

Alcune considerazioni sull'uso dell'equazione di Maxwell-Stefan per descrivere la diffusione nelle zeoliti.

Erminia Leonardi

*CRS4, Center for Advanced Studies, Research and Development in Sardinia,
Parco Scientifico e Tecnologico, POLARIS, Edificio 1, 09010 PULA (CA - Italy)*

(Dated: 30 aprile 2008)

I. CONSIDERAZIONI GENERALI.

Le considerazioni qui riportate si basano sul formalismo riportato in Ref. [1]. Consideriamo una miscela gassosa di n componenti in contatto con una zeolite. Sia n_i la concentrazione superficiale della specie i -esima (in mol m^{-2}) e sia n_{tot} la concentrazione superficiale totale

$$n_{tot} = \sum_i^n n_i \quad (1)$$

Sia ora $n_{tot,sat}$ il massimo valore di n_{tot} (valore alla saturazione di n_{tot}). In questo approccio si suppone che ci siano $n_{tot,sat}$ moli di siti superficiali disponibili che possono essere occupati da una sola molecola (indipendentemente dalla specie). Introducendo una nuova specie (la $n+1$ -esima) che rappresenta i siti vacanti (non riempiti da nessuna molecola) si ha

$$n_{tot,sat} = \sum_i^{n+1} n_i \quad (2)$$

Definiamo ora la frazione dei siti disponibili occupati dalla specie i , θ_i ,

$$\theta_i = \frac{n_i}{n_{tot,sat}} \quad (3)$$

È chiaro che

$$\sum_i^{n+1} \theta_i = 1 \quad \theta_t = \sum_i^n \theta_i = 1 - \theta_{n+1} \stackrel{def}{=} 1 - \theta_V \quad (4)$$

dove θ_V indica la frazione di siti vacanti.

II. L'EQUAZIONE DI MAXWELL-STEFAN

Per la diffusione superficiale in un sistema a $n+1$ componenti (n specie adsorbite + i siti vacanti) l'equazione di Maxwell-Stefan generalizzata può essere scritta²⁻⁴ come

$$\frac{\theta_i}{RT} \nabla_{T,\Pi} \mu_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{n+1} \frac{\theta_i N_j - \theta_j N_i}{n_{tot} D_{ij}} \quad \forall i, 1 \leq i \leq n+1 \quad (5)$$

dove N_i è il flusso molare della specie i e μ_i è il potenziale chimico della specie i .

Una particolarità della diffusione superficiale è legata al fatto che il numero di siti attivi per l'adsorbimento è costante e quindi

$$N_t = \sum_i^{n+1} N_i = 0 \quad (6)$$

che indica che i siti vacanti hanno sempre un flusso uguale e contrario alla somma dei flussi delle varie specie $1 \leq i \leq n$.

Il potenziale chimico ha l'espressione

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (7)$$

dove f_i è la fugacità della specie i nella fase fluida in equilibrio con la miscela adsorbita. Supponendo che la fase fluida in equilibrio con la miscela adsorbita sia un gas perfetto ($f_i = p_i$ con p_i pressione parziale di i) e descrivendo l'equilibrio mediante l'isoterma di Langmuir

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (8)$$

possiamo scrivere

$$f_i = p_i = \frac{\theta_i}{b_i \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j\right)} \quad (9)$$

Notiamo ora che possiamo scrivere

$$\nabla_{T,\Pi} \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta_j} \frac{d\theta_j}{dz} \quad (10)$$

dove

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta_j} &= RT \frac{\partial (\ln f_i)}{\partial \theta_j} = RT \frac{1}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \theta_j} \\ &= RT \left(\frac{\delta_{ij}}{\theta_i} + \frac{1}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

e quindi

$$\frac{\theta_i}{RT} \nabla_{T,\Pi} \mu_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \frac{d\theta_j}{dz} \quad (12)$$

dove abbiamo introdotto la matrice dei fattori termodinamici, Γ , con elementi

$$\Gamma_{ij} = \theta_i \frac{\partial (\ln f_i)}{\partial \theta_j} = \delta_{ij} + \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \quad (13)$$

A questo punto l'equazione di Maxwell-Stefan (Eq. 5) può essere scritta come

$$n_{tot} \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \frac{d\theta_j}{dz} = \sum_{j=1, j \neq i}^{n+1} \frac{\theta_i J_j - \theta_j J_i}{D_{ij}} \quad \forall i, 1 \leq i \leq n+1 \quad (14)$$

Introducendo la nuova matrice \mathbf{B} con elementi

$$B_{ii} = \frac{\theta_i}{D_{iV}} + \sum_{j=1, j \neq i}^{n+1} \frac{\theta_j}{D_{ij}} \quad (15)$$

e

$$B_{ij} = -\theta_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iV}} \right) \quad i \neq j \quad (16)$$

l'Eq. 14 diventa

$$n_{tot} \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \frac{d\theta_j}{dz} = \sum_{j=1}^n B_{ij} J_j \quad \forall i, 1 \leq i \leq n \quad (17)$$

che può essere scritta in forma matriciale

$$n_{tot} \mathbf{\Gamma} \left(\frac{d\theta}{dz} \right) = -\mathbf{B} \mathbf{J} \quad (18)$$

Infine i flussi \mathbf{J} si possono facilmente calcolare da

$$\mathbf{J} = -n_{tot} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{\Gamma} \left(\frac{d\theta}{dz} \right) = -n_{tot} \mathbf{D} \left(\frac{d\theta}{dz} \right) \quad (19)$$

con

$$\mathbf{D} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{\Gamma} \quad (20)$$

III. RISOLUZIONE NUMERICA DELL'EQUAZIONE DI DIFFUSIONE

Riportiamo in questa sezione l'approccio originale da noi sviluppato ed implementato per la risoluzione numerica dell'equazione di diffusione.

L'equazione di continuità per un sistema monodimensionale è

$$n_{tot} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial J}{\partial z} \right) \quad (21)$$

cioè

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathbf{D} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \right] \quad (22)$$

dove \mathbf{D} dipende da tutte le θ_j , cioè dipende da z . Questo pone dei problemi nella risoluzione numerica: qui si è deciso di risolvere questo problema in modo analogo a quanto fatto

per il caso del Solar Pond⁶⁻⁸, dove il coefficiente di diffusione di Fick dipendeva dalla posizione in quanto funzione della concentrazione e della temperatura.

Le frazioni di copertura θ_i sono calcolate su una griglia regolare di punti in z ($\{z_1, z_2, \dots, z_{n_z}\}$, $z_{i+1} - z_i = \Delta z$), e in t ($\{t_1, t_2, \dots, t_{n_{tot}}\}$, $t_{i+1} - t_i = \Delta t$).

Nel seguito si indica con $\theta_{j,k}^i$ la frazione di copertura del componente i al punto di griglia j -esimo e al tempo t_k . Con questa notazione, l'equazione 22 è:

$$\frac{\partial \theta_{j,k}^i}{\partial t} = \sum_{i'=1}^{n_c} \frac{\partial}{\partial z} \left[D_j^{ii'} \frac{\partial \theta_{j,k}^{i'}}{\partial z} \right] \quad (23)$$

dove n_c è il numero di componenti del sistema.

Usando uno schema Crank-Nicholson⁹ accurato al secondordine nel tempo, l'eq. 23 diventa:

$$\frac{\theta_{j,k}^i - \theta_{j,k-1}^i}{\Delta t} = \sum_{i'=1}^{n_c} \frac{1}{2(\Delta z)^2} \left\{ \sum_{i''=1}^{n_c} D_{j+\frac{1}{2}}^{ii''} \left[\left(\theta_{j+1,k}^{i''} - \theta_{j,k}^{i''} \right) + \left(\theta_{j+1,k-1}^{i''} - \theta_{j,k-1}^{i''} \right) \right] + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii''} \left[\left(\theta_{j-1,k}^{i''} - \theta_{j,k}^{i''} \right) + \left(\theta_{j-1,k-1}^{i''} - \theta_{j,k-1}^{i''} \right) \right] \right\} \quad (24)$$

dove

$$D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} = \frac{D_{j+1}^{ii'} + D_j^{ii'}}{2} \quad (25)$$

$$D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} = \frac{D_{j-1}^{ii'} + D_j^{ii'}}{2} \quad (26)$$

e $D_j^{ii'}$ è l'elemento ii' della matrice \mathbf{D} calcolato al punto di griglia j -esimo usando le frazioni di copertura al tempo $k-1$. Il fatto di usare le frazioni di copertura al tempo precedente non dovrebbe essere un grosso problema (le frazioni di copertura variano poco da un tempo al successivo). In ogni caso si potrebbe introdurre la possibilità di iterare (una volta ottenute le frazioni di copertura al tempo k si possono ricalcolare le matrici \mathbf{D} sui punti di griglia con queste frazioni di copertura e quindi aggiornare le frazioni di copertura risolvendo il problema diffusivo, continuando nelle iterazioni fino ad auto-consistenza). Spostando tutti i termini dipendenti dal tempo k a sinistra e quelli dipendenti dal tempo $k-1$ a destra, si ha

$$\theta_{j,k}^i - K \sum_{i'=1}^{n_c} \theta_{j-1,k}^{i'} D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} + K \sum_{i'=1}^{n_c} \theta_{j,k}^{i'} \left(D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \right) + K \sum_{i'=1}^{n_c} \theta_{j+1,k}^{i'} D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} = \theta_{j,k-1}^i + K \sum_{i'=1}^{n_c} \left[D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j+1,k-1}^{i'} - \theta_{j,k-1}^{i'} \right) + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j-1,k-1}^{i'} - \theta_{j,k-1}^{i'} \right) \right] \quad (27)$$

dove

$$K = \frac{\Delta t}{2(\Delta z)^2} \quad (28)$$

Se gli elementi di $D^{ii'}$ sono considerati indipendenti dalle frazioni di copertura al tempo k (come avviene se si costruiscono

dalle frazioni di copertura al tempo $k-1$ o se si itera), per ogni passo temporale k l'equazione 27 è un sistema di equazioni lineari della forma

$$\mathbf{AC} = \mathbf{B} \quad (29)$$

dove \mathbf{C} è un vettore che raggruppa tutte le incognite $\theta_{j,k}^i$ (da 1 a $n_z - 2$ le $\theta_{j,k}^1$ con $2 \leq j \leq n_z - 1$, da $n_z - 1$ a $2(n_z - 2)$ le $\theta_{j,k}^2$ con $2 \leq j \leq n_z - 1$, ecc.). Ricordiamo che $\theta_{1,k}^i$ e $\theta_{n_z,k}^i$ sono definite dalle due condizioni al contorno. Introducendo il super indice ξ , funzione dei due indici i e j

$$\xi = (i - 1) * (n_z - 2) + j \quad (30)$$

si può scrivere

$$C_\xi = \theta_{j,k}^i \quad (31)$$

Il vettore \mathbf{B} ha la forma

$$B_\xi = \theta_{j,k-1}^i + K \sum_{i'=1}^{n_c} \left[D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j+1,k-1}^{i'} - \theta_{j,k-1}^{i'} \right) + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j-1,k-1}^{i'} - \theta_{j,k-1}^{i'} \right) \right] \quad (32)$$

La matrice \mathbf{A} ha una struttura più complessa. In una forma compatta si può scrivere:

$$A_{\xi,\xi'} = \begin{cases} 1 + K \left(D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \right) & \text{se } i = i', j = j' \\ K \left(D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} + D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \right) & \text{se } i \neq i', j = j' \\ -K D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} & \text{se } j = j' - 1 \\ -K D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} & \text{se } j = j' + 1 \end{cases} \quad (33)$$

Più in dettaglio, \mathbf{A} ha una struttura a blocchi, ($n_c \times n_c$ blocchi, $n_c =$ numero dei componenti), dove ogni blocco è una matrice tridiagonale di dimensione $n_z - 2 \times n_z - 2$.

Il sistema di equazioni lineari può essere risolto usando la routine DGESV della libreria Lapack.

Infine, una volta calcolate le $\theta_{j,k}^i$, il flusso di ogni componente, $J_{j,k}^i$ può essere calcolato con un'approssimazione alle differenze finite, sempre considerando uno schema Crank-Nicholson.

$$J_{j,k}^i = -n_{tot} \frac{1}{\Delta z} \left[D_{j-\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j,k}^i - \theta_{j-1,k}^i \right) + D_{j+\frac{1}{2}}^{ii'} \left(\theta_{j+1,k}^i - \theta_{j,k}^i \right) \right] \quad (34)$$

Riassumendo, per ogni passo temporale si devono eseguire le seguenti operazioni:

- per ogni punto di griglia si calcola la matrice \mathbf{B} (definita nelle equazioni 15 e 16), si inverte, si moltiplica per $\mathbf{\Gamma}$, costruendo così la matrice \mathbf{D} ;
- si costruisce la matrice \mathbf{A} e il vettore \mathbf{C} ;
- si risolve il sistema di equazioni lineari 29;

- si calcolano i flussi.

È importante ricordare che questa strategia di calcolo è di tipo semi-implicito, quindi è numericamente stabile per ogni scelta del passo temporale e dell'intervallo di griglia in z (verificato sperimentalmente nelle prime applicazioni riportate nella prossima sezione).

Nell'implementazione pratica del codice si è fatto uso delle unità ridotte descritte in Ref. [1]. In queste unità, lo spessore l di zeolite simulata è l'unità di lunghezza, la diffusività del componente con diffusività minore D_{min} è presa uguale a 1 e il tempo è espresso in unità l^2/D_{min} .

IV. VALIDAZIONE E PRIME APPLICAZIONI DELL'ALGORITMO

A. Validazione mediante lo studio del processo di assorbimento transiente

Il processo di assorbimento di una miscela gassosa su un sistema microporoso è stato studiato in Ref. [1], nel caso particolare di una miscela a due componenti e un metodo numerico diverso da quello qui utilizzato (questo metodo permette lo studio di miscele con solo due componenti). L'assorbimento (uptake, calcolato ma non definito in [1]) è stato calcolato come l'integrale di θ sull'intervallo z approssimato molto semplicemente come

$$uptake_i(t_k) = \sum_{j=1}^{n_z} \Delta z \theta_{j,k}^i \quad (35)$$

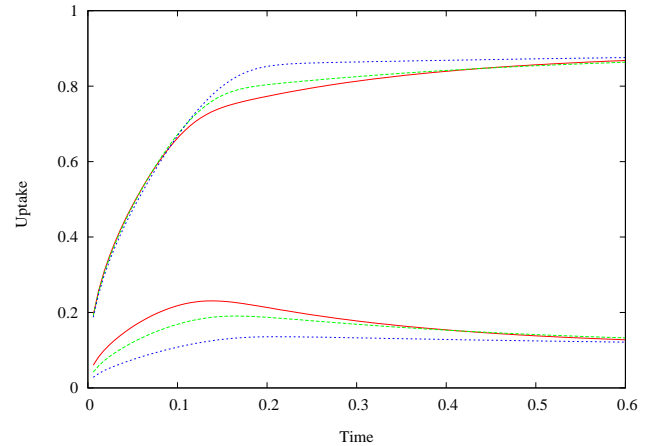


Figura 1: Stesse condizioni della figura 2 di [1]. 21 punti di griglia in z , 10000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali). Tempo di calcolo: pochi secondi su un portatile Intel 2.0 GHz.

Come prima validazione dell'approccio qui descritto abbiamo riprodotto i risultati riportati in figura 2 di [1]. La parte

transiente del processo di assorbimento è simulata fino a 0.6 unità di tempo ridotte per una miscela di due componenti. Tre diversi rapporti tra le diffusività dei due componenti sono state considerate ($\mathcal{D}_{1v}/\mathcal{D}_{2v} = 2, 10, 100$). Le condizioni al contorno sono $\theta_{1,k}^1 = 0.10$, $\theta_{1,k}^2 = 0.85$ e derivata di θ_i nulla in n_z , mentre la copertura iniziale è nulla per entrambe le specie. I valori dell'uptake delle due specie come funzione del tempo sono riportati in figura 1 ed il confronto con la figura 2 di [1] mostra un eccellente accordo tra i due metodi.

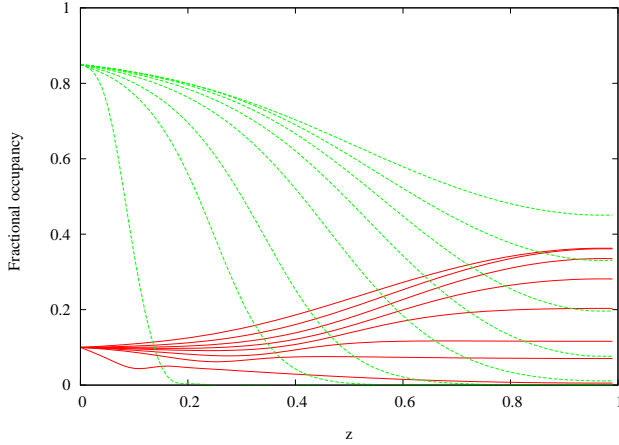


Figura 2: Stesse condizioni della figura 5 di [1]. 21 punti di griglia in z , 60000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali). Tempo di calcolo: pochi secondi su un portatile Intel 2.0 GHz.

In figura 5 di [1] si riporta un'analisi dettagliata dei profili di copertura delle due specie a vari tempi (0.001, 0.01, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 e 1.2 unità ridotte) per il caso $\mathcal{D}_{1v}/\mathcal{D}_{2v} = 100$. I profili di copertura ottenuti con il nostro metodo nelle stesse condizioni sono riportati in figura 2. Anche in questo caso l'accordo tra i due metodi risulta eccellente.

B. Risultati per un caso modello a 5 componenti

Abbiamo voluto testare l'efficienza e la robustezza del metodo qui riportato per lo studio di un problema multicomponente con un numero di componenti maggiore di due. Al meglio della nostra conoscenza, questo tipo di studio non è possibile con gli algoritmi fin qui proposti in letteratura a meno di non accettare drastiche semplificazioni ed approssimazioni nell'equazione di Maxwell-Stefan. Un accenno all'effetto di queste approssimazioni è riportato nella prossima sezione. L'andamento del uptake per un caso a 5 componenti, con $\mathcal{D}_{1v}/\mathcal{D}_{5v} = 100$, $\mathcal{D}_{2v}/\mathcal{D}_{5v} = 75$, $\mathcal{D}_{3v}/\mathcal{D}_{5v} = 50$ e $\mathcal{D}_{4v}/\mathcal{D}_{5v} = 25$ è riportato in figura 3 per 0.6 unità ridotte di tempo di simulazione. Le coperture iniziali sono poste uguali a zero e le condizioni al contorno sono derivata di θ_i nulla in n_z , $\theta_{1,k}^1 = 0.05$, $\theta_{1,k}^2 = 0.10$, $\theta_{1,k}^3 = 0.15$, $\theta_{1,k}^4 = 0.25$ e $\theta_{1,k}^5 = 0.35$. L'analisi di questi risultati non è oggetto di queste note, ci limitiamo qui a dire che questi risultati sono ottenuti con uno sforzo computazionale irrisorio.

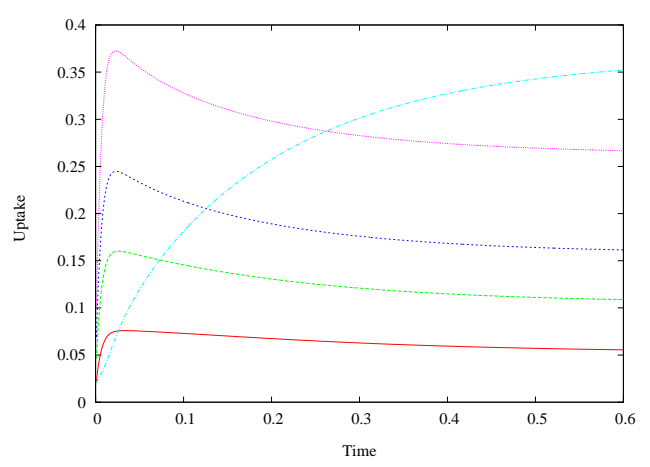


Figura 3: 5 componenti con $\mathcal{D}_{1V}/\mathcal{D}_{5V} = 100$, $\mathcal{D}_{2V}/\mathcal{D}_{5V} = 75$, $\mathcal{D}_{3V}/\mathcal{D}_{5V} = 50$ e $\mathcal{D}_{4V}/\mathcal{D}_{5V} = 25$. Condizioni al contorno per $z = 0$: $\theta_1 = 0.05$, $\theta_2 = 0.10$, $\theta_3 = 0.15$, $\theta_4 = 0.25$, $\theta_5 = 0.35$. Condizioni al contorno per $z = 1$: derivata di θ_i nulla. 21 punti di griglia in z , 60000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali). Tempo di calcolo: 63 secondi su un portatile Intel 2.0 GHz.

C. Effetto delle approssimazioni che sono usate in letteratura per lo studio di sistemi multicomponente.

In letteratura sono presenti diverse approssimazioni per semplificare e rendere più facilmente risolvibile l'equazione di Maxwell-Stefan. Un esempio può essere trovato in Ref. [10]. In questo lavoro due approssimazioni sono considerate:

- “single file diffusion model”: la matrice \mathbf{B}^{-1} è diagonale con sulla diagonale i valori \mathcal{D}_{iv} ;
- “constant Fick model”: la matrice delle diffusività di Fick è assunta essere indipendente dal ricoprimento.

Nelle figure 6 e 9 di [10] queste approssimazioni sono utilizzate per studiare il flusso in un sistema bicomponente. Abbiamo ripetuto due simulazioni con il nostro metodo (quindi evitando approssimazioni dell'equazione di Maxwell-Stefan a parte quelle dovute al metodo numerico), mantenendo per il resto tutte le condizioni descritte in [10]. I risultati sono riprodotti nelle figure 4 e 5.

In figura 4 il flusso è calcolato alla superficie “di uscita”. Si nota un piccolo disaccordo con i risultati della figura 6 di [10]. Allo stato stazionario il flusso calcolato vale 2.30 per la specie 1 e 2.74 per la specie 2, mentre i valori riportati in Fig 6 di [10] sono minori. In Ref. [11], l'eq. 37 fornisce il valore del flusso allo stato stazionario nel regime “weak confinement” (quello usato per la Fig 6 di [10]). In unità “ridotte” questa relazione è

$$\mathbf{J} = \frac{\ln(\theta_{n_z}^V/\theta_1^V)}{1/\theta_1^V - 1/\theta_{n_z}^V} \mathbf{B}^{-1} \Delta\pi \quad (36)$$

dove il vettore $\Delta\pi$ ha elementi $b_i [p_i(z_1) - p_i(z_{n_z})]$. Nel caso simulato la matrice \mathbf{B}^{-1} è diagonale con elementi 1.0 e 1.15, $\theta_{n_z}^V = 1$, $\theta_1^V = 0.00871460$, il vettore $\Delta\pi$ ha elementi

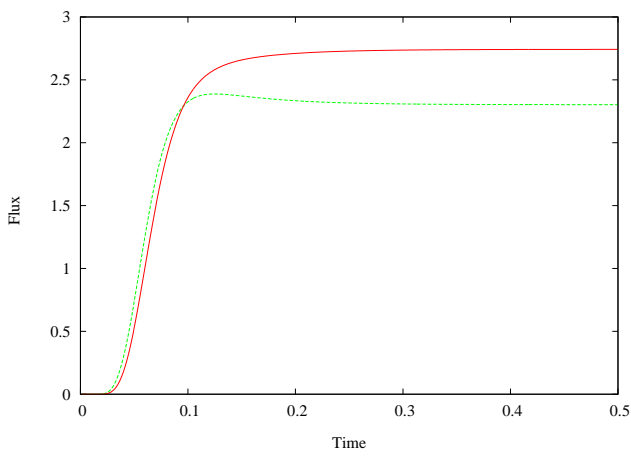


Figura 4: Stesse condizioni della figura 6 di [10]. 101 punti di griglia in z , 50000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali).

$0.96 * 50 = 48$ e $(0.96/0.73) * 50 = 65.7534$. Usando questi valori si ottiene per i flussi $J_1 = 2.3015$ e $J_2 = 2.7416$ in accordo con quanto ottenuto numericamente e in disaccordo con i dati riportati in [10].

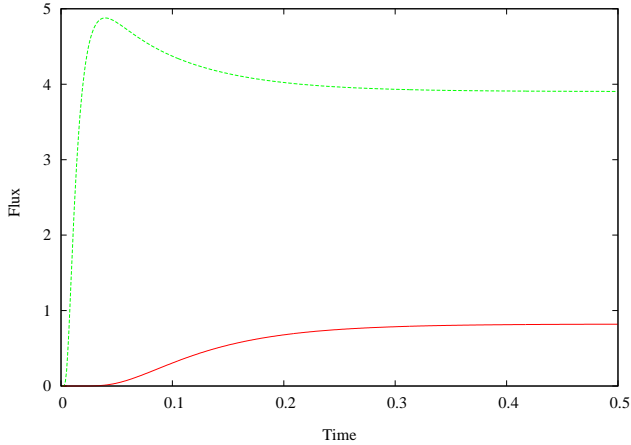


Figura 5: Stesse condizioni della figura 9 di [10]. 101 punti di griglia in z , 50000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali).

Anche in 5 il flusso è calcolato alla superficie “di uscita”. In questo caso si nota un forte disaccordo con i risultati di [10]. Allo stato stazionario il flusso calcolato vale 3.9047 per la specie 1 e 0.8196 per la specie 2, mentre i valori riportati in Fig 9 di [10] sono decisamente minori. Usando di nuovo l’eq. per il flusso allo stato stazionario, con i valori 10 e 1 per gli elementi diagonali della matrice \mathbf{B}^{-1} , con $\theta_{n_z}^V = 1$ e $\theta_1^V = 0.29761905$ e i valori 0.76 e 1.60 per il vettore $\Delta\pi$, si ottiene per i flussi $J_1 = 3.9029$ e $J_2 = 0.8217$ in ottimo accordo con quanto ottenuto numericamente e in disaccordo con i dati riportati in [10].

D. Validazione per lo studio della permeazione transiente attraverso una membrana zeolitica

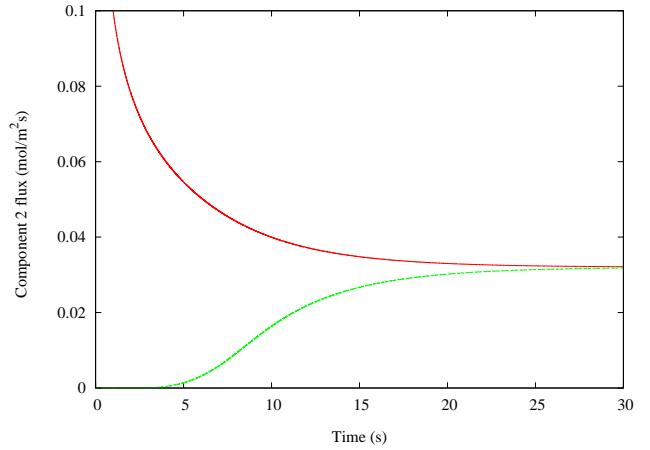
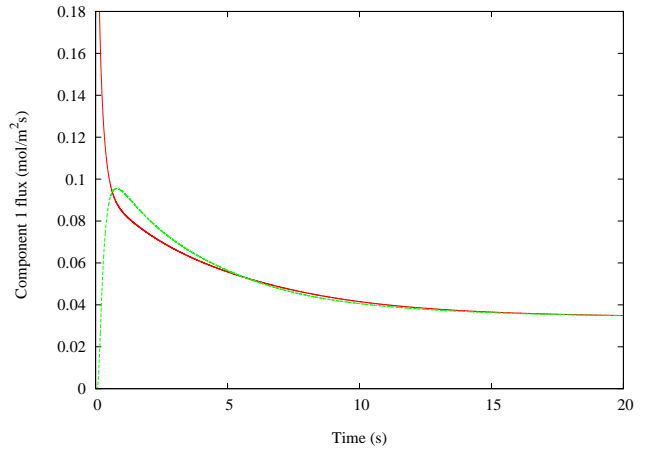


Figura 6: Stesse condizioni della figura 1 di [12]. 101 punti di griglia in z , 50000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali).

Per finire abbiamo studiato il processo di permeazione attraverso una membrana zeolitica di una miscela binaria per la parte transiente. In questo caso la validazione del nostro metodo è fatta per confronto con i risultati riportati in ref. [12]. In questo lavoro la risoluzione numerica dell’equazione di Maxwell-Stefan è condotta esplicitando in forma analitica gli elementi della matrice \mathbf{B}^{-1} . Questo approccio, benché molto efficiente, non è facilmente generalizzabile ad un numero di componenti maggiore di 2, a differenza di quello qui descritto, e si complica drasticamente con più di 3 componenti.

Nella prima simulazione abbiamo riprodotto i risultati mostrati in figura 1 di [12] per quanto riguarda il flusso in funzione del tempo (in s) per il componente con diffusività maggiore (parte in alto) e per quello con diffusività minore (parte in basso). Per i dettagli computazionali si rimanda a [12]. L’accordo è in questo caso eccellente.

In una seconda simulazione sono stati riprodotti i dati di figura 4 di [12]. Rimandiamo di nuovo a questo lavoro per i dettagli computazionali. In questo caso la grandezza riportata

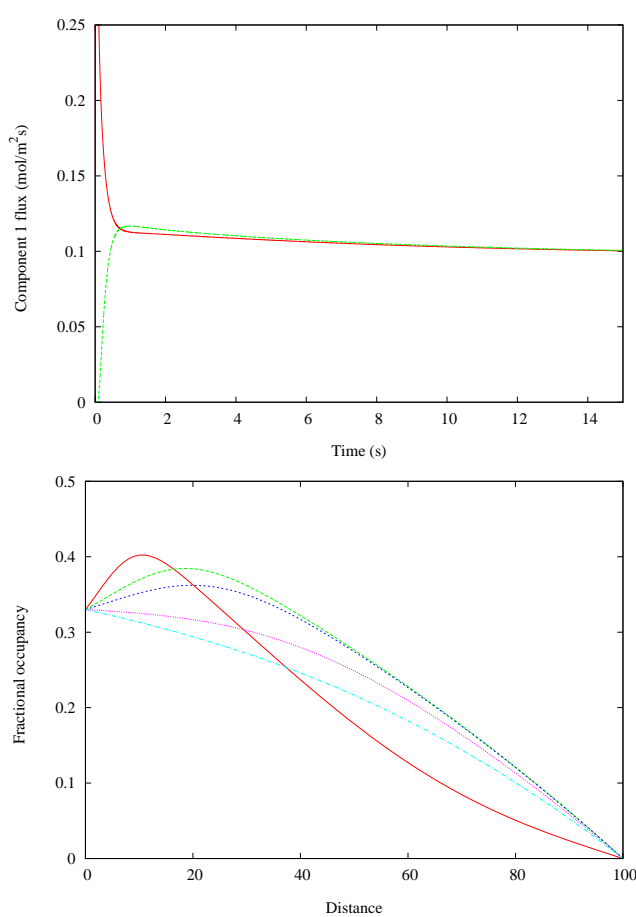


Figura 7: Stesse condizioni della figura 4 di [12]. 101 punti di griglia in z , 35000 passi temporali (stampa dei dati ogni 100 passi temporali).

è il flusso (“feed” e “permeate”, parte in alto) e la frazione di copertura a diversi tempi (parte in basso) per una delle due componenti.

Di nuovo l’accordo con i dati di figura 4 di [12] risulta eccellente.

V. CONCLUSIONI

Per riassumere quanto qui riportato, possiamo affermare che il metodo numerico che abbiamo sviluppato ed implementato è risultato essere stabile e robusto. Il metodo è stato validato mediante il confronto con alcuni dati riportati in letteratura per la parte transiente di due processi diversi (assorbimento e permeazione attraverso una membrana), ottenendo ottimi riscontri.

L’approccio qui descritto può trattare un numero generico di componenti, con il solo limite delle capacità computazionali (in termini di memoria e di tempo di calcolo) di trattare il sistema in esame e con le sole approssimazioni introdotte nell’algoritmo di risoluzione numerica. Al meglio della nostra conoscenza, questa caratteristica è assolutamente unica e rende molto interessante l’uso del nostro algoritmo nella simulazione di sistemi reali.

L’analisi approfondita della permeazione e dell’assorbimento per sistemi con più di due componenti sarà l’oggetto di uno studio futuro. Qui abbiamo riportato solo un primo esempio del processo di assorbimento in un sistema modello a 5 componenti. I risultati preliminari, in termini di stabilità e di rapidità di calcolo, sono estremamente promettenti.

Il presente lavoro è stato condotto all’interno del progetto FISIR “Sistemi integrati di produzione di idrogeno e sua utilizzazione nella generazione distribuita”.

- ¹ J.-P. W. P. Loos, P. J. T. Verheijen, and J. A. Moulin, “Numerical simulation of the generalized Maxwell-Stefan model of multicomponent diffusion in microporous sorbents”, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 687 (1992).
- ² R. Krishna and R. Taylor, “Multicomponent mass transfer theory and applications”, in *Handbook for heat and mass transfer operations*, (Edited by N. P. Cheremisinoff), Vol. 2, Chap 7, 1986. Gulf, Houston, TX.
- ³ E. N. Lightfoot, *Transport phenomena and living system* 1974, John Wiley, New York.
- ⁴ G. L. Standart, R. Taylor, and R. Krishna, “The Maxwell-Stefan formulation of irreversible thermodynamics for simultaneous heat and mass transfer”, *Chem. Engng. Commun.*, **3**, 224 (1979).
- ⁵ R. Krishna, “Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations”, *Chem. Engineer. Science*, **45**, 1779 (1990).
- ⁶ C. Angeli and E. Leonardi, “A one-dimensional numerical study of the salt diffusion in a salinity-gradient solar pond”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **47**, 1 (2004).
- ⁷ C. Angeli and E. Leonardi, “The effect of thermodiffusion on the stability of a salinity gradient solar pond”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **48**, 4633 (2005).
- ⁸ C. Angeli, E. Leonardi, L. Maciocco, “A computational study of salt diffusion and heat extraction in solar pond plants”, *Solar Energy*, **80**, 1498 (2006).
- ⁹ Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, 1992, pp.838-842. ISBN 0-521-43064-X.
- ¹⁰ R. Krishna, L. J. P. van de Broeke, “The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes”, *The Chemical Engineering Journal*, **57**, 155 (1995).
- ¹¹ R. Krishna, R. Baur, “Analytic solution of the Maxwell-Stefan equations for multicomponent permeation across a zeolite membrane”, *Chemical Engineering Journal*, **97**, 37 (2004).
- ¹² J. G. Martinek, T. Q. Gardner, R. D. Noble, and J. L. Falconer, “Modeling Transient Permeation of Binary Mixtures through Zeolite Membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6032 (2006).