

مدلسازی و تحلیل دینامیکی فرآیند جذب دی اکسید کربن در بستر جاذب لانه زنبوری ترکیبی AC/13X/CMS

محمدحسین خواست خدایی^۱، نادیا اسفندیاری^{۲*}، معین نبی پور^۳، بیژن هنرور^۴

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

^{۲*} دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

^۳ استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

^۴ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

پیام نگار: Nadia.esfandiari@iau.ac.ir, n.esfandiari.2013@gmail.com

Dynamic Modeling and Analysis of Carbon Dioxide Adsorption Process in a Hybrid AC/13X/CMS Honeycomb Adsorbent Bed

Mohammad Hossein Khastkhodaei¹, Nadia Esfandiari^{2*}, Moein Nabipour³, Bizhan Honarvar⁴

¹Ph.D. student, Department of Chemical Engineering, Marv.C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

^{2*}Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Marv.C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

³Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Marv.C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

⁴Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Marv.C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

E-mail: Nadia.esfandiari@iau.ac.ir, n.esfandiari.2013@gmail.com

In this study, dynamic modeling and analysis of carbon dioxide adsorption in a hybrid honeycomb adsorbent bed composed of activated carbon, zeolite 13X, and carbon molecular sieve were investigated. The rationale for using this hybrid adsorbent is to take advantage of the complementary properties of its components. Activated carbon provides high specific surface area and diverse diffusion pathways, zeolite 13X offers polar and cationic sites with strong affinity toward CO₂, and carbon molecular sieve contributes microporous structure and molecular sieving effects, which can enhance adsorption capacity and dynamic column performance. In addition, the honeycomb structure provides regular flow channels, reduces pressure drop, and improves gas-solid mass transfer during the adsorption process. A mathematical model was developed based on gas-phase mass balance, the linear driving force kinetic model, and adsorption equilibrium isotherms. The model was validated using experimental adsorption capacity data and the main trends of breakthrough behavior. The

^۲ نویسنده مسئول: نادیا اسفندیاری، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

results showed that increasing pressure enhanced CO₂ adsorption capacity, whereas increasing temperature decreased adsorption capacity, which is consistent with the exothermic nature of physical adsorption. The optimized adsorbent composition containing 30 wt% zeolite 13X and 70 wt% CMS showed the best performance within the investigated operating range. Sensitivity analysis indicated that pressure, adsorbent composition, and temperature were the most influential parameters affecting CO₂ adsorption capacity. The main contribution of this work is the conversion of experimental data for a hybrid honeycomb adsorbent into a validated dynamic modeling framework for analyzing adsorption capacity, breakthrough behavior, and the effects of operating parameters.

Keywords: Dynamic modeling, carbon dioxide adsorption, honeycomb bed, adsorption isotherms, parametric analysis.

چکیده

در این پژوهش، مدل سازی و تحلیل دینامیکی فرآیند جذب دی اکسید کربن در بستر جاذب لانه زنبوری ترکیبی شامل کربن فعال، زئولیت 13X و کربن غربال مولکولی انجام شد. به کارگیری این جاذب ترکیبی، بهره گیری همزمان از ویژگی های مکمل اجزای مختلف است؛ به طوری که کربن فعال با سطح ویژه بالا و مسیرهای نفوذی متنوع به افزایش دسترسی مولکولی کمک می کند، زئولیت 13X به دلیل وجود سایت های قطبی و کاتیونی میل ترکیبی بالایی نسبت به دی اکسید کربن دارد، و کربن غربال مولکولی با ساختار ریزحفره ای و اثر غربال مولکولی، ظرفیت جذب و رفتار دینامیکی ستون را بهبود می دهد. ساختار لانه زنبوری نیز با ایجاد مسیرهای منظم جریان، کاهش افت فشار و بهبود انتقال جرم، بستر مناسبی برای جذب دینامیکی دی اکسید کربن فراهم می کند. مدل ریاضی بر پایه موازنه جرم فاز گاز، سینتیک نیروی محرکه خطی و ایزوترم های تعادلی توسعه یافت و با داده های تجربی ظرفیت جذب و روندهای منحنی رخنه اعتبارسنجی شد. نتایج نشان داد که افزایش فشار موجب افزایش ظرفیت جذب و افزایش دما موجب کاهش آن می شود که با ماهیت گرمای جذب فیزیکی دی اکسید کربن سازگار است. همچنین ترکیب بهینه شامل ۳۰ درصد وزنی زئولیت 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS بالاترین عملکرد را در محدوده شرایط بررسی شده نشان داد. تحلیل حساسیت نشان داد که فشار، ترکیب جاذب و دما به ترتیب بیشترین اثر را بر ظرفیت جذب دارند. سهم اصلی این مقاله، تبدیل داده های تجربی جاذب لانه زنبوری ترکیبی به یک چارچوب مدل سازی دینامیکی قابل اعتبارسنجی برای تحلیل ظرفیت جذب، رفتار رخنه و اثر پارامترهای عملیاتی است.

کلید واژه: مدلسازی دینامیکی، جذب دی اکسید کربن، بستر لانه زنبوری، ایزوترم های جذب، تحلیل پارامتری.

۱- مقدمه

افزایش غلظت دی اکسید کربن در جو به عنوان یکی از مهم ترین عوامل تغییرات اقلیمی و گرمایش جهانی، توجه گسترده ای را به توسعه فناوری های کارآمد برای جذب و جداسازی این گاز جلب کرده است [1]. فرآیندهای مختلفی جهت جذب دی اکسید کربن مثل فرآیند جذب با حلال [۲ و ۳] و جذب سطحی وجود دارد. در این

میان، فرآیندهای جذب سطحی به دلیل مصرف انرژی پایین، سادگی عملیاتی و قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی، به عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای جداسازی دی اکسید کربن از جریان‌های گازی مطرح شده‌اند [۴ و ۵]. در این فرآیندها، انتخاب جاذب مناسب و طراحی بهینه بستر جذب، نقش کلیدی در افزایش راندمان و کاهش هزینه‌های عملیاتی ایفا می‌کند.

جاذب‌هایی مانند کربن فعال (AC) [۶]، زئولیت 13X و کربن غربال مولکولی (CMS) از جمله مواد پرکاربرد در جذب دی اکسید کربن هستند که به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و خواص انتخاب‌پذیری مناسب، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷]. زئولیت 13X به دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی قوی با مولکول دی اکسید کربن، ظرفیت جذب بالایی دارد، در حالی که کربن فعال به عنوان یک جاذب ارزان و در دسترس، برای کاربردهای فشار پایین مناسب است. از سوی دیگر، CMS به دلیل ساختار میکرووحفره‌ای کنترل‌شده، امکان جداسازی سینتیکی گازها را فراهم می‌کند [۸]. با این حال، استفاده از این جاذب‌ها به صورت ذرات مجزا در بسترهای پرشده، با چالش‌هایی نظیر افت فشار بالا، محدودیت انتقال جرم و کاهش پایداری مکانیکی همراه است.

در سال‌های اخیر، توسعه جاذب‌های ساختاریافته به ویژه بسترهای لانه‌زنبوری^۱ به عنوان راهکاری مؤثر برای رفع محدودیت‌های بسترهای متداول مورد توجه قرار گرفته است. این ساختارها به دلیل داشتن کانال‌های منظم، سطح تماس بالا و افت فشار کم، انتقال جرم را بهبود بخشیده و عملکرد جذب را ارتقاء می‌دهند [۹]. مطالعات نشان داده‌اند که بسترهای لانه‌زنبوری در مقایسه با بسترهای پرشده، ضریب انتقال جرم بالاتر و مقاومت انتقالی کمتری دارند، که منجر به افزایش ظرفیت جذب و کاهش زمان رخنه می‌شود. علاوه بر این، ساختارهای مونولیتیک مبتنی بر کربن و زئولیت، قابلیت استفاده در فرآیندهای جذب سطحی با نوسان فشار و دما را داشته و عملکرد مناسبی در شرایط صنعتی از خود نشان داده‌اند [۱۰].

یکی از رویکردهای نوین در این زمینه، استفاده از ساختارهای ترکیبی شامل چند نوع جاذب است که می‌تواند مزایای هر یک از مواد را به صورت همزمان فراهم کند. ترکیب AC، 13X و CMS در یک بستر لانه‌زنبوری، امکان دستیابی به تعادل مناسب بین ظرفیت جذب، نفوذپذیری و استحکام مکانیکی را فراهم می‌سازد. نتایج مطالعات تجربی نشان داده‌اند که ترکیب بهینه این جاذب‌ها، به ویژه نسبت ۳۰٪ زئولیت 13X و ۷۰٪ CMS، منجر به افزایش قابل توجه ظرفیت جذب دی اکسید کربن می‌شود. همچنین، ساختار لانه‌زنبوری موجب افزایش سطح ویژه (تا بیش از $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) و بهبود خواص انتقال جرم در مقایسه با جاذب‌های ذره‌ای می‌شود.

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در مطالعات تجربی، بسیاری از پژوهش‌ها صرفاً بر اندازه‌گیری ظرفیت جذب و رفتار تعادلی تمرکز داشته‌اند و تحلیل‌های عمیق مدلسازی دینامیکی و پیش‌بینی عملکرد سیستم کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در حالی که مدلسازی ریاضی فرآیند جذب، ابزاری قدرتمند برای درک مکانیزم‌های انتقال جرم، تحلیل حساسیت پارامترها و طراحی بهینه سیستم‌های صنعتی محسوب می‌شود [۱۱]. استفاده از مدل‌های

^۱ Honeycomb

سینتیکی مانند LDF و ایزوترم‌های تعادلی نظیر لانگمویر و فروندلیچ، امکان پیش‌بینی رفتار جذب در شرایط عملیاتی مختلف را فراهم می‌کند.

علاوه بر این، تحلیل پارامتری و حساسیت پارامترهای عملیاتی نظیر فشار، دما و دبی جریان، نقش مهمی در بهینه‌سازی فرآیند جذب دارد. مطالعات نشان داده‌اند که فشار به عنوان مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر ظرفیت جذب دی اکسید کربن شناخته می‌شود، در حالی که افزایش دما معمولاً باعث کاهش ظرفیت جذب در فرآیندهای فیزیکی می‌گردد [۱۲]. از سوی دیگر، طراحی هندسی بستر و ترکیب جاذب‌ها نیز تأثیر قابل توجهی بر عملکرد سیستم دارد و باید به صورت همزمان مورد بررسی قرار گیرد.

با وجود مطالعات متعدد درباره جذب دی اکسید کربن بر روی جاذب‌های کربنی، ژئولیتی و کربن غربال مولکولی، بخش قابل توجهی از پژوهش‌های موجود بر جاذب‌های منفرد، بسترهای پر شده معمولی یا بررسی‌های تعادلی متمرکز بوده‌اند. در این مطالعات، معمولاً ظرفیت جذب اشباع، پارامترهای ایزوترم و عملکرد کلی جاذب بررسی شده است؛ اما رفتار دینامیکی ستون، تغییرات زمانی غلظت خروجی، منحنی رخنه، اثر هم‌زمان فشار، دما، دبی جریان و ترکیب جاذب‌ها در یک بستر ساختاریافته لانه‌زنبوری کمتر به صورت منسجم مدل‌سازی شده است. از سوی دیگر، در مقاله تجربی قبلی نویسندگان [۸]، جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی AC/13X/CMS ساخته و عملکرد جذب دی اکسید کربن آن از نظر ظرفیت جذب، ویژگی‌های ساختاری، استحکام مکانیکی و منحنی‌های رخنه بررسی شد. با این حال، آن مطالعه عمدتاً ماهیت تجربی داشت و یک چارچوب پیش‌بینی‌کننده برای تحلیل رفتار دینامیکی ستون و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مختلف ارائه نمی‌کرد. بنابراین، شکاف اصلی که مقاله حاضر به آن پاسخ می‌دهد، نبود یک مدل دینامیکی قابل اعتبارسنجی برای پیش‌بینی رفتار جذب دی اکسید کربن در بستر لانه‌زنبوری ترکیبی AC/13X/CMS است.

بر این اساس، سهم علمی مقاله حاضر در چهار محور اصلی قابل بیان است: نخست، توسعه مدل دینامیکی جذب دی اکسید کربن در ستون لانه‌زنبوری ترکیبی بر پایه موازنه جرم فاز گاز، مدل سینتیکی LDF و ایزوترم‌های تعادلی؛ دوم، استفاده از داده‌های تجربی ظرفیت اشباع و منحنی‌های رخنه برای اعتبارسنجی مدل؛ سوم، تحلیل اثر هم‌زمان فشار، دما، دبی جریان، طول ستون و ترکیب جاذب‌ها بر عملکرد جذب؛ و چهارم، ارائه چارچوبی برای پیش‌بینی رفتار ستون در شرایط عملیاتی مختلف. بنابراین، نوآوری مقاله حاضر صرفاً در معرفی یک جاذب جدید نیست، بلکه در اتصال داده‌های تجربی جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی به یک مدل دینامیکی پیش‌بینی‌کننده و قابل استفاده برای تحلیل و بهینه‌سازی فرآیند جذب دی اکسید کربن است.

با توجه به شکاف پژوهشی بیان شده، هدف مقاله حاضر توسعه و اعتبارسنجی یک مدل دینامیکی برای پیش‌بینی رفتار جذب دی اکسید کربن در بستر لانه‌زنبوری ترکیبی AC/13X/CMS است. این مقاله برخلاف مطالعه تجربی قبلی نویسندگان [۸] که بر ساخت، مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری عملکرد جذب جاذب HZC متمرکز بود، بر مدل‌سازی رفتار زمانی ستون، تحلیل منحنی رخنه و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد جذب تمرکز دارد.

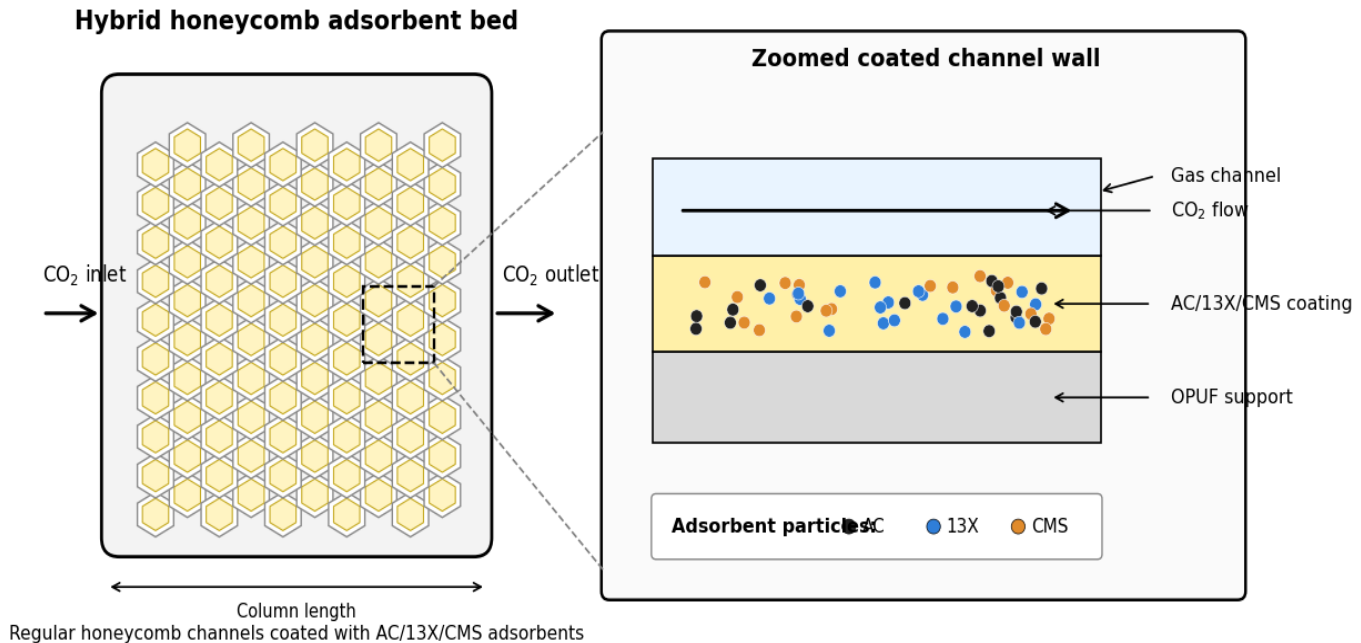
۲- توصیف سیستم و داده‌های تجربی مورد استفاده

در این مطالعه، مدل‌سازی دینامیکی جذب دی‌اکسیدکربن در بستر لانه‌زنبوری ترکیبی شامل کربن فعال، زئولیت 13X و کربن غربال مولکولی انجام شد. جذب مورد بررسی بر پایه فوم پلی‌یورتان سلول‌باز OPUF ساخته شده و پودرهای جذب بر روی دیواره‌های آن لایه‌نشانی شده‌اند. در مقاله حاضر، فرآیند ساخت یا لایه‌نشانی جذب به‌صورت تجربی تکرار نشده است، بلکه مشخصات ساختاری جذب و داده‌های تجربی جذب دی‌اکسید کربن از مقاله تجربی قبلی نویسندگان استفاده شده‌اند. در آن مطالعه، پودرهای کربن فعال، زئولیت 13X و کربن غربال مولکولی پس از آماده‌سازی و اختلاط در نسبت‌های مشخص، با استفاده از چسب اپوکسی به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده بر روی دیواره‌های فوم پلی‌یورتان سلول‌باز با اندازه ۲۵ ppi لایه‌نشانی شدند. سپس نمونه‌های پوشش‌داده‌شده در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۵ ساعت خشک شدند تا جذب کامپوزیتی لانه‌زنبوری پایدار به‌دست آید. بنابراین، مقاله حاضر بر مدل‌سازی دینامیکی و تحلیل داده‌های تجربی موجود تمرکز دارد و جزئیات کامل سنتز، لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی جذب در مرجع [۸] گزارش شده است. در این مطالعه، منظور از جذب ترکیبی AC/13X/CMS تشکیل یک فاز شیمیایی جدید میان اجزای جذب نیست، بلکه تشکیل یک کامپوزیت ساختاریافته لانه‌زنبوری است. در این ساختار، پایه فوم پلی‌یورتان سلول‌باز به‌عنوان اسکلت نگهدارنده و مسیر عبور جریان گاز عمل می‌کند و ذرات جذب شامل AC، 13X و CMS به‌صورت یک لایه پوششی بر روی دیواره‌های کانال‌های لانه‌زنبوری تثبیت می‌شوند. بنابراین، اتصال میان اجزای جذب عمدتاً از نوع اتصال فیزیکی و ساختاری است و از طریق لایه‌نشانی، چسبندگی سطحی و حضور بایندر ایجاد می‌شود، نه از طریق تشکیل پیوند شیمیایی جدید میان AC، 13X و CMS.

از دیدگاه عملکردی، این ساختار را می‌توان یک کامپوزیت جذب لانه‌زنبوری دانست، زیرا اجزای مختلف در یک بستر واحد قرار گرفته و نقش‌های مکمل ایفا می‌کنند. کربن فعال با سطح ویژه بالا و مسیرهای نفوذی متنوع، زئولیت 13X با سایت‌های قطبی و میل ترکیبی بالا نسبت به دی‌اکسید کربن، و CMS با ریزحفرات و اثر غربال مولکولی، به‌صورت هم‌زمان در عملکرد جذب مشارکت دارند. در نتیجه، بهبود عملکرد جذب ترکیبی ناشی از تشکیل فاز جدید نیست، بلکه حاصل ترکیب ساختاری و عملکردی این اجزا در یک بستر لانه‌زنبوری واحد است. لازم به ذکر است که اصطلاح AC/13X/CMS در این مقاله به مجموعه جذب‌های بررسی‌شده اشاره دارد، اما ترکیب بهینه‌ی HZC بر اساس داده‌های تجربی شامل ۳۰ درصد وزنی 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS بوده و در آن سهم AC صفر است.

بر اساس نتایج تجربی مقاله قبلی نویسندگان، ترکیب بهینه جذب شامل ۳۰ درصد وزنی زئولیت 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS بوده که با عنوان HZC معرفی شده است. این نمونه دارای دانسیته 0.636 g/cm^3 ، سطح ویژه BET برابر با $1554/84 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفرات $1/46 \text{ cm}^3/\text{g}$ و اندازه متوسط حفره $37/73 \text{ nm}$ است. شکل ۱ شماتیکی از ساختار بستر جذب لانه‌زنبوری ترکیبی را نشان می‌دهد. در این ساختار، پایه فومی OPUF به‌عنوان بستر

لانه‌زنبوری عمل کرده و ذرات جاذب شامل AC، 13X و CMS بر روی دیواره‌های آن لایه‌نشانی شده‌اند. همچنین مسیر جریان گاز از میان کانال‌های منظم لانه‌زنبوری در شکل مشخص شده است.



شکل ۱. شماتیک ساختار بستر جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی شامل پایه OPUF و لایه‌های جاذب AC، 13X و CMS.

Figure 1. Schematic representation of the hybrid honeycomb adsorbent bed structure, including the OPUF support and AC, 13X, and CMS adsorbent layers.

داده‌های تجربی مورد استفاده برای تعیین پارامترها و اعتبارسنجی مدل از آزمایش‌های جذب دی اکسید کربن خالص در محدوده فشار ۰/۰۲ تا ۴ بار، دمای ۳۰۳ تا ۳۴۳ کلوین و دبی جریان ۵۰ تا ۳۰۰ mL/min استخراج شدند، در حالی که اعتبارسنجی دینامیکی مدل و تحلیل اثر فشار عمدتاً در محدوده ۲ تا ۴ بار انجام شد. محفظه جذب مورد استفاده دارای طول ۲۳ cm و قطر داخلی ۸/۵ cm بوده و دمای سیستم با استفاده از حمام آب ثابت نگه داشته شد. در آزمایش‌های تعادلی، زمان رسیدن به تعادل برابر با ۶ ساعت در نظر گرفته شد و زمانی که تغییر فشار سیستم طی ۱۵ دقیقه کمتر از ۱ kPa بود، حالت تعادل فرض گردید.

مقدار مول‌های جذب‌شده دی اکسید کربن از اختلاف فشار اولیه و نهایی محفظه جذب به‌صورت معادله ۱ محاسبه شد:

$$n_{Gas} = \frac{V_{gc}}{RT_{gc}} \left(\frac{P_i}{Z_i} - \frac{P_f}{Z_f} \right) \quad (1)$$

که در آن، n_{Gas} : نشان‌دهنده تعداد مول‌های گاز جذب‌شده (دی اکسید کربن)، V_{gc} : حجم گاز درون محفظه جذب است (که از اختلاف بین حجم خالص محفظه و حجم جاذب داخل آن تخمین زده می‌شود)، T_{gc} : دمای محفظه جذب، P_i : فشار اولیه محفظه جذب، P_f : فشار نهایی (تعادلی) محفظه جذب، Z_i : ضریب تراکم‌پذیری در فشار اولیه آزمایش، و Z_f : ضریب تراکم‌پذیری در فشار نهایی (تعادلی) آزمایش است.

در این پژوهش، ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson (PR) محاسبه شده است [۱۳]. ظرفیت جذب تجربی نیز از تقسیم مقدار مول‌های جذب‌شده بر جرم جاذب به‌دست آمد.

۲-۱- فرضیات مدل‌سازی

برای توسعه مدل دینامیکی، فرضیات زیر در نظر گرفته شد:

۱. جریان گاز در ستون لانه‌زنبوری یک‌بعدی و در راستای محوری فرض شد.
۲. تغییرات شعاعی غلظت در ستون ناچیز در نظر گرفته شد.
۳. بستر جاذب از نظر تخلخل، دانسیته و خواص انتقال جرم یکنواخت فرض شد.
۴. جذب دی‌اکسید کربن از نوع جذب فیزیکی در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه آزمایش‌ها در محفظه کنترل‌شده و با استفاده از حمام آب انجام شدند، در مدل حاضر برای هر شبیه‌سازی، دمای ستون ثابت و یکنواخت فرض شد. بنابراین، دما به‌عنوان یک پارامتر عملیاتی ورودی در نظر گرفته شد، اما تغییرات موضعی و زمانی دما در داخل بستر در مدل حل نشد. افت فشار در طول ستون نسبت به فشار عملیاتی ناچیز فرض شد.
۵. انتقال جرم شامل انتقال از فاز گاز به سطح جاذب و نفوذ درون ساختار متخلخل جاذب است.
۶. سینتیک جذب با مدل نیروی محرکه خطی LDF توصیف شد.
۷. ظرفیت تعادلی جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ محاسبه شد.
۸. در ابتدای فرآیند، بستر احیاشده فرض شد؛ بنابراین مقدار جذب اولیه در فاز جامد ناچیز در نظر گرفته شد. فرض هم‌دما در این پژوهش به‌عنوان یک تقریب مدل‌سازی برای تمرکز بر موازنه جرم، انتقال جرم و رفتار دینامیکی جذب استفاده شد. اگرچه جذب فیزیکی دی‌اکسید کربن ماهیتی گرمازا دارد، کنترل دمای خارجی محفظه با حمام آب و مقیاس آزمایشگاهی سیستم موجب کاهش تغییرات دمایی قابل توجه در طول آزمایش می‌شود. از این رو، در محدوده داده‌های تجربی مورد استفاده، دمای عملیاتی ۳۰۳ تا ۳۴۳ کلوین به‌صورت مقدار ثابت ورودی برای هر شبیه‌سازی در نظر گرفته شد. با این حال، در مقیاس بزرگ‌تر، دبی‌های بالاتر یا چرخه‌های متوالی جذب و احیا، اثرات حرارتی ممکن است بر ظرفیت جذب و شکل منحنی رخنه اثرگذار باشند؛ بنابراین، توسعه مدل غیرهم‌دما نیازمند افزودن موازنه انرژی به مدل است.
- در مدل حاضر، ستون در هر شبیه‌سازی هم‌دما فرض شد و معادله انرژی به‌صورت مستقل حل نشد. این فرض به‌عنوان تقریب مدل‌سازی برای تحلیل داده‌های آزمایشگاهی تحت کنترل دمایی استفاده شده است و به معنای نادیده‌گرفتن کامل ماهیت گرمازای جذب دی‌اکسید کربن نیست.

۲-۲- معادلات حاکم بر مدل دینامیکی

موازنه جرم دی‌اکسید کربن در فاز گاز ستون با در نظر گرفتن جابه‌جایی محوری، پخش محوری و انتقال جرم به فاز جامد به‌صورت معادله ۲ نوشته شد:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_b \frac{dq}{dt} \quad (2)$$

که در آن، C غلظت دی اکسید کربن در فاز گاز، t زمان، z مختصات محوری ستون، u سرعت خطی گاز، D_{ax} ضریب پخش محوری، ε تخلخل بستر، ρ_b دانسیته ظاهری بستر است. در مدل حاضر، معادله انرژی به صورت مستقل حل نشد و دمای ستون در هر شبیه سازی ثابت فرض گردید. بنابراین، اثر دما از طریق مقدار ورودی T در محاسبه غلظت گاز، فشار جزئی دی اکسید کربن و پارامترهای ایزوترم وارد مدل شد. این فرض به عنوان یک ساده سازی برای تحلیل داده های آزمایشگاهی تحت کنترل دمایی استفاده شده است و به معنای ناچیز بودن کامل اثرات حرارتی جذب دی اکسید کربن نیست [۱۴].

برای توصیف نرخ انتقال جرم بین فاز گاز و فاز جامد، از مدل نیروی محرکه خطی استفاده شد:

$$\frac{dq}{dt} = k_{LDF}(q^* - q) \quad (3)$$

در این رابطه، k_{LDF} ضریب کلی انتقال جرم (s^{-1})، q ظرفیت جذب لحظه ای و q^* ظرفیت جذب تعادلی است. مقدار q^* از رابطه ایزوترم جذب محاسبه می شود [۱۵].

برای محاسبه ظرفیت تعادلی، ایزوترم لانگمویر به صورت معادله ۴ استفاده شد:

$$q^* = \frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

که در آن، q_{max} ظرفیت بیشینه جذب (mol/kg) و K_L ثابت تعادل لانگمویر است.

همچنین برای بررسی رفتار سطح ناهمگن جاذب ترکیبی، ایزوترم فروندلیچ نیز به صورت زیر استفاده شد:

$$q^* = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

که در آن، q_{max} ظرفیت بیشینه جذب، K_L ثابت تعادل لانگمویر، و K_F و n پارامترهای ایزوترم فروندلیچ هستند. برای مقایسه دقت برازش داده های تعادلی، علاوه بر ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ، مدل های Sips و Toth نیز استفاده شدند. ایزوترم Sips به صورت معادله ۶ تعریف می شود:

$$q^* = \frac{q_{max} (K_S C)^{\frac{1}{n_S}}}{1 + (K_S C)^{\frac{1}{n_S}}} \quad (6)$$

ایزوترم Toth نیز به صورت معادله ۷ بیان می شود:

$$q^* = \frac{q_{max} K_T C}{(1 + (K_T C)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (7)$$

در این روابط، q_{max} ظرفیت بیشینه جذب، K_S و K_T به ترتیب ثابت های ایزوترم Sips و Toth، n_S پارامتر ناهمگنی سطح در ایزوترم Sips و t پارامتر ناهمگنی سطح در ایزوترم Toth هستند. پارامترهای این مدل ها از طریق برازش داده های تجربی ظرفیت جذب و کمینه سازی مجموع مربعات خطا تعیین شدند.

۲-۳- شرایط اولیه و مرزی

در ابتدای فرآیند جذب، بستر احیاشده و عاری از دی اکسید کربن فرض شد. بنابراین شرایط اولیه مدل به صورت زیر تعریف شد:

$$C(z,0) = 0 \quad (۸)$$

$$q(z,0) = 0 \quad (۹)$$

در ورودی ستون، غلظت دی اکسید کربن برابر با غلظت خوراک ورودی در نظر گرفته شد:

$$C(0,t) = C_{in} \quad (۱۰)$$

که مقدار C_{in} از فشار جزئی دی اکسید کربن و دمای سیستم بر اساس رابطه گاز واقعی یا در تقریب ساده تر رابطه گاز ایده آل محاسبه شد. در خروجی ستون، گرادیان غلظت در راستای محوری ناچیز فرض شد:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=L} = 0 \quad (۱۱)$$

در صورت لحاظ کردن پخش محوری در مرز ورودی، شرط مرزی دانکورتس نیز به صورت زیر قابل استفاده است:

$$D_{ax} \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = U[C(0,t) - C_{in}] \quad (۱۲)$$

۲-۴- تعیین پارامترهای انتقال جرم

برای تعیین ضرایب انتقال جرم، مقاومت کلی انتقال جرم به صورت مجموع مقاومت انتقال جرم در فاز گاز و مقاومت نفوذ درون حفرات در نظر گرفته شد:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_p} \quad (۱۳)$$

که در آن، k ضریب کلی انتقال جرم، k_f ضریب انتقال جرم فیلمی مربوط به ساختار OPUF و k_p ضریب انتقال جرم درون حفرات جاذب است.

عدد شرود برای کانال های ساختار لانه زنبوری با استفاده از معادله ۱۴ تعیین شد:

$$Sh_f = \frac{d_f k_f}{D_f} = 0.91 Re^{0.43} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (۱۴)$$

در این رابطه، d_f قطر هیدرولیکی کانال های OPUF است که برابر با ۱ mm در نظر گرفته شد و D_f ضریب نفوذ مولکولی دی اکسید کربن در دی اکسید کربن است که مقدار آن $1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ در نظر گرفته شد [۱۶].

برای ذرات جاذب، عدد شرود به صورت زیر محاسبه شد:

$$Sh_p = \frac{d_p k_p}{D_p} = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{0.33} \quad (۱۵)$$

که در آن، d_p اندازه ذرات جاذب و D_p ضریب نفوذ مؤثر دی اکسید کربن در محیط متخلخل جاذب است. مقدار D_p برای زئولیت 13X برابر با $2.05 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ و برای CMS برابر با $1.94 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ در نظر گرفته شد. مقادیر به دست آمده برای ضرایب انتقال جرم به عنوان تخمین اولیه در مدل دینامیکی استفاده شدند و سپس ضریب k_{LDF} با برازش داده های منحنی رخنه و کمینه سازی خطای بین نتایج مدل و داده های تجربی تنظیم شد.

عدد شرود فیلمی (Sh_f) برای محاسبه ضریب انتقال جرم خارجی بین جریان گاز و سطح کانال لانه زنبوری استفاده شده است، در حالی که عدد شرود ذره ای (Sh_p) برای تخمین مقاومت انتقال جرم خارجی در اطراف ذرات جاذب

و محاسبه ضریب نفوذ مؤثر درون ذره‌ای به کار رفته است. ضرایب حاصل از این روابط به‌عنوان تخمین اولیه مقاومت‌های انتقال جرم وارد مدل شده و سپس پارامتر KLDF با استفاده از داده‌های منحنی رخنه تنظیم شده است.

برای افزایش قابلیت بازتولید مدل عددی، مهم‌ترین پارامترهای ورودی مورد استفاده در شبیه‌سازی دینامیکی، مقدار یا بازه آن‌ها و روش تعیین هر پارامتر در جدول ۱ ارائه شده است. پارامترهای مورد استفاده در مدل سینتیکی LDF و روابط انتقال جرم نیز در جدول ۲ گزارش شده‌اند. این جدول به‌منظور شفاف‌سازی نحوه ورود پارامترهای سینتیکی به مدل دینامیکی و افزایش قابلیت بازتولید شبیه‌سازی ارائه شده است.

جدول ۱. پارامترهای ورودی مدل دینامیکی جذب دی اکسید کربن و روش تعیین آن‌ها

Table 1. Input parameters of the dynamic CO₂ absorption model and their determination method

Value/Range	Unit	Symbol	Determination method	Parameter	Reference
23	cm	L	Experimental data	Adsorption column length	[8]
8.5	cm	D	Experimental data	Internal column diameter	[8]
0.02-4	bar	P	Experimental data	Operating pressure	[8]
303-343	K	T	Experimental data	Temperature	[8]
50-300	mL/min	Q	Experimental data	Flow rate	[8]
30 wt% 13X+ 70 wt% CMS	—	—	Experimentally optimized composition	HZC adsorbent composition	[8]
0.636	g/cm ³	ρ_b	Experimental measurement	HZC adsorbent density	[8]
1554.84	m ² /g	S_{BET}	BET analysis	Specific surface area of HZC adsorbent	[8]
1.46	cm ³ /g	V_p	BET analysis	Total pore volume	[8]
37.73	Nm	d_p	BET/BJH analysis	Average pore size	[8]
50	—	Nz	Numerical setup	Number of spatial grid points	This Work
1	s	Δt	Numerical setup	Time step size	This Work
1.2×10^{-5}	m ² /s	Df	Mass transfer relation	Gas-phase diffusion coefficient	[8]
2.05×10^{-5}	m ² /s	Dp	Literature data	Diffusion coefficient in zeolite 13x	[17]
1.94×10^{-7}	m ² /s	Dp	Literature data	Diffusion coefficient in CMS	[18]
—	s ⁻¹	KLDF	Fitting to experimental data	Overall mass transfer coefficient	This Work

مقادیر ارائه‌شده در جدول ۱ به‌عنوان ورودی مدل دینامیکی استفاده شدند. پارامترهایی مانند هندسه ستون، دما، فشار و دبی مستقیماً از داده‌های تجربی استخراج شدند، در حالی که ضرایب انتقال جرم و پارامترهای ایزوترم از روابط انتقال جرم و برازش داده‌های تجربی تعیین شدند. بنابراین، مدل ارائه‌شده از نظر شرایط عملیاتی، پارامترهای ورودی و روش حل عددی قابلیت بازتولید دارد.

جدول ۲. پارامترهای مورد استفاده در مدل سینتیکی LDF و روابط انتقال جرم

Table 2. Parameters used in the LDF kinetic model and mass transfer relationships

Parameter	Symbol	Value/Relation	Unit	Determination method	Reference
LDF kinetic coefficient	k_{LDF}	Value fitted from the breakthrough curve	s^{-1}	Dynamic data fitting	[19]
Overall mass transfer coefficient	k	$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_p}$	m/s	Combined film and intra particle resistance model	[14],[15]
Film mass transfer coefficient	k_f	$K_f = \frac{shfDf}{df}$	m/s	Sherwood relation	[16]
Intra particle mass transfer coefficient	k_p	$K_p = \frac{shpDp}{df}$	m/ s	Sherwood relation	[16]
Film Sherwood Number	Sh_f	$SH_f = 0.91Re^{0.43}Sc^{1/3}$	—	Empirical relation	[17]
Particle Sherwood Number	Sh_p	$SH_p = 2 + 1.1Re^{0.6}Sc^{0.33}$	—	Wankao-Funazkri correlation	[17]
Co ₂ diffusivity in the gas phase	D_f	$D_f = 1.2 \times 10^{-5}$	m ² /s	Mass transfer data	[16]
Effective diffusivity in 13x zeolite	D_p	$D_p = 2.05 \times 10^{-5}$	m ² /s	Reference mass transfer model	[16]
Effective diffusivity in CMS	D_p	$D_p = 1.94 \times 10^{-7}$	m ² /s	Reference mass transfer model	[16]
Hydraulic diameter of the honeycomb channel	d_f	1	Mm	OPUF structural characteristics	[8]
Time step for kinetic Solution	Δt	1	s	Numerical setting	This Work
Number of spatial nodes	N_z	50	—	Numerical setting	This Work

در مدل حاضر، q^* از ایزوترم تعادلی محاسبه شد و سپس در رابطه LDF برای تعیین نرخ جذب استفاده گردید. ضریب k_{LDF} نقش پارامتر سینتیکی اصلی مدل را دارد و سرعت نزدیک شدن مقدار جذب لحظه‌ای q به ظرفیت تعادلی q^* را کنترل می‌کند. ضرایب k_f و k_p نیز به ترتیب مقاومت انتقال جرم فیلمی و مقاومت نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهند. بنابراین، پارامترهای سینتیکی و انتقال جرمی به‌طور مستقل از پارامترهای تعادلی در مدل وارد شدند.

در مدل دینامیکی حاضر، ترکیب جاذب به‌صورت یک متغیر مستقل مستقیم در معادله موازنه جرم ظاهر نمی‌شود، بلکه اثر آن از طریق پارامترهای مؤثر مدل وارد می‌شود. تغییر نسبت AC، 13X و CMS باعث تغییر خواص ساختاری و تعادلی جاذب، از جمله ظرفیت بیشینه جذب، ثابت‌های ایزوترم، دانسیته ظاهری بستر، توزیع منافذ، ضرایب نفوذ مؤثر و ضریب سینتیکی LDF می‌شود. بنابراین، برای هر ترکیب جاذب، مقدار ظرفیت تعادلی q^* با

استفاده از پارامترهای ایزوترم متناظر با همان ترکیب محاسبه شد و سپس در رابطه سینتیکی LDF و موازنه جرم فاز گاز به کار رفت [۱۵]. به این ترتیب، اثر تغییر ترکیب جاذب از طریق تغییر q^* ، p_b ، D_p و k_{LDF} در پاسخ دینامیکی ستون، شامل ظرفیت جذب، زمان رخنه و شکل منحنی C/C_0 ، منعکس شد.

۲-۵- روش حل عددی

معادلات مدل شامل یک معادله دیفرانسیل جزئی برای غلظت دی اکسید کربن در فاز گاز و یک معادله دیفرانسیل معمولی برای مقدار جذب در فاز جامد است. برای حل عددی این معادلات، طول ستون به ۵۰ گره مساوی تقسیم شد. مشتقات مکانی با استفاده از روش تفاضل محدود مرکزی و مشتق زمانی با استفاده از روش تفاضل رو به جلو محاسبه شد. گام زمانی برابر با ۱ ثانیه انتخاب گردید.

پس از گسسته‌سازی مشتقات مکانی با روش تفاضل محدود، معادله دیفرانسیل جزئی حاکم بر موازنه جرم به مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل معمولی در زمان تبدیل شد. این دستگاه معادلات به طور صریح و به صورت گام‌به‌گام در طول زمان حل گردید و در هر گام زمانی، معادله سینتیکی LDF نیز به طور همزمان برای محاسبه مقدار جذب در فاز جامد حل شد.

الگوریتم محاسباتی در هر گام زمانی شامل مراحل زیر بود: (۱) محاسبه ظرفیت تعادلی جذب از رابطه ایزوترم، (۲) محاسبه نرخ جذب با استفاده از مدل LDF، (۳) به‌روزرسانی مقدار جذب در فاز جامد، (۴) حل معادله موازنه جرم برای محاسبه غلظت جدید فاز گاز در تمام گره‌های ستون، و (۵) اعمال شرایط مرزی و ادامه محاسبات تا رسیدن به زمان نهایی شبیه‌سازی.

برای گره داخلی i ، مشتق مکانی مرتبه اول و دوم به‌صورت زیر تقریب زده شدند:

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta z} \quad (۱۶)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \approx \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (۱۷)$$

معادله LDF نیز در هر گره حل شد تا نرخ انتقال جرم بین فاز گاز و جامد محاسبه شود. برای اطمینان از پایداری و استقلال حل عددی، نتایج با تعداد گره‌های بیشتر و گام زمانی کوچک‌تر مقایسه شدند. در صورتی که تغییر ظرفیت جذب و زمان رخنه با افزایش تعداد گره‌ها ناچیز بود، شبکه ۵۰ گره‌ای به‌عنوان شبکه نهایی انتخاب شد [۲۰].

به منظور جلوگیری از ناپایداری عددی، گام زمانی و تعداد گره‌ها به گونه‌ای انتخاب شدند که نتایج نسبت به تغییر شبکه و گام زمانی مستقل باشند. همچنین با کاهش گام زمانی و افزایش تعداد گره‌ها تغییر محسوسی در ظرفیت جذب و زمان رخنه مشاهده نشد، بنابراین شبکه ۵۰ گره‌ای و گام زمانی ۱ ثانیه به عنوان مقادیر نهایی انتخاب شدند.

۲-۶- اعتبارسنجی مدل

برای جلوگیری از محدود شدن اعتبارسنجی مدل به داده‌های تعادلی، ارزیابی مدل در دو سطح انجام شد. در سطح نخست، ظرفیت جذب تعادلی پیش‌بینی‌شده توسط مدل با داده‌های تجربی ظرفیت اشباع دی اکسید کربن برای جاذب بهینه HZC مقایسه شد. این داده‌ها مربوط به فشارهای ۲ تا ۴ بار و دماهای ۳۰۳، ۳۲۳ و ۳۴۳ کلوین بودند. در این مرحله، شاخص‌های آماری RMSE و R^2 برای سنجش اختلاف بین ظرفیت جذب تجربی و ظرفیت جذب پیش‌بینی‌شده توسط مدل استفاده شدند.

در سطح دوم، رفتار دینامیکی مدل با داده‌های تجربی منحنی رخنه مقایسه شد. برای این منظور، خروجی مدل به صورت تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت ورودی (C/C_0) بر حسب زمان استخراج شد و با منحنی‌های رخنه تجربی گزارش‌شده برای جاذب لانه‌زنبوری مقایسه گردید. شاخص‌های دینامیکی مورد استفاده شامل زمان رخنه (t_b)، زمان رسیدن خروجی ستون به ۵۰ درصد غلظت ورودی (t_{50})، زمان نزدیک شدن ستون به اشباع نسبی (t_s)، شیب ناحیه انتقال جرم و ظرفیت دینامیکی ستون بودند.

زمان رخنه و زمان اشباع نسبی به ترتیب بر اساس معادلات ۱۸ و ۱۹ و ۲۰ تعریف شدند:

$$t_b = t \left(\frac{C}{C_0} = 0.05 \right) \quad (18)$$

$$t_{50} = t \left(\frac{C}{C_0} = 0.50 \right) \quad (19)$$

$$t_s = t \left(\frac{C}{C_0} = 0.95 \right) \quad (20)$$

ظرفیت دینامیکی ستون نیز از انتگرال‌گیری سطح بالای منحنی رخنه محاسبه شد:

$$q_{dyn} = \frac{QC_0}{m_{ads}} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (21)$$

که در آن، Q دبی جریان گاز، C_0 غلظت ورودی دی اکسید کربن و m_{ads} جرم جاذب است. استفاده از این شاخص‌ها باعث شد اعتبارسنجی مدل تنها به ظرفیت نهایی یا مقادیر RMSE و R^2 محدود نشود، بلکه توانایی مدل در بازتولید رفتار زمانی ستون جذب نیز بررسی شود.

در داده‌های تجربی، برای دبی ثابت ۲۰۰ mL/min، با افزایش فشار جذب از ۲ به ۴ بار، زمان رسیدن خروجی ستون به ۵۰ درصد غلظت ورودی به ترتیب حدود ۶۸۵، ۱۰۱۵ و ۱۳۴۳ ثانیه گزارش شده است. مدل دینامیکی توسعه‌یافته باید بتواند همین روند افزایش t_{50} با افزایش فشار را بازتولید کند. همچنین، در فشار ثابت ۴ بار، افزایش دبی جریان از ۵۰ به ۳۰۰ mL/min موجب کاهش زمان رخنه شد که این روند نیز برای ارزیابی کیفی و کمی مدل استفاده گردید. به منظور ارزیابی کمی خطای پیش‌بینی زمان‌های دینامیکی، درصد خطای نسبی زمان رخنه و زمان ۵۰ درصد به صورت معادله ۲۲ محاسبه شد:

$$\text{Error}(\%) = \left| \frac{t_{\text{exp}} - t_{\text{mode}}}{t_{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (22)$$

بنابراین، در این پژوهش RMSE و R^2 تنها برای ارزیابی ظرفیت جذب تعادلی استفاده نشدند، بلکه شاخص‌های دینامیکی منحنی رخنه نیز برای سنجش توان پیش‌بینی مدل به کار گرفته شدند. با این حال، باید توجه داشت

که دامنه اعتبارسنجی مدل محدود به محدوده آزمایش‌های موجود، یعنی فشار ۰/۰۲ تا ۴ بار، دمای ۳۰۳ تا ۳۴۳ کلوین و دبی جریان ۵۰ تا ۳۰۰ mL/min است و تعمیم مدل به خارج از این محدوده نیازمند داده‌های تجربی بیشتر است.

با وجود انطباق مناسب مدل با داده‌های ظرفیت اشباع و روندهای اصلی منحنی رخنه، اعتبارسنجی انجام‌شده محدود به شرایط آزمایشگاهی موجود است. بنابراین، ادعای پیش‌بینی مدل به محدوده فشار، دما، دبی جریان و ترکیب جاذب‌های بررسی‌شده در این پژوهش محدود می‌شود و کاربرد مدل در فشارهای بالاتر، خوراک‌های چندجزئی یا شرایط غیرهمدمای نیازمند داده‌های تجربی تکمیلی و اعتبارسنجی مستقل است.

۲-۷- روش تحلیل حساسیت

در این پژوهش، تحلیل حساسیت با دو هدف انجام شد. هدف نخست، بررسی سازگاری کیفی مدل با روندهای شناخته‌شده جذب فیزیکی دی اکسید کربن نسبت به فشار، دما و دبی جریان بود. این پارامترها به دلیل اثر شناخته‌شده آن‌ها بر نیروی محرکه جذب، تعادل جذب و زمان تماس گاز با جاذب، به‌عنوان پارامترهای مرجع برای ارزیابی رفتار مدل در محدوده داده‌های تجربی مورد استفاده قرار گرفتند. بنابراین، بررسی فشار، دما و دبی در این مطالعه با هدف ارائه نتیجه‌ای جدید درباره اصل اثر این پارامترها انجام نشد، بلکه برای اطمینان از بازتولید روندهای فیزیکی مورد انتظار توسط مدل دینامیکی استفاده شد [۲۱].

هدف اصلی تحلیل حساسیت، بررسی اثر ترکیب کامپوزیت جاذب بر ظرفیت جذب و رفتار دینامیکی ستون بود. برخلاف فشار و دما که اثر کلی آن‌ها در جذب فیزیکی شناخته‌شده است، تغییر نسبت AC، 13X و CMS می‌تواند باعث تغییر هم‌زمان توزیع ریزحفرات، تعداد سایت‌های جذب قوی، مسیرهای نفوذی، مقاومت انتقال جرم و استحکام ساختاری جاذب شود. از این رو، تحلیل حساسیت ترکیب جاذب برای شناسایی ترکیب مناسب و تفسیر نقش اجزای مختلف کامپوزیت انجام شد.

تحلیل حساسیت با روش تغییر یک پارامتر در هر بار انجام شد. در این روش، یک حالت پایه تعریف شد و سپس هر پارامتر به‌صورت جداگانه تغییر داده شد، در حالی که سایر شرایط ثابت نگه داشته شدند. حالت پایه شامل جاذب HZC با ترکیب ۳۰ درصد وزنی 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS، دمای ۳۰۳ کلوین، فشار ۴ بار، دبی جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و طول ستون ۲۳ سانتی‌متر بود. برای پارامتر ترکیب جاذب، ترکیب HZC به‌عنوان حالت مرجع در نظر گرفته شد و سایر ترکیب‌ها از نظر درصد تغییر ظرفیت جذب و تغییر شاخص‌های دینامیکی با آن مقایسه شدند.

برای محاسبه اثر نسبی هر پارامتر، درصد تغییر ظرفیت جذب نسبت به حالت پایه از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\Delta q(\%) = \frac{q_t - q_0}{q_0} \times 100 \quad (23)$$

که در آن، q_i ظرفیت جذب در حالت تغییر یافته و q_0 ظرفیت جذب در حالت پایه است.

همچنین برای مقایسه کمی حساسیت پارامترها، ضریب حساسیت نرمال شده به‌صورت زیر تعریف شد:

$$S_x = \frac{\Delta q/q_0}{\Delta x/x_0} \quad (24)$$

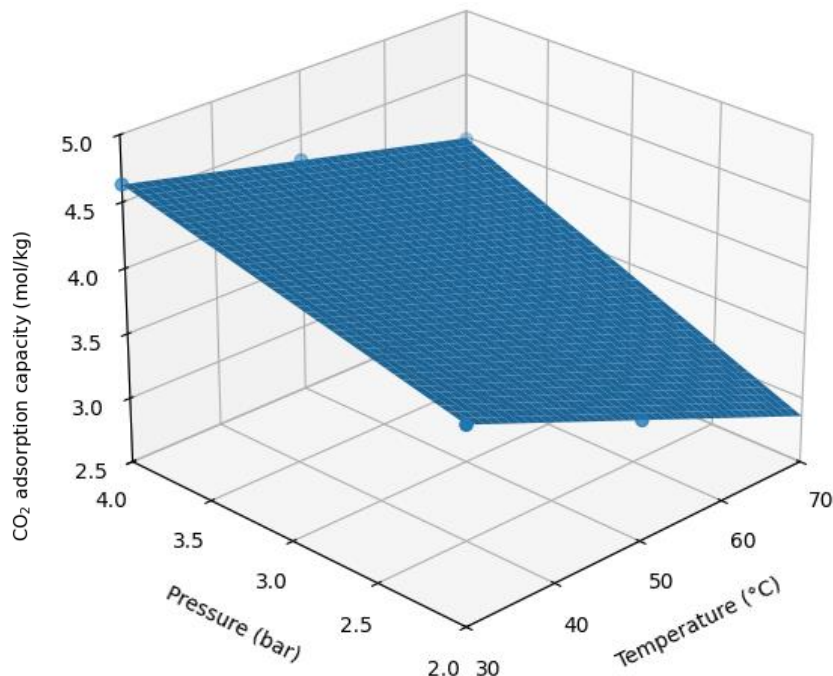
که در آن، S_x ضریب حساسیت نسبت به پارامتر x ، x_0 مقدار پارامتر در حالت پایه و Δx مقدار تغییر آن پارامتر است. مقدار بزرگتر $|S_x|$ نشان‌دهنده حساسیت بیشتر ظرفیت جذب نسبت به آن پارامتر است. علامت مثبت S_x نشان می‌دهد که افزایش پارامتر موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود، در حالی که علامت منفی بیانگر کاهش ظرفیت جذب با افزایش آن پارامتر است.

برای پارامتر ترکیب جاذب، به دلیل ماهیت ترکیبی و غیرپیوسته آن، حساسیت بر اساس تغییر ظرفیت جذب نسبت به ترکیب پایه HZC محاسبه شد. در این حالت، ترکیب HZC به‌عنوان حالت مرجع در نظر گرفته شد و سایر ترکیب‌ها از نظر درصد تغییر ظرفیت جذب با آن مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

پس از حل همزمان معادله موازنه جرم فاز گاز (معادله ۲) و معادله سینتیکی LDF (معادله ۳)، توزیع زمانی و مکانی غلظت دی‌اکسیدکربن در ستون و مقدار جذب در فاز جامد به دست آمد. بر اساس این نتایج، ظرفیت جذب، منحنی‌های رخنه (C/C_0)، زمان رخنه، زمان رسیدن به ۵۰ درصد غلظت خروجی، تحلیل حساسیت و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی استخراج شد. بنابراین، تمامی نمودارها و نتایج ارائه‌شده در این بخش، از حل عددی همزمان معادلات (۲) و (۳) تحت شرایط اولیه و مرزی تعریف‌شده در بخش قبل به دست آمده‌اند. خروجی مستقیم مدل شامل تغییرات غلظت گاز و مقدار جذب در طول ستون و زمان است که بر اساس آنها ظرفیت جذب، منحنی‌های رخنه و تحلیل اثر پارامترهای عملیاتی محاسبه شده‌اند.

شکل ۲ تغییرات ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن را بر حسب دما و فشار نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در دمای ثابت، افزایش فشار موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود، زیرا فشار بالاتر باعث افزایش غلظت دی‌اکسید کربن در فاز گاز و افزایش نیروی محرکه جذب می‌گردد. در مقابل، در فشار ثابت، افزایش دما موجب کاهش ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن می‌شود. این رفتار با ماهیت گرمازا بودن جذب فیزیکی دی‌اکسید کربن سازگار است؛ زیرا افزایش دما موجب کاهش ثابت تعادل جذب و کاهش تمایل مولکول‌های دی‌اکسید کربن به باقی‌ماندن روی سطح جاذب می‌شود. بنابراین، روند پیش‌بینی‌شده توسط مدل با رفتار ترمودینامیکی مورد انتظار برای جذب فیزیکی مطابقت دارد. لازم به ذکر است که اثر دما در این پژوهش به‌صورت اثر پارامتری دمای عملیاتی بررسی شده است. بنابراین، مدل حاضر تغییرات موضعی دما در طول ستون ناشی از گرمای جذب را محاسبه نمی‌کند و نتایج دمایی باید در چارچوب فرض همدمای تفسیر شوند.



شکل ۲. تغییرات ظرفیت جذب دی اکسید کربن بر حسب دما و فشار در ستون لانه زنبوری ترکیبی بر اساس مدل پیش بینی شده.
Figure 2. Changes in carbon dioxide absorption capacity as a function of temperature and pressure in a composite honeycomb column based on the predicted model.

علاوه بر مقایسه ظرفیت جذب تعادلی، رفتار دینامیکی ستون نیز با استفاده از داده‌های منحنی رخنه ارزیابی شد. در این ارزیابی، خروجی مدل به صورت تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت ورودی (C/C_0) بر حسب زمان استخراج شد و با داده‌های تجربی رخنه در فشارها و دبی‌های مختلف مقایسه گردید. نتایج تجربی نشان می‌دهند که در دبی ثابت ۲۰۰ mL/min، افزایش فشار از ۲ به ۴ بار موجب افزایش زمان رسیدن خروجی ستون به ۵۰ درصد غلظت ورودی از حدود ۶۸۵ به ۱۳۴۳ ثانیه می‌شود. این روند به دلیل افزایش مقدار دی اکسید کربن جذب شده در فشارهای بالاتر و افزایش زمان لازم برای اشباع بستر است.

مدل دینامیکی توسعه یافته نیز روند کلی داده‌های تجربی را بازتولید کرد و نشان داد که با افزایش فشار، منحنی رخنه به سمت زمان‌های طولانی‌تر جابه‌جا می‌شود. همچنین، در فشار ثابت ۴ بار، افزایش دبی جریان از ۵۰ به ۳۰۰ mL/min باعث کاهش زمان رخنه شد؛ زیرا زمان تماس گاز با سطح جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین، اعتبارسنجی مدل تنها به مقایسه ظرفیت اشباع محدود نشد، بلکه روندهای اصلی رفتار دینامیکی ستون نیز با استفاده از منحنی‌های رخنه بررسی گردید [۲۲].

شاخص‌های اصلی مورد استفاده برای ارزیابی رفتار دینامیکی مدل و مقایسه آن با داده‌های منحنی رخنه در جدول ۳ ارائه شده‌اند.

جدول ۳. شاخص‌های مورد استفاده برای اعتبارسنجی دینامیکی مدل بر اساس منحنی‌های رخنه دی اکسید کربن

Table 3. Indicators used for dynamic validation of the model based on CO₂ percolation curves

Dynamic validation index	Definition	Purpose of use
Breakthrough time, t_b	Time at which C/C_0 reaches 0.05	Evaluates the onset of CO ₂ breakthrough from the column
50% breakthrough time, t_{50}	Time at which C/C_0 reaches 0.50	Compares the central position of the breakthrough curve
Relative saturation time, $t_{\square}$	Time at which C/C_0 reaches 0.95	Assesses how close the column is to saturation
Slope of the mass-transfer zone	Rapid change in C/C_0 in the middle region of the breakthrough curve	Evaluates the intensity of mass transfer
Dynamic capacity, q_{dyn}	Integral of the area above the breakthrough curve	Calculates the actual column capacity under flow conditions
Temporal error percentage	Difference between t_{exp} and t_{model}	Measures the accuracy of dynamic prediction

جدول ۴ عملکرد چهار مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، سیپس و توت را در برازش داده‌های تعادلی جذب دی اکسید کربن بر روی جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی نشان می‌دهد. مقادیر RMSE و R^2 نشان می‌دهند که هر چهار مدل، داده‌های تجربی را با دقت قابل قبول توصیف می‌کنند. با این حال، اختلاف مقادیر R^2 بین مدل‌ها بسیار کم است و عمدتاً در رقم سوم اعشار مشاهده می‌شود. بنابراین، بر اساس این شاخص‌ها نمی‌توان برتری مکانیزمی قطعی یک مدل نسبت به سایر مدل‌ها را نتیجه گرفت.

تفسیر مشخص نتایج ایزوترم این است که رفتار تعادلی جذب دی اکسید کربن در محدوده فشار و دمای بررسی‌شده، هم نشانه‌هایی از نزدیک شدن به ظرفیت محدود جذب را نشان می‌دهد و هم می‌تواند تحت تأثیر ناهمگنی سطحی جاذب ترکیبی باشد. برازش مناسب مدل لانگمویر نشان می‌دهد که در محدوده داده‌های موجود، فرض ظرفیت جذب محدود و نزدیک شدن تدریجی به ناحیه اشباع می‌تواند رفتار تعادلی را به‌خوبی توصیف کند. از سوی دیگر، برازش قابل قبول مدل‌های فروندلیچ، سیپس و توت نشان می‌دهد که سطح جاذب ترکیبی کاملاً یکنواخت نیست و وجود اجزای مختلف شامل 13X و CMS می‌تواند توزیع متفاوتی از سایت‌های جذب و منافذ ایجاد کند.

بنابراین، انتخاب مدل لانگمویر در این پژوهش به معنای اثبات یکنواخت بودن کامل سطح یا رد ناهمگنی جاذب نیست. این مدل صرفاً به دلیل سادگی، تعداد پارامتر کمتر و مقدار کمی پایین‌تر RMSE به‌عنوان رابطه اصلی برای محاسبه ظرفیت تعادلی q^* در مدل دینامیکی استفاده شد. با توجه به نزدیک بودن عملکرد مدل‌های ایزوترم، استفاده از مدل‌های سیپس و توت نیز برای تحلیل‌های تکمیلی قابل قبول است، اما داده‌های تعادلی موجود برای تمایز قطعی میان سازوکارهای مختلف جذب کافی نیستند.

جدول ۴. مقایسه عملکرد مدل‌های ایزوترم در شبیه‌سازی جذب دی‌اکسید کربن

Table 4. Comparison of the performance of isotherm models in simulating carbon dioxide absorption.

Isotherm model	RMSE (mol/kg)	R ²
Langmuir	0.08	0.987
Freundlich	0.11	0.981
Sips	0.09	0.985
Toth	0.10	0.983

با توجه به اختلاف اندک شاخص‌های آماری، نتایج جدول ۴ نشان‌دهنده برتری مطلق یک مدل نیست، بلکه بیانگر آن است که داده‌های تعادلی دی‌اکسید کربن در محدوده بررسی شده با چند مدل ایزوترم قابل توصیف‌اند. از این میان، مدل لانگمویر به دلیل سادگی و خطای کمتر برای محاسبات دینامیکی انتخاب شد [۲۳].

۳-۱- تحلیل مکانیزمی عملکرد جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی

برتری عملکرد جاذب HZC را نمی‌توان تنها به افزایش سطح ویژه یا افزایش فشار نسبت داد، بلکه این رفتار حاصل ترکیب هم‌زمان چند عامل ساختاری و انتقال جرمی است. در مجموعه جاذب‌های بررسی‌شده، سه جزء AC، 13X و CMS مورد ارزیابی قرار گرفتند، اما ترکیب بهینه HZC شامل ۳۰ درصد وزنی 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS و فاقد AC بود. این ترکیب موجب ایجاد ساختاری چندمقیاسی شامل مسیرهای عبور گاز در مقیاس ماکرو، حفرات میانی برای کاهش مقاومت نفوذی و ریزحفرات فعال برای جذب دی‌اکسید کربن می‌شود. بنابراین، عملکرد بالاتر HZC نتیجه تعادل میان ظرفیت جذب، دسترسی مولکولی و مقاومت انتقال جرم است [۲۴].

زئولیت 13X به دلیل وجود حفرات منظم و سایت‌های قطبی دارای میل ترکیبی زیاد نسبت به دی‌اکسید کربن است. این ویژگی به‌ویژه در فشارهای پایین و متوسط اهمیت دارد، زیرا مولکول دی‌اکسید کربن به دلیل ممان چهارقطبی خود می‌تواند با سایت‌های قطبی و کاتیونی موجود در ساختار زئولیت برهم‌کنش قوی‌تری برقرار کند. بنابراین، نقش اصلی زئولیت 13X در ترکیب هیبریدی، فراهم کردن سایت‌های جذب با انرژی بالاتر و افزایش ظرفیت جذب در ناحیه اولیه ایزوترم است. نقش هر یک از اجزای جاذب ترکیبی در عملکرد جذب دی‌اکسید کربن در جدول ۵ خلاصه شده است.

جدول ۵. نقش اجزای جاذب هیبریدی در عملکرد جذب دی‌اکسید کربن

Table 5. Role of hybrid adsorbent components in CO₂ absorption performance

Adsorbent component	Structural/surface role	Expected effect on CO ₂ adsorption
Zeolite 13X	Provides polar and cationic sites with higher adsorption energy	Enhances CO ₂ uptake at low and moderate pressures
CMS	Introduces micropores and molecular-sieving effects	Increases micropore-based capacity and improves dynamic adsorption behavior

AC	Increases accessible surface area and helps distribute the adsorbent phase more uniformly	Improves molecular accessibility and reduces diffusion limitations
Honeycomb structure	Provides ordered flow channels and lowers pressure drop	Improves mass transfer and delays breakthrough

در مقابل، CMS بیشتر از طریق ساختار ریزحفره‌ای و خاصیت غربال مولکولی خود عمل می‌کند. حضور CMS در ترکیب جاذب باعث افزایش سهم حفرات باریک، بهبود گزینش‌پذیری ساختاری و افزایش مسیرهای مؤثر برای جذب دی اکسید کربن می‌شود. با این حال، اگر مقدار CMS بیش از حد کم باشد، ظرفیت ریزحفره‌ای کافی ایجاد نمی‌شود و اگر ساختار بیش از حد متراکم شود، مقاومت نفوذی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب ۷۰ درصد CMS و ۳۰ درصد 13X تعادل مناسبی میان ظرفیت ریزحفره‌ای و دسترسی مولکولی ایجاد کرده است. کربن فعال نیز در ترکیب جاذب نقش مکمل دارد. اگرچه در ترکیب بهینه HZC سهم غالب مربوط به CMS و 13X است، حضور کربن فعال در ساختارهای هیبریدی می‌تواند به افزایش سطح تماس، ایجاد مسیرهای نفوذی متنوع‌تر و بهبود پخش شدن ذرات جاذب روی پایه لانه‌زنبوری کمک کند. با این حال، افزایش بیش از حد سهم AC ممکن است به کاهش تعداد سایت‌های قوی‌تر زئولیتی یا کاهش سهم ریزحفرات انتخابی CMS منجر شود و در نتیجه ظرفیت جذب دی اکسید کربن کاهش یابد.

از دیدگاه هم‌افزایی، عملکرد HZC را می‌توان نوعی هم‌افزایی عملکردی میان اجزای جاذب دانست. در این ساختار، زئولیت 13X سایت‌های جذب قوی‌تر را فراهم می‌کند، CMS ظرفیت ریزحفره‌ای و اثر غربال مولکولی را افزایش می‌دهد، و ساختار لانه‌زنبوری باعث کاهش افت فشار و بهبود توزیع جریان گاز می‌شود. بنابراین، بهبود عملکرد HZC صرفاً حاصل جمع ساده عملکرد اجزای منفرد نیست، بلکه ناشی از ترکیب ظرفیت جذب، دسترسی به حفرات و کاهش مقاومت انتقال جرم است. با این حال، باید توجه داشت که در این پژوهش هم‌افزایی به‌صورت عملکردی و بر اساس بهبود ظرفیت جذب و رفتار رخنه تفسیر شده است و اثبات هم‌افزایی شیمیایی نیازمند آزمون‌های تکمیلی مانند گرمای جذب، طیف‌سنجی سطحی یا تحلیل انرژی سایت‌های جذب است.

برتری مدل لانگمویر در برازش داده‌ها نیز نشان می‌دهد که در محدوده فشارهای بررسی‌شده، بخش قابل توجهی از جذب دی اکسید کربن به سمت اشباع سایت‌های فعال پیش می‌رود. از طرف دیگر، عملکرد قابل قبول مدل‌های فروندلیچ، Sips و Toth نشان‌دهنده وجود ناهمگنی سطحی در جاذب ترکیبی است. بنابراین، اگرچه مدل لانگمویر از نظر آماری بهترین برازش را نشان داده است، استفاده از مدل‌های ناهمگن‌تر برای تفسیر رفتار جاذب هیبریدی اهمیت دارد؛ زیرا ساختار HZC شامل چند نوع ماده جاذب با انرژی‌های جذب و توزیع حفرات متفاوت است.

حساسیت مدل نیز نشان می‌دهد که پیش‌بینی ظرفیت جذب بیشتر تحت تأثیر پارامترهای ایزوترم، به‌ویژه q_{max} و ثابت تعادل جذب است، در حالی که رفتار زمانی ستون و موقعیت منحنی رخنه بیشتر به ضریب انتقال جرم k_{LDF} ، ضریب پخش محوری و دبی جریان حساس است. به بیان دیگر، پارامترهای ایزوترم بیشتر مقدار نهایی ظرفیت جذب را کنترل می‌کنند، اما پارامترهای سینتیکی و انتقال جرمی تعیین می‌کنند که ستون با چه سرعتی

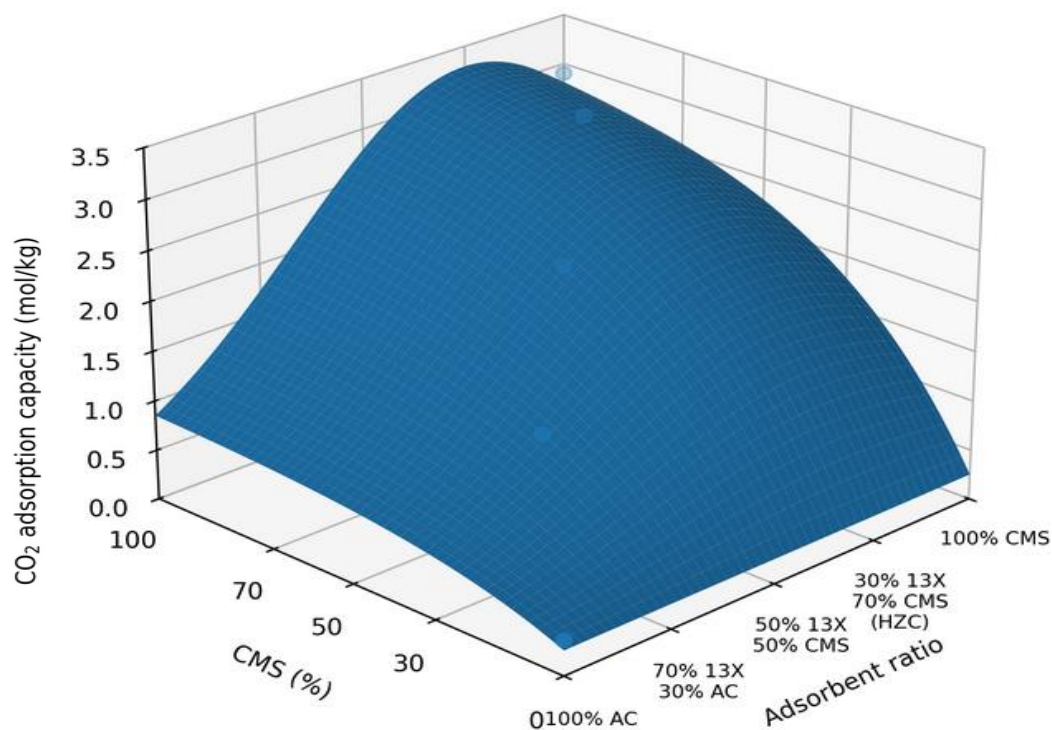
به اشباع نزدیک شود. بنابراین، برای تحلیل دقیق عملکرد دینامیکی ستون، تنها برازش ظرفیت اشباع کافی نیست و بررسی منحنی رخنه و پارامترهای زمانی مانند t_b ، t_{50} و t_s ضروری است [۲۵].

با وجود این تحلیل، تفسیر نتایج باید با در نظر گرفتن محدودیت‌های داده‌ها انجام شود. نخست، داده‌های مورد استفاده عمدتاً مربوط به دی اکسید کربن خالص هستند و در خوراک‌های واقعی، حضور CH_4 ، N_2 ، بخار آب یا ناخالصی‌ها می‌تواند ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری را تغییر دهد. دوم، مدل در حالت همدمای توسعه یافته است، در حالی که جذب دی اکسید کربن یک فرآیند گرمازا است و در مقیاس بزرگ‌تر اثرات حرارتی می‌توانند بر ظرفیت جذب و شکل منحنی رخنه اثر بگذارند. سوم، هم‌افزایی میان اجزای جاذب در این مطالعه بر اساس شاخص‌های عملکردی تفسیر شده و برای اثبات دقیق‌تر آن، داده‌های تکمیلی درباره توزیع اندازه حفرات، انرژی جذب و برهم‌کنش‌های سطحی لازم است. بنابراین، نتایج مدل باید در محدوده شرایط آزمایشگاهی و فرضیات مدل تفسیر شوند.

۳-۲ - اثر ترکیب جاذب‌ها

شکل ۳ جذب دی اکسید کربن را بر اساس ترکیب نسبی جاذب‌ها در ستون لانه‌زنبوری ترکیبی نشان می‌دهد. در این مطالعه، جاذب‌ها شامل کربن فعال (AC)، زئولیت (13X) و کربن غربال مولکولی (CMS) هستند و نسبت‌های مختلف آن‌ها در بستر مورد تحلیل قرار گرفته است. محور X نمودار درصد AC، محور Y درصد CMS و محور Z جذب دی اکسید کربن (mol/kg) را نمایش می‌دهد. رنگ سطح نمودار نشان‌دهنده میزان جذب دی اکسید کربن است، با رنگ‌های گرم (قرمز و نارنجی) برای بالاترین جذب و رنگ‌های سرد (آبی و سبز) برای مقادیر پایین‌تر.

نتایج نشان می‌دهد که افزایش سهم CMS تا مقدار بهینه، به دلیل افزایش سهم ریزحفرات و بهبود اثر غربال مولکولی، موجب افزایش ظرفیت جذب دی اکسید کربن می‌شود. با این حال، عملکرد بهینه تنها به مقدار CMS وابسته نیست، بلکه به تعادل میان سایت‌های جذب قوی زئولیت 13X، ریزحفرات CMS و دسترسی مناسب مولکول‌های دی اکسید کربن به سطح جاذب بستگی دارد. ترکیب ۳۰ درصد 13X و ۷۰ درصد CMS، که به‌عنوان HZC معرفی شده است، این تعادل را بهتر برقرار کرده و در نتیجه بالاترین ظرفیت جذب و استحکام مکانیکی مناسب را نشان می‌دهد.



شکل ۳. جذب دی اکسید کربن بر اساس نسبت جاذب‌ها در ستون لانه‌زنبوری ترکیبی.

Figure 3. Carbon dioxide absorption based on the ratio of adsorbents in a hybrid honeycomb column.

۳-۳- تحلیل حساسیت پارامترها

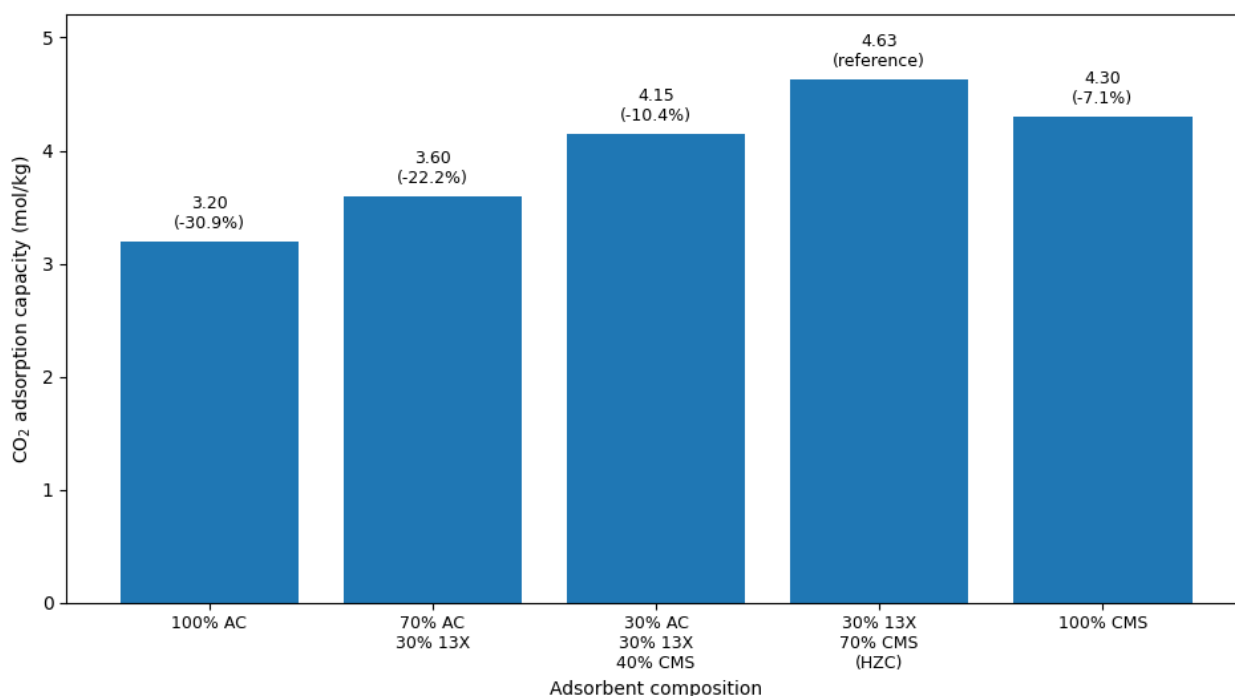
در این بخش، تحلیل حساسیت با تمرکز بر اثر ترکیب جاذب کامپوزیتی بر ظرفیت جذب دی اکسید کربن انجام شد. اگرچه اثر فشار، دما و دبی جریان بر جذب فیزیکی دی اکسید کربن از نظر ترمودینامیکی و انتقال جرمی شناخته شده است، در این پژوهش این پارامترها تنها به عنوان پارامترهای مرجع برای بررسی سازگاری مدل با رفتار مورد انتظار جذب فیزیکی در نظر گرفته شدند. بنابراین، هدف اصلی تحلیل حساسیت، تکرار روندهای شناخته شده فشار و دما نبود، بلکه بررسی این موضوع بود که تغییر نسبت اجزای جاذب شامل AC، 13X و CMS چگونه می‌تواند عملکرد ستون لانه‌زنبوری ترکیبی را تحت تأثیر قرار دهد.

شکل ۴ اثر ترکیب جاذب کامپوزیتی را بر ظرفیت جذب دی اکسید کربن در شرایط پایه ۳۰۳ کلوین و ۴ بار نشان می‌دهد. همچنین مقادیر داخل پرانتز در شکل درصد تغییر ظرفیت نسبت به ترکیب مرجع HZC را نشان می‌دهند. در این تحلیل، ترکیب HZC شامل ۳۰ درصد وزنی 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS به عنوان ترکیب مرجع در نظر گرفته شد و سایر ترکیب‌ها بر اساس درصد تغییر ظرفیت جذب نسبت به این ترکیب مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهد که HZC بالاترین ظرفیت جذب را در میان ترکیب‌های بررسی شده دارد.

برتری عملکرد HZC را می‌توان به تعادل مناسب میان نقش‌های مکمل اجزای جاذب نسبت داد. ژئولیت 13X به دلیل وجود سایت‌های قطبی و کاتیونی، میل ترکیبی بالایی نسبت به دی اکسید کربن دارد و به افزایش جذب در فشارهای پایین و متوسط کمک می‌کند. از سوی دیگر، CMS با ساختار ریزحفره‌ای و اثر غربال مولکولی، ظرفیت

ریزحفره‌ای و دسترسی انتخابی مولکول‌های دی اکسید کربن را افزایش می‌دهد. در مقابل، افزایش سهم AC یا کاهش سهم CMS می‌تواند موجب کاهش تعداد ریزحفرات مؤثر و کاهش ظرفیت جذب شود. بنابراین، عملکرد جاذب کامپوزیتی تنها تابع مقدار کل جاذب نیست، بلکه به توزیع سایت‌های جذب، ساختار منافذ و مقاومت انتقال جرم وابسته است.

نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد که ترکیب ۳۰ درصد 13X و ۷۰ درصد CMS نسبت به ترکیب دارای ۳۰ درصد AC، ۳۰ درصد 13X و ۴۰ درصد CMS ظرفیت جذب بالاتری دارد. ظرفیت جذب ترکیب HZC برابر با 4.63 mol/kg و ظرفیت ترکیب ۳۰٪ AC، ۳۰٪ 13X و ۴۰٪ CMS برابر با 4.15 mol/kg است که نشان‌دهنده کاهش حدود ۱۰/۴ درصدی ظرفیت نسبت به ترکیب مرجع است. این نتیجه نشان می‌دهد که کاهش سهم CMS و ورود مقدار بیشتر AC، در محدوده ترکیب‌های بررسی‌شده، موجب کاهش عملکرد جذب دی اکسید کربن می‌شود. بنابراین، نتیجه اصلی تحلیل حساسیت این نیست که افزایش فشار موجب افزایش جذب یا افزایش دما موجب کاهش جذب می‌شود؛ زیرا این روندها برای جذب فیزیکی دی اکسید کربن شناخته‌شده‌اند. نتیجه اصلی این بخش آن است که ترکیب کامپوزیت نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد ستون دارد و تغییر نسبت اجزای جاذب می‌تواند به‌طور هم‌زمان بر ظرفیت تعادلی، دسترسی مولکولی، مقاومت انتقال جرم و رفتار دینامیکی ستون اثر بگذارد. از این رو، تحلیل حساسیت ترکیب جاذب مبنایی برای انتخاب HZC به‌عنوان ترکیب مناسب در محدوده شرایط بررسی‌شده فراهم می‌کند.



شکل ۴. تحلیل حساسیت ترکیب جاذب کامپوزیتی بر ظرفیت جذب دی اکسید کربن.

Figure 4. Sensitivity analysis of composite adsorbent composition on carbon dioxide adsorption capacity.

جدول ۶ اثر پارامترهای کلیدی عملیاتی شامل فشار ستون، دما و ترکیب نسبی جاذب‌ها (AC, 13X, CMS) بر جذب دی اکسید کربن را نشان می‌دهد. نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد که مدل، روندهای فیزیکی مورد انتظار اثر فشار و دما را بازتولید می‌کند. با این حال، در تحلیل حساسیت این پژوهش، تمرکز اصلی بر اثر ترکیب جاذب است، زیرا تغییر نسبت AC، 13X و CMS مستقیماً بر ساختار منافذ، توزیع سایت‌های جذب و مقاومت انتقال جرم اثر می‌گذارد. دمای ستون نیز اثر قابل توجهی دارد و افزایش دما از ۳۰۳ کلوین به ۳۲۳ کلوین باعث کاهش جذب دی اکسید کربن می‌شود؛ برای مثال در فشار ۲ بار، جذب از ۳/۹۸ به ۳/۴۲ mol/kg کاهش می‌یابد و در فشار ۴ بار، از ۴/۶۳ به ۴/۳۱ mol/kg می‌رسد. علاوه بر این، ترکیب نسبی جاذب‌ها نقش مهمی در عملکرد ستون ایفا می‌کند. ترکیب ۳۰٪ 13X و ۷۰٪ CMS (HZC) بالاترین ظرفیت جذب را ارائه می‌دهد، در حالی که افزایش درصد AC یا کاهش CMS موجب کاهش جذب دی اکسید کربن می‌شود. ترکیب‌های میانی، مانند ۳۰٪ AC، ۳۰٪ 13X و ۴۰٪ CMS، جذب دی اکسید کربن معادل ۴/۱۵ mol/kg ایجاد می‌کنند که نشان‌دهنده اهمیت انتخاب نسبت بهینه ترکیب جاذب برای عملکرد مطلوب ستون است. به طور کلی، نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد که مدل، روندهای مورد انتظار اثر فشار و دما را بازتولید می‌کند؛ با این حال، از نظر تحلیل حساسیت، تمرکز اصلی بر اثر ترکیب جاذب است، زیرا تغییر نسبت AC، 13X و CMS مستقیماً بر ساختار منافذ، توزیع سایت‌های جذب و مقاومت انتقال جرم اثر می‌گذارد.

جدول ۶. اثر فشار، دما و ترکیب جاذب‌ها بر جذب دی اکسید کربن.

Table 6. Effect of pressure, temperature, and composition of adsorbents on carbon dioxide absorption.

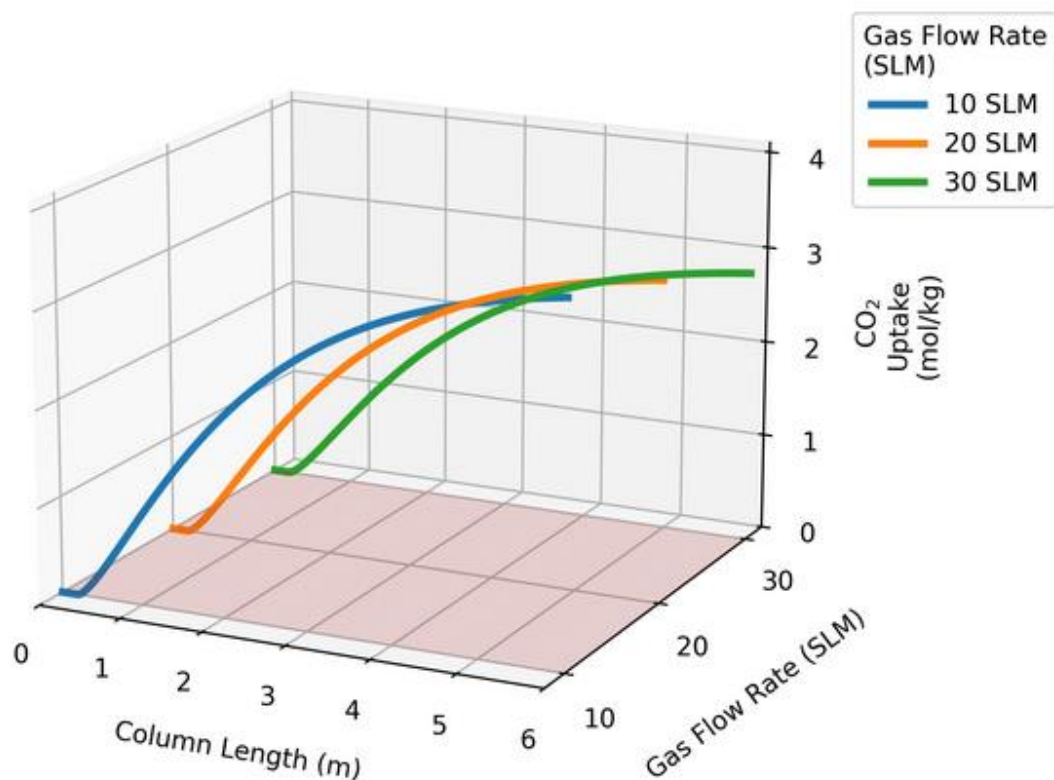
Parameter	Baseline value	Comparison value	Capacity at baseline (mol/kg)	Capacity in comparison case (mol/kg)	Capacity change (%)	Normalized sensitivity coefficient
Pressure	4 bar	2 bar	4.63	3.98	-14.0	0.28
Temperature	303 K	323 K	4.63	4.31	-6.9	-1.05
Adsorbent composition	0% AC, 30% 13X, 70% CMS	30% AC, 30% 13X, 40% CMS	4.63	4.15	-10.4	—

۳-۴- پیش‌بینی عملکرد در شرایط عملیاتی متنوع

با استفاده از مدل دینامیکی توسعه‌یافته، عملکرد ستون لانه‌زنبوری ترکیبی در طول‌های مختلف ستون و دبی‌های متفاوت جریان گاز پیش‌بینی شد. شکل ۵ تغییرات ظرفیت جذب دی اکسید کربن را بر حسب طول ستون و نرخ جریان گاز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش طول ستون موجب افزایش ظرفیت جذب دی اکسید کربن می‌شود. این رفتار ناشی از افزایش جرم جاذب، افزایش سطح تماس مؤثر و افزایش زمان تماس گاز با بستر است؛ بنابراین، با افزایش طول ستون، فرصت بیشتری برای جذب دی اکسید کربن فراهم می‌شود و مقدار جذب‌شده افزایش می‌یابد.

از سوی دیگر، در طول ستون ثابت، افزایش دبی جریان گاز موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. این رفتار به دلیل کاهش زمان اقامت گاز در بستر و کاهش فرصت نفوذ و جذب دی اکسید کربن در ساختار متخلخل جاذب است. در نتیجه، اگرچه دبی بالاتر باعث عبور مقدار بیشتری از گاز از ستون می‌شود، اما از دیدگاه عملکرد جذب، می‌تواند موجب رخنه زودتر و کاهش ظرفیت جذب شود.

بر این اساس، نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که طول ستون اثر مثبت بر ظرفیت جذب دارد، در حالی که دبی جریان باید به‌عنوان یک پارامتر بهینه‌سازی در نظر گرفته شود. بنابراین، انتخاب شرایط عملیاتی مناسب مستلزم برقراری تعادل میان ظرفیت جذب، زمان رخنه و شرایط بهره‌برداری ستون است. مدل توسعه‌یافته می‌تواند برای مقایسه سناریوهای عملیاتی مختلف و انتخاب محدوده مناسب طول ستون و دبی جریان در طراحی اولیه ستون لانه‌زنبوری ترکیبی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵. پیش‌بینی ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن تحت شرایط عملیاتی مختلف بر حسب طول ستون و نرخ جریان گاز.

Figure 5. Prediction of carbon dioxide absorption capacity under different operating conditions in terms of column length and gas flow rate.

۳-۵- قابلیت تعمیم و کاربرد صنعتی

مدل دینامیکی توسعه‌یافته می‌تواند به‌عنوان ابزاری برای تحلیل اولیه عملکرد ستون لانه‌زنبوری ترکیبی در شرایط عملیاتی مختلف استفاده شود. این مدل با استفاده از موازنه جرم فاز گاز، مدل سینتیکی LDF و ایزوترم‌های جذب،

امکان بررسی اثر پارامترهایی مانند فشار، دما، طول ستون، دبی جریان و ترکیب جاذب را فراهم می‌کند. بنابراین، مدل حاضر می‌تواند برای مقایسه سناریوهای عملیاتی و انتخاب محدوده مناسب طراحی اولیه مفید باشد. با این حال، تعمیم مستقیم نتایج آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی باید با احتیاط انجام شود. مدل حاضر بر اساس داده‌های آزمایشگاهی و در شرایط هم‌دما توسعه یافته است، در حالی که در مقیاس صنعتی عواملی مانند افت فشار واقعی، توزیع غیریکنواخت جریان، اثرات حرارتی ناشی از گرمازا بودن جذب، حضور رطوبت، خوراک‌های چندجزئی و چرخه‌های متوالی جذب و احیا می‌توانند عملکرد ستون را تغییر دهند. از نظر کاربرد صنعتی، ساختار لانه‌زنبوری به دلیل ایجاد کانال‌های منظم جریان، افت فشار کمتر و امکان بهبود انتقال جرم نسبت به برخی بسترهای پر شده، پتانسیل مناسبی برای فرآیندهای جذب سطحی دی اکسید کربن دارد. با این حال، تأیید عملکرد صنعتی این سیستم نیازمند آزمایش‌های تکمیلی در مقیاس بزرگ‌تر، بررسی خوراک‌های واقعی، ارزیابی پایداری مکانیکی و بررسی عملکرد در چرخه‌های متوالی PSA یا TSA است. بنابراین، نتایج این پژوهش باید به‌عنوان مبنایی برای طراحی اولیه و تحلیل پارامتری در نظر گرفته شوند، نه اثبات نهایی عملکرد صنعتی [۲۶].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فرآیند جذب دی‌اکسید کربن در ستون لانه‌زنبوری ترکیبی شامل کربن فعال، ژئولیت 13X و کربن غربال مولکولی مدل‌سازی دینامیکی شد. مدل توسعه‌یافته بر پایه موازنه جرم فاز گاز، مدل سینتیکی نیروی محرکه خطی و ایزوترم‌های تعادلی جذب تدوین گردید. اعتبارسنجی مدل با استفاده از داده‌های تجربی موجود انجام شد و نتایج نشان داد که مدل قادر است ظرفیت جذب تعادلی دی اکسید کربن را در محدوده شرایط بررسی‌شده با دقت مناسبی پیش‌بینی کند. مقادیر پایین RMSE و مقدار R^2 بالاتر از ۰/۹۸ نشان‌دهنده انطباق مناسب مدل با داده‌های تجربی ظرفیت جذب است.

مقایسه مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، سیپس و توث نشان داد که هر چهار مدل قادر به توصیف مناسب داده‌های تعادلی جذب دی اکسید کربن هستند و اختلاف مقادیر R^2 و RMSE میان آن‌ها بسیار محدود است. بنابراین، نتایج ایزوترم‌ها برتری مکانیزمی قطعی یک مدل را اثبات نمی‌کند، بلکه نشان می‌دهد رفتار تعادلی جاذب در محدوده بررسی‌شده می‌تواند با چند مدل مختلف توصیف شود. برازش مناسب لانگمویر نشان‌دهنده گرایش داده‌ها به ظرفیت جذب محدود و نزدیک شدن به ناحیه اشباع است، در حالی که عملکرد قابل قبول مدل‌های فروندلیچ، سیپس و توث بیانگر وجود ناهمگنی سطحی ناشی از ماهیت ترکیبی جاذب است. در این پژوهش، مدل لانگمویر به دلیل سادگی، تعداد پارامتر کمتر و مقدار خطای کمی پایین‌تر برای محاسبه ظرفیت تعادلی q^* در مدل دینامیکی استفاده شد.

از نظر سهم علمی، مقاله حاضر نشان می‌دهد که داده‌های تجربی حاصل از جاذب لانه‌زنبوری ترکیبی AC/13X/CMS را می‌توان در قالب یک مدل دینامیکی قابل اعتبارسنجی برای پیش‌بینی رفتار ستون جذب

استفاده کرد. این موضوع موجب می شود مطالعه حاضر از یک مقایسه صرف ظرفیت جذب فراتر رفته و به چارچوبی برای تحلیل اثر پارامترهای عملیاتی، بررسی رفتار رخنه و پشتیبانی از طراحی اولیه فرآیندهای جذب دی اکسید کربن تبدیل شود.

نتایج مدل سازی نشان داد که مدل روندهای فیزیکی مورد انتظار را بازتولید می کند؛ به طوری که افزایش فشار موجب افزایش ظرفیت جذب و افزایش دما موجب کاهش آن می شود. با این حال، این روندها به عنوان نوآوری اصلی مقاله تفسیر نشدند، بلکه برای بررسی سازگاری مدل با رفتار ترمودینامیکی جذب فیزیکی دی اکسید کربن مورد استفاده قرار گرفتند. تمرکز اصلی تحلیل بر نقش ترکیب جاذب کامپوزیتی بود. ترکیب بهینه شامل ۳۰ درصد وزنی زئولیت 13X و ۷۰ درصد وزنی CMS بیشترین ظرفیت جذب و استحکام مکانیکی مناسب را نشان داد. برتری ترکیب HZC را می توان ناشی از تعادل میان سایت های جذب قوی تر در زئولیت 13X، ظرفیت ریزحفره ای و اثر غربال مولکولی CMS، و کاهش مقاومت انتقال جرم در ساختار لانه زنبوری دانست. بنابراین، عملکرد بهتر این ترکیب صرفاً حاصل افزایش مقدار یک جزء خاص نیست، بلکه نتیجه تعادل میان ظرفیت جذب، دسترسی به منافذ و انتقال جرم است.

افزایش طول ستون با افزایش جرم جاذب و زمان تماس، موجب بهبود ظرفیت جذب و تأخیر در رخنه دی اکسید کربن شد. در مقابل، اثر دبی جریان باید با توجه به زمان تماس گاز با جاذب تفسیر شود؛ زیرا افزایش دبی می تواند ضمن افزایش مقدار گاز عبوری، زمان تماس را کاهش داده و موجب رخنه زودتر شود. بنابراین، انتخاب دبی بهینه برای دستیابی به ظرفیت جذب مناسب و کنترل رفتار دینامیکی ستون ضروری است.

نتایج نشان داد که ستون لانه زنبوری ترکیبی از نظر کاهش افت فشار، افزایش سطح تماس و بهبود انتقال جرم، پتانسیل استفاده در فرآیندهای جذب سطحی دی اکسید کربن را دارد. با این وجود، مدل توسعه یافته در این پژوهش بر پایه فرض هم دما تدوین شده است؛ به این معنا که دما در هر شبیه سازی ثابت در نظر گرفته شد و معادله انرژی برای محاسبه تغییرات موضعی دما در طول ستون حل نشد. این فرض برای تحلیل اولیه داده های آزمایشگاهی و بررسی اثر پارامتری دما مناسب است، اما به دلیل گرمازا بودن جذب دی اکسید کربن، کاربرد مدل برای طراحی صنعتی باید با احتیاط انجام شود. تعمیم نتایج به ستون های بزرگ تر، خوراک های چندجری، شرایط مرطوب، فشارهای بالاتر، چرخه های متوالی جذب و احیا یا شرایط غیرهمدمایازمند افزودن موازنه انرژی، داده های حرارتی تکمیلی و اعتبارسنجی مستقل است.

مراجع

- [1] Mohseni, A. H., & Ghaemi, A. (2020). Experimental Modeling of CO₂ Absorption into Monoethanolamine Amine Using Response Surface Methodology. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 19 (111), 43-54. In Persian
- [2] Etemad, E., Ghaemi, A., & Shirvani, M. (2015). Prediction of CO₂ mass transfer flux in amine solutions using neural networks. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 14(79), 98-106. In Persian

- [3] Bahmanzadegan, F., & Ghaemi, A. (2026). Modeling of CO₂ Absorption with Aqueous Piperazine/Potassium Carbonate Solution Using MLP and RBF Neural Networks. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 25 (144), 81-95. In Persian
- [4] Islam, M. H., & Patlolla, S. R. (2025). A review on the state-of-the-art and commercial status of carbon capture technologies using activated carbon, zeolite 13X, and carbon molecular sieves. *Energies*, 18(15), 3937.
- [5] Gautam, S., & Sahoo, S. (2021). Effects of geometric and heat transfer parameters on adsorption–desorption characteristics of CO₂–activated carbon pair. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23, 1065–1085.
- [6] Athari, M. J., & Tahmasebpour, M. (2025). Reduction of Carbon Dioxide Greenhouse Gas Using Activated Carbon Adsorbent Synthesized from Oleaster Seed. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 24 (138), 65-78. In Persian
- [7] Kazemi, F., Rahimi, H., & Zamani, M. (2021). Investigating the performance of activated carbon and CMS adsorbents in absorbing carbon dioxide from gas streams. *Journal of separation science and engineering*, 10(2), 20–29. In Persian.
- [8] Khastkhodaei, M. H., Esfandiari, N., Nabipour, M., & Honarvar, B. (2026). Pure CO₂ adsorption data on the honeycomb composite fabricated by activated carbon, zeolite 13X, and carbon molecular sieve powders. *Separation Science and Technology*, 61 (7), 993-1008.
- [9] Verougstraete, B., Martin-Calvo, A., De Weireld, G., & Denayer, J. F. M. (2020). A new honeycomb carbon monolith for CO₂ capture by rapid temperature swing adsorption using steam regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123075.
- [10] Lin, C., Wang, Y., Liu, Y., Hago, T., Zhou, B., & Li, X. (2025). Performance of PEI-modified fumed silica monoliths with honeycomb structure for direct air capture of CO₂. *Gas Science and Engineering*, 146, 205836.
- [11] Nedoma, M., Staf, M., & Hrdlička, J. (2022). Experimental and simulation study of CO₂ breakthrough curves in a fixed-bed adsorption process, *Acta Polytechnica*, 62 (3), 370-385.
- [12] Rezazadeh, B., & Alamdari, A. (2025). Study on adsorption performance of different adsorbents in CO₂/N₂ separation. *Environmental Science Studies*, 10 (3), 10575-10582. In Persian.
- [13] Farooq, S., Ruthven, D. M., & Boniface, H. A. (1989). Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit. *Chemical Engineering Science*, 44 (12), 2809–2816.
- [14] Babu, B. V., & Gupta, S. (2005). Modeling and simulation of fixed bed adsorption column. *Chemical Engineering Science*, 60, 659–670.
- [15] Al Mesfera, M., Amari, A., Danish, M., Al Alwan, B. A., & Shah, M. (2021). Simulation study of fixed-bed CO₂ adsorption from CO₂/N₂ mixture using activated carbon. *Chemical Engineering Communication*, 208 (9), 1358-1367.
- [16] Naidu, H., & Mathews, A. P. (2021). Linear driving force analysis of adsorption dynamics in stratified fixed-bed adsorbers. *Separation and Purification Technology*, 257, 117955.
- [17] Wakao, N., & Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds..*Chemical Engineering Science*, 33(10), 1375–1384.
- [18] Babu, B. V., & Gupta, S. (2005). Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of velocity variation. *Journal of Engineering Technology*, 60, 30923-4748.

- [19] Sircar, S., & Hufton, J. (2000). Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work? *Adsorption*, 6(4), 137-147.
- [20] Elfving, J., & Sainio, T. (2021). Kinetic approach to modelling CO₂ adsorption from humid air using zeolite 13X. *Chemical Engineering Science*, 246, 116885.
- [21] Hedlund, J., Garcia, G. Balsamo, M., Zhou, M., & Mouzon, J. (2021). Microchannel zeolite 13X adsorbent with high CO₂ separation performance. *Separation and Purification Technology*, 227, 11983.
- [22] Wray, M., Amrouche, F., & Aiouache, F. (2024). Modeling CO₂ adsorption in a thin discrete packing. *Chemical Engineering Journal*, 480, 148123.
- [23] Pashaei, H., & Ghaemi, A. (2022). Review of CO₂ capture using absorption and adsorption processes. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(8), 2771-2789.
- [24] Khaje Amiri, M., Ghaemi, A., & Arjomand, H. (2019). Experimental, Kinetic, and Isothermal Modeling of carbon dioxide adsorption with 13X zeolite in a fixed bed column. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 16(1), 54-64.
- [25] Abdollahi, M., Sadri, A. R., Fatemi, Sh., & Fakhroleslam, M. (2023). Application and comparison of MAF-66 with AC and CMS in Vacuum swing adsorption for CO₂ capture. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 20(4), 56-72.
- [26] Karbalaee Mohammad, N., Ghaemi, A., Tahvildari, K., & Mehrdad Sharif, A. A. (2020). Experimental Investigation and Modeling of CO₂ Adsorption Using Modified Activated Carbon. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(1), 177-192.