MECHANIKA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
9-M/2012
ZESZYT 26
ROK 109
ISSUE 26
YEAR 109

MONIKA GWADERA, KRZYSZTOF KUPIEC*

KINETYKA ADSORPCJI – ZASTOSOWANIE UŁAMKÓW ŁAŃCUCHOWYCH W PRZYBLIŻONYCH RÓWNANIACH DYFUZJI I ADSORPCJI

KINETICS OF ADSORPTION – APPLICATION OF CONTINUED FRACTIONS TO APPROXIMATE EQUATIONS OF DIFFUSION AND ADSORPTION

Streszczenie

Przedstawiono przybliżony model kinetyki adsorpcji słuszny dla przypadku, gdy w układzie występują opory dyfuzyjne w ziarnie adsorbentu oraz opory zewnętrzne w płynie. W modelu zastosowano uproszczenie ścisłego rozwiązania równania dyfuzji oparte na aproksymacji ułamkami łańcuchowymi. Porównano przebiegi zależności stężenia składnika w ziarnie od czasu adsorpcji dla modelu przybliżonego i ścisłego.

Słowa kluczowe: równanie dyfuzji i adsorpcji, przybliżone równanie kinetyki adsorpcji, ułamki łańcuchowe

Abstract

An approximate model of adsorption kinetics valid for systems with diffusive resistance in an adsorbent pellet and external resistance in a fluid was presented. A simplification of the exact solution of the equation of diffusion based on approximation with continued fractions was used in the model. Relationships between concentration in a pellet and adsorption time obtained with the approximate and exact model were compared.

Keywords: equation of diffusion and adsorption, approximate equation of adsorption kinetics, continued fractions

* Mgr inż. Monika Gwadera, dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

Oznaczenia

A, $\overline{A}$ – lokalna i średnia bezwymiarowa zawartość składnika w ziarnie
Bi – liczba Biota
D_e – efektywny współczynnik dyfuzji, m^2/s
k_g – współczynnik wnikania masy, m/s
R – promień ziarna, m
q – zawartość składnika w ziarnie, kg składnika/kg ziaren
t – czas, s
η – bezwymiarowa współrzędna położenia
τ – bezwymiarowy czas

Indeksy
b – rdzeń płynu
i – wartość początkowa
1 – powierzchnia ziarna

1. Wstęp

W instalacjach adsorpcyjnych zawartość równowagowa składnika w ziarnach adsorbentu jest praktycznie nieosiągana. Wynika to ze skończonej szybkości procesów przenoszenia masy i powoduje, że złoże adsorbentu zostaje wcześniej „przebite" niż nasycone. Uwzględnienie zależności kinetycznych przy projektowaniu adsorberów jest zatem konieczne.

Szybkość adsorpcji jest limitowana poprzez najwolniejszy etap (etapy) całego złożonego procesu, na który składają się transport składnika z rdzenia fazy płynnej do powierzchni ziarna adsorbentu (wnikanie), dyfuzja w makroporach ziarna, dyfuzja w mikroporach oraz właściwy akt adsorpcji. Ten ostatni etap nie jest na ogół dominujący, a więc na szybkość procesu adsorpcji wpływają głównie etapy transportu składnika do miejsca zaadsorbowania. W celu uproszczenia modelu kinetycznego często zakłada się dominację dyfuzji w mikro- lub makroporach, sprowadzając rozważania nad szybkością adsorpcji do problemu, w którym występują tylko dwa szeregowe opory dyfuzyjne: opory zewnętrznego wnikania oraz opory dyfuzji w ziarnie adsorbentu (w mikro- lub makroporach).

Modele dyfuzji w mikro- i makroporach różnią się tym, że w równaniach dyfuzji występują inne rodzaje stężeń adsorbowanego składnika. Przy dyfuzji w mikroporach stężenia są odnoszone do objętości fazy stałej, zaś przy dyfuzji w makroporach operuje się stężeniami fazy płynnej. Przy modelowaniu te różnice stają się nieistotne, gdy analizowany układ adsorpcyjny charakteryzuje się liniową równowagą.

Jeżeli opory zewnętrznego wnikania stanowią niewielki udział w całkowitym oporze przenoszenia masy, to kinetykę adsorpcji charakteryzuje tylko współczynnik dyfuzji w ziarnie; w przeciwnym przypadku na kinetykę adsorpcji ma wpływ również współczynnik wnikania składnika z rdzenia fazy płynnej do powierzchni ziarna. Relację pomiędzy wewnętrznym i zewnętrznym oporem przenoszenia wyraża liczba Biota będąca stosunkiem tych dwóch oporów i definiowana następująco:

$$\mathrm{Bi} = \frac{k_g R}{D_e} \tag{1}$$

Jeśli udział zewnętrznego oporu wnikania w całkowitym oporze przenoszenia jest niewielki, liczba Biota ma dużą wartość. Gdy Bi > 100, można uznać, że opory dyfuzyjne występują tylko wewnątrz ziarna. Na ogół zewnętrzny opór istotnie wpływa na kinetykę procesu i powinien być uwzględniany.

W ścisłych modelach kinetyki adsorpcji występują równania różniczkowe cząstkowe, w których zmiennymi niezależnymi są współrzędna położenia w ziarnie adsorbentu i czas. Rozwiązywanie tego typu zależności jest czasochłonne. Problem czasochłonności rozwiązań jest szczególnie istotny w przypadku, gdy adsorpcja zachodzi w złożu, a nie w pojedynczym ziarnie. Ponadto często rozwiązywanie jest wykonywane wielokrotnie w ramach złożonej procedury. Dlatego też korzystne jest do opisu matematycznego nieustalonego przenoszenia masy zastosować takie uproszczenie, które poskutkuje wyeliminowaniem zmiennej położenia w ciele (ziarnie). Otrzymana zależność nazywana jest przybliżonym równaniem kinetycznym. Po wyeliminowaniu współrzędnej położenia proces jest opisany równaniem różniczkowym zwyczajnym lub układem takich równań.

Istnieje wiele przybliżonych równań kinetycznych [1–5]. Najbardziej znana jest zależność LDF Glueckaufa [1], która dla przypadku adsorpcji w ziarnie kulistym ma postać:

$$\frac{d\bar{A}}{d\tau} = 15\left(A_1 - \bar{A}\right) \tag{2}$$

gdzie A_1 jest bezwymiarowym stężeniem na powierzchni ziarna. Równanie LDF dla krótkich czasów trwania procesu daje jednak niedokładne wyniki, co znacznie ogranicza jego stosowanie.

Ostatnio, przy opracowywaniu przybliżonych równań kinetycznych wykorzystywane są ułamki łańcuchowe [6–8]. Ze względu na niezbyt szerokie rozpowszechnienie tego typu narzędzia aproksymacyjnego, ułamki te omówiono w następnym podrozdziale.

W niniejszym artykule zmodyfikowano model Lee i Kima [6] oparty na aproksymacji ułamkami łańcuchowymi i dotyczący braku zewnętrznych oporów dyfuzyjnych. Zastosowany uogólniony model dotyczy jednoczesnego występowania wewnętrznych i zewnętrznych oporów dyfuzyjnych. Przedstawiony model dotyczy adsorpcji w ziarnach kulistych.

2. Ułamki łańcuchowe

Skończony ułamek łańcuchowy to wyrażenie o postaci:

$$a_0 + \cfrac{1}{a_1 + \cfrac{1}{a_2 + \cfrac{1}{a_3 + \cfrac{1}{\ddots + a_k}}}} \tag{3}$$

gdzie ogniwo a_0 jest liczbą całkowitą, a kolejne ogniwa a_i to liczby naturalne, przy czym ostatnie ogniwo jest większe od 1. Dla zaoszczędzenia miejsca zamiast wyrażenia (3) zapisuje się często:

$$\left[a_0;\ a_1, a_2, a_3, \ldots, a_k\right] \tag{4}$$

Ułamek o nieskończonej liczbie członów to nieskończony ułamek łańcuchowy. Jeśli liczby a_i powtarzają się cyklicznie, wyrażenie (3) jest ułamkiem łańcuchowym okresowym. Jeśli ułamek łańcuchowy zostanie obcięty po n-tym ogniwie a_n, otrzymywany jest n-ty redukt ułamka łańcuchowego.

Każdą liczbę rzeczywistą można jednoznacznie przedstawić w postaci ułamka łańcuchowego. W przypadku liczb wymiernych, ułamki łańcuchowe są skończone, a dla liczb niewymiernych – nieskończone. Algorytm rozwijania liczb rzeczywistych w skończony ułamek łańcuchowy jest oparty na dwóch powtarzanych naprzeminnie krokach [9]:

1) wydzielenie całkowitej części danej liczby – liczba jest zapisywana jako suma liczby całkowitej i reszty mniejszej od 1,
2) przedstawienie reszty jako jedynki podzielonej przez liczbę większą od 1; po wykonaniu tej operacji, należy zastosować krok 1 do mianownika tego ułamka itd.

Obowiązują zatem zależności:

$$x = a_0 + \frac{1}{x_1} \tag{5a}$$

$$x = a_0 + \cfrac{1}{a_1 + \cfrac{1}{x_2}} \tag{5b}$$

$$x = a_0 + \cfrac{1}{a_1 + \cfrac{1}{a_2 + \cfrac{1}{x_3}}} \tag{5c}$$

itd.

Przykładowo liczbę $\pi = 3{,}141592653\ldots$ można za pomocą ułamka łańcuchowego zapisać w postaci:

$$\pi = \left[3; 7, 15, 1, 292, 1, 1, \ldots\right]$$

wynikającej z następujących przekształceń

$$a_0 = 3$$

$$x = 3 + 0{,}141592653 = 3 + \frac{1}{7{,}062513306}; \qquad a_1 = 7$$

$$x_1 = 7 + 0{,}062513305 = 7 + \frac{1}{15{,}99659441}; \qquad a_2 = 15$$

$$x_2 = 15 + 0{,}996594409 = 15 + \frac{1}{1{,}003417228}; \qquad a_3 = 1$$

$$x_3 = 1 + 0{,}003417228 = 1 + \frac{1}{292{,}6348337}; \qquad a_4 = 292$$

Atrakcyjną właściwością ułamków łańcuchowych jest to, że obcięte ułamki łańcuchowe (redukty) stanowią najlepsze możliwe przybliżenia liczb rzeczywistych.

3. Równanie dyfuzji i adsorpcji

Dla adsorpcji w ziarnie bezwymiarowa zawartość pochłanianego składnika, odpowiednio lokalna i średnia, definiowana jest następująco:

$$A = \frac{q_i - q}{q_i - q_b} \quad \bar{A} = \frac{q_i - \bar{q}}{q_i - q_b} \tag{6a i b}$$

gdzie:

$\bar{q}$ – zawartość zaadsorbowanego składnika uśredniona po objętości ziarna,
q_i – zawartość początkowa,
q_b – zawartość równowagowa w stosunku do stężenia w rdzeniu płynu (dla adsorpcji $q_b \neq 0$).

Dla ziaren kulistych równanie dyfuzji i adsorpcji ma postać:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 A}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \cdot \frac{\partial A}{\partial \eta} \tag{7}$$

To równanie rozważono łącznie z warunkiem początkowym:

$$\tau = 0;\ A = 0 \tag{8}$$

oraz warunkami brzegowymi. Warunek dla środka ziarna ma postać:

$$\eta = 0;\ \frac{\partial A}{\partial \eta} = 0 \tag{9}$$

Postać warunku dla powierzchni ziarna zależy od relacji pomiędzy oporami dyfuzyjnymi w ziarnie i na zewnątrz ziarna. Gdy opory na zewnątrz ziarna można pominąć (Bi→∞), warunek ma postać:

$$\eta = 1;\ A_1 = 1 \tag{10}$$

Gdy obok oporów w ziarnie uwzględniamy również opory zewnętrzne, warunek brzegowy dla powierzchni ziarna jest następujący:

$$\eta = 1;\ \frac{\partial A}{\partial \eta} = \mathrm{Bi}\left(1 - A_1\right) \tag{11}$$

Średnie stężenie w ziarnie kulistym wynosi:

$$\bar{A} = 3\int_0^1 \eta^2 A \cdot d\eta \tag{12}$$

4. Przybliżony model Lee i Kima dla ziaren kulistych

W pracy Lee i Kima [6] przedstawiono nowe podejście do problemu uproszczonych równań kinetyki adsorpcji. Przedstawiony model opiera się na wykorzystaniu przekształcenia Laplace'a dla równania dyfuzji, przekształceniu rozwiązania do postaci ułamków łańcuchowych i obcięciu otrzymanego wyrażenia do takiej liczby członów, która zapewnia żądaną dokładność. Autorzy swoje rozważania skoncentrowali na układach, w których zachodzi reakcja chemiczna pierwszego rzędu, ale nie występują zewnętrzne opory dyfuzyjne. Stwierdzono, że proponowany model jest zgodny z rozwiązaniem ścisłym, ale należy uwzględnić odpowiednią liczbę członów w ułamkach łańcuchowych określających rząd aproksymacji n. Aproksymacja pierwszego rzędu ($n = 1$) odpowiada równaniu LDF. Im krótszy czas procesu, tym niezbędny rząd aproksymacji musi być większy, aby uzyskać akceptowalną dokładność aproksymacji. Autorzy stosowali w obliczeniach rzędy aproksymacji nieprzekraczające $n = 4$.

W celu znalezienia wartości $\overline{A}$ na podstawie przybliżonego modelu Lee i Kima należy rozwiązać następujący układ równań różniczkowych zwyczajnych:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{a}\mathbf{x} + \mathbf{b}A_1 \tag{13}$$

gdzie wektory $\dot{\mathbf{x}}$, $\mathbf{x}$ oraz $\mathbf{b}$ są zdefiniowane następująco:

$$\dot{\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \dot{x}_1 & \dot{x}_2 & \dots & \dot{x}_n \end{bmatrix}^T \tag{14}$$

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \end{bmatrix}^T \tag{15}$$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} 3 & 3 & \dots & 3 \end{bmatrix}^T \tag{16}$$

natomiast macierz $\mathbf{a}$:

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} -p_1q_1 & -p_1q_2 & -p_1q_3 & \dots & -p_1q_{n-1} & -p_1q_n \\ -p_1q_1 & -p_2q_2 & -p_2q_3 & \dots & -p_2q_{n-1} & -p_1q_n \\ -p_1q_1 & -p_2q_2 & -p_3q_3 & \dots & \dots & -p_1q_n \\ \dots & \dots & -p_3q_3 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -p_2q_2 & \dots & \dots & -p_{n-1}q_{n-1} & -p_{n-1}q_n \\ -p_1q_1 & -p_2q_2 & -p_3q_3 & \dots & -p_{n-1}q_{n-1} & -p_nq_n \end{bmatrix} \tag{17}$$

przy czym wartości p_i i q_i wynoszą:

$$p_i = 2i^2 + i \tag{18}$$

$$q_i = 4i + 1 \tag{19}$$

Wielkość n oznacza rząd aproksymacji. Jest on tożsamy z liczbą członów ułamka łańcuchowego przybliżającego rozwiązanie dokładne. Układ równań (13) należy rozwiązać z warunkiem początkowym:

$$\tau = 0;\ \mathbf{x} = 0 \tag{20}$$

W wyniku rozwiązania układu równań różniczkowych (13) otrzymywana jest funkcja wektorowa **x**(τ), na podstawie której wyznacza się funkcję skalarną $\overline{A}(\tau)$ wg wzoru:

$$\overline{A} = \mathbf{qx} \tag{21}$$

5. Uogólnienie modelu Lee i Kima

W modelu Lee i Kima przyjęto dla etapu adsorpcji $A_1 = 1$, co jest równoznaczne z brakiem oporów dyfuzyjnych na zewnątrz ziarna. Aby uwzględnić zewnętrzne opory wnikania masy, należy uwzględnić warunek (11) (zamiast warunku (10)). Różniczkując po czasie zależność (12), otrzymano:

$$\frac{\partial \overline{A}}{\partial \tau} = 3\int_0^1 \eta^2 \frac{\partial A}{\partial \tau}\, d\eta$$

Podstawiając za pochodną $\partial A/\partial\tau$ prawą stronę równania (7), otrzymano po przekształceniach

$$\frac{\partial \overline{A}}{\partial \tau} = 3\int_0^1 \eta^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta}\frac{\partial A}{\partial \eta} \right) d\eta = 3\int_0^1 \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\eta^2 \frac{\partial A}{\partial \eta} \right) d\eta = 3\left[\eta^2 \frac{\partial A}{\partial \eta} \right]_0^1 = 3\left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_1$$

Po uwzględnieniu warunku brzegowego (11), dostajemy

$$\frac{d\overline{A}}{d\tau} = 3\ \mathrm{Bi}\ \left(1 - A_1\right) \tag{22}$$

Uwzględniając w równaniach różniczkowych (13) zależność na A_1 wynikającą z (22), otrzymuje się

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{d}^{-1}\mathbf{a}\mathbf{x} + \mathbf{d}^{-1}\mathbf{b} \tag{23}$$

gdzie:

$$\mathbf{d} = \mathbf{1} + \frac{1}{3\ \mathrm{Bi}} \cdot \mathbf{bq} \tag{24}$$

Układ równań różniczkowych (23) należy scałkować z warunkiem początkowym (20), a następnie rozwiązanie podstawić do (21).

Jak łatwo wykazać, gdy opory zewnętrzne można zaniedbać (Bi→∞), to **d** = **1** i równanie (23) staje się identyczne z (13).

Dla niewielkich rzędów aproksymacji (np. $n = 1$ lub $n = 2$) równania modelu można rozwiązać analitycznie.

6. Rozwiązanie analityczne dla $n = 1$

Na wstępie według (18) i (19) wyznaczono: $p_1 = 3$, $q_1 = 5$. Macierz a oraz wektory **b** i **d** są skalarami: a = a = −15, **b** = b = 3. Wartość d, według wzoru (24), wynosi:

$$\mathbf{d} = d = 1 + \frac{1}{3\,\mathrm{Bi}} \cdot 3 \cdot 5 = 1 + \frac{5}{\mathrm{Bi}}$$

zaś jej odwrotność:

$$\mathbf{d^{-1}} = d^{-1} = \frac{\mathrm{Bi}}{\mathrm{Bi} + 5}$$

W dalszej kolejności obliczono $\mathbf{d^{-1}a}$ = −15Bi/(Bi+5) oraz $\mathbf{d^{-1}b}$ = 3Bi/(Bi+5). Równanie różniczkowe ma postać:

$$\dot{\mathbf{x}} = \dot{x} = -\frac{15\ \mathrm{Bi}}{\mathrm{Bi} + 5} x + \frac{3\ \mathrm{Bi}}{\mathrm{Bi} + 5}$$

z warunkiem $x = 0$ dla $\tau = 0$. Rozwiązaniem jest:

$$\mathbf{x} = x = \frac{1}{5} - \frac{1}{5} \cdot \exp\left(-\frac{15}{1 + 5/\mathrm{Bi}} \cdot \tau \right)$$

Ostatecznie należy wyznaczyć wielkość $\bar{A} = \mathbf{qx}$:

$$\bar{A} = 1 - \exp\left(-\frac{15}{1 + 5/\mathrm{Bi}} \cdot \tau \right) \tag{25}$$

Po zróżniczkowaniu i uwzględnieniu zależności (22), otrzymuje się równanie LDF. Przykładowo dla Bi = 5 przybliżone równanie kinetyczne ma postać:

$$\bar{A} = 1 - \exp\left(-\frac{15}{2} \cdot \tau \right) \tag{26}$$

Natomiast dla Bi → ∞

$$\bar{A} = 1 - \exp\left(-15 \cdot \tau \right) \tag{27}$$

7. Rozwiązanie analityczne dla $n = 2$

7.1. Skończona wartość liczby Biota: Bi = 5

Wartości p_i i q_i wynoszą: $p_1 = 3$, $p_2 = 10$, $q_1 = 5$, $q_2 = 9$. Macierz **a** ma postać:

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} -15 & -27 \\ -15 & -90 \end{bmatrix}$$

Natomiast wektory **b i q**:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} 3 & 3 \end{bmatrix}^T \quad \mathbf{q} = \begin{bmatrix} 5 & 9 \end{bmatrix}$$

Obliczenia dla Bi = 5 są następujące. Elementy macierzy **d** wyznaczono zgodnie z zależnością (24). Otrzymano:

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} 2 & 9/5 \\ 1 & 14/5 \end{bmatrix}$$

Macierz odwrotna do macierzy **d** ma postać:

$$\mathbf{d^{-1}} = \begin{bmatrix} 14/19 & -9/19 \\ -5/19 & 10/19 \end{bmatrix}$$

Następnie wyznaczono iloczyny $\mathbf{d^{-1}a}$ oraz $\mathbf{d^{-1}b}$:

$$\mathbf{d^{-1}a} = \begin{bmatrix} -75/19 & 432/19 \\ -75/19 & -765/19 \end{bmatrix} \quad \mathbf{d^{-1}b} = \begin{bmatrix} 15/19 \\ 15/19 \end{bmatrix}$$

Warunki początkowe są następujące: dla $\tau = 0$ jest $x_1 = 0$ oraz $x_2 = 0$. Zgodnie z (23) układ równań różniczkowych ma postać:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -75/19 & 432/19 \\ -75/19 & -765/19 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 15/19 \\ 15/19 \end{bmatrix}$$

Rozwiązaniem analitycznym powyższego układu równań różniczkowych są następujące funkcje:

$$\begin{aligned} x_1 = {} & 0,2\left[1 - \exp\left(-6,6147 \cdot \tau\right)\right] + \\ & 0,017219\left[\exp\left(-37,5958\ \tau\right) - \exp\left(-6,6147\ \tau\right)\right] \end{aligned} \tag{28a}$$

$$x_2 = -0,025482\left[\exp\left(-37,5958\ \tau\right) - \exp\left(-6,6147\ \tau\right)\right] \tag{28b}$$

Znając postaci funkcji x_1 i x_2 oblicza się wielkość $\bar{A}$ według zależności (21):

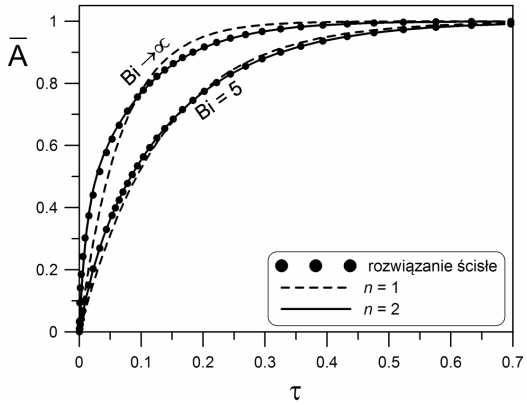
$$\bar{A} = 5x_1 + 9x_2 \tag{29}$$

7.2. Nieskończona wartość liczby Biota: Bi → ∞

Dla Bi→∞ jest $\mathbf{d} = \mathbf{1}$ oraz $\mathbf{d^{-1}} = \mathbf{1}$ i układ równań różniczkowych ma postać:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -15 & -27 \\ -15 & -90 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 3 \\ 3 \end{bmatrix}$$

8. Wyniki obliczeń



Rys. 1. Porównanie przybliżonych przebiegów funkcji $\bar{A}(\tau)$ dla $n = 1$ i $n = 2$ z przebiegami ścisłymi

Fig. 1. Comparison of exact and approximate courses of function $\bar{A}(\tau)$ for $n = 1$ and $n = 2$

Przybliżone przebiegi funkcji $\bar{A}(\tau)$ obliczone wg przedstawionego modelu wraz z przebiegami ścisłymi przedstawiono na rys. 1. Obliczenia przeprowadzono dla Bi = 5 i Bi→∞; dla modelu przybliżonego obliczenia dotyczyły $n = 1$ i $n = 2$. Widać znacznie lepszą zgodność z rozwiązaniem dokładnym w przypadku przebiegu funkcji odpowiadającej $n = 2$ w porównaniu z $n = 1$.

9. Wnioski

1. W celu uwzględnienia w przybliżonym modelu Lee i Kima zewnętrznych oporów przenoszenia masy, należy rozwiązać układ równań różniczkowych (23) zamiast układu (13).
2. Przedstawiony zmodyfikowany model daje wyniki zgodne z rozwiązaniem dokładnym w całym zakresie liczb Biota.
3. Zgodność przybliżonego modelu z rozwiązaniem dokładnym jest tym lepsza, im większy jest rząd aproksymacji.

Literatura

[1] Glueckauf E., *Theory of chromatography. Part 10 – Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography*, Trans. Faraday Soc., Vol. 51, 1955, 1540-1551.

[2] Liaw C., Wang J., Greenkorn R., Chao K., *Kinetics of fixed bed adsorption: A new solution*, AIChE Journal, Vol. 25, 1979, 376-381.

[3] Do D.D., Rice R.G., *Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies*, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 32, 1986, 149-154.

[4] Szukiewicz M.K., *Approximate model for diffusion and reaction in a porous catalyst with mass-transfer resistances*, AIChE Journal, Vol. 47, 2001, 2131-2135.
[5] Cruz P., Mendes A., Magalhaes F.D., *High-order approxima-tions for intra-particle mass transfer*, Chem. Eng. Sci., Vol. 59, 2004, 4393-4399.
[6] Lee J., Kim D.H., *Simple high-order approximations for unsteady-state diffusion, adsorption and reaction in a catalyst: a unified method by a continued fraction for slab, cylinder and sphere geometries*, Chemical Engineering Journal, Vol. 173, 2011, No. 2, 644-650.
[7] Kupiec K., Gwadera M., *Approximations for unsteady state diffusion and adsorption with mass transfer resistance in both phases*, Chem. Eng. Process. 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.12.003.
[8] Gwadera M., Kupiec K., *Approximate model for transient diffusion in adsorbent pellet with external mass transfer resistance*, Materiały Konferencji InterTech, Poznań 2012, 65-69.
[9] Cameron P.J., *A course on number theory* (http://www.maths.qmul.ac.uk/~pjc/notes/nt.pdf – dostęp z dnia 12.09.2012).