جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

مدلسازی منحنی‌های رخنه تک جزیی جذب دی‌اکسیدکربن در بستر ثابتی از قرص‌های نانوجاذب آلی–فلزی *Cu-BTC*

طاهره اسدی[1]

Modeling of Single Component Adsorption Breakthrough Curves for CO_2 in a Fixed Bed of Cu-BTC Tablets

Tahereh Asadi

Email: t.asadi@sirjantech.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوجاذب‌های آلی- فلزی در جذب سطحی، به عنوان یک فرایند نوین برای جداسازی مخلوط گازها مورد توجه قرار گرفته است. فرایند جداسازی جذب سطحی یک رفتار دینامیکی دارد، که نیازمند حل همزمان معادلات جبری و دیفرانسیل جزئی در زمان و مکان است. در این تحقیق یک مدل ریاضی کامل برای شبیه‌سازی منحنی‌های رخنه تک‌جزئی گازهای دی‌اکسیدکربن و متان که با گاز هلیم اشباع شده‌اند، استفاده شده است. این مدل در بستر ثابتی از قرص‌های نانوجاذب آلی- فلزی *Cu-BTC* که در دمای ۳۰۸ K و فشار ۱/۱ bar قرار گرفته است و در محیط نرم‌افزار *gPROMS* نوشته و حل شده است. سپس صحت این مدل، با مقایسه نتایج حاصل از آن با داده‌های تجربی تأیید گردید. از مدل‌سازی انجام‌شده در این تحقیق می‌توان برای پیش‌بینی منحنی‌های رخنه گازهای متان و دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های مختلف و با دقت بالایی استفاده کرد.

کلمات کلیدی

جذب سطحی، منحنی‌های رخنه، گاز دی‌اکسیدکربن ، قرص‌های *Cu-BTC*، نانوجاذب آلی- فلزی

۱. مقدمه

Cu-BTC نوعی از مواد موسوم به شبکه‌های آلی- فلزی با اندازه حفرات نانو می‌باشد [۴]، که در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. شبکه‌های آلی- فلزی دارای چندین رکورد در بین مواد متخلخل از جمله بالاترین سطح ویژه [۵]، بیشترین مقدار جذب هیدروژن بر مبنای جذب سطحی فیزیکی [۷]، بیشترین مقدار ذخیره-سازی متان و دی‌اکسیدکربن [۵] هستند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی طراحی، سنتز، و کاربردهای بالقوه این مواد انجام شده است.

[1] استادیار، دانشکده مهندسی شیمی ، دانشگاه صنعتی سیرجان ، سیرجان

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

علاوه بر تلاش‌های تجربی گسترده، پیشرفت‌های محاسباتی و در نتیجه شبیه‌سازی‌های مولکولی، نقش مهمی را در پیش‌بینی خواص و کاربردهای بالقوه شبکه‌های آلی- فلزی ایفا می‌کنند. به عنوان مثال وانگ و همکارانش، با استفاده از شبیه‌سازی جذب مخلوط‌های دوجزئی CO_2/CO، C_2H_4/CO_2 و C_2H_4/C_2H_6 در ماده جاذب *Cu-BTC* در دمای اتاق نتیجه گرفتند که این ماده پتانسیل استفاده برای تصفیه مونواکسیدکربن، جذب دی‌اکسیدکربن و جداسازی الفین/ پارافین را دارد. ساختار توپولوژی جاذب *Cu-BTC* باعث رفتارهای جذب انتخابی بین گازهای مختلف می‌شود. [۶].

در این تحقیق، با استفاده از یک مدل ریاضی کامل که بر اساس قوانین بقای جرم، انرژی و مومنتوم حاکم بر سیستم، منحنی‌های رخنه جذب گاز دی‌اکسیدکربن بر روی بستر ثابتی از قرص‌های *Cu-BTC* به دست آمده و درستی مدل با مقایسه نتایج حاصل از آن با داده‌های تجربی اثبات شده است.

۲. مدل ریاضی

یک مدل ریاضی برای شبیه‌سازی فرایند جذب چندجزئی در یک بستر ثابت ایجاد شده است. برای بدست آوردن معادلات بقا اصلی که در توصیف رفتار دینامیکی یک بستر ثابت آکنده که با جاذب‌های دارای حفرات دوگانه پر شده است، فرضیاتی استفاده می‌شوند.

یک بستر جذب واقعی به سه فاز اصلی تقسیم می‌شود و دارای خواص زیر است:۱- فاز گاز: فاز متحرک و حاوی مخلوط خوراکی است که باید جدا شوند. فاز گاز با فاز جامد، جرم و انرژی را تبادل می‌کند، در حالیکه با دیواره بستر فقط تبادل انرژی دارد. ۲- فاز جامد: جایی است که فرایند جذب روی می‌دهد. در اینجا، مخلوط گازی که از فاز گاز خارجی می‌آید بر سطح جامد اثر می‌کند و متعاقباً معادلات حاکم انتقال جرم بین سطح مشترک گاز- جامد و گاز- کریستال درون قرص و تعادل ترمودینامیکی لازم هستند. جامد از نقطه نظر موازنه جرم دارای ساختار با حفرات دوگانه است، اما نسبت به دما یکنواخت می‌باشد. به این دلیل است که گاز درون قرص جاذب با جامد تعادل دمایی دارد و گرادیان دمایی درون قرص وجود ندارد. در اینجا یک موازنه جرم برای هر جز برای فاز گاز درون قرص و کریستال اضافه می‌شود. همچنین موازنه انرژی متوسط‌گیری شده برای فاز گاز جذب‌شده و فاز جامد درون ذره نوشته می‌شوند. فاز جامد فقط جرم و انرژی را با فاز گاز مبادله می‌کند. ۳- دیواره بستر: پوسته بستر ثابت که فقط انرژی را با فاز گاز درون بستر و با محیط خارجی اطراف تبادل می‌کند. برای این فاز فقط موازنه انرژی لازم است.

۱.۲. فرضیات مورد استفاده برای ساده‌سازی مدل

علاوه بر این، فرضیات کلی زیر برای نوشتن معادلات بقا درنظر گرفته شده است:

۱- فاز گاز درون بستر ثابت از قانون گاز ایده‌ال پیروی می‌کند.

۲- تخلخل در طول بستر یکنواخت و ثابت است.

۳- سطح مقطع بستر ثابت درنظر گرفته می‌شود.

۴- جریان در جهت محوری به صورت لوله‌ای در نظر گرفته شده است.

۵- مقاومت‌های انتقال حرارت و جرم خارجی با مدل فیلمی بیان می‌شوند.

۶- از گرادیان دمایی درون ذره جاذب صرفنظر شده و فرض شده است که انتقال حرارت در ذرات جاذب خیلی بزرگتر از فاز گاز است.

۷- دیواره بستر انرژی را با فاز گاز درون بستر و محیط بیرون با ضرایب انتقال حرارت ثابت تبادل می‌کند.

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

۸- معادله ارگان به صورت محلی معتبر است و در معادله موازنه مومنتوم فقط جمله‌های افت فشار و تغییر سرعت در نظر گرفته شده‌اند.

۲.۲. معادلات حاکم

یک مدل ریاضی کامل که رفتار دینامیکی فرایند جذب سطحی را در یک بستر ثابت بیان میکند، از معادلات موازنه جرم (فاز گاز، حفرات میکرو و حفرات ماکرو)، انرژی (فاز گاز، فاز جامد و دیواره بستر) و مومنتوم (معادله ارگان) تشکیل شده است [۱]. به دلیل اینکه جذب سطحی فرایندی گرمازاست که در حین این فرایند انرژی آزاد شده و ممکن است سیستم رفتار غیرهمدما داشته باشد، معادله موزانه انرژی باید درنظر گرفته شود .همچنین افت فشار در طول بستر در نظر گرفته شده است. مدل ریاضی در محیط نرم‌افزار *gPROMS* با استفاده از روش اجزای محدود حل شد .تعداد اجزا مورد استفاده ۲۰ عدد بوده و برای حل از تقریب چندجمله‌ای مرتبه سوم استفاده گردید. به‌منظور حل مدل و به دست آوردن متغیرها باید شرایط اولیه و مرزی بستر جذب را مشخص نمود.

۳.۲. شرایط اولیه بستر ثابت

در زمان صفر، گاز بی‌اثر در دمای خوراک، بدون هیچ جز قابل جذب‌شدنی در فاز جامد، از بستر عبور می‌کند.

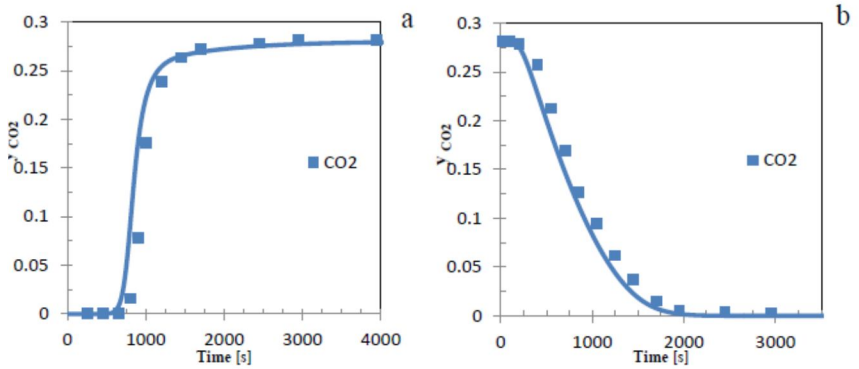
۴.۲. شرایط مرزی بستر ثابت

در تحقیق حاضر، برای شبیه‌سازی بستر جذب شرط مرزی در ورودی بستر، شدت جریان جرمی ثابت و در خروجی بستر، فشار ثابت انتخاب شده‌اند.

۳. نتایج

۱.۳. اثبات مدل

به منظور درست‌آزمایی مدل ریاضی بدست‌آمده، نتایج حاصل از شبیه‌سازی جذب سطحی دی‌اکسیدکربن توسط قرص‌های *Cu-BTC*، در یک بستر ثابت با ارتفاع ۳۰/۵ سانتی‌متر و با قطر ۲/۰۷ سانتی‌متر در دمای ۳۰۸ کلوین و فشار ۱/۱ بار برای کسر مولی ۰/۲۸ دی‌اکسیدکربن در هلیم با منحنی‌های رخنه تجربی [۳] مقایسه گردیده و در شکل (۱) نشان داده شده است. توافق منطقی و قابل قبولی که بین پروفیل کسر مولی پیش‌بینی شده حاصل از مدل (خطوط پر) با داده‌های آزمایشگاهی (نمادها) وجود دارد، درستی مدل استفاده‌شده را تأیید می‌کند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در ابتدا تمام گاز ورودی جذب شده و کسر مولی CO_2 در خروجی بستر صفر می‌باشد. بعد از مدت زمانی، منطقه انتقال جرم به خروجی ستون می‌رسد و کسر مولی به‌طور ناگهانی زیاد میشود و سپس به آرامی افزایش می‌یابد تا جایی‌که بستر اشباع شود (شکل ۱ قسمت *a*).

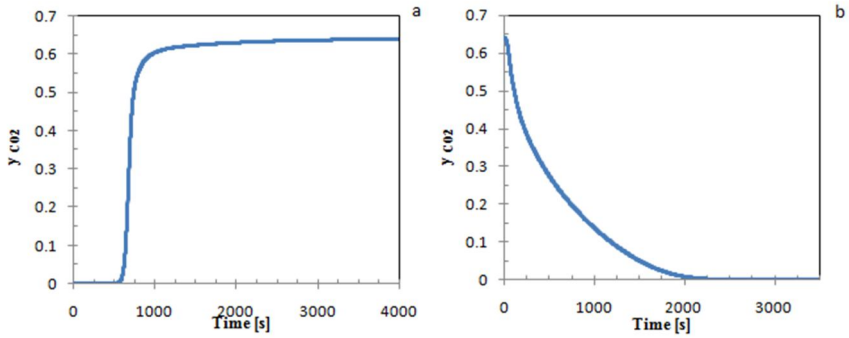


شکل ۱: کسر مولی CO_2 در خروجی بستر برای کسر مولی ۰/۲۸ دی‌اکسیدکربن در هلیم بر روی یک بستر از قرص‌های *Cu-BTC* که در ابتدا با هلیم پر شده است *a* جذب و *b* دفع، داده‌های آزمایشگاهی(نمادها)؛ شبیه‌سازی (خطوط پر).

پس از مرحله جذب، دی‌اکسیدکربن با عبور گاز هلیم از بستر *Cu-BTC* اشباع‌شده، دفع میشود (شکل۱ قسمت *b*). منحنی دفع خواص پراکندگی متناظر با آزمایش جذب موردنظر ارائه میکند و در حدود ۲۰۰۰ ثانیه طول می‌کشد تا CO_2 از بستر دفع شود.

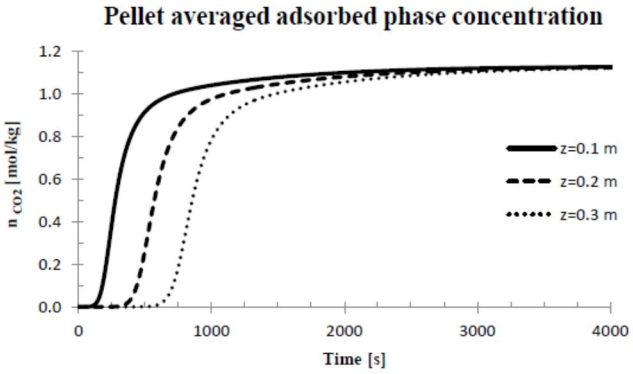
۲.۳. نتایج حاصل از مدل

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه ورودی جز جذب‌شونده، مدل‌سازی منحنی‌های رخنه تک‌جزئی دی-اکسیدکربن برای کسر مولی دیگری (۰/۶۴ دی‌اکسیدکربن در هلیم) در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود،با افزایش غلظت اولیه جز جذب‌شونده در ورودی بستر، شیب منحنی رخنه افزایش یافته و در طول یکسان، بستر زودتر اشباع شده و غلظت خروجی در زمان کمتری به غلظت ورودی می رسد. علت این امر ایزوترم جذب مطلوب گازهای دی‌اکسیدکربن بر روی قرص‌های نانوجاذب آلی-فلزی مورد استفاده می‌باشد [۲].



شکل ۲: کسر مولی CO_2 در خروجی بستر برای کسر مولی۰/۶۴ دی‌اکسیدکربن در هلیم بر روی یک بستر از قرص-های *Cu-BTC* که در ابتدا با هلیم پر شده است *a* جذب و *b* دفع.

نمودار تغییرات غلظت فاز جذب‌شده در فواصل مختلف (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ متر) از ورودی بستر برحسب زمان برای کسر مولی ۰/۲۸ دی‌اکسیدکربن در هلیم در شکل (۳) نشان داده شده است. روند تغییرات این نمودار مشابه با نمودار منحنی رخنه جذب در شکل (۱) می‌باشد.



شکل ۳: نمودار تغییرات غلظت متوسط جز جذب‌شده بر حسب زمان در فواصل مختلف از ورودی بستر، برای کسر مولی ۰/۲۸ دی‌اکسیدکربن در هلیم.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق یک مدل ریاضی کامل شامل معادلات موازنه جرم (فاز گاز، حفرات میکرو و حفرات ماکرو)، انرژی (فاز گاز، فاز جامد و دیواره بستر) و مومنتوم (معادله ارگان) برای مطالعه رفتار دینامیکی فرایند جذب سطحی تک‌جزئی گاز دی‌اکسیدکربن توسط نانوجاذب‌های آلی- فلزی به عنوان موادی نوین مورد مطالعه قرار گرفت و توافق منطقی و قابل قبولی بین داده‌های آزمایشگاهی با پروفیل منحنی‌های رخنه به دست آمده مشاهده شد. بنابراین و با توجه به اینکه مطالعات تجربی اغلب وقت‌گیر، پرهزینه و گاهی نیز دشوار و یا غیرقابل انجام هستند، می‌توان از مدل-سازی حاصل برای پیش‌بینی منحنی‌های رخنه گاز دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های مختلف و با دقت قابل قبولی استفاده کرد.

منابع و مراجع

[1] اسدی، طاهره؛ بررسی آزمایشگاهی و مدل‌سازی حذف CO_2 از گاز طبیعی با استفاده از شبکه آلی- فلزی نانوجاذب‌های *Cu-BTC* ، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه دکتری مهندسی شیمی، ۱۳۹۲، صفحات ۶۵- ۱۱۵

[2] اسدی، طاهره و احسانی، محمدرضا؛ اندازه‌گیری ایزوترم جذب دی‌اکسیدکربن و متان بر روی قرص‌های نانوجاذب آلی- فلزی *Cu-BTC*، اولین همایش ملی و کارگاه‌های تخصصی علوم و فناوری نانو، اردیبهشت ماه ۱۳۹۲، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

[3] Asadi, T and M. R. Ehsani, M. R., An Experimental Study of Adsorption Breakthrough Curves for CO_2/CH_4 Separation in a Fixed Bed of Nanoporous Shaped Copper Trimesate Metal Organic Framework. Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 2, No. 4, 2013, pp. 54-66.

[4] Chui, S. S. et al, A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ .Science, Vol. 283, 1999, pp. 1148-1150.

[5] Furukawa, H. et al, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. Science, Vol. 329, 2010, pp. 424-428.

[6] Wang, S. et al, Adsorption and separation of binary mixtures in a metal-organic framework Cu-BTC: A computational study. Sep. Furif. Technol, Vol. 60, 2008, pp. 30–35.

[7] Wang, X. S. et al, Enhancing H_2 uptake by "Close-Packing" alignment of open copper sites in metal-organic frameworks. Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 47, 2008, pp. 7263-7266.