم گام زمانی ۰/۰۱ ثانیه و CFL^۱ برابر با ۰/۱ با تغییرات ناچیز در زمان شکست (کمتر از ۱٪) کافی تشخیص داده شد (سناریو شماره ۵). نتایج آنالیز در جدول زیر نمایش داده شده است.

جدول ۴. نتایج آنالیز پایداری

Table 4. Results of the numerical stability assessment.

Scenario	Relative Error (%)	Breakthrough Time (min)	Number of Grid Points	Time Step (s)	Remarks
1	—	—	50	0.10	Unstable
2	—	—	100	0.10	Unstable
3	0.62	123.18	50	0.017	Oscillatory
4	1.19	122.46	50	0.010	Stable
5	0.15	124.13	100	0.010	Stable
6	1.19	122.46	50	0.001	Stable
7	0.00	123.94	100	0.001	Reference

¹ Courant-Friedrichs-Lewy condition

۴.۲. اعتبار سنجی مدل

به منظور بررسی عملکرد مدل تهیه شده، این مدل با داده های ورودی یک برج جذب تجربی اعتبار سنجی شد و نتایج بدست آمده با داده های تجربی مقایسه شد. داده های ورودی پژوهش مرجع اعتبار سنجی در جدول زیر آورده شده است [۷].

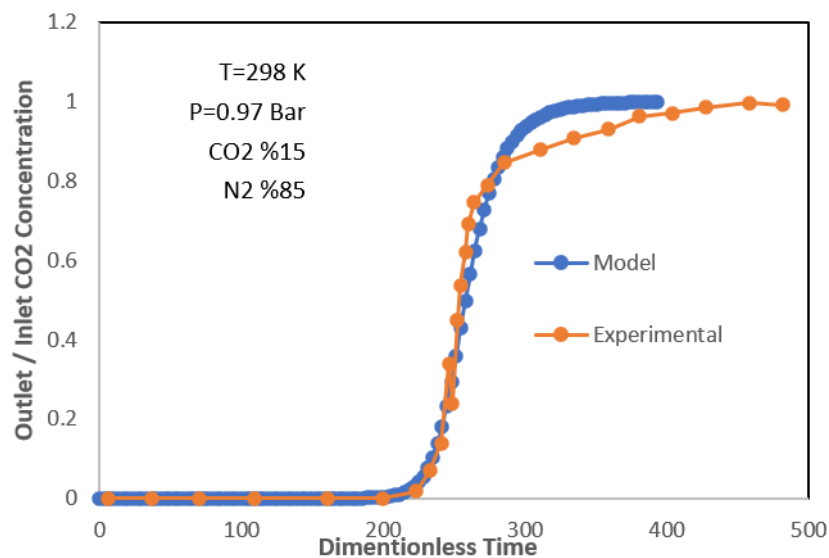
جدول ۵. داده های ورودی پژوهش مرجع اعتبار سنجی.

Table 5. Input data from the reference study used for model validation.

Parameter	Sym.	Units	Value	Source
Column properties				
Column length	L	m	0.0786	measured
Inner column diameter	d _{in}	m	0.0282	measured
Outer column diameter	d _{out}	m	0.0318	measured
Bed voidage	ε	—	0.4	measured
Particle voidage	ε _p	—	0.35	assumed
Tortuosity	τ	—	3	assumed
Adsorbent mass	m _{ads}	g	16.7	measured
Properties and constants				
Universal gas constant	R	m ³ bar mol ⁻¹ K ⁻¹	8.314 × 10 ⁻⁵	standard
Adsorbent particle density	ρ _p	kg m ⁻³	570	measured
Column wall density	ρ _w	kg m ⁻³	7800	standard
Specific heat capacity	C _{p,g}	J kg ⁻¹ K ⁻¹	(He) 5200, (CO ₂) 841, (N ₂) 1040	NIST database
Specific heat capacity of adsorbed phase	C _{p,a}	J kg ⁻¹ K ⁻¹	C _{p,g}	assumed
Specific heat capacity of adsorbent	C _{p,s}	J kg ⁻¹ K ⁻¹	1371	fitted
Specific heat capacity of column wall	C _{p,w}	J kg ⁻¹ K ⁻¹	502	standard
Fluid viscosity	μ	kg m ⁻¹ s ⁻¹	1.812 × 10 ⁻⁵	standard
Molecular diffusion	D _m	m s ⁻²	1.496 × 10 ⁻⁵	standard
Effective gas thermal conductivity	K _z	W m ⁻¹ K ⁻¹	0.4	fitted

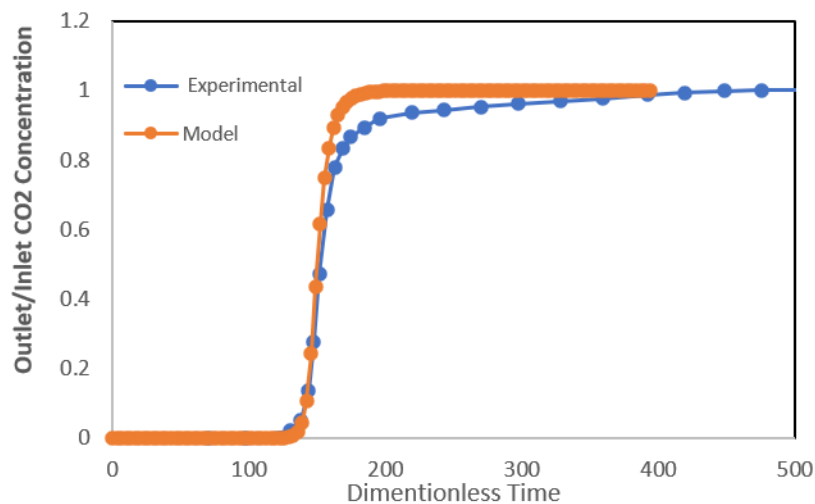
Thermal conductivity of column wall	K_w	$W\ m^{-1}K^{-1}$	16	standard
Internal heat transfer coefficient	h_{in}	$W\ m^{-2}K^{-1}$	6.963	fitted
External heat transfer coefficient	h_{out}	$W\ m^{-2}K^{-1}$	14	fitted

نتایج نشان داده شده در شکل های ۴-۵ توانایی مدل در پیش بینی زمان رخنه و ناحیه انتقال جرم را به خوبی نشان می دهد. اختلاف در پیش بینی زمان رخنه یک درصد که بر اساس درصد اختلاف با داده های تجربی زمان رخنه یک درصد مرجع محاسبه شده، برای هر دو حالت کمتر از ۵ درصد می باشد.



شکل ۴. منحنی های رخنه سیستم دوجزئی CO_2/N_2 بستر ثابت حاوی جاذب CALF-20

Figure 4. Breakthrough curves for the CO_2 / N_2 binary system in a fixed-bed column packed with CALF-20.

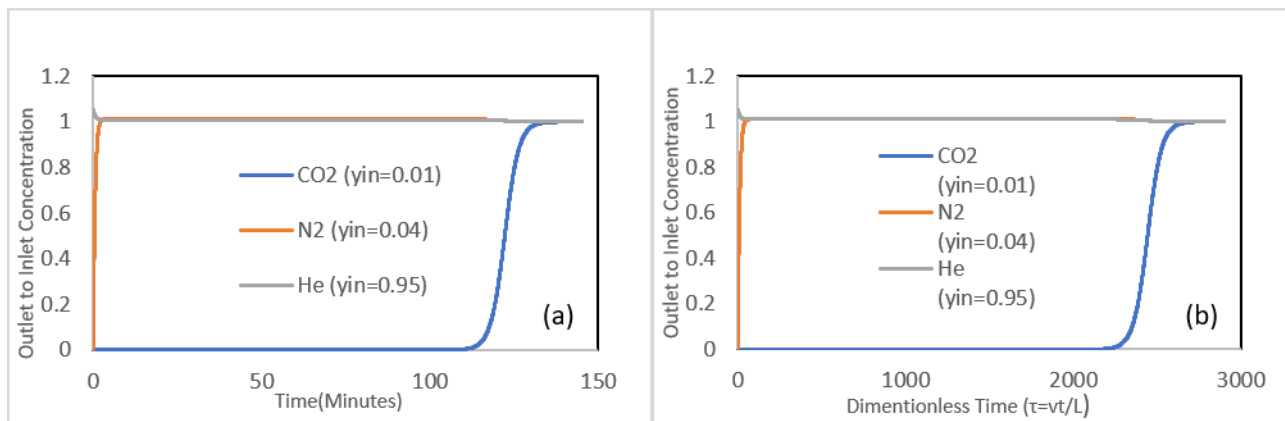


شکل ۵. منحنی‌های رخنه سیستم دوجزئی CO₂/N₂ در بستر ثابت حاوی جاذب CALF-20

Figure 5. Breakthrough curves for the CO₂ /N₂ binary system in a fixed-bed column packed with CALF-20.

۴.۳. ارزیابی عملکرد جاذب

به منظور بررسی رفتار دینامیکی جذب و ارزیابی عملکرد جاذب CALF-20 در شرایط جریان پیوسته، مدل سازی منحنی رخنه برای سیستم سه جزئی He/CO₂/N₂ با کسر مولی (۰/۹۵، ۰/۰۱، ۰/۰۴) در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار کل ۱ بار انجام شد. شرایط هندسی و عملیاتی ستون شامل طول ستون ۰/۳ متر، تخلخل بستر ۰/۴، چگالی ذرات ۵۷۰ کیلوگرم بر مترمربع، سرعت بین ذره‌ای ورودی ۰/۱ متر بر ثانیه و گرادیان فشار صفر در نظر گرفته شد. همچنین برای حل عددی معادلات حاکم، از ۱۰۰ نقطه شبکه در راستای ستون و گام زمانی ۰/۰۰۱ ثانیه استفاده گردید. نتایج تغییرات نسبت غلظت خروجی به ورودی گازها (C/C₀) بر حسب زمان واقعی در شکل (۶a) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، گاز هلیوم به عنوان جزء غیر قابل جذب و گاز حامل، تقریباً بلافاصله از ستون عبور کرده و مقدار C/C₀ آن در کل بازه زمانی نزدیک به واحد باقی میماند. این رفتار بیانگر عدم برهم کنش هلیوم با سطح جاذب و صحت فرض غیر جاذب بودن آن در مدل سازی است. در مقابل، CO₂ به دلیل برهم کنش قوی با سایت های فعال جاذب، برای مدت زمان قابل توجهی در بستر نگه داشته میشود. مطابق شکل (۶a)، مقدار C/C₀ برای CO₂ تا حدود ۱۲۰ دقیقه نزدیک به صفر باقی مانده و پس از آن افزایش ناگهانی مشاهده میشود که نشان دهنده اشباع تدریجی بستر و آغاز رخنه CO₂ است. این تأخیر زمانی بیانگر ظرفیت جذب بالا و گزینش پذیری مناسب جاذب CALF-20 نسبت به CO₂ در حضور گازهای رقیب میباشد. رفتار گاز N₂ بین دو گاز He و CO₂ قرار دارد. نیتروژن به دلیل برهم کنش ضعیف تر با سطح جاذب، زودتر از CO₂ دچار رخنه شده و مقدار C/C₀ آن در زمان های ابتدایی تر افزایش می یابد. این پدیده نشان دهنده رقابت جذب میان CO₂ و N₂ و اشغال ترجیحی سایت های فعال توسط CO₂ است که منجر به تضعیف جذب N₂ در بستر می شود. بمنظور تعمیم پذیری نتایج و حذف وابستگی به مقیاس زمانی و طول ستون، منحنی رخنه به صورت بدون بعد بر حسب زمان بدون بعد ($\tau = tV/L$) نیز ترسیم شده است که در شکل (۶b) ارائه می شود. مشاهده شده الگوی کلی رخنه و ترتیب خروج اجزا در قالب بدون بعد نیز حفظ شده و نتایج از پایداری عددی مناسبی برخوردار هستند. این موضوع نشان می دهد که رفتار دینامیکی سیستم مستقل از مقیاس بوده و قابلیت تعمیم به شرایط عملیاتی مشابه را دارد.

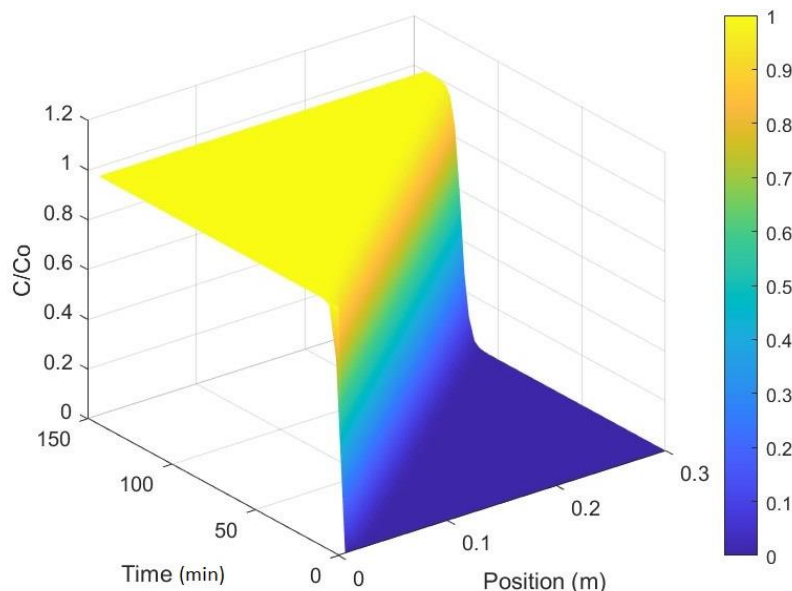


شکل ۶. منحنی‌های رخنه مخلوط گاز سه جزئی He/CO₂/N₂ در جاذب CALF-20 (a) بر حسب زمان واقعی و (b) بر حسب

$$\tau = tv/L$$

Figure 6. Breakthrough curves of the He/CO₂ /N₂ ternary gas mixture in a fixed-bed column packed with CALF-20: (a) as a function of real time and (b) as a function of the dimensionless time, $\tau = \frac{tv}{L}$.

نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که CO₂ به سرعت در نواحی ابتدایی بستر جذب شده و ناحیه انتقال جرم مشخصی تشکیل می‌دهد، در حالی که N₂ تقریباً بدون تأخیر از بستر عبور می‌کند. این رفتار بیانگر انتخاب‌پذیری بالای جاذب CALF-20 نسبت به CO₂ است. منحنی‌های شکست CO₂ وابستگی قابل توجهی به سرعت ورودی و ترکیب خوراک نشان می‌دهند، در حالی که تأثیر افت فشار خطی بر عملکرد کلی بستر محدود است. در شکل ۷ نمودار سه بعدی برای مخلوط سه جزئی بالا نمایش داده شده است.



شکل ۷. منحنی رخنه سه بعدی سیستم سه جزئی He/CO₂/N₂ در جاذب CALF-20 در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱ بار

بر حسب زمان واقعی برای کسر مولی ورودی (۰/۹۵، ۰/۰۱، ۰/۰۴).

Figure 7. Three-dimensional breakthrough curves of the He/CO₂ /N₂ ternary gas mixture in a fixed-bed column packed with CALF-20 at 298 K and 1 bar, plotted as a function of real time for an inlet gas composition of (0.95, 0.01, 0.04) mole fraction (He, CO₂, N₂).

۴,۴. ظرفیت کاری، انتخاب پذیری و بهره وری

پارامترهای مورد نیاز برای تحلیل بهره وری ستون و جاذب بر اساس معادلات بخش ۲ و داده های بخش ۳,۳ ولی با تغییر درصد مولی گاز ورودی برای سیستم دوجزئی CO₂/N₂ با کسر مولی (۰/۱۵، ۰/۸۵) محاسبه و نتایج در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵. نتایج بهره وری جاذب و ستون

Table 5. Adsorbent and adsorption column productivity results.

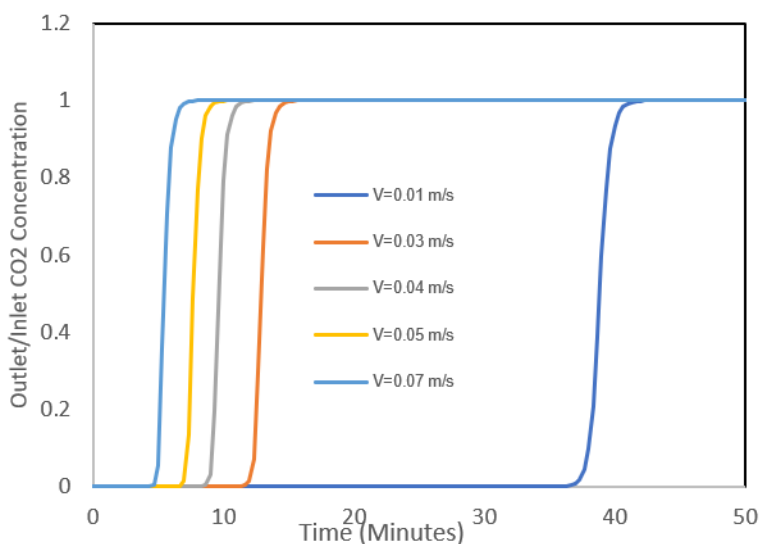
Parameter	Value	Unit
CO ₂ breakthrough time (criterion: C/C ₀ = 0.01)	15.78	s
Stoichiometric time	16.61	s
Working capacity (dynamic loading at breakthrough)	2.24	mol kg ⁻¹
Equilibrium CO ₂ capacity (at feed: 15 % CO ₂ , 85 % N ₂ , 298 K, 1 bar)	2.35	mol kg ⁻¹
Bed utilisation ($\eta = q_{work} / q_{eq}$)	95.3	%
Length of unused bed (LUB)	1.49	cm
Mass-transfer zone length (MTZ) (Δz between C/C ₀ = 0.05 and 0.95 at t = 15.5 s)	2.32	cm
CO ₂ /N ₂ selectivity (equilibrium)	~320	—

بر اساس نتایج ارائه شده، ستون حاوی جاذب CALF-20 گزینش پذیری بسیار خوبی در برابر CO₂/N₂ نشان می دهد (حدود ۳۲۰) و جبهه غلظت با شیب زیاد دارد (ارتفاع ناحیه انتقال جرم $\approx 2/3$ سانتی متر). بر اساس معیار شکست انتخابی (۱٪ از غلظت CO₂ ورودی)، ظرفیت عملیاتی دینامیک به ۲/۲۴ مول بر کیلوگرم می رسد (بیش از ۹۵٪ ظرفیت تعادلی) که نشان دهنده بهره وری بسیار بالای بستر است.

۴,۵. اثرات سرعت بر منحنی رخنه

سرعت سیال کنترل کننده زمان ماند سیال در بستر می باشد. سرعت بالاتر به معنی زمان تماس کمتر سیال با جاذب و در نتیجه زمان کوتاه تر رخنه و کاهش راندمان ظرفیت جذب بستر می باشد. از طرف دیگر کاهش سرعت امکان استفاده بهینه

از ظرفیت جذب بستر را ایجاد می کند ولی ریسک کانالیزه شدن جریان و افت فشار در بستر نیز بالاتر می رود. در صنعت بهینه سازی ظرفیت جذب با انتخاب سرعت مناسب بسیار اهمیت دارد. به منظور بررسی سرعت گاز ورودی بر رفتار دینامیکی جذب و ارزیابی عملکرد جاذب CALF-20 در شرایط جریان پیوسته، مدل سازی منحنی رخنه برای سیستم دوجزئی CO_2/N_2 با کسر مولی (۰/۸۵، ۰/۱۵) در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار کل ۱ بار در پنج سرعت متفاوت ورودی بستر برابر با ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۰۷ متر بر ثانیه انجام شد. شرایط هندسی و عملیاتی ستون شامل طول ستون ۰/۷۸ متر، تخلخل بستر ۰/۴، چگالی ذرات ۵۷۰ کیلوگرم بر مترمربع، گرادیان فشار صفر و ضریب انتقال جرم 0.06 s^{-1} در نظر گرفته شد و از اثرات اختلاط محوری صرف نظر شد. شکل ۸ نتایج این مدل سازی برای گاز کربن دی اکسید را نشان می دهد که بیانگر انتقال منحنی رخنه به سمت راست بر اثر کاهش سرعت می باشد.



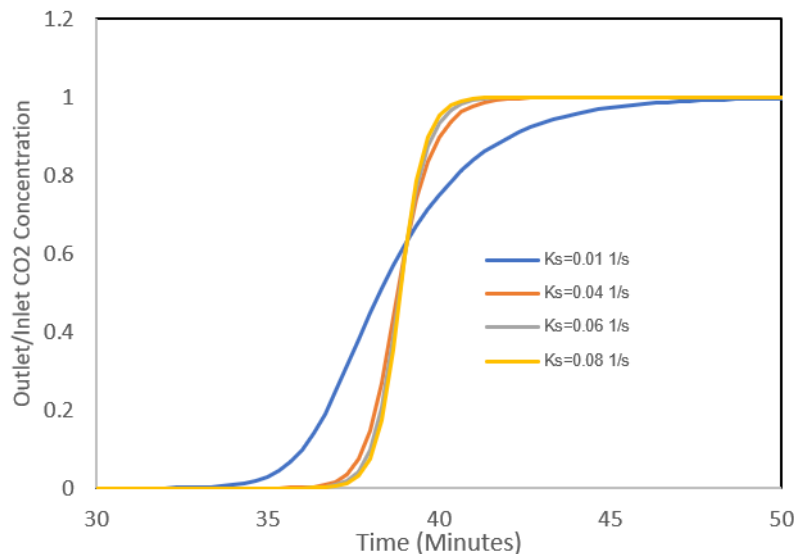
شکل ۸ اثر تغییرات سرعت بر منحنی رخنه گاز کربن دی اکسید در سیستم دوجزئی CO_2/N_2 .

Figure 8. Effect of superficial gas velocity on the CO_2 breakthrough curves in the CO_2/N_2 binary system.

۴.۶. اثرات ضریب نفوذ مولکولی بر منحنی رخنه

ضریب نفوذ مولکولی تعیین کننده سرعت حرکت مولکول جذب شونده از توده گاز به سطح جاذب و درون جاذب می باشد. هر چه این پارامتر بزرگتر باشد منطقه انتقال جرم منحنی رخنه عرض کمتری خواهد داشت و استفاده بهینه تری از بستر جذب صورت خواهد گرفت. در کاربردهای صنعتی بهبود این پارامتر با تغییر سایز ذرات جاذب، ساختار جاذب (سایز حفرات) و افزایش تلاطم سیال انجام می شود. به منظور بررسی تغییرات ضریب انتقال جرم بر رفتار دینامیکی جذب و ارزیابی عملکرد جاذب CALF-20 در شرایط جریان پیوسته، مدل سازی منحنی رخنه برای سیستم دوجزئی CO_2/N_2 با کسر مولی (۰/۸۵، ۰/۱۵) در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار کل ۱ بار در چهار ضریب انتقال جرم ۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۶ و 0.06 s^{-1} انجام شد. شرایط هندسی و عملیاتی ستون شامل طول ستون ۰/۷۸ متر، تخلخل بستر ۰/۴، چگالی ذرات

۵۷۰ کیلوگرم بر مترمربع و سرعت ورودی برابر با ۰/۰۱ متر بر ثانیه و گرادیان فشار صفر و با صرفنظر از اثرات اختلاط محوری انجام شد. شکل ۹ نتایج این مدل سازی برای گاز کربن دی اکسید را نشان می دهد که بیانگر تغییر شکل بخش انتقال جرم و کاهش عرض این ناحیه در منحنی رخنه و در نتیجه کاهش ۲۵ درصدی زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل با افزایش این ضریب می باشد.



شکل ۹. اثر تغییرات ضریب انتقال جرم بر منحنی رخنه گاز کربن دی اکسید در سیستم دوجزئی CO₂/N₂.

Figure 9. Effect of the LDF mass transfer coefficient on the CO₂ breakthrough curves in the CO₂ /N₂ binary system.

۵. نتیجه گیری

در این تحقیق، یک مدل دینامیکی جامع برای مدل سازی جذب دوجزئی CO₂/N₂ در بستر ثابت پر شده با جاذب فلز-آلی CALF-20 توسعه داده شد. معادلات حاکم شامل موازنه جرم جزء، موازنه جرم کلی، سینتیک LDF و تعادل چندجزئی با روش IAST با استفاده از گسسته سازی مکانی به روش تفاضل محدود بالادست و حل زمانی به روش رانگ-کوتا مرتبه سوم حل گردیدند. مطالعه استقلال از شبکه نشان داد که ۱۰۰ گره محوری و گام زمانی ۰/۰۱ ثانیه با خطای کمتر از ۱٪ در زمان رخنه، نتایج عددی پایدار و قابل قبولی ارائه می دهد. مدل با موفقیت با داده های تجربی نگوین [۷] اعتبارسنجی شد و میانگین انحراف کمتر از ۵٪ در پیش بینی منحنی های رخنه حاصل گردید که نشان دهنده دقت بالای مدل در توصیف جذب رقابتی است. ارزیابی عملکرد جاذب CALF-20 با استفاده از شاخص های کمی نظیر ظرفیت کاری (۲/۲۴ مول بر کیلوگرم)، انتخاب پذیری دینامیکی (حدود ۳۲۰)، بازده بستر (۹۵/۳٪)، طول بستر استفاده نشده (۱/۴۹ سانتی متر) و طول ناحیه انتقال جرم (۲/۳۲ سانتی متر) انجام شد. نتایج نشان داد که CALF-20 انتخاب پذیری بسیار بالایی نسبت به CO₂ در حضور N₂ دارد و ظرفیت کاری آن برای شرایط خوراک حاوی ۱۵٪ CO₂ (مشابه گاز دودکش) در محدوده قابل قبولی قرار دارد. بررسی پارامتری نشان داد که افزایش سرعت ورودی از

۰/۰۱ به ۰/۰۷ متر بر ثانیه، زمان رخنه را به شدت کاهش می دهد، در حالی که افزایش ضریب انتقال جرم از ۰/۰۱ به ۰/۰۸ بر ثانیه، شیب منحنی رخنه را افزایش داده و ناحیه انتقال جرم را فشرده تر می کند. مدل حاضر توانایی بالایی در پیش بینی رفتار دینامیکی جذب CO₂ در بستر ثابت داشته و می تواند به عنوان گام اولیه طراحی مفهومی برای واحدهای جذب پس از احتراق مورد استفاده قرار گیرد. برای کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ، توسعه مدل به حالت غیرهمدم و لحاظ کردن چرخه های جذب-واجذب (مانند TSA یا VSA) به عنوان چشم انداز آینده پیشنهاد می شود.

علائم انگلیسی

A	مساحت، سطح مقطع، m^2
C	غلظت، mol/m^3
D	ضریب نفوذ مولکولی، m^2/s
d	شعاع دایره، meter
k	ضریب انتقال جرم، $1/s$
$\dot{N}$	تغییرات زمانی مقدار جذب شونده، mol/s
$\dot{n}$	شار مولی، mol/s
P	فشار، پاسکال
q	میزان جذب، mol/kg
R	ثابت جهانی گازها، $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
T	درجه حرارت، K
t	زمان، second
u	سرعت ظاهری، m/s
v	سرعت بین ذره ای، m/s
y	کسر مولی

علائم یونانی

Δ	گرادیان
ε	تخلخل
μ	ویسکوزیته، $Pa\cdot s$
ρ	چگالی، kg/m^3
α	انتخاب پذیری
η	بهره وری ستون جذب

زیرنویس

ads	جاذب
B	بستر
b	رخنه
e	موثر

سیال	f
جزء	i
ورودی به بستر	in
مولکولی، جرم	m
خروجی از بستر	out
ذره	p
راکتور	R
مجموع	T
کاری/عملیاتی	$work$
	بالانویس
شرایط مرجع	*
تعادلی	eq

۶. منابع

- [1] Hussin, F., & Aroua, M. K. (2020). Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). *Journal of Cleaner Production*, 253, Article 119707. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119707>
- [2] Rajagopalan, A. K., Avila, A. M., & Rajendran, A. (2016). Do adsorbent screening metrics predict process performance? A process optimisation based study for post-combustion capture of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 46, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.033>
- [3] Ray, B., Churipard, S. R. & Peter, S.C. (2021). An overview of the materials and methodologies for CO₂ capture under humid conditions. *Journal of Materials Chemistry*, 9(47), 26498-26527.
- [4] Soleimani, B., Niknam Shahrak, M., & Walton, K. S. (2024). The influence of different functional groups on enhancing CO₂ capture in metal–organic framework adsorbents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 163, 105638.
- [5] Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A., & Shamiri, A. (2014). A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(5), 961–988.

- [6] Ghorbani, A., Karimzadeh, R., & Mofarahi, M. (2018). Mathematical modeling of fixed bed adsorption: Influence of main parameters on breakthrough curve. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 52(2), 135–143.
- [7] Nguyen, T. T. T., Lin, J.-B., Shimizu, G. K. H., & Rajendran, A. (2022). Separation of CO₂ and N₂ on a hydrophobic metal–organic framework CALF-20. *Chemical Engineering Journal*, 442(Part 2), 136263.
- [8] Krishnamurthy, S., Rao, V.R., Guntuka, S., Sharratt, P., Haghpanah, R., Rajendran, A., Amanullah, M., Karimi, I.A. and Farooq, S. (2014), CO₂ capture from dry flue gas by vacuum swing adsorption: A pilot plant study. *AIChE J.*, 60: 1830-1842.
- [9] Wilkins, N.S., Rajendran, A. (2019), Measurement of competitive CO₂ and N₂ adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO₂ capture. *Adsorption* **25**, 115–133.
- [10] Patel, H. (2019), Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl Water Sci* **9**, 45.
- [11] Sharma, S., Balestra, S. R. G., Baur, R., Agarwal, U., Zuidema, E., Rigutto, M. S., Calero, S., Vlucht, T. J. H., & Dubbeldam, D. (2023). RUPTURA: simulation code for breakthrough, ideal adsorption solution theory computations, and fitting of isotherm models. *Molecular Simulation*, 49(9), 893-953.
- [12] Siahpoosh, M., Fatemi, S. and Vatani, A. (2009). Mathematical Modeling of Single and Multi-Component Adsorption Fixed Beds to Rigorously Predict the Mass Transfer Zone and Breakthrough Curves. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 28(3), 25-44. doi: 10.30492/ijcce.2009.6844
- [13] Worch, E. (2012). "*Adsorption Technology in Water Treatment*". Boston: DE GRUYTER.
- [14] Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chem Eng Prog*, 48, 89-94.
- [15] Darcy, H. (1856). *Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau: Ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs ville*. Paris: Les fontaines publiques de la ville de Dijon.
- [16] Carman, P. C. (1937). Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150-156.
- [17] Simon, C. M., Smit, B., & Haranczyk, M. (2016). pyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package. *Computer Physics Communications*, 200, 364–380.

- [18] Khodadadi, M. S., & Ghaemi, A. (2025). Predicting flue gas component adsorption in CALF-20: A molecular dynamics study anchored by experimental CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal Advances*, 24, 100931.