

رفتار جذبی CO_2 و CH_4 در غشاهای پلیمری شیشه‌ای و توصیف تحلیلی مدل عدم تحرک جزئی

Sorption Behavior of CO_2 and CH_4 of Glassy Polymeric Membranes and Analytical Discussion of Partial Immobilization Model

مجید مهدویان^{۱*}، سید علی اصغر قریشی^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه مازندران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

دریافت: ۸۵/۴/۲۶، پذیرش: ۸۵/۱۰/۵

چکیده

از میان مدل‌های انتقال مختلف، برای جداسازی غشایی گازها بهترین توصیف به کمک مدل انحلال- نفوذ انجام می‌گیرد. پارامترهای اصلی در این مدل انحلال‌پذیری و نفوذ ماده تراوش‌کننده از میان غشاست. پیش‌بینی میزان تراوش و نیز گزینش‌پذیری غشا در تراوش چندجزئی گازها و همچنین ارزیابی اثر برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی و سینتیکی روی شار و انتقال اجزا مستلزم توصیف درست پدیده‌های جذب و نفوذ در ماتریس پلیمری است. مطالعات انجام شده توسط محققان مختلف در زمینه جداسازی گازها بیانگر این مطلب است که برهم‌کنش ترمودینامیکی (آثار جذب) در پلیمرهای شیشه‌ای نقش اصلی را در میزان نفوذ، تراوش و گزینش‌پذیری غشا، به ویژه در سامانه‌های چندجزئی ایفا می‌کند. در انتقال گازها از میان پلیمرهای شیشه‌ای مدل دو جذبی هنری - لانگمیر برای توصیف رفتار جذب تعادلی پلیمر - گاز به طور مکرر استفاده می‌شود و بر پایه این مدل جذب، رفتار نفوذی با مدل عدم تحرک جزئی توصیف می‌گردد. در این مطالعه، با استفاده از داده‌های تجربی موجود در منابع علمی برای مقادیر جذب CO_2 و CH_4 در پلیمرهای مختلف، تفاوت ساز و کار جذب آنها در غشاهای پلیمری با تفکیک حالت‌های جذب و معرفی پارامتر P_{H_2O} ، فشاری که در آن سهم هر دو حالت از جذب در پلیمر با هم برابر می‌شود، تحلیل شده است و سهم مولکول‌های جذب شده در حالت لانگمیر در تراوش کل و نحوه تغییرات آن با فشار برای تراوش CO_2 و CH_4 در پلیمرهای مختلف ارزیابی شده است. افزون بر این، به منظور در نظر گرفتن میزان اهمیت هر یک از حالت‌های جذب در تراوش کل به طور مجزا با اعمال فرضیات مناسب برای هر یک از حالتها، میزان تراوش تصحیح شده است.

واژه‌های کلیدی

جداسازی غشایی گاز، پلیمرهای شیشه‌ای،
مدل دو جذبی هنری-لانگمیر،
مدل عدم تحرک جزئی

مقدمه

مولکول تنها در حالتی می‌تواند نفوذ کند که در غشا حل شود. میزان چنین انحلال‌پذیری با میزان تمایل ترکیبی بین غشا (پلیمر) و اجزا مشخص می‌شود. سپس، به علت وجود نیروی رانش بین دو طرف غشا، یک جزء از یک طرف به طرف دیگر آن به وسیله نفوذ منتقل می‌شود

انتقال در غشاهای متخلخل از راه منافذ انجام می‌شود و پارامترهای ساختاری مانند اندازه و توزیع اندازه منافذ، تخلخل و... مهم‌اند [۱]. به طور کلی، گزینش‌پذیری چنین غشاهایی بر پایه اختلاف بین اندازه ذرات و منافذ است. از طرف دیگر، در غشاهای متراکم (نامتخلخل) یک

Key Words

gas membrane separation,
glassy polymers,
Henry-Langmuir dual sorption model,
partial immobilization model

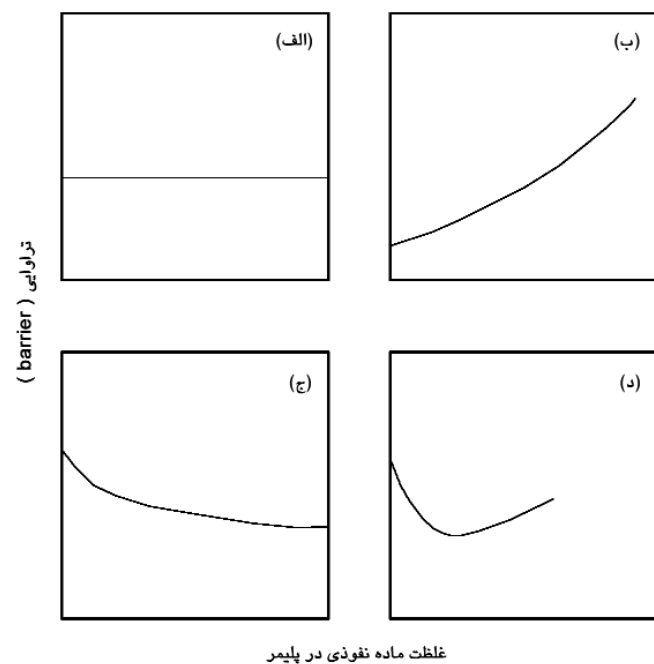
* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mahdavian@mail.usb.ac.ir

هر دوی مراحل جذب - دفع و نفوذ وابسته به خواص مواد غشا و گازهاست و به شکل مجزا با مدل‌های جذب مختلف مطالعه می‌شوند. در حالی که مرحله نفوذ به کمک قوانین نفوذ فیک، ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر یا روابط استفان - ماکسول مدل می‌شود. موفقیت یا عدم موفقیت مدل انتقال در مرحله اول بستگی به اعتبار و صحت فرضیات مورد استفاده برای توصیف فرایند انتقال چندجزئی از میان غشا دارد. مدلی قادر به توصیف صحیح پدیده انتقال از غشاهاست که بتواند رفتار جذب و نفوذ را به نحو مناسب بیان کند. قانون فیک ساده‌ترین توصیف برای نفوذ گاز از ساختار نامتخلخل است:

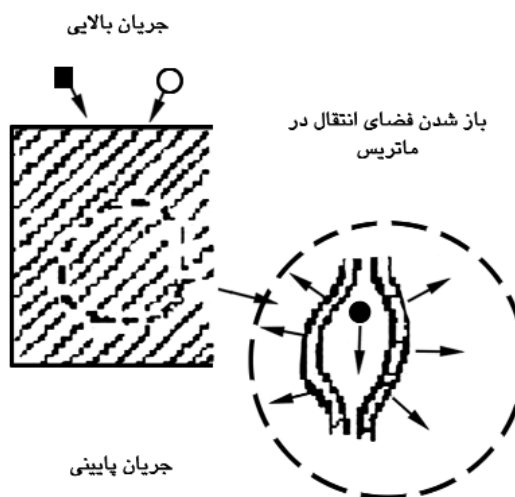
$$J = -D \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

که در آن J شار نفوذکننده از غشا، D ضریب نفوذ و $\frac{dC}{dX}$ نیروی رانش‌گرادیان غلظت در امتداد غشاست.

برای نفوذ یک جزء خالص از راه غشا معادله خطی یاد شده برای بیان انتقال به کار برده می‌شود. با این حال، وقتی دو جزء یا بیشتر به طور هم‌زمان نفوذ می‌کنند، نمی‌توان از چنین معادله‌ای استفاده کرد، زیرا پدیده



شکل ۲ اثر غلظت تراوش‌کننده بر تراوایی: (الف) ایده‌آل، (ب) بخارهای آلی در پلیمرهای کشسان، (ج) اجزا با حلالیت زیاد در پلیمرهای شیشه‌ای و (د) حالت ترکیبی ب و ج.



شکل ۱ جداسازی با غشاهای نامتخلخل.

(شکل ۱). گزینش‌پذیری در چنین غشاهایی معمولاً به علت اختلاف انحلال‌پذیری و تفاوت در نفوذ اجزا مشخص می‌شود. در این حالت، پارامترهای مهم انتقال اطلاعاتی درباره برهم‌کنش ترمودینامیکی یا میل ترکیبی بین غشا (پلیمر) و ماده نفوذکننده می‌دهند.

در دو دهه اخیر، پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در زمینه توسعه پلیمرهای کارآمد در جداسازی گازها انجام گرفته است، به ویژه پلیمرهای شیشه‌ای مانند پلی‌سولفون، پلی‌آمید، پلی‌کربنات و ... که به شکل گسترده‌ای در جداسازی گازها به کار گرفته شده‌اند [۲]. در کل، پلیمرهای شیشه‌ای برای جداسازی گازها مناسب‌تر از پلیمرهای کشسان‌اند. زیرا، جداسازی براساس شکل و اندازه ذرات عامل‌های کلیدی در گزینش‌پذیری زیاداند [۳].

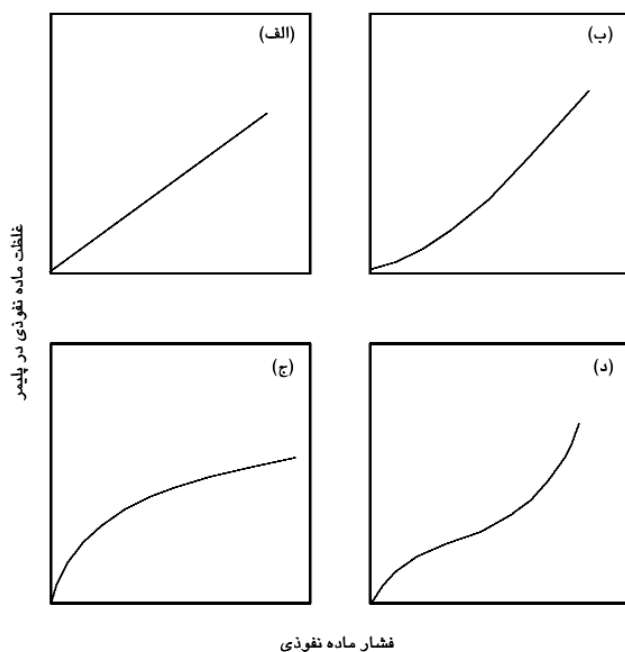
مدلهای انتقال مختلفی برای جداسازی با غشا مانند ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر، مدل‌های اصطکاک، انحلال - نفوذ، جریان نفوذ گرانو، منافذ ریز و جریان جذب ترجیحی در منافذ موئین به کار می‌روند. در حالی که در جداسازی گازها بهترین توصیف به وسیله مدل انحلال - نفوذ انجام می‌گیرد. همچنین، مدل‌های ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر و مدل جذب ترجیحی در منافذ موئین در مواردی به منظور توصیف انتقال گاز از راه غشاها استفاده شده است [۵]. مدل انحلال - نفوذ انتقال گازها از راه غشا را در سه مرحله شرح می‌دهد [۶-۸]:

- ۱- جذب گاز در غشا
- ۲- نفوذ در غشا طبق گرادیان غلظت اعمالی
- ۳- دفع گاز

فاکتور $\frac{dC}{dp}$ در معادله ۶ از منحنی هم‌دمای جذب محاسبه می‌شود. به طور کلی، رفتارهای جذب برای هر سیستم گاز یا بخار-پلیمر را می‌توان در ۴ منحنی هم‌دمای شکل ۳ خلاصه کرد. منحنی اول (الف) حالت ساده و ایده‌آل سیستم گاز-پلیمر بدون برهم‌کنش خاص را نشان می‌دهد که این تغییرات خطی با قانون هنری بیان می‌شود. آثار ایده‌آل بودن فاز گاز گاهی با جایگزینی عبارت فشار گاز توسط فوگاستیه‌های مرتبط تصحیح شده است [۹].

حالت دوم (ب) مربوط به تورم همگن پلیمرهای کشسان با مواد نفوذی سازگار است که در حل شدن مواد نفوذی قطبی پیچیده و دارای پیوند هیدروژنی در پلیمرهای کشسان ناطبی مشاهده شده است. به طور کلی، این رفتار جایی که مولکولهای نفوذی با هم خوشه‌ای شوند، به دلیل برهم‌کنش قوی با یکدیگر اتفاق می‌افتد. حالت سوم (ج) هم‌دمای جذب مدل دوجذبی است و در جذب گاز در پلیمرهای شیشه‌ای مشاهده می‌شود. در حالت آخر (د) منحنی یک نقطه انحنای (خمشی) دارد و این رفتار در مورد مواد نفوذی با انحلال پذیری بسیار زیاد در پلیمرهای شیشه‌ای دیده می‌شود [۸].

مدل‌سازیهایی مختلف انجام شده در پژوهشهای گذشته مولفان در زمینه جداسازی گازها [۱۰-۱۳] با در نظر گرفتن آثار برهم‌کنش‌های



شکل ۳ انواع منحنی‌های هم‌دمای جذب در پلیمر: (الف) قانون هنری، (ب) تورم همگن، (ج) مدل دو جذبی و (د) هم‌دمای BET.

جفت شدن در شارها و نیروها اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر، اجزای شار یک‌دیگر اثر می‌گذارند. به عنوان مثال، در این حالت برای یک سیستم دو جزئی، معادلات شار به شکل زیراند:

$$J_1 = -L_{11} \frac{dC_1}{dX} - L_{12} \frac{dC_2}{dX} \quad (2)$$

$$J_2 = -L_{21} \frac{dC_1}{dX} - L_{22} \frac{dC_2}{dX} \quad (3)$$

برحسب اینکه ضرایب فرعی (L_{ij}) مثبت یا منفی باشند، شار یک جزء، شار جزء دیگر را افزایش یا کاهش می‌دهد. ضرایب مثبت معمولاً باعث کاهش گزینش پذیری می‌گردد. علاوه بر نیروی رانش خود غشا نیز یک عامل اساسی در مشخص کردن گزینش پذیری و شار است.

اثر فشار و بنابراین غلظت گاز در غشا مسئله اصلی در مدل‌سازی مؤثر فرایند انتقال گاز است. آثار فشار گاز روی میزان تراوش به شکل نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. حالت اول (الف) برای حالت ایده‌آل است که فرض می‌شود انحلال‌پذیری و نفوذ مستقل از فشار گاز هستند. این نوع رفتار برای حالت تراوش گازهای ابر بحرانی در پلیمرهای بی‌شکل مشاهده شده است. حالت دوم (ب) ویژگی اثر نرم‌شدن و شکل پذیرش پلیمر است و هنگام تراوش بخارهای آلی در پلیمرهای کشسان مشاهده می‌شود.

حالت سوم (ج) برای حالت گازهای با انحلال‌پذیری زیاد در پلیمرهای شیشه‌ای است. حالت آخر (د) ترکیبی از حالات ب و ج بوده و در حالت تراوایی بخارهای آلی یا گازهای نرم‌کننده مثل CO₂ در پلیمرهای شیشه‌ای دیده می‌شود. همان‌طور که گفته شد، پدیده تراوایی ترکیبی از انحلال‌پذیری و نفوذ است. ضریب نفوذ سینتیک پدیده انتقال را شرح می‌دهد، در حالی که انحلال‌پذیری گاز، تابع تعادل ترمودینامیکی بین ماده نفوذی و ماده پلیمری است که معیاری از مقدار ماده نفوذی جذب شده به کمک غشا در شرایط تعادلی است. بنابراین، فرایند تراوایی هر دو جنبه دینامیک پلیمر- ماده نفوذکننده (عامل سینتیک) و هم برهم‌کنش‌های پلیمر- ماده نفوذی (عامل ترمودینامیکی) را در برمی‌گیرد که در حالت تراوایی دوجزئی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial p_1} & \frac{\partial C_1}{\partial p_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial p_1} & \frac{\partial C_2}{\partial p_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial Z} \\ \frac{\partial p_2}{\partial Z} \end{bmatrix} \quad (4)$$

دو پارامتر b و C'_H در هم‌دمای جذب لانگمیر از لحاظ مفهومی به شکل میل ترکیبی مولکولهای گاز برای جذب شدن در حفره‌ها (b) و غلظت کل این حفره‌ها در آن پلیمر (C'_H) توضیح داده می‌شوند. کاربرد وسیع این مدل به علت توافق خوب نتایج تجربی و پیش‌بینیهای نظری و نیز توصیف مفهومی ساده این فرایند است [۱۴]. همچنین، وجود حفره‌های ریز لانگمیر به شکل تجربی به کمک طیف‌سنجی NMR در مطالعه جذب CO_2 در پلی‌کربنات اثبات شده است [۱۵]. افزون بر این، توانایی این مدل در توصیف جذب مخلوط گازها موفقیت‌آمیز بوده است. البته اگرچه این مدل به طور مفهومی مبنایی را برای مطالعه جذب گاز در پلیمرهای شیشه‌ای فراهم می‌آورد، اما در نسبت دادن پارامترهای جذب به ویژگیهای شناخته شده پلیمر - گاز و در مورد آثار جفت‌شدنهای نفوذی در انتقال مخلوط گازها در پلیمرهای شیشه‌ای با مشکل روبه‌روست.

نفوذ گاز

معادله پایه برای نفوذ مولکولهای گاز در پلیمرهای شیشه‌ای براساس قانون فیک است. موقعی که عدم تحرک کامل مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر فرض شود، معادله شار نفوذی به شکل زیر داده می‌شود:

$$J = -D_D \left(\frac{\partial C_D}{\partial Z} \right) \quad (6)$$

که D_D ضریب نفوذ برای مولکولهای جذب شده در حالت جذب هنری است. یک حل ساده توسط Paul [۱۶] داده شده که قانون دوم فیک به شکل زیر بازنویسی می‌شود:

$$-\frac{\partial J}{\partial Z} = D_D \left(\frac{\partial^2 C_D}{\partial Z^2} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (C_D + C_H) \quad (7)$$

Paul هنگام بیان این حل برای تخمین ضرایب نفوذ پیشنهاد می‌کند که مولکولهای جذب شده در حالت جذب لانگمیر نیز می‌توانند مقداری تحرک داشته باشند [۱۶]. بنابراین، اولین مدل عدم تحرک جزئی بر پایه گرادیان غلظت توسط Paul و Koros بیان شد. اصلاحات پیشنهادی در قانون نفوذ فیک با معرفی ضریب نفوذ جدید D_H برای تحرک اجزای جذب‌شده در حالت جذب لانگمیر انجام شده است و شار نفوذی کل به شکل زیر داده می‌شود:

$$J = -D_D \left(\frac{\partial C_D}{\partial Z} \right) - D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial Z} \right) \quad (8)$$

ترمودینامیکی و سینتیکی به طور مجزا در تراوایی اجزا از غشا و آثار شار توده‌ای نشان می‌دهد که برهم‌کنش ترمودینامیکی (آثار جذب) نقش اصلی را در ایجاد برهم‌کنش تراوایی دارد و برهم‌کنش سینتیکی (آثار نفوذ) ناچیز است. بنابراین، رفتار جذب در پلیمرهای شیشه‌ای نقش کلیدی را در میزان نفوذ، مقدار تراوایی و گزینش‌پذیری غشا به خصوص در سامانه‌های چندجزئی ایفا می‌کند. بنابراین در این مطالعه، به منظور توصیف صحیح آن با استفاده از داده‌های مقادیر جذب CH_4 و CO_2 در پلیمرهای مختلف موجود در منابع علمی علاوه بر میزان جذب، رفتار جذب نیز در پلیمرهای شیشه‌ای تحلیل شده است. با تعیین فشاری که در آن سهم هر دو حالت از جذب در پلیمر با هم برابر باشد و معرفی آن به عنوان $P_{50/50}$ تفاوت‌های موجود در جذب بین مواد نفوذی مختلف توضیح داده شده است. همچنین، با تفکیک حالت‌های جذب سهم مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر در تراوایی کل و نحوه تغییرات آن با فشار برای تراوایی CO_2 و CH_4 در پلیمرهای مختلف ارزیابی شده است.

نظریه‌های جذب و نفوذ در غشاهای پلیمری شیشه‌ای

جذب گاز

در مدل‌های توسعه یافته برای انتقال گازها از پلیمرهای شیشه‌ای برای توصیف رفتار پلیمر - گاز مدل دوجذبی هنری - لانگمیر استفاده شده است. در این مدل فرض می‌شود که پلیمر شامل زنجیرهای پیوسته‌ای است که در بین آنها حفره‌های ریز به حالت ثابت وجود دارند. بنابراین، بخشی از جذب گاز در توده پلیمر انجام می‌گیرد که تابع قانون هنری است و مابقی جذب روی سطح ریز حفره‌های داخل پلیمر براساس مدل جذب لانگمیر انجام می‌شود و ساز و کار دوجذبی به شکل عبارتهایی مرکب از انحلال‌پذیری قانون هنری (حل شدن در زنجیرهای پیوسته پلیمر) و جذب از نوع لانگمیر (جذب در ریز حفره‌ها) بیان می‌گردد. فرضیات اساسی در این مدل جذب به شرح زیر است:

- ۱- دو حالت جذب هم‌زمان رخ می‌دهند.
 - ۲- دو حالت همیشه در حال تعادل هستند.
 - ۳- مواد نفوذی جذب شده در حالت لانگمیر کاملاً نامتحرک هستند.
 - ۴- نفوذ فقط برای مولکولهای حل شده در حالت هنری رخ می‌دهد.
- مقدار جذب در پلیمر برای فشار اعمالی P به شکل زیر داده می‌شود:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (9)$$

نتایج و بحث

بررسی رفتار جذب CO₂ و CH₄ به کمک مدل دو جذبی در پلیمرهای شیشه‌ای

CO₂ (3/3 Å) نسبت به CH₄ (3/8 Å) مولکول کوچک‌تری است، ولی در عین حال به دلیل داشتن T_c بزرگ‌تر از CH₄ قابلیت چگالش‌پذیری و در نتیجه انحلال‌پذیری بیشتری نسبت به آن دارد و به دلیل همین انحلال‌پذیری زیاد و برهم‌کنش‌های خاص آن با انواع پلیمرها، برخلاف متان، که جزو گازهای غیربرهم‌کنشی است، CO₂ یک مولکول برهم‌کنشی محسوب می‌شود.

به منظور بررسی رفتار جذب CO₂ و CH₄ به کمک مدل دو جذبی، در جدول ۱ پارامترهای مدل دو جذبی برای CO₂ و در جدول ۲ پارامترهای مدل برای CH₄ در پلیمرهای متفاوت از منابع مختلف استخراج و ذکر شده است (تمام داده‌ها در دمای ۳۵°C به دست آمده‌اند). همان‌طور که در این جدولها نیز مشخص است، CO₂ دارای مقادیر بیشتر K_D، b و C_H است که این مورد از انحلال‌پذیری بیشتر آن نسبت به CH₄ نتیجه می‌شود.

با بررسی انحلال‌پذیری این دو گاز در پلیمرهای مختلف به کمک مدل دو جذبی، ملاحظه می‌گردد که مدل‌های جذب این دو ماده نفوذی علاوه بر تفاوت در مقدار انحلال‌پذیری از لحاظ ساختار ظاهری نیز در محدوده فشار معمول آزمایش‌های جذب، متفاوت‌اند. برای CO₂ در محدوده فشارهای معمول ریزحفره‌های مربوط به حالت جذب لانگمیر با افزایش فشار به سرعت سیر شده و پس از آن جذب در حالت هنری وجه غالب در انحلال‌پذیری است. در حالی که CH₄ به راحتی نمی‌تواند وارد ریزحفره‌های حالت لانگمیر شود و بنابراین جذب در حالت لانگمیر حتی تا فشارهای بسیار زیاد عبارت تعیین‌کننده در جذب کل پلیمر است. با توجه به شکل منحنیهای جذب در حالت‌های لانگمیر و هنری می‌توان این‌طور بیان کرد که مولکولها در شروع تمایل به جذب (ورود) در حالت لانگمیر دارند و بیشتر وارد این منافذ می‌گردند. ولی، به تدریج با سیر شدن این منافذ، درصد منافذ خالی کاهش یافته و جذب در آنها نسبت به جذب در حالت هنری مشکل‌تر می‌شود. بنابراین، جذب در حالت هنری افزایش می‌یابد و به همین علت است که در فشارهای پایین صرف نظر از نوع ماده نفوذی و پلیمر همواره سهم حالت لانگمیر نسبت به حالت هنری در جذب مولکولها بیشتر است.

CO₂ با توجه به کوچک بودن سریعاً منافذ حالت لانگمیر را سیر کرده و بلافاصله جذب آن در حالت هنری آغاز می‌شود (K_D بالاتر) ولی CH₄ این قابلیت را نداشته و نیاز به فشارهای بالاتری برای سیر شدن کامل

در این جا فرض می‌شود، هر دوی ضرایب نفوذ مستقل از غلظت‌اند و D_D عموماً بزرگتر از D_H است.

برای ساده کردن محاسبات عامل F به شکل نسبت ضریب نفوذ حالت لانگمیر به ضریب نفوذ اجزای جذب‌شده در حالت هنری تعریف می‌شود:

$$F = \frac{D_H}{D_D} \quad (9)$$

برای حالتی که فشار طرف دوم غشا برابر صفر است، ضریب تراوایی به شکل زیر به دست می‌آید:

$$P = K_D D_D \left[1 + \frac{FK}{1 + bp_r} \right] \quad (10)$$

که نشان داده می‌شود، فاکتور عامل F هنگامی که آثار فشار خوراک روی قابلیت تراوایی گاز مطالعه می‌شود، مهم است. برای حالت مرزی F=0 تراوایی با مدل انحلال-نفوذ یکسان است. در حالی که برای آثار فشار خوراک زیاد خواهد بود. برای <math>F < 1</math> وابستگی به فشار به وسیله مقادیر K و F کنترل می‌شود.

توسعه مدل دو جذبی هنری - لانگمیر برای مخلوط براساس این فرض است که نخستین اثر با توجه به حضور گازهای دیگر باید رقابت بین مواد نفوذی برای حجم‌های خالی ثابت در پلیمر باشد. همچنین، ضریب جذب قانون هنری برای یک گاز، مستقل از حضور اجزای دیگر فرض می‌شود.

براساس این فرضیات غلظت کل گاز شامل اجزای A و B در پلیمر به شکل زیر داده می‌شود:

$$C = K_{DA} P_A + K_{DB} P_B + \frac{C'_{HA} b_A P_A + C'_{HB} b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)} \quad (11)$$

در این جا تمام پارامترها مشابه حالت قبل تعریف شده‌اند و P_i فشار جزئی عملی جزء i است. حاصل ضرب ثابت میل ترکیبی (b_i) و فشار جزئی (P_i) را برای هر جزء i نسبتی از حجم خالی کل، که به وسیله آن جزء اشغال می‌شود، مشخص می‌کند.

تراوایی جزء A با فرض اینکه فشار طرف دوم غشای هر دو جزء ناچیز باشد، به شکل زیر بیان می‌شود:

$$P_A = K_{DA} D_{DA} \left[1 + \frac{F_A K_A P_{A_2} / (P_{A_2} - P_{A_1})}{1 + b_A P_{A_2} + b_B P_{B_2}} \right] \quad (12)$$

جدول ۱ پارامترهای مدل دوجذبی برای CO_2 در پلیمرهای مختلف.

مرجع	$b \left(\frac{\text{mL(STP)}}{\text{cm}^3} \right)$	$C'_H \left(\frac{1}{\text{atm}} \right)$	$K_D \left(\frac{\text{mL(STP)}}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right)$	نوع پلیمر
[۱۷]	۰/۳۶۴	۳۳/۴	۱/۲۷۷	۶FDA-۶F _p DA
[۳]	۰/۰۷۶۲	۴۲/۸۰ ۴۰/۴۶	۱/۹۷۴۲	پلی‌ایمید
[۱۸]	۰/۹۳ ۱/۴۷۵	۱۴/۶	۱/۳۸ ۱/۶۵	۶FDA-۱, ۵NDA
[۲۱]	۰/۷۴۵	۱۴/۶	۱/۱۳	BBL
[۱۹]	۰/۳۷	۱۲	۰/۵۸	PSF-C
	۰/۳۷	۱۰/۳	۰/۶۰	PSF-D
	۰/۳۷	۸/۲	۰/۶۲	PSF-N
[۱۹]	۰/۳۷	۷/۶	۰/۸	PC
	۰/۳۷	۱۰/۳	۰/۶	PSF
	۰/۵۴	۱۲/۴	۰/۸۳	PEI
[۲۲]	۱/۰۲۳	۳۴/۰۸۴	۱/۵۲۶	۶FDA-TADPO
[۲۰]	۰/۲۶۱۸	۱۸/۸۰۵	۰/۶۸۵۲	پلی‌کربنات
[۲۰]	۰/۲۹۰	۷/۱۴	۰/۳۰	پلی (اتیلن ترفتالات)

که از مدل دوجذبی می‌دانیم با افزایش فشار سهم جذب لانگمیر نسبت به جذب کل کاهش می‌یابد و در نهایت به صفر میل می‌کند:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{C_H}{C} = 0 \quad (۱۳)$$

ریزحفره‌ها در حالت لانگمیر دارد. از طرفی، همان‌طور که ذکر شد تا این منافذ تا حد قابل قبولی سیر نشوند، جذب در حالت هنری مقدار ناچیزی خواهد داشت. بنابراین، در مورد CH_4 تا فشارهای بالا جذب در حالت لانگمیر ادامه داشته و وجه غالب را تشکیل می‌دهد. از طرفی، همان‌طور

جدول ۲ پارامترهای مدل دوجذبی برای CH_4 در پلیمرهای مختلف.

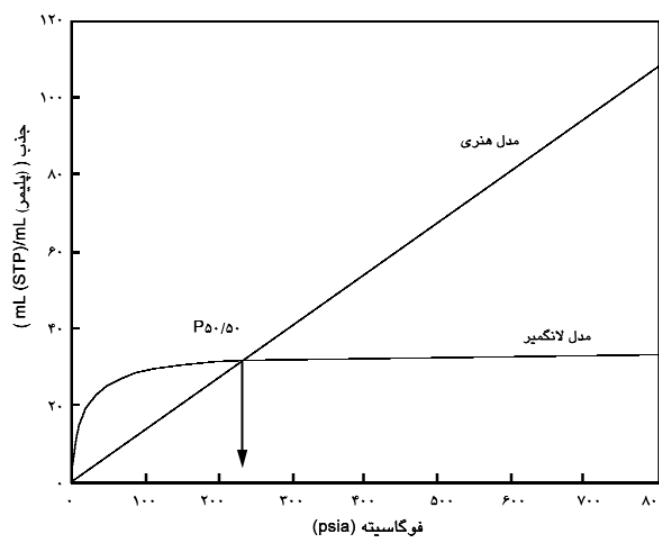
مرجع	$b \left(\frac{\text{mL(STP)}}{\text{cm}^3} \right)$	$C'_H \left(\frac{1}{\text{atm}} \right)$	$K_D \left(\frac{\text{mL(STP)}}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right)$	نوع پلیمر
[۱۷]	۰/۱۱۷	۲۰/۶۳	۰/۲۸۷	۶FDA-۶F _p DA
[۳]	۰/۱۲۶	۲۹/۶	۰/۱۷۳	پلی‌ایمید
[۱۸]	۰/۱۴ ۰/۱۴	۲۷/۵۸ ۲۷/۳۳	۰/۳۳ ۰/۳۷	۶FDA-۱, ۵NDA
[۲۱]	۰/۰۴۸	۱۳/۰	۰/۱۱۵	BBL
[۲۲]	۰/۱۶۰	۲۲/۸۳۸	۰/۳۲۷	۶FDA-TADPO
[۲۰]	۰/۰۳۴۱	۸/۳۸۲	۰/۱۴۷۳	پلی‌کربنات
[۲۰]	۰/۰۹۰	۳/۲۸۲	۰/۰۴۹۲	پلی (اتیلن ترفتالات)

معرفی پارامتر P_{۵۰/۵۰}

با تعیین فشاری که در آن سهم هر دو حالت از جذب در پلیمر با هم برابر باشد و معرفی آن به عنوان P_{۵۰/۵۰} می‌توان تفاوت‌های موجود در جذب بین مواد جذبی مختلف را بهتر بیان کرد (شکل ۴).

در جدولهای ۳ و ۴ مقادیر این فشار برای پلیمرهای مختلف محاسبه شده است. برای محاسبه این مقادیر از داده‌های تجربی موجود در منابع علمی برای جداسازی مخلوط CH_۴ / CO_۲ استفاده شده است. ملاحظه می‌گردد که این فشار در مورد CO_۲ نسبت به CH_۴ در جذب در پلیمرهای مختلف بسیار کوچک‌تر است و نمایانگر این است، برای CH_۴ جذب لانگمیر معمولاً سهم بیشتری از جذب را بویژه در فشارهای پایین داراست. ولی، در باره بعضی پلیمرها عملاً آن قدر بزرگ است که برای داده‌های جذب موجود در فشارهای معمول به طور عملی به این فشار نمی‌رسیم و در شکلها هم مشاهده نمی‌شود که در این موارد جذب لانگمیر همواره وجه غالب را تشکیل می‌دهد.

هرچه مقدار پارامتر P_{۵۰/۵۰} بزرگ‌تر باشد، بیانگر این است که سهم جذب در حالت لانگمیر نسبت به سهم جذب در حالت هنری دارای



شکل ۴ حالت‌های جذب مدل دو جذبی و P_{۵۰/۵۰}.

ولی سهم جذب هنری با ازدیاد فشار افزایش یافته و در نهایت به یک می‌رسد:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{C_D}{C} = 1 \quad (14)$$

جدول ۳ پارامترهای محاسبه شده مدل دو جذبی برای دی‌اکسید کربن.

P _{۵۰/۵۰} (atm)	درصد سیرشدگی حالت لانگمیر در P _{۵۰/۵۰}	$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{C_D}{C}$	$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{C_D}{C_H}$	پلیمر
۲۹/۲	٪۹۱/۴	۰/۰۷۹۳	۰/۰۸۶	۶FDA-۶F _p DA
۱۶	۹۴/۵۱	۰/۰۵۲	۰/۰۵۴	پلی‌ایمید
۶۰	۹۶/۵۴	۰/۰۳۵	۰/۰۳۴	۶FDA-۱، ۵NDA
۲۳/۶	۹۶/۸۵	۰/۰۳۷	۰/۰۳۹	
۱۱/۷	۸۹/۷۰	۰/۰۹۴	۰/۱۰۳	BBL
۱۸	۸۹/۹۴	۰/۱۱۵	۰/۱۳۰	PSF-C
۱۴/۵	۸۴/۲۸	۰/۱۳۶	۰/۱۵۷	PSF-D
۱۳/۱	۸۷/۶۱۵	۰/۱۱	۰/۱۲۳	PSF-N
۶/۸	۷۱/۵۵	۰/۲۲۱	۰/۲۸۴	PC
۱۴/۵	۸۴/۲۸	۰/۱۳۶	۰/۱۵۷	PSF
			۰/۱۲۳	PEI
۲۱/۴	۹۵/۶۵	۰/۰۴۱۷	۰/۰۴۳	۶FDA-TADPO
۲۳/۷	۸۶/۱۲	۰/۱۲۲	۰/۱۳۹	پلی‌کربنات
۲۰/۴	۸۵/۵۴	۰/۱۲۶	۰/۱۴۵	پلی (اتیلن ترفتالات)
۹/۶	۶۹/۳۸	۰/۲۳۵	۰/۳۰۸	پلی متیل متاکریلات

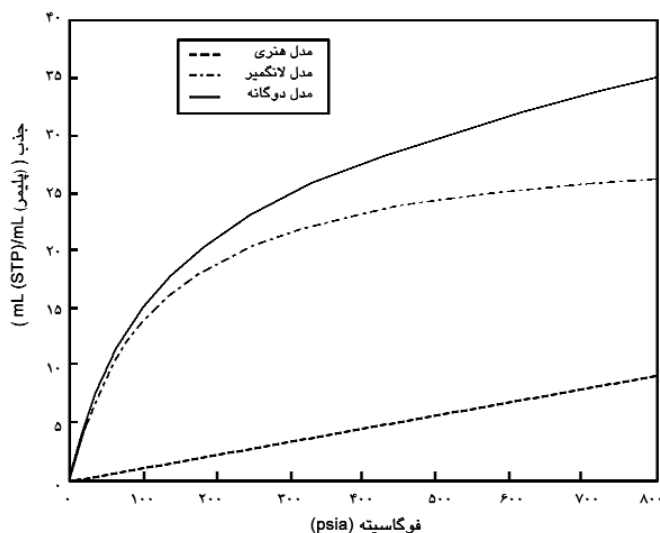
جدول ۴ پارامترهای محاسبه شده مدل دو جذبی برای متان.

$P_{50/50}$ (atm)	درصد سیرشدگی حالت لانگمیر در $P_{50/50}$	$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C}$	$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C_H}$	پلیمر
۶۳/۴	۸۸/۱۲	۰/۱۰۶	۰/۱۱۸۹	۶FDA-۶F _p DA
۱۶۳/۲	۹۵/۳۶	۰/۰۴۴	۰/۰۴۶	پلی ایمید
۷۶/۵	۹۱/۴۶	۰/۰۷۸	۰/۰۸۵	۶FDA-۱، ۵NDA
۶۶/۵	۹۰/۳۰	۰/۰۸۸	۰/۰۹۷	
۹۲/۳	۸۱/۵۸	۰/۱۵۵	۰/۱۸۴	BBL
۶۳/۶	۹۱/۰۵	۰/۰۸۲	۰/۰۸۹	۶FDA-TADPO
۴۵/۱	۷۹/۱۳	۰/۱۷۲۸	۰/۲۰۸۹	پلی کربنات
۵۵/۶	۸۳/۳۴	۰/۱۴۲	۰/۱۶۶	پلی (اتیلن ترفتالات)

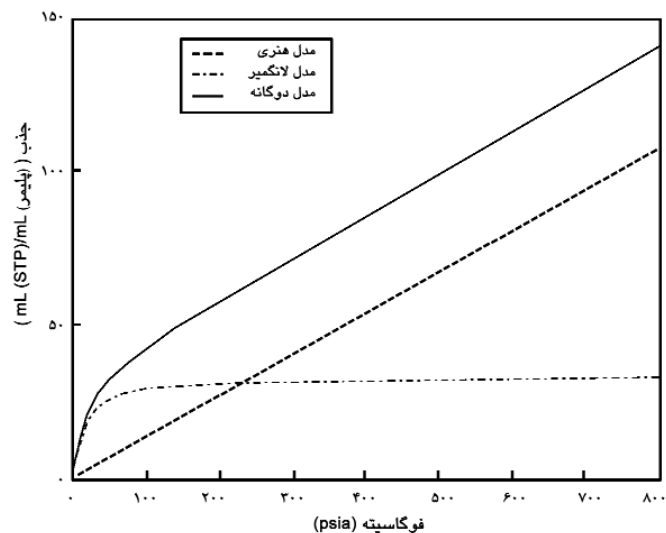
درصد بالاتری از منافذ در این فشار سیر شده باشند، بیانگر این است که در جذب ماده نفوذی در یک پلیمر خاص با افزایش فشار منافذ سریع‌تر سیر می‌شوند. به عبارت دیگر، جذب لانگمیر نسبت به افزایش فشار حساس‌تر بوده و ماده نفوذی حتی در غلظت‌های کم (فشار کم) به راحتی می‌تواند در ریزحفره‌ها جذب شود یا ساختار پلیمر به نحوی است که ماده نفوذی امکان جذب سریع‌تر در منافذ حالت لانگمیر را پیدا می‌کند و در این حالت نسبت به جذب در حالت هنری دارای اهمیت است. باید به این نکته توجه داشت که با توجه به شکل منحنی جذب، مدل

اهمیت بیشتری است. از این پارامتر می‌توان به عنوان مقیاسی از میزان نزدیکی مدل جذب به مدل هنری خالص یا جذب لانگمیر خالص بهره گرفت. هرچه $P_{50/50}$ کوچک‌تر باشد، قسمت اصلی جذب در حالت هنری انجام می‌گیرد و برعکس بزرگ بودن آن بیانگر اهمیت حالت لانگمیر است.

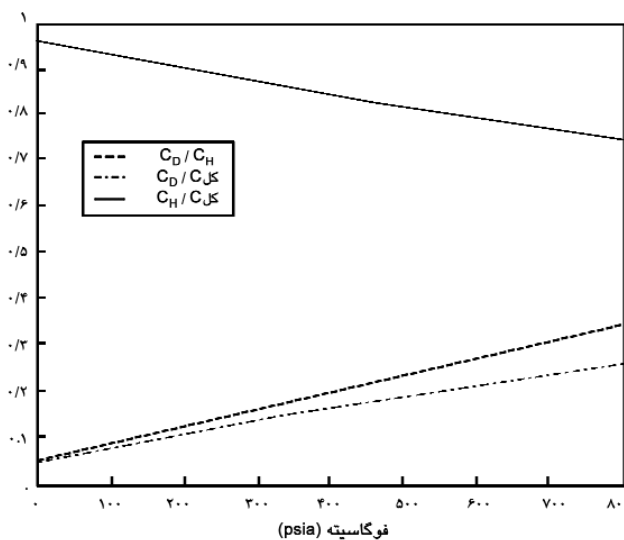
پارامتر دیگری که برای تراوایی CO_2 و CH_4 از پلیمرهای مختلف تعریف و محاسبه شده است، درصد سیرشدگی منافذ حالت لانگمیر در $P_{50/50}$ است. اندازه‌گیری پارامتر مزبور از این جهت مهم است که اگر



شکل ۶ مدل دو جذبی با تفکیک حالت‌ها در جذب CH_4 در پلی ایمید.



شکل ۵ مدل دو جذبی با تفکیک حالت‌ها در جذب CO_2 در پلی ایمید.

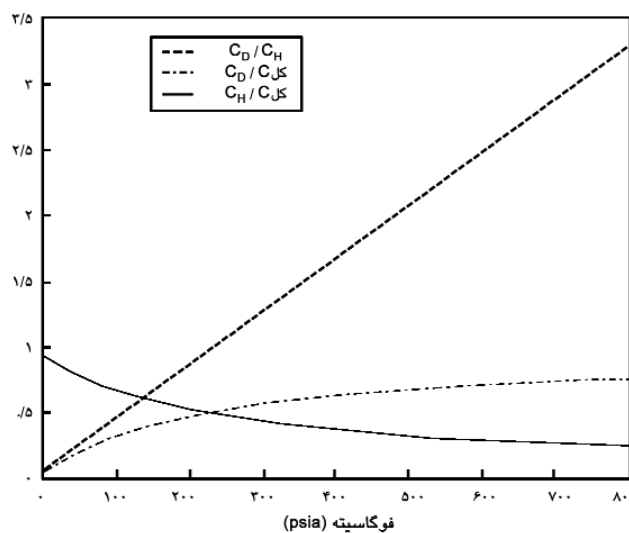
شکل ۸ میزان اهمیت حالت‌های جذب برای جذب CH₄ در پلی‌ایمید.

C_D و نیز نسبت به یکدیگر (C_D/C_H) به شکل تابعی از فشار، برای دیوکسید کربن و متان رسم گردیده است.

توصیف تحلیلی مدل عدم تحرک جزئی

همان‌طور که گفته شد، در کاربرد مدل دوگانه معمولاً در همه مراجع استفاده از ضریب نفوذ متفاوت در حالت‌های مختلف جذب مدل دوگانه پذیرفته شده و به عنوان پارامترهای مدل عدم تحرک جزئی استفاده می‌گردند. F به دست آمده را به شکل آلترناتیو به عنوان کسر متحرک مولکول‌های جذب شده در حالت لانگمیر در نظر می‌گیرند. مقدار F که برای مواد جذبی مختلف در پلیمرهای متفاوت به دست می‌آید، معمولاً مقداری بین ۰/۱-۰/۲ دارد و این‌طور تصور می‌شود که سهم مولکول‌های جذب شده در حالت لانگمیر از تراوش کل بیشتر از چند درصد نیست. در حالی که در این تحقیق نشان داده شد، این تصور درست نیست.

اشکال دیگر این نحوه کاربرد آن است که با فرض ضرایب نفوذ متفاوت برای هر حالت جذب، عملاً از گرادیان غلظت کل مولکول‌های جذب شده در حالت لانگمیر در معادله تراوایی استفاده می‌گردد که این امر با بحث عدم تحرک جزئی مولکول‌ها در حالت لانگمیر مطابقت ندارد و باید از گرادیان غلظت مولکول‌های متحرک (نفوذی) استفاده شود. از این رو، مواردی وجود دارد که به سبب گذشت زمان استفاده‌کنندگان از این مدل آن را به فراموشی سپرده‌اند. هرچند عدم آگاهی از آن خللی به مدل وارد نمی‌آورد، ولی در نظر داشتن این نکته در ذهن لازم به نظر می‌رسد. موضوعی که در استفاده از نظریه عدم تحرک جزئی در مدل جذب

شکل ۷ میزان اهمیت حالت‌های جذب برای جذب CO₂ در پلی‌ایمید

لانگمیر نسبت به فشار بسیار حساس‌تر از مدل هنری است و همان‌طور که نتایج موجود در جدول‌های ۳ و ۴ نیز نشان می‌دهند، در $P_{50/50}$ معمولاً درصد زیادی از منافذ حالت لانگمیر سیر شده‌اند.

بنابراین، اختلاف‌های کوچک در درصد سیرشدگی در فشار $P_{50/50}$ نیز دارای اهمیت است. از دیگر موارد محاسبه شده در جدول‌های ۳ و ۴ نسبت سهم حالت هنری به حالت لانگمیر در فشار صفر $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C_H}$ و نسبت جذب در حالت هنری به جذب کل در فشار صفر $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C}$ است:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C_H} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{K_D P}{C'_H b P + 1 + b P} = \frac{K_D}{C'_H b} \quad (15)$$

عدد بدون بعد $\frac{K_D}{C'_H b}$ دربرگیرنده تمام پارامترهای مدل دوجذبی است و گاهی در مراجع در معادله‌های تراوایی از عکس آن استفاده می‌شود که بدین ترتیب مفهوم این عدد مشخص می‌گردد:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C_D}{C} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{K_D P}{K_D P + C'_H b P + 1 + b P} = \frac{K_D}{K_D + C'_H b} \quad (16)$$

یکی از موارد جالب توجه تفاوت جذب CO₂ و CH₄، رفتار مدل دو جذبی آنها در پلیمر پلی‌ایمید است. در این پلیمر $P_{50/50}$ برای CO₂، ۱۶ atm است، درحالی‌که برای CH₄، ۱۶۳ atm محاسبه شده است. در شکل‌های ۵ و ۶ مدل دوجذبی به تفکیک حالت‌ها و در شکل‌های ۷ و ۸ نسبت هر یک از حالت‌های جذب به جذب کل (C_H/C_{total} و C_D/C_{total})

$$= (-D_D \left[\frac{\partial C_D}{\partial f} - F \frac{\partial C_H}{\partial f} \right]) \frac{\partial f}{\partial X} \quad (21)$$

۲- حالت دوم

$$J = -D \frac{\partial C_D}{\partial X} - D \frac{\partial C_{Hmobile}}{\partial X} \quad (22)$$

$$J = -D \frac{\partial C_D}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} - D \frac{\partial F C_H}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} \quad (23)$$

$$J = (-D \left[\frac{\partial C_D}{\partial f} - F \frac{\partial C_H}{\partial f} \right]) \frac{\partial f}{\partial X} \quad (24)$$

که در آن $F = \frac{C_{Hmobile}}{C_H}$ و $D_D = D_H = D$ است.

ملاحظه می‌گردد دو روش با فرضیات و توضیحات ارائه شده با هم معادل هستند و به همین علت در مراجع بارها بدون توجه معادل هم در نظر گرفته شده‌اند. ولی همین‌طور که قبلاً نشان داده شد، F در دو حالت دارای مفهوم متفاوتی است. از این رو، برای اینکه مفهوم F دقیق مشخص شود چنین عمل می‌کنیم:

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial X} - D_H \frac{\partial C_{Hmobile}}{\partial X} \quad (25)$$

$$= -D_D \frac{\partial C_D}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} - D_H \frac{\partial F C_H}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} \quad (26)$$

$$C_m = C_D + F C_H = K_D f + F_C \frac{C'_H b f}{1 + b f} \quad (27)$$

$$J = (-D_D \frac{\partial C_D}{\partial f} - D_H \frac{\partial F_C C_H}{\partial f}) \frac{\partial f}{\partial X} \quad (28)$$

$$= (-D_D K_D - D_H F_C \frac{C'_H b}{(1 + b f)'}) \frac{\partial f}{\partial X} \quad (29)$$

$$= \left[K_D \left(1 + \frac{F_D F_C C'_H b}{(1 + b f)'} \right) D_D \right] \frac{\partial f}{\partial X} \quad (30)$$

دوجذبی باعث مغشوش شدن بحث می‌شود، این است که در همه مراجع مقدار $F = C_{Hmobile} / C_D$ یعنی کسر مولکولهای متحرک حالت لانگمیر متناظر با $F = D_H / D_D$ یعنی نسبت ضریب نفوذ حالت لانگمیر به هنری در نظر گرفته شده است و به طور گسترده استفاده می‌شود. البته نشان خواهیم داد که در شرایط و فرضیات مشخص متناظر گرفتن این دو اشکالی ندارد، ولی با نگاه دقیق‌تری باید آنها را متمایز کرد. بنابراین، دو پارامتر F_D و F_C را به شکل زیر تعریف می‌کنیم:

$$F_C = \frac{C_{Hmobile}}{C_H} \quad (17)$$

$$F_D = \frac{D_H}{D_D} \quad (18)$$

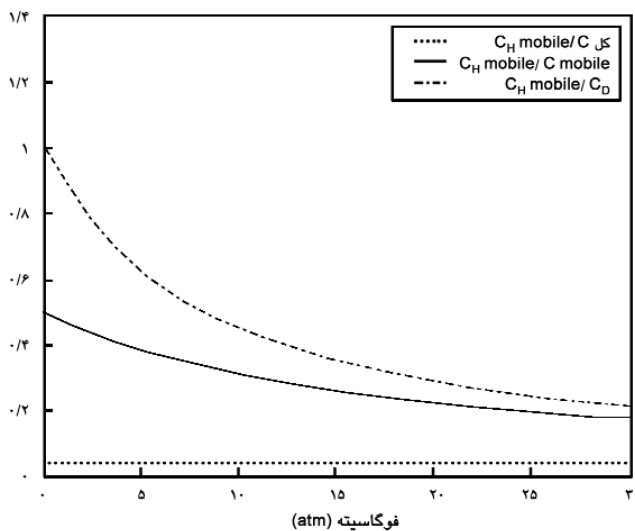
و نشان داده می‌شود که F مورد استفاده در مراجع در حقیقت به شکل $F = F_C F_D$ است و از این رو یکسان گرفتن این دو صحیح به نظر نمی‌رسد.

غلظت کل گاز به دو دسته غلظت متحرک و غلظت نامتحرک تقسیم می‌گردد. غلظت متحرک ضریب نفوذی به شکل D و غلظتی به صورت C_m دارد. در حالی که بخش نامتحرک دارای غلظت $C - C_m$ است. بنابراین، تمام گازی که به C_D و همچنین نسبت F از C_H مربوط می‌شود، متحرک است در حالی که نسبت $(1-F)C_H$ نامتحرک است. به دو حالت می‌توان معادله شار نفوذی را بیان کرد: حالت اول فائل شدن دو ضریب نفوذ برای هر یک از حالتها و نیروی رانش کل مولکولهای جذب شده در هر حالت جذب برای حرکت است و حالت دوم فرض برابر بودن ضریب نفوذ هر دو حالت و نیروی رانش مولکولهای متحرک در ایجاد حرکت را در نظر می‌گیرد. هر دو حالت در نهایت با هم معادل، ولی دارای اشکال‌اند. در ضمن، همان‌طور که در مطالب گذشته اشاره شد، حالت اول دارای پذیرش و کاربرد عمومی در مراجع است. بنابراین، شارهای مولی در دو حالت به شکل زیر بیان می‌گردند:

۱- حالت اول

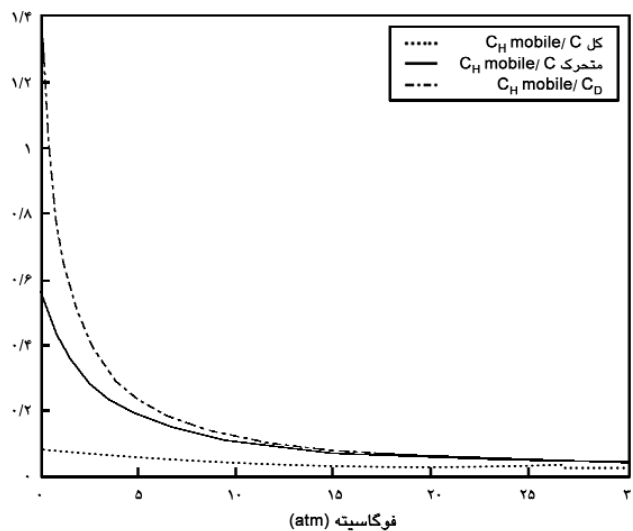
$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial Z} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial Z} \quad (19)$$

$$= -D_D \frac{\partial C_D}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} \quad (20)$$



شکل ۱۰ سهم حالت لانگمیر از تراوش کل برای متان در پلی‌ایمید.

(ضرایب نفوذ مولکولهای جذب شده در حالت هنری) بسیار بزرگ‌تر از D_H (ضرایب نفوذ مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر) است، بنابراین نسبت این دو ضریب معمولاً $F = D_H / D_D$ در موارد مختلف حدود $0.08 - 0.03$ است. در صورتی که اگر تحلیل کاملی در باره این مولکولها انجام شود، با وجود این که حدود ۹۵ درصد مولکولهای جذب شده در این حالت نامتحرک اند، ولی درصد کوچک باقی مانده در حالتی است که تمایل به جذب مولکولها در ریزحفره‌های ساختار پلیمر باشد. همین درصد کوچک سهم قابل ملاحظه‌ای را در برابر حالت هنری و نیز کل مولکولهای متحرک دارد. ذکر این نکته ضروری است، سهم آنها نسبت به کل مولکولهای جذب شده در پلیمر همیشه ناچیز و حدود چند درصد کل است، ولی این مقایسه صحیح نیست. چون طبق مدل عدم تحرک جزئی فقط مولکولهای متحرک در تراوایی نقش دارند و از این رو، اهمیت مولکولهای متحرک حالت لانگمیر نسبت به مولکولهای مشابه خود قابل دیدن است و اشتباه تصویر موقعیت این مولکولها براساس داوری مقدار $F = D_H / D_D$ نیز از همین مورد ناشی شده و باعث شده است تا سهم مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر معمولاً بسیار ناچیز فرض شود. البته در بعضی موارد، بویژه در فشارهای زیاد، ممکن است چنین نیز باشد، ولی در بسیاری از پلیمرها، به طور خاص در فشارهای کم، $P_{5/50}$ سهم این مولکولها نسبت به سهم مولکولهای حالت هنری درصد قابل توجه و همچنین در مقایسه با کل مولکولهای متحرک قابل ملاحظه است.



شکل ۹ سهم حالت لانگمیر در تراوش کل برای دی‌اکسید کربن در پلی‌ایمید.

$$\int_{f_1}^{f_2} J dx = \int_{f_1}^{f_2} K_D D_D \left(1 + \frac{F_D F_C \frac{C'_H b}{K_D}}{(1 + bf)^T}\right) df \quad (31)$$

$$P \Delta f = NZ \quad \text{ضریب تراوایی} \quad P = \frac{J}{\Delta f / Z} \quad (32)$$

حال اگر D_H و D_D ثابت فرض شوند:

$$P = D_D K_D \left(1 + \frac{F_D F_C \frac{C'_H b}{K_D}}{(1 + bf)^T}\right) \quad (33)$$

که اگر F کلی را به شکل $F = F_C F_D$ تعریف کنیم، F به دست آمده معادل با همان نسبتی است که در مراجع از آن استفاده می‌شود و در معادلات وجود دارد.

تعیین سهم مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر در مقایسه با حالت هنری

نکته مهم در ارتباط با مدل دوگانه و عدم تحرک جزئی، که متأسفانه تحلیل دقیقی در مورد آن انجام نگرفته است، سهم مولکولهای جذب شده در حالت لانگمیر از تراوش کل است.

با توجه به این که در کاربرد مدل عدم تحرک جزئی زمینه کار به سمت معرفی ضرایب نفوذ متفاوت D_H و D_D سوق یافته است و بین این ضرایب برای مواد نفوذی مختلف در پلیمرهای متفاوت معمولاً D_D

زیاد حفظ می‌شود و کاهش اختلاف آن بسیار به آرامی انجام می‌گیرد. مورد بعدی این است که در پلیمری خاص سهم مولکولهای CO_2 متحرک در حالت لانگمیر نسبت به کل مولکولهای متحرک (یا حالت هنری) بیشتر از مقادیر مشابه برای CH_4 است. ولی، مجدداً با افزایش فشار برای CO_2 اهمیت آن خیلی سریع‌تر از CH_4 کاسته می‌شود.

نتیجه‌گیری

با بررسی انحلال‌پذیری CO_2 و CH_4 در پلیمرهای مختلف به کمک مدل دوجذبی، ملاحظه می‌شود که علاوه بر تفاوت در مقدار انحلال‌پذیری مدل‌های جذب این دو ماده نفوذی از لحاظ ساختار ظاهری در محدوده معمول آزمایش‌های جذب، متفاوت هستند. پارامتر $P_{0.5}$ برای جذب نسبت CO_2 به CH_4 در پلیمرهای مختلف بسیار کوچک‌تر است و نشان‌دهنده این است که سهم جذب در حالت لانگمیر نسبت به سهم جذب در حالت هنری دارای اهمیت کمتری است. از این پارامتر می‌توان به عنوان مقیاسی از میزان نزدیکی مدل جذب به مدل هنری خالص یا جذب لانگمیر خالص بهره گرفت. در این مطالعه با تعریف درست پارامتر F مورد استفاده در مراجع به شکل حاصل ضرب نسبت غلظتها در دو حالت در نسبت ضرایب نفوذ در دو حالت ($F = F_C F_D$)، ضمن این‌که سهم هر یک از حالت‌های جذب از جذب کل و همچنین اثر آنها در شار نفوذی کل غشا مشخص گردید، سعی شد تا توصیف مناسب‌تری از عدم تحرک جزئی به دست آید.

نتایج محاسبات برای پلیمرهای مختلف نشان داد که سهم مولکولهای متحرک در حالت لانگمیر نسبت به کل مولکولهای جذب شده در پلیمر بیش از ۵ درصد نیست که بسیار ناچیز است. ولی، این امر را نباید به معنی بی‌اهمیت بودن این مولکولها دانست. چون سهم این مولکولها نسبت به کل مولکولهای متحرک در حدود ۶۰-۲۵ درصد در پلیمرهای مختلف و نسبت به مولکولهای جذب شده در حالت هنری ۱۰۰-۳۵ درصد در فشارهای کم است که سهم قابل ملاحظه‌ای است. همچنین، با وجود اختلاف اولیه زیاد بین نسبت مولکولهای متحرک در حالت لانگمیر به کل مولکولهای متحرک با نسبت این مولکولها به مولکولهای حالت هنری برای CO_2 ، این دو نسبت با افزایش فشار این اختلاف به سرعت کاهش یافته و در فشارهای نه چندان زیاد اختلاف بسیار ناچیز می‌شود. ولی برعکس برای CH_4 اختلاف در فشارهای کم زیاد نیست، ولی تا فشارهای زیاد حفظ می‌گردد.

برای مقایسه و تحلیل سهم مولکولهای متحرک در حالت لانگمیر از تراوش کل، تمام پلیمرهای موجود در جدول‌های ۱ و ۲ بررسی شدند و نمودارها با توجه به مقدار F موجود در هر مرجع محاسبه و رسم شده‌اند. به عنوان نمونه نتایج مربوط به پلی‌ایمید در شکل‌های ۹ و ۱۰ آورده شده است.

در شکل‌های ۹ و ۱۰ هم‌زمان نسبت مولکولهای متحرک (نفوذی) جذب شده در حالت لانگمیر به کل مولکولهای جذب شده در پلیمر ($C_{Hmobile}/C_{total}$) و همچنین نسبت این مولکول به کل مولکولهای متحرک ($C_{mobile} = C_D + FC_H$) یعنی ($C_{Hmobile}/C_{mobile}$) و نیز نسبت به مولکولهای حالت هنری ($C_{Hmobile}/C_D$) رسم شده است.

از نتایج محاسبات برای پلیمرهای مختلف ملاحظه می‌شود، سهم مولکولهای متحرک در حالت لانگمیر نسبت به کل مولکولهای جذب شده در پلیمر بیش از ۵ درصد نیست. این مقدار بسیار ناچیز است، ولی نباید آن را به معنی بی‌اهمیت بودن این مولکولها دانست. چون سهم این مولکولها نسبت به کل مولکولهای متحرک در حدود ۶۰-۲۵ درصد برای پلیمرهای مختلف در فشارهای کم است که سهم قابل ملاحظه‌ای است. همچنین، اگر سهم این مولکولها نسبت به مولکولهای جذب شده در حالت هنری سنجیده شود، ملاحظه می‌شود که با وجود تصور ذهنی موجود از این‌که مولکولهای جذب شده در حالت هنری سهم اصلی را در تراوایی دارند، در فشارهای کم سهم این مولکولها نه تنها قابل مقایسه است، ۱۰۰-۳۵ درصد، بلکه در چند پلیمر در فشارهای اولیه سهم این مولکولها ۱/۵ برابر سهم مولکولهای جذب شده در حالت هنری است (مثل تراوایی CO_2 در δNDA ، $1-\delta FDA$ یا پلی‌ایمید).

همان‌طور که مشخص است سهم این مولکولها با افزایش فشار سریعاً از بین می‌رود و این مورد برای CO_2 بسیار مشهود است. ولی برای CH_4 با توجه به اهمیت جمله لانگمیر در مدل جذب آن مولکولهای متحرک در حالت لانگمیر تا فشارهای ۱۵-۱۰ atm سهم قابل ملاحظه‌ای دارند.

تفاوت دیگری که در سهم این مولکولها برای CO_2 و CH_4 دیده می‌شود، این است که اختلاف بین نسبت این مولکولها به کل مولکولهای متحرک با نسبت این مولکولها به مولکولهای حالت هنری برای CO_2 در فشارهای اولیه بسیار بالاست. مثلاً در مورد (δNDA ، $1-\delta DDA$) CO_2 در بیش از ۱ می‌رسد. در پلی‌ایمید حدود ۰/۸ ولی برای CH_4 این تفاوت اولیه حدود ۰/۱۵-۰/۱ بیشتر نیست. نکته جالب این است که برای CO_2 با وجود اختلاف اولیه زیاد بین این دو نسبت، این اختلاف با افزایش فشار به سرعت کاهش یافته و در فشارهای نه چندان زیاد دو نمودار بر هم منطبق می‌شوند. ولی برعکس در مورد CH_4 همان اختلاف کوچک تا فشارهای

نشانه‌ها

C: غلظت کل

 C_D : غلظت حاصل از حل معمول (حالت جذب هنری) C_H : غلظت حاصل از پرشدن حفره‌ها (حالت جذب لانگمیر) K_D : ثابت حلالیت قانون هنری C'_H : ثابت سیرشدگی حفره

b: ثابت میل ترکیبی مولکولهای گاز برای جذب شدن در حفره‌ها

J: شار اجزا

P: ضریب تراوش

p: فشار

 D_D : ضریب نفوذ در حالت هنری D_H : ضریب نفوذ در حالت لانگمیر C_{mobile} : غلظت کل مولکول‌های متحرک (نفوذی) $C_{Hmobile}$: غلظت مولکول‌های (جذب) متحرک حالت لانگمیر

f: فوگاسیته

 T_c : دمای بحرانی

Z: طول نفوذ

 F_C : نسبت جذب متحرک (موثر در نفوذ) به کل جذب در حالت

لانگمیر

 F_D : نسبت ضریب نفوذ حالت لانگمیر به حالت هنری

مراجع

- Muler M., *Basic Principle of Membrane Technology*, Center of Membrane Science and Technology, University of Twents, 2nd ed., Chap.1, 1997.
- Marchese J., Garis E., Anson M., Ochoa N.A. and Pagliero C., Gas Sorption, Permeation and Separation of ABS Copolymer Membrane, *J. Membrane Sci.*, **221**, 185-197, 2003.
- Thundiyil M.J., Jois Y.H. and Koros W.K., Effect of Permeate Pressure on the Mixed Gas Permeation of Carbon Dioxide and Methane in a Glassy Polyimide, *J. Membrane Sci.*, **152**, 29-40, 1999.
- Bitter J.G.A., *Transport Mechanism in Membrane Separation Process*, Plenum, Chap.2, New York, 1991.
- Vab den Berg G.B. and Smolders C.A., Diffusional Phenomena in Membrane Separation Processes, *J. Membrane Sci.*, **73**, 103-118, 1992.
- Graham A.T., On the Law of the Diffusion of Gases, *Phil. Mag.*, **2**, 175-190, 1883.
- Koros W.J. and Hellums M.W., Transport Properties, *Encyclopedia of Polymer Science*, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.
- Stannett V., The Transport of Gases in Synthetic Polymeric Membranes- An Historic Perspective, *J. Membrane Sci.*, **3**, 97-115, 1978.
- Dhingra S.S., *Mixed Gas Transport Study through Polymeric Membranes: A Novel Technique*, PhD Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institut and State University, 1997.
- Mahdavian M. and Ghoreshi S.A.A., Modeling of Multi- component Gases Permeation through Glassy Polymer Membranes by the Maxwell-Stefan Formulation, *Iran. Polym. J.*, **6**, 359-368, 2006.
- Ghoreyshi A.A., Farhadpour F.A. and Soltanieh M., A General Model for Multicomponent Transport in Nonporous Membranes Based on Maxwell-Stefan Formulation, *Chem. Eng. Commun.*, **191**, 460-499, 2004.
- Ghoreyshi S.A.A., Farhadpour F.A. and Soltanieh M., Multicomponent Transport across Nonporous Polymeric Membrane, *Desalination*, **144**, 93-101, 2002.
- Ghoreyshi S.A.A., Farhadpour F.A., Soltanieh M. and Abdelghani M., Transport of Small Polar Molecules across Nonporous Polymeric Membranes, II: Shortcomings of Phenomenological Models of Membrane Transport, *J. Membrane Sci.*, **211**, 215-234, 2003.
- Robeson L.M., Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membrane Sci.*, **62**, 165-185, 1991.
- Cain E.J., Wen W.Y., Jones A.A., Inglefield P.T., Cauley B.J. and Bendler J.T., A Dual Mode Interpretation of Spin Relaxation for $^{13}\text{CO}_2$ Sorbed in Polycarbonate, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 1009-1020, 1991.
- Paul D.R. and Koros W.J., Effect of Partial Immobilizing Sorption on Permeability and the