

مدلسازی فرایند تراوایی گازهای چند جزئی از

غشاهای پلیمری شیشه‌ای

به کمک فرمولبندی استفان - ماکسول

Modelling of Multicomponent Gases Permeation Process through Glassy Polymer Membranes by the Maxwell-Stefan Formulation

مجید مهدویان، علی اصغر قریشی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۸۳/۱۰/۷، پذیرش: ۸۴/۶/۲۱

چکیده

در بیشتر مدل‌های انتقال جرم در غشاهای، جریان عبوری از غشا تنها با پارامتر تراوایی به‌گرا دیان آن جزء در غشا مرتبط می‌شود و آثار گرا دیان جزء دوم روی جریان جزء اول نادیده گرفته می‌شود. در این مدل‌ها گزینش پذیری غشا از نسبت پارامتر تراوایی دو جزء در حالت خالص با عنوان گزینش پذیری ایده‌آل معین می‌شود. در حالی که انتقال جرم در حالت چند جزئی به دلیل برهمکنش بین اجزا پیچیده می‌شود. در این پژوهش، مدل کلی انتقال برای مخلوط گازها از غشاهای پلیمری در چهارچوب روش استفان - ماکسول برای سامانه‌های چند جزئی ارائه شده است که در آن اثرپذیری جریان جزئی از برهمکنش‌های ترمودینامیکی و سینتیکی بین اجزا به شکل جداگانه در نظر گرفته شده است. سامانه انتخاب شده برای بررسی نتایج مدل عبور گزینش پذیری مخلوط گازی CO_2/CH_4 از درون پلی‌ایمید شیشه‌ای است. اطلاعات تجربی مربوط به منحنی جذب هم‌دما و تراوایی اجزای خالص CO_2 و CH_4 موجود در منابع علمی برای تعیین ماتریس ضرایب ترمودینامیکی و سینتیکی در سامانه چند جزئی استفاده شد. پیش‌بینی مقدار تراوایی و نیز گزینش پذیری غشا نسبت به اجزای تراوا در تراوایی چند جزئی گازها به وسیله مدل توسعه یافته بیانگر توافق خوبی بین مقادیر پیش‌بینی شده و اطلاعات تجربی است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که برهمکنش سینتیکی در مورد انتقال مخلوط گازها در سامانه مورد بررسی اهمیت چندانی نداشته، می‌توان از آن صرف نظر کرد. در حالی که برهمکنش ترمودینامیکی در جریان و انتقال نقش دارد، باید با استفاده از مدل ترمودینامیکی مناسب در توصیف مدل انتقال منظور شود.

واژه‌های کلیدی

غشا، جداسازی گازی، پلیمرهای شیشه‌ای، فرمولبندی استفان - ماکسول، برهمکنش ترمودینامیکی و سینتیکی

مقدمه

نفوذ اجزا) مهمترین عامل در تراوایی و گزینش پذیری کل است [۱]. بنابراین، مناسبترین غشاهای برای این کاربردها پلیمرهای شیشه‌ای هستند، زیرا گزینش پذیری براساس نفوذ بیشتری نسبت به پلیمرهای کشسان نشان می‌دهند. پلیمرهای شیشه‌ای (مثل پلی‌سولفون،

در دو دهه اخیر پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای در زمینه توسعه پلیمرهایی کارآمد در جداسازی گازها انجام شده است. در غشاهایی که برای جداسازی گازهای ابر بحرانی مثل CH_4 ، Ne ، He ، N_2 و O_2 بکار گرفته می‌شوند، گزینش پذیری براساس نفوذ (نسبت ضریب

Key Words

membrane, gas separation, glassy polymers, Maxwell-Stefan formulation, thermodynamic and kinetic interaction

شایان ذکر است به دلیل وجود روابط ریاضی به شکل ماتریسی در مراحل مختلف مدلسازی فرایند نفوذ در غشاها و با توجه به ساختار ماتریسی نرم افزار Matlab برای برنامه نویسی، تحلیل روابط و همچنین رگراسیونهای غیرخطی داده‌های جذب و نفوذ برای بدست آوردن پارامترهای مدل مربوط از این نرم افزار استفاده شد.

اصول نظری

توسعه مدل انتقال

معادله پایه جریان براساس فرمولبندی استفان - ماکسول برای سامانه‌های چند جزئی به شکل زیر است [۱۵]:

$$d_i = \sum_{j=1}^p \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{C_t D_{ij}} \quad (1)$$

که در آن d_i نیروی رانش برای انتقال جزء i از میان غشاست. مسأله مهم این است که تنها $p-1$ نیروی رانش مستقل وجود دارد و مجموع نیروهای رانش بر حسب تعریف برابر صفر است:

$$\sum_{i=1}^p d_i = 0 \quad (2)$$

معادله (۱) برای سامانه‌ای سه جزئی شامل اجزای ۱، ۲ و p (پلیمر) به شکل معادله (۳) نوشته می شود [۱۶]:

$$C_t d_1 = \frac{x_1 N_2 - x_2 N_1}{D_{12}} + \frac{x_1 N_p - x_p N_1}{D_{1p}} \quad (3)$$

$$C_t d_2 = \frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{D_{12}} + \frac{x_2 N_p - x_p N_2}{D_{2p}}$$

با فرض اینکه پلیمر ثابت است، $N_p = 0$ ، معادله (۳) به شکل زیر خلاصه می شود:

$$C_t d_1 = \frac{x_1 N_2 - x_2 N_1}{D_{12}} - \frac{x_p N_1}{D_{1p}} \quad (4)$$

$$C_t d_2 = \frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{D_{12}} - \frac{x_p N_2}{D_{2p}}$$

معادله (۴) به شکل ماتریسی معادله (۵) تبدیل می شود:

$$\begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = -C_t \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

پلی ایمید و پلی کربنات) به شکل گسترده در جداسازی گازها بکار گرفته شده‌اند [۲]. پلی ایمیدهای حلقوی و پلی پیروتن ضمن داشتن مقاومت گرمایی و شیمیایی زیاد، دارای رابطه مناسبی بین تراوایی و گزینش پذیری نیز هستند [۳،۴]. پلی ایمید به شدت تحت تأثیر تراوایی با انحلال پذیری زیاد مثل CO_2 که پلیمر را نرم و شکل پذیر می کند، قرار می گیرد [۵].

برای توصیف انتقال مخلوط گازها از میان غشاهای پلیمری داده‌های بسیار محدودی در مقالات موجود است. همچنین، نظریه‌هایی که در مقالات بیان شده‌اند شامل انتقال گازها به شکل منفرد یا نظریه‌های ساده شده برای انتقال مخلوط گازها از غشا هستند. در بیشترین بخش از کارهای نظری انجام شده برای توصیف انتقال از غشا، از آثار برهمکنش تعادلی روی جریان اجزا صرف نظر می کنند [۶] و یا برهمکنش سینتیکی جریانها را نادیده می گیرند [۷،۸]، همچنین از ضریب نفوذ متوسط برای آثار چند جزئی استفاده کرده [۹]، یا جریان گزینش ناپذیر توده‌ای را در نظر نمی گیرند [۱۰،۱۱]. در برخی کارها بحث کاملی راجع به انتقال چند جزئی در سامانه دیالیز و تراوش تبخیری شامل برهمکنشهای ترمودینامیکی و سینتیکی بین اجزا و نیز جریان گزینش ناپذیر توده‌ای ارائه شده است [۱۲،۱۳].

ارزیابی جداگانه اثر برهمکنشهای ترمودینامیکی و سینتیکی روی جریان و انتقال اجزا مستلزم توصیف درست پدیده‌های جذب و نفوذ در ماتریس پلیمری بر اساس نظریه انحلال - نفوذ است. انجام این کار در مدل‌های پدیده‌ای (مثل قانون فیک تعمیم یافته یا ترمودینامیک برگشت ناپذیر) به راحتی امکان پذیر نیست. بنابراین، ترجیح داده می شود بررسی این آثار از روش نظریه استفان - ماکسول انجام شود که حداقل دارای سه مزیت بارز نسبت به روشهای دیگر است: به این ترتیب که ضرایب نفوذ در روش استفان - ماکسول دارای مفهوم فیزیکی در شکل اصطکاک بین مولکولی است، ضرایب نفوذ در روش استفان - ماکسول مستقل از مرجع حرکت است، ضرایب نفوذ اندازه گیری شده در سامانه دو جزئی در این روش اهمیت فیزیکی خود را حفظ کرده، به طور مستقیم در توصیف ضرایب نفوذ در سامانه‌های چند جزئی پیچیده بکار گرفته می شود.

در این پژوهش، مدل انتقال برای توصیف عبور گزینش پذیر مخلوط گازها از میان غشاهای پلیمری شیشه‌ای بر مبنای نظریه استفان - ماکسول توسعه داده شده است که برهمکنشهای سینتیکی و ترمودینامیکی را بطور کمی توصیف می کند. سامانه انتخاب شده برای بررسی اعتبار مدل انتقال گزینش پذیر، مخلوط گازی CO_2/CH_4 از میان پلی ایمید شیشه‌ای است که داده‌های مربوط به جذب و نفوذ اجزای خالص در این پلیمر، همچنین اطلاعات اندکی در رابطه با گزینش پذیری در حالت مخلوط در مراجع موجود است [۱۴].

که در آن اجزای ماتریس B_{ij} عبارتند از:

$$B_{11} = \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_P}{D_{1P}} \quad B_{12} = -\frac{x_1}{D_{12}} \quad (6)$$

$$B_{21} = -\frac{x_2}{D_{12}} \quad B_{22} = \frac{x_1}{D_{12}} + \frac{x_P}{D_{2P}}$$

با معکوس کردن معادله (6) جریانهای مولی بر حسب دو نیروی رانش مستقل بدست می آید:

$$\begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

برهمکنش جریانها با یکدیگر در معادله (7) به طور واضح مشخص است چون شدت جریان هر جزء نفوذ کننده به نیروی رانش هر دو جزء مرتبط است.

نیروی رانش اصلی در انتقال اجزا از میان غشا که در معادله (7) آمده گرادیان پتانسیل شیمیایی است که به شکل معادله (8) بیان می شود [15]:

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial x_1}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_2} \right) \left(\frac{\partial x_2}{\partial z} \right) \right\} \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

باتریب معادلات (7) و (8) معادله (9) بدست می آید:

$$\begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial z} \\ \frac{\partial x_2}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (9)$$

که در آن اجزای ماتریس ترمودینامیکی Γ به شکل زیر تعریف می شوند:

$$\Gamma_{ij} = \frac{x_i}{R_T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_j} \right) \quad (10)$$

معادله (9) معادله اصلی انتقال از میان غشا را تشکیل می دهد. مرحله بعدی تبیین اجزای ماتریس ترمودینامیکی بر اساس منحنی جذب همدمای و اجزای ماتریس سینتیکی با استفاده از ضرایب نفوذ دو جزئی است.

منحنی جذب همدمای اجزای خالص

منحنی جذب همدمای گازها در پلیمرهای شیشه‌ای معمولاً به وسیله مدل دو جذبی بیان می شود. توسعه این مدل بر مبنای این فرض است که بخشی از جذب گازها در توده پلیمر انجام می شود که تابع قانون هانری است، مابقی جذب روی سطح ریز حفره‌های داخل پلیمر بر اساس مدل

جذب لانگمیر انجام می شود:

$$C = C_D + C_H = k_D f + \frac{C_H b f}{1 + b f} \quad (11)$$

که عبارت اول در سمت راست معادله (11) بیانگر جذب هانری بوده، جذب لانگمیر به وسیله عبارت دوم بیان می شود. در معادله یاد شده متغیر فشار با فوگاسیته جایگزین شده است و مبین غیر ایده‌ال بودن فاز گاز در فشارهای زیاد است. برای محاسبه ضرایب فوگاسیته از معادله حالت SRK استفاده شد، برنامه محاسبه برای حالت خالص و مخلوط با استفاده از نرم افزار Matlab نوشته شده است.

با استفاده از رگرسیون غیر خطی داده‌های جذب [14] بر اساس معادله (11) پارامترهای مدل دو جذبی برای اجزای خالص CH_4 و CO_2 معین شد که در جدول 1 آورده شده است. همچنین شکل‌های او 2 نشان می دهند که انطباق بسیار خوبی بین داده‌های تجربی و معادله (11) با پارامترهای درج شده در جدول 1 وجود دارد.

ضرایب نفوذ اجزای خالص

ضرایب نفوذ دو جزئی استفان - ماکسول (D_{iP}) به شکل زیر به ضرایب نفوذ فیک (D_{ij}) مربوط می شوند:

$$D_{iP} = \frac{D_{iP}}{\Gamma_{ij}} \quad (12)$$

با در نظر گرفتن معادله (10) و جایگزینی پتانسیل شیمیایی بر حسب فوگاسیته ($\nabla \mu_i = RT \nabla \ln f_i$) در آن برای سامانه‌ای دو جزئی و ساده سازی، معادله (13) بدست می آید:

$$\Gamma_{ij} = \frac{X_i}{f_i} \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right) = \frac{C_i}{f_i} \left(\frac{\partial f_i}{\partial C_i} \right) \quad (13)$$

با ترکیب معادله های (12) و (13) معادله (14) حاصل می شود:

جدول 1 پارامترهای مدل دو جذبی بر حسب فوگاسیته در دمای $35^\circ C$.

گاز	k_D (cc (STP)/cm ³ .(psia))	b (1/psia)	C_H (cc (STP)/cm ³)
CO ₂	0/1350	0/0610	33/49
CH ₄	0/0112	0/0084	30/0403

جدول ۲ پارامترهای وابستگی به غلظت ضرایب نفوذ فیک دو جزئی در دمای ۳۵°C.

جزء	D_0	γ	مجموع توان ۲ خطای رگرسیون
CO _۲	$۲/۵۵۸ \times ۱۰^{-۹}$	۰/۰۲۹	$۶/۸۹۵ \times ۱۰^{-۱۸}$
CH _۴	۷۳۵۳۵×۱۰^{-۹}	۰/۰۴۸	۷۱۳۰۹×۱۰^{-۲۰}

(۱۴) محاسبه شد. با مقایسه دو نوع ضرایب نفوذ فیک و استفان - ماکسول مشخص شد که ضرایب نفوذ فیک به علت شامل بودن آثار همزمان سینتیکی و ترمودینامیکی وابستگی بیشتری به غلظت نشان می‌دهند، ولی ضرایب نفوذ استفان - ماکسول فقط شامل آثار سینتیکی بوده، آثار ترمودینامیکی را شامل نمی‌شوند. بنابراین، وابستگی کمتری به غلظت نشان می‌دهند. این مسأله با مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران دیگر هم مطابقت دارد [۱۵].

محاسبه ماتریس ضرایب نفوذ چند جزئی

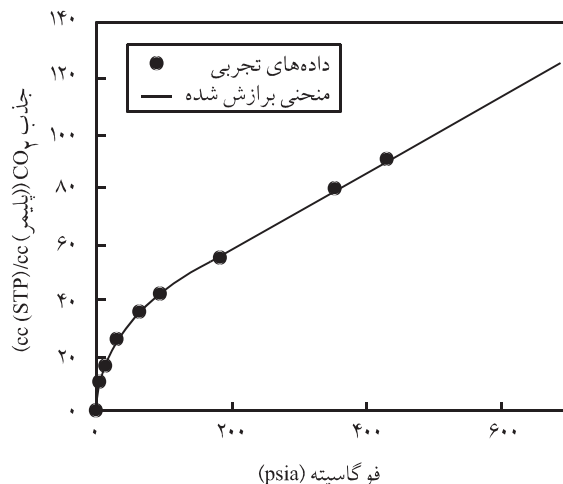
ماتریس [B] با فرض این که پلیمر ساکن فرض شود و آثار تورم غشا ناچیز باشد بر اساس معادله (۶) بیان می‌شود که در این معادله x_i ترکیب درصد مولی اجزای داخل غشا بوده، با توجه به مقدار جذب اجزا در پلیمر معین می‌شوند که اجزای ۱، ۲ و P به ترتیب CO_۲، CH_۴ و پلیمر است. ضرایب به ترتیب معرف ضرایب نفوذ استفان - ماکسول کربن دیوکسید - پلیمر و متان - پلیمر است که از معادله (۱۴) قابل محاسبه است، در حالی که $D_{۱۲}$ نشان دهنده ضرایب نفوذ کربن دیوکسید - متان است که تنها تابعی از فشار و دما بوده، مقادیر آن به راحتی در مراجع یافت می‌شود [۱۷].

محاسبه اجزای ماتریس ترمودینامیکی چند جزئی

اجزای ماتریس ترمودینامیکی در بخش نظریه انتقال به وسیله معادله (۱۰) معرفی شد. با در نظر گرفتن رابطه بین پتانسیل شیمیایی و فوگاسیته جزئی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{۱۱} & \Gamma_{۱۲} \\ \Gamma_{۲۱} & \Gamma_{۲۲} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{C_1}{f_1} \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_1} \right) & \frac{C_1}{f_1} \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_2} \right) \\ \frac{C_2}{f_2} \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_1} \right) & \frac{C_2}{f_2} \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_2} \right) \end{bmatrix} \quad (۱۵)$$

در این معادله همان طور که ملاحظه می‌شود در اجزای ماتریس [Γ] مقادیر C_۱ و C_۲ (غلظت اجزا در پلیمر) ظاهر می‌شود که از منحنی جذب



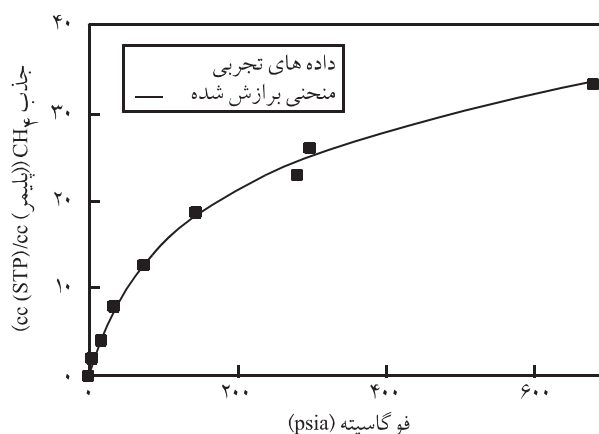
شکل ۱ منحنی برازش شده بر اساس مدل دو جذبی و داده‌های تجربی جذب برای CO_۲ در دمای ۳۵°C.

$$D_{iP} = D_{iP} \frac{f_i}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial f_i} = [D_{0i} \exp(\gamma_i C_i)] \frac{f_i}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial f_i} \quad (۱۴)$$

که در آن D_{0i} ضرایب نفوذ فیک جزء i در پلیمر در غلظت صفر است و γ_i ضریب پلاستیکی شدن نامیده می‌شود.

از آنجا که بر اساس نظریه انحلال - نفوذ ضرایب نفوذ اجزا در پلیمر حاصل ضرب ضرایب نفوذ فیک و ضرایب انحلال پذیری (جذب) است. بنابراین، با داشتن ضرایب نفوذ اجزای خالص در پلیمر [۱۴] و منحنی جذب همدم بر اساس معادله (۱۱) ابتدا ضرایب نفوذ فیک به شکل تابعی از غلظت معین شد. پارامترهای ضرایب نفوذ دو جزئی فیک در جدول ۲ آمده است.

سپس ضرایب نفوذ استفان - ماکسول دو جزئی با استفاده از معادله



شکل ۲ منحنی برازش شده بر اساس مدل دو جذبی و داده‌های تجربی جذب برای CH_۴ در دمای ۳۵°C.

$$A_2 f_2^3 + B_2 f_2^2 + C_2 f_2 + D_2 = 0 \quad (20)$$

که در آن:

$$\begin{aligned} A_2 &= k_1 k_2 b_2^2 c'_{H_2} - k_2^2 b_1 b_2 c'_{H_1} \\ B_2 &= k_1 b_2^2 c'_{H_2} - k_1 b_1 b_2 c'_{H_1} c'_{H_2} - k_2 b_1^2 b_2 c'_{H_1} C_1 + 2k_1 b_1 b_2 c'_{H_1} C_2 \\ &\quad + k_1 k_2 b_2 c'_{H_2} + k_2^2 b_2 c'_{H_1} + k_1 b_1 b_2 c'_{H_1} C_1 \\ C_2 &= b_1 b_2 c'_{H_1} c'_{H_2} C_2 - b_1 b_2 c'_{H_1} C_2^2 - k_2 b_1 b_2 c'_{H_2} C_2 + 2k_1 b_1 b_2 c'_{H_1} C_2 \\ &\quad - b_1 b_2 c'_{H_2} C_1 C_2 \\ D_2 &= -b_1 c'_{H_1} C_2^2 \end{aligned}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود با توجه به شکل توابع بدست آمده برای f_1 و f_2 در معادله‌های (۱۹) و (۲۰) که ثابت آنها ترکیب پیچیده‌ای از ضرایب جذب هستند، محاسبه مشتقات بیان شده به شکل تحلیلی چندان آسان بنظر نمی‌رسد. به علاوه سعی شده است که این معادله‌ها به شکل عددی حل شوند و به عدد مشتقات جزئی آن یافته شوند، ولی با توجه به تنوع ریشه‌های معادله و نیز حساس بودن مشتق نسبت به مقدار جزئی خطا، مزایای مدل تحلیلی که در این پژوهش مدنظر بوده از بین می‌رود. هدف ارائه مدلی تحلیلی برای جذب تعادلی سامانه‌ای چند جزئی بوده که در مقادیر حدی آن به سمت مدل جذب دو جزئی میل کند. بنابراین، برای ساده‌سازی به جای مدل دو جذبی مدل جذب لانگمیر به تنهایی برای بیان داده‌های جذب CO_2 و CH_4 انتخاب شد که محاسبه معکوس توابع آن از نظر تحلیلی امکان‌پذیر است. مدل جذب لانگمیر برای جذب گازی خالص در پلیمر به شکل معادله (۲۱) بیان می‌شود:

$$C_i = \frac{C_{Hi} b_i f_i}{1 + b_i f_i} \quad (21)$$

در این معادله با برازش مدل جذب لانگمیر برای داده‌های جذب CO_2 و CH_4 پارامترهای جذب به کمک رگرسیون غیرخطی معین گردید. جدول ۳ پارامترهای جذب را نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۳ منحنی جذب همدمای کربن دی‌اکسید و متان را در دمای $35^\circ C$ بر اساس مدل لانگمیر نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با وجود تقریب بکار رفته و توصیف منحنی جذب همدمای بر اساس مدل لانگمیر تنها داده‌ها به خوبی برازش شده‌اند. مدل جذب لانگمیر تعمیم یافته برای بیان منحنی جذب همدمای

همدمای قابل محاسبه است. همچنین، مقادیر مشتق فوگاسیته نسبت به غلظت ظاهر شده است، بنابراین با توجه به اینکه در معادلات مقدار جذب داخل پلیمر به شکل تابعی از فوگاسیته اجزای داده شده است برای محاسبه مشتقات معکوس باید رابطه عکس یعنی تابعیت فوگاسیته یک جزء به شکل تابعی از غلظت اجزای پلیمر مشخص شود. معادلات مدل دو جذبی (هانری - لانگمیر) برای جذب مخلوط گازها به شکل زیر تعمیم داده می‌شود:

$$C_1 = k_1 f_1 + \frac{c_{H1} b_1 f_1}{(1 + b_1 f_1 + b_2 f_2)} \quad (16)$$

$$C_2 = k_2 f_2 + \frac{c_{H2} b_2 f_2}{(1 + b_1 f_1 + b_2 f_2)}$$

همان‌طور که در معادله (۱۶) مشاهده می‌شود، غلظت هر جزء در پلیمر تابعی از فوگاسیته هر دو جزء در توده گازی است:

$$C_1 = F_1(f_1, f_2) \quad (17)$$

$$C_2 = F_2(f_1, f_2)$$

با توجه به مدل دو جذبی تعمیم یافته برای توصیف مقدار جذب اجزای در پلیمرهای شیشه‌ای برای محاسبه مشتقات ظاهر شده در ماتریس ترمودینامیکی نیاز به معادلات زیر است:

$$f_1 = g_1(C_1, C_2) \quad (18)$$

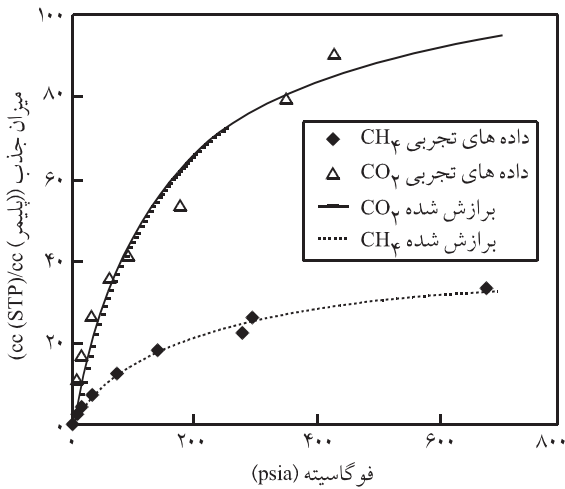
$$f_2 = g_2(C_1, C_2)$$

برای یافتن توابع معکوس (۱۸) دو معادله (۱۶) به شکل همزمان حل شد و توابع معکوس یعنی f_1 و f_2 به شکل توابعی از C_1 و C_2 بدست می‌آید:

$$A_1 f_1^3 + B_1 f_1^2 + C_1 f_1 + D_1 = 0 \quad (19)$$

که در آن:

$$\begin{aligned} A_1 &= k_1 k_2 b_1^2 c'_{H1} - k_1^2 b_1 b_2 c'_{H2} \\ B_1 &= k_1 b_1^2 c'_{H1} - k_1 b_1 b_2 c'_{H1} c'_{H2} - k_2 b_1^2 b_2 c'_{H1} C_1 + 2k_1 b_1 b_2 c'_{H2} C_2 \\ &\quad + k_1 k_2 b_2 c'_{H1} + k_2^2 b_2 c'_{H2} + k_1 b_1 b_2 c'_{H1} C_2 \\ C_1 &= b_1 b_2 c'_{H1} c'_{H2} C_2 - b_1 b_2 c'_{H1} C_2^2 - k_2 b_1 b_2 c'_{H2} C_2 + 2k_1 b_1 b_2 c'_{H1} C_2 \\ &\quad - b_1 b_2 c'_{H2} C_1 C_2 \\ D_1 &= -b_1 c'_{H1} C_2^2 \end{aligned}$$



شکل ۳ منحنی برازش شده بر اساس مدل لانگمیر و داده‌های تجربی جذب برای CO_2 و CH_4 در دمای 35°C .

برهمکنش ترمودینامیکی و سینتیکی اجزا را روی جریان جزء انتقال یابنده در سامانه‌ای چند جزئی فراهم می‌کند. این مدل همچنین مدلی عمومی بوده، برای همه فرایندهای جداسازی گاز که از پلیمرهای شیشه‌ای به عنوان محمول جداسازی استفاده می‌کنند، کاربرد دارد. این مدل با استفاده از داده‌های جذب و نفوذ اجزای خالص قابلیت پیش بینی جریان هر کدام از اجزا را در حالت مخلوط و نیز گزینش پذیری غشا را دارد. حال نتایج بدست آمده از مدل در باره سامانه پلی ایمید CO_2 - CH_4 مورد ارزیابی و بحث قرار می‌گیرد.

برهمکنش ترمودینامیکی

در شکل‌های ۴ و ۵ به منظور نشان دادن آثار برهمکنش ترمودینامیکی سامانه، ضرایب فرعی و اصلی ماتریس ترمودینامیکی (Γ_{ij}) برای CO_2 و CH_4 رسم شده‌اند. اجزای فرعی برای هر دو جزء تا فشار ۱۰۰ psia بتدریج افزایش می‌یابند، این بدان معنی است که در فشارهای کم اهمیت این ضرایب کمتر است، سپس مقادیر آنها به سمت مقدار نسبتاً ثابتی میل می‌کند. از طرفی با مقایسه مقدار این ضرایب با ضرایب اصلی مربوط ملاحظه می‌شود تا فشارهای حدود ۱۵۰ psia اهمیت آنها نسبت به ضرایب اصلی کمتر است (فاصله بین دو منحنی زیاد است)، ولی در فشارهای زیاد دو منحنی به هم نزدیک می‌شوند و اهمیت این ضرایب بسیار زیاد می‌شود.

از آنجا که بسیاری از فرایندهای جداسازی گاز با استفاده از غشا در فشار عملیاتی زیاد انجام می‌گیرد. بنابراین، با قاطعیت می‌توان گفت که نادیده گرفتن برهمکنشهای ترمودینامیکی به شکل معادلات ساده شده (که غلظت یک جزء در غشا را فقط تابعی از فوگاسیته آن جزء در غشا در

مخلوط گازی دو جزئی به شکل معادله‌های زیر بیان می‌شوند:

$$C_1 = \frac{C_{H_1} b_1 f_1}{1 + b_1 f_1 + b_2 f_2} \quad (22)$$

$$C_2 = \frac{C_{H_2} b_2 f_2}{1 + b_1 f_1 + b_2 f_2}$$

سپس با حل همزمان این دو معادله توابع معکوس معین شد:

$$f_1 = \frac{c'_{H_2} C_1}{b_1 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_1 c'_{H_2} C_1 - b_1 c'_{H_1} C_2} \quad (23)$$

$$f_2 = \frac{c'_{H_1} C_2}{b_2 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_2 c'_{H_1} C_2 - b_2 c'_{H_2} C_1}$$

بنابراین، با قرار دادن مشتق‌های مورد نیاز بیان شده در معادله (۱۵)، اجزای ماتریس ترمودینامیکی به شکل زیر بیان می‌شوند:

$$\Gamma_{11} = \frac{C_1}{f_1} \frac{c'_{H_1} c'_{H_2} b_1 - c'_{H_1} c'_{H_2} b_1 C_2}{(b_1 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_1 c'_{H_2} C_1 - b_1 c'_{H_1} C_2)^2}$$

$$\Gamma_{12} = \frac{C_1}{f_1} \frac{c'_{H_1} c'_{H_2} b_1 C_1}{(b_1 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_1 c'_{H_2} C_1 - b_1 c'_{H_1} C_2)^2} \quad (24)$$

$$\Gamma_{21} = \frac{C_2}{f_2} \frac{c'_{H_1} c'_{H_2} b_2 C_2}{(b_2 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_2 c'_{H_1} C_2 - b_2 c'_{H_2} C_1)^2}$$

$$\Gamma_{22} = \frac{C_2}{f_2} \frac{c'_{H_1} c'_{H_2} b_2 - c'_{H_1} c'_{H_2} b_2 C_1}{(b_2 c'_{H_1} c'_{H_2} - b_2 c'_{H_1} C_2 - b_2 c'_{H_2} C_1)^2}$$

نتایج و بحث

مدل توسعه داده شده در این پژوهش مدلی عمومی بر مبنای سازوکاری تحلیلی بوده که امکان شناخت سازوکار انتقال و نیز بررسی اثر

جدول ۳ پارامترهای مدل جذب لانگمیر در دمای 35°C .

جزء	C'_H (cc (STP)/cm ³)	b (Vpsia)
CO_2	۱۱۴/۹۶	۰/۰۰۶۶۴۴
CH_4	۴۷/۱۱۶	۰/۰۰۵۴

اختلاف مقادیر ضرایب فرعی با ضرایب اصلی برای هر دو جزء موجود در سامانه یعنی CO_2 و CH_4 به قدری است که حتی در فشارهای زیاد هم دارای اهمیت نیست (به عنوان مثال ضریب فرعی B_{11}^{-1} از نظر مقدار در مقیاس 10^{-12} است که در مقایسه با ضریب اصلی B_{11}^{-1} با مقدار 10^{-7} ناچیز است). دلیل اصلی برای این برهمکنش سینتیکی ضعیف این است که ضریب نفوذ دو جزء نفوذ کننده در یکدیگر (D_{12}) بسیار بزرگتر از ضریب نفوذ اجزای نفوذ کننده در پلیمر (D_{1p} و D_{2p}) است که سبب می شود که اجزای فرعی ماتریس $[B]^{-1}$ در معادله (۶) قابل اغماض باشند.

بنابراین می توان گفت در سامانه مورد بررسی برهمکنش سینتیکی قابل صرف نظر کردن بوده، به عبارت دیگر از نظر سینتیک برخورد، جریان یک جزء تحت تأثیر جزء دوم قرار نمی گیرد.

برآورد اهمیت برهمکنش نفوذ در فرمولبندی تعمیم یافته

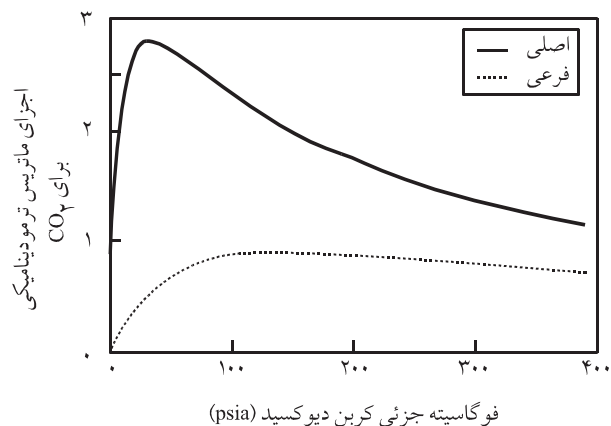
روشهای مختلفی برای توصیف انتقال چند جزئی از میان غشا وجود دارد. غیر از روش فرمولبندی استفان - ماکسول استفاده از قانون فیک تعمیم یافته از سامانه های دو جزئی به چند جزئی روشی متداول در مطالعات نفوذ در غشاهاست. یکی از معایب روش قانون فیک تعمیم یافته در توصیف نفوذ چند جزئی این است که چون در این روش راهی برای محاسبه یا برآورد ضرایب در سامانه های چند جزئی از مقادیرشان در سامانه های دو جزئی موجود نیست، برای سادگی کار همواره از ضرایب فرعی صرف نظر شده، یا سعی می شود با تعریف ضریب نفوذ مؤثر آثار برهمکنش ترمودینامیکی و سینتیکی در نظر گرفته شود. با تلفیق روش فرمولبندی استفان - ماکسول و قانون فیک تعمیم یافته، مقدار اهمیت برهمکنش نفوذ در فرمولبندی فیک تعمیم یافته که غالباً از آن صرف نظر می شود، معین شده است. جریان نفوذی در سامانه ای چند جزئی طبق روشهای فیک تعمیم یافته و استفان - ماکسول به ترتیب در معادله های (۲۵) و (۲۶) بیان می شود:

$$(J) = -C_t [D] \nabla x \quad (25)$$

$$(J) = -C_t [B]^{-1} [\Gamma] \nabla x \quad (26)$$

بنابراین از مقایسه دو معادله برای سامانه سه جزئی معادله (۲۷) بدست می آید:

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{pmatrix} \quad (27)$$

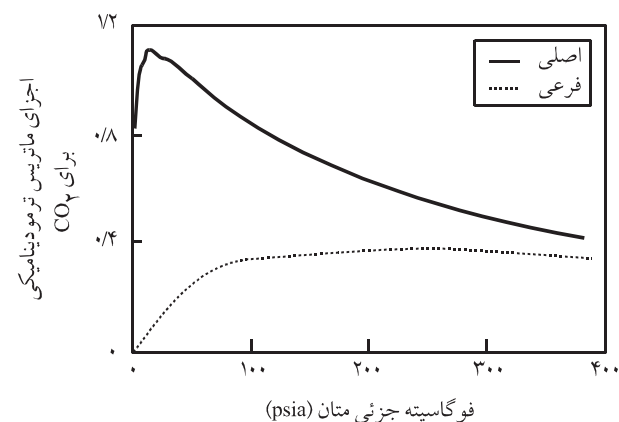


شکل ۴ برهمکنش ترمودینامیکی کربن دیوکسید بر اساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی = Γ_{11} و جزء فرعی = Γ_{12}).

نظر می گیرند) و لحاظ نکردن جزء دوم در مدلسازی باعث خطای زیادی در طراحی سامانه جداسازی می شود.

برهمکنش سینتیکی ضرایب نفوذ استفان - ماکسول

با تعیین اجزای ماتریس $[B]^{-1}$ ضرایب نفوذ استفان - ماکسول در سامانه ای سه جزئی معین می شود. همان طور که بیان شد برخلاف روش ترمودینامیک برگشت ناپذیر و روش قانون فیک تعمیم یافته، تنها در روش استفان - ماکسول است که می توان ضریب نفوذ سه جزئی را از ضرایب نفوذ دو جزئی بدست آورد. در شکل ۶ اجزای ماتریس $[B]^{-1}$ به شکل تابعی از غلظت اجزا در پلیمر نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقادیر ضرایب فرعی برخلاف روند کاملاً افزایشی ضرایب اصلی تا غلظتهای نسبتاً زیاد نفوذ کننده در غشا دارای مقادیر تقریباً صفر است و پس از آن به شدت زیاد می شود. ولی در هر حال

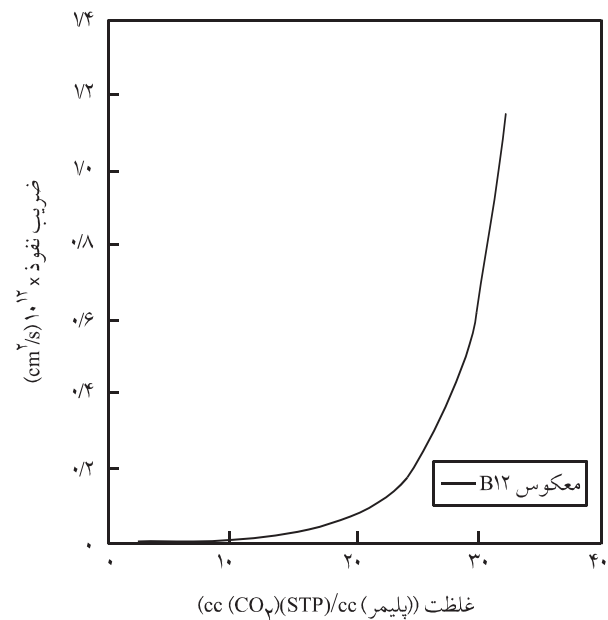


شکل ۵ برهمکنش ترمودینامیکی متان بر اساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی = Γ_{22} و جزء فرعی = Γ_{21}).

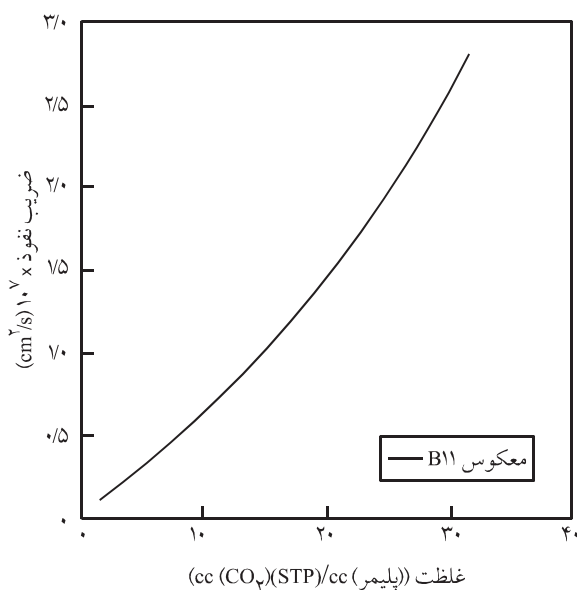
که در آن

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11}\Gamma_{11} + D_{12}\Gamma_{21} & D_{11}\Gamma_{12} + D_{12}\Gamma_{22} \\ D_{21}\Gamma_{11} + D_{22}\Gamma_{21} & D_{21}\Gamma_{12} + D_{22}\Gamma_{22} \end{pmatrix} \quad (28)$$

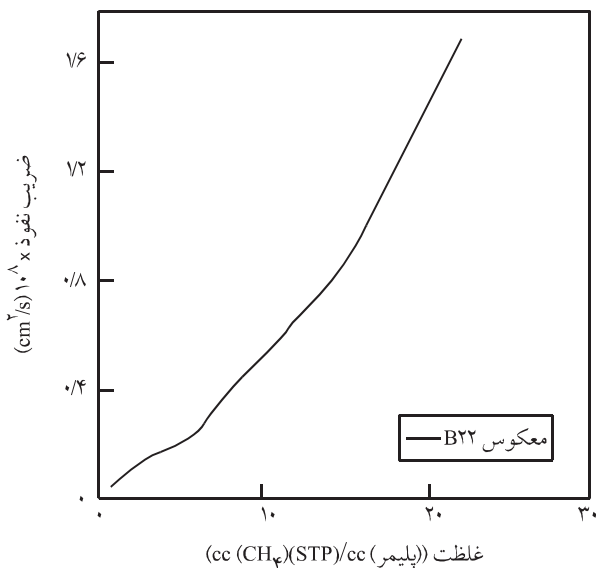
در شکل‌های ۷ و ۸ اجزای ماتریس حاصلضرب $[B]^{-1}[\Gamma]$ که به شکل یک



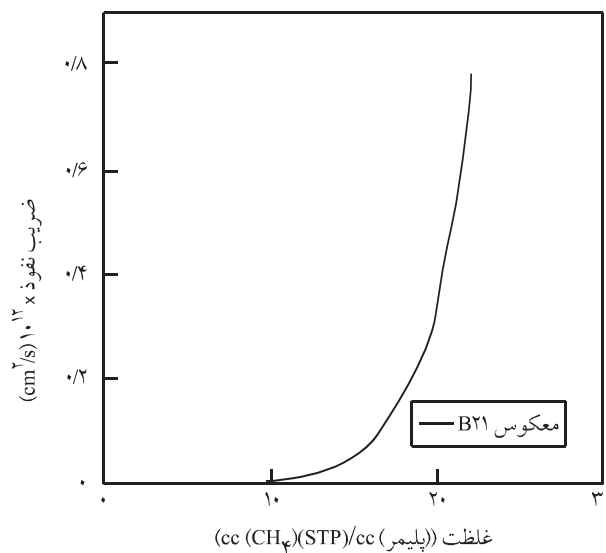
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۶ تغییرات اجزای ماتریس سینتیکی $[B]^{-1}$ با غلظت اجزا در پلیمر.

ندارند. ولی، به دلیل وجود برهمکنش ترمودینامیکی قوی، تراوایی یک جزء که حاصلضرب بر همکنشهای سینتیکی و ترمودینامیکی است برهمکنش قوی بر انتقال جزء دیگر دارد.

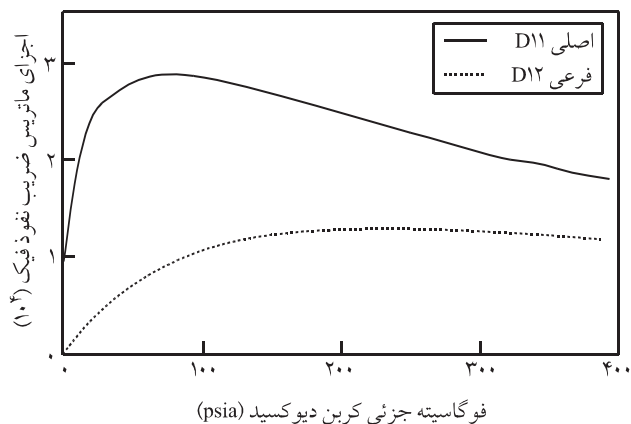
اطلاعات تجربی به شکل مقادیر اندازه‌گیری شده گزینش پذیری یا جریان انتقال یافته در حالت مخلوط در مراجع بسیار اندک است. در شکل ۹ مقادیر گزینش پذیری پیش بینی شده به وسیله مدل توسعه داده شده در این مطالعه در فوگاسیته‌های مختلف رسم شده است، برای مقایسه نتایج تجربی نیز آورده شده است [۱۴].

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نظر گرفتن تمام آثار چند جزئی و عدم صرف نظر از برهمکنشهای سینتیکی و ترمودینامیکی منجر به مطابقت خوبی با نتایج تجربی می‌شود، در حالی که فرضهای ساده شونده و نادیده گرفتن آثار برهمکنش جریانها با یکدیگر از کاربرد عملی مدلسازیها می‌کاهد.

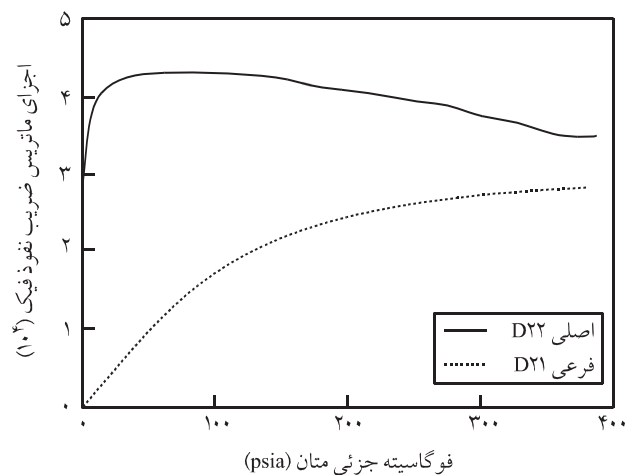
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مدلی عمومی برای انتقال مخلوطهای گازی از میان پلیمرهای شیشه‌ای معرفی شد. این مدل با استفاده از داده‌های جذب و نفوذ اجزای خالص، جریان هر کدام از اجزا را در حالت مخلوط و گزینش پذیری غشا پیش بینی می‌کند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که اثر برهمکنشهای ترمودینامیکی و سینتیکی در مورد انتقال مخلوط گازها اثر بسزایی در انتقال یک جزء در مجاورت اجزای دیگر دارد. این حالت می‌تواند اثر بسیار مهمی در پیش بینی جداسازی نهایی داشته باشد.

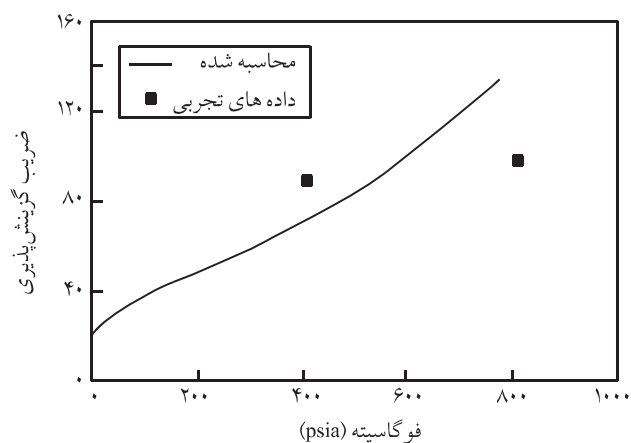
عدم وجود برهمکنش سینتیکی به شرایط موجود در سامانه مورد مطالعه بستگی دارد. به طور کلی می‌توان گفت دلیل کوچک بودن ضرایب نفوذ فرعی استفان - ماکسول اختلاف زیاد بین ضرایب نفوذ اجزا در پلیمر D_{p1} و D_{p2} و ضرایب نفوذ اجزای نفوذ کننده در یکدیگر است. بنابراین، در مورد نفوذ کننده‌هایی که دارای ضرایب نفوذ بزرگتری در پلیمرند، یا نفوذ CO_2 و CH_4 در پلیمرهایی که امکان نفوذ سریع‌تر این اجزا را فراهم می‌کنند، ضرایب فرعی ممکن است تا اندازه‌ای اهمیت داشته باشند. ولی، به طور کلی تغییرات ضریب نفوذ گازها در انواع پلیمرهای شیشه‌ای به ندرت از حدود ۱۰۰ برابر ضریب نفوذ گازها در یکدیگر بیشتر است. بنابراین، با اطمینان زیادی می‌توان از برهمکنش سینتیکی صرف نظر کرد. پیش بینی می‌شود اهمیت برهمکنش سینتیکی برای سامانه‌های جداسازی غشایی که در یک طرف یا دو طرف غشا مایع وجود دارند به دلیل نزدیکی ضرایب نفوذ مایع - مایع به ضرایب نفوذ اجزا پلیمر افزایش یابد.



شکل ۷ اجزای ماتریس ضرایب نفوذ فیک برای CO_2 .



شکل ۸ اجزای ماتریس ضرایب نفوذ فیک برای CH_4 .



شکل ۹ مقادیر گزینش پذیری محاسبه شده و نتایج تجربی [۱۴].

با اطلاعات محدودی که در باره گزینش پذیری مخلوط وجود داشت نشان داده شد که مدل توسعه یافته بر مبنای فرمولبندی استفان - ماکسول با استفاده از اطلاعات بدست آمده از مطالعات نفوذ اجزای خالص می‌تواند پیش‌بینی خوبی را در مورد سامانه‌های چند جزئی ارائه دهد. در حالی که مدل‌های دیگر مطرح شده در مراجع غشایی همچون مدل انتقال دوگانه قادر به پیش‌بینی درستی از عملکرد فرایند جداسازی چند جزئی نیستند [۱۸].

علائم و نشانه‌ها

b میل ترکیبی مولکول‌های گاز برای جذب شدن در حفره‌ها (cmHg^{-1})،
 $[B]$ ماتریس شامل ضرایب نفوذ استفان - ماکسول (S/cm^2)، C غلظت
 (مقدار جذب) (پلیمر) (g/cm^3)، C'_H ثابت ظرفیت لانگمیر (پلیمر)

قدردانی

مؤلفان این مقاله از حمایت مدیریت محترم پژوهش، توسعه و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فراورده‌های نفتی در خصوص انجام این پژوهش قدردانی می‌کنند.

مراجع

- Freeman B. and Pinnau I., Separation of Gases Using Solubility-Selective Polymers, *Trand in Polym. Sci.*, **5**, 167-173, 1997.
- José M., Eduardo G., Marcia A., Nelio A.O. and Cecilia P., Gas Sorption, Permeation and Separation of ABS Copolymer Membrane, *J. Memb. Sci.*, **221**, 185-197, 2003.
- Stern S.A., Polymers for Gas Separation: the Next Decade, *J. Memb. Sci.*, **94**, 1-65, 1994.
- Costello L.M., Walker D.R.B. and Koros W.J., Analysis of a Thermally Stable Polypyrrone for High Temperature Membrane-based Gas Separations, *J. Memb. Sci.*, **90**, 117-130, 1994.
- Koros W.J., Coleman M.R. and Walker D.R.B., Controlled Permeability Polymer Membranes, *Ann. Rev. Sci.*, **22**, 47-60, 1992.
- Wijmans J.G and Baker R.W., The Solution-diffusion Model: A Review, *J. Memb. Sci.*, **107**, 1-21, 1995.
- Mulder M.H.V. and Smolder C.A., On the Mechanism of Separation of Ethanol/Water Mixture by Pervaporation. I. Calculation of Concentration Profile, *J. Memb. Sci.*, **17**, 289-307, 1984.
- Shieh J.J. and Huang R.Y.M., A Pseudophase-change Solution-Diffusion Model for Pervaporation. I. Single Component Permeation, *Separ. Sci. Technol.*, **33**, 767-785, 1998.
- Jonquieres A., Clement R., Roizarde D. and Lonchon P., Pervaporative Transport Modeling in a Ternary System: Ethyltertiary Butyl/Ethanol/Polyurethanamide, *J. Memb. Sci.*, **109**, 65-76, 1996.
- Raghunath B. and Hwang S.T., Effect of Boundary Layer Mass Transfer Resistance in the Pervaporation of Dilute Organics, *J. Memb. Sci.*, **65**, 147-161, 1992.
- Ji W., Sikdar S.K. and Hwang S.T., Modelling of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic Component from Water, *J. Memb. Sci.*, **79**, 1-19, 1994.
- Ghoreyshi S.A.A., Farhadpour F.A. and Soltanieh M., Multi-component 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. Memb. Sci.*, **211**, 215-234, 2003.
- Thundyil M.J., Jois Y.H. and Koros W.J., Effect of Permeate Pressure on the Mixed Gas Permeation of Carbon Dioxide and Methane in a Glassy Polyimide, *J. Memb. Sci.*, **152**, 29-40, 1999.
- Taylor R. and Krishna R., *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley, Chap. 2, 1993.
- 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.
- Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw Hill, New York, Appendix, 1987.
- Okuno H., Renzo K. and Urugami T., Sorption and Permeation of Water and Ethanol Vapors in Poly (vinylchloride) Membrane, *J. Memb. Sci.*, **103**, 31-38, 1995.