

مدل‌های نظری برای پیش بینی جداسازی گاز در غشاهای بستر مخلوط: اثر حفرات بین سطحی

احسان چهرازی*

گروه شیمی پلیمر و مواد، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

فناوری غشایی به دلیل عملکرد قابل قبول در کاهش انتشار روزافزون گاز دی‌اکسیدکربن در محیط زیست، از جهت تجربی و تئوری، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در این تحقیق، دو مدل ماکسول اصلاح شده و لوئیس-نیلسن اصلاح شده برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا توسعه داده می‌شوند. این مدل‌ها به نحوی توسعه داده می‌شوند که نقش مهم حفرات بین سطحی میان نانوذرات معدنی و بستر پلیمر در نظر گرفته شود. بعلاوه، نتایج تخمین مدل‌های توسعه داده شده، با نتایج تخمین مدل‌های نظری سنتی مانند مدل ماکسول، مدل براگمن، مدل لوئیس-نیلسن و مدل پال مقایسه می‌شوند. با وارد کردن مقدار ضخامت لایه حفرات بین سطحی، اندازه‌گیری شده از تصاویر میکروسکوپی، در مدل ماکسول اصلاح شده در این تحقیق، داده‌های تجربی عبوردهی گاز با خطای کمتر از ۶٪ تخمین زده شدند. در حالیکه خطای مدل‌های سنتی نسبتاً زیاد و در حدود ۳۰٪ بدست آمد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۸ تیر ۱۴۰۰
دریافت پس از اصلاح: ۵ دی ۱۴۰۰
پذیرش نهایی: ۱۱ بهمن ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

جداسازی گاز
غشای بستر مخلوط
نانوذرات سیلیکا
مدل سازی
حفرات بین سطحی

حقوق ناشر محفوظ است.

* احسان چهرازی

e_chehrasi@sbu.ac.ir

حجم آزاد ناشی از ناسازگاری نانوذرات سیلیکا و بستر پلی-سولفون نسبت داده شد. بعلاوه، افزایش حجم آزاد در غشای بستر مخلوط باعث کاهش انتخابپذیری گازها می‌شود. صادقی و همکاران [۳۲] از غشای بستر مخلوط متشکل از پلی‌یورتان و نانوذرات سیلیکا به منظور جداسازی گازهای نیتروژن و متان از گاز دی‌اکسیدکربن استفاده کردند. آنها مشاهده کردند که با افزایش میزان نانوذرات سیلیکا در غشاء تا ۲۰٪ وزنی، انتخابپذیری افزایش می‌یابد.

علاوه بر مطالب گفته شده، ذکر این نکته ضروری است که برهمکنش بین سطحی نانوذرات معدنی و بستر پلیمری، سازگاری بین دو فاز و در نتیجه عملکرد جداسازی گازها توسط غشاهای بستر مخلوط را کنترل می‌کند [۳۳]. برهمکنش ضعیف در فصل مشترک پلیمر/نانوذره معدنی باعث تشکیل حفرات و نقایص غیرانتخابگر برای عبور گازهای مختلف می‌شود. بنابراین، دستیابی به فصل مشترک بدون نقص پلیمر/نانوذره معدنی چالش برانگیزترین مسئله در ساخت غشاهای بستر مخلوط است. اصلاح سطحی نانوذرات معدنی توسط گروه‌های آلی به عنوان یک راهکار موثر برای بهبود سازگاری بین دو فاز شناخته می‌شود [۲۲، ۲۴].

از آنجا که غشاهای بستر مخلوط اهمیت زیادی در فناوری غشایی برای جدا سازی گازها دارند، مدل سازی نظری عبوردهی گازها برای درک بهتر عملکرد این نوع از غشاها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۴-۳۸]. به منظور توسعه مدل نظری کارآمد، باید پارامترهای موثر در عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط مانند شکل و کسر حجمی پرکننده، عبوردهی گاز از بستر پلیمری، عبوردهی گاز از پرکننده معدنی و عبوردهی گاز از حفرات بین سطحی در نظر گرفته شوند.

۲- پیش زمینه نظری

تا به حال، مدل‌های نظری سنتی مختلفی مانند مدل ماکسول [۳۹]، مدل براگمن [۴۰]، مدل لوئیس - نیلسن [۴۱] و مدل پال [۴۲] برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط پیشنهاد شده‌اند. این مدل‌ها عموماً به منظور تخمین رسانایی الکتریکی یا حرارتی کامپوزیت حاوی ذرات معدنی توسعه داده شده‌اند. به دلیل شباهت معادلات حاکم بر فرایندهای انتقال حرارت و انتقال الکتریسیته با فرایند انتقال جرم، می‌توان از این مدل‌ها برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط نیز استفاده کرد [۳۴].

در سال ۱۸۷۳، ماکسول مدلی برای تخمین رسانایی الکتریکی کامپوزیت حاوی پرکننده معرفی کرد. به علت شباهت

امروزه، به دلیل اثرات مخرب گرم شدن کره زمین، ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، باید تا حد امکان از انتشار گاز دی-اکسیدکربن (CO_2) در محیط زیست جلوگیری شود [۱-۳]. یکی از راه‌های کاهش گاز CO_2 ، استفاده از فرایندهای غشایی به منظور جداسازی گاز CO_2 از گاز نیتروژن (N_2) است [۴]. در این بین، غشاهای پلیمری، به دلیل ویژگی‌های مناسب برای جداسازی گازها، هزینه کم و فراورش آسان، برای اهداف جداسازی گاز CO_2 مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵، ۶]. با این وجود، معمولاً در غشاهای پلیمری، به علت چالش رقابت بین عبوردهی و انتخابپذیری، با افزایش عبوردهی CO_2 ، انتخابپذیری CO_2/N_2 کاهش می‌یابد [۷، ۸]. یک راهکار موثر برای غلبه بر چالش رقابت در غشاهای پلیمری، افزودن نانوذرات معدنی به بستر پلیمر و ساخت غشاهای بستر مخلوط است [۹، ۱۰]. غشاهای بستر مخلوط، به علت بهره‌برداری همزمان از خواص پلیمر خالص، مانند عبوردهی بالا، و خواص نانوذرات معدنی، مانند انتخابپذیری خوب، عملکرد بهتری در جداسازی گازها نسبت به غشاهای ساخته شده از پلیمر خالص نشان می‌دهند [۱۱].

انواع مختلفی از نانوذرات معدنی مانند نانولوله‌های کربنی [۱۲، ۱۳]، نانوذرات صفحه‌ای اکسید گرافن [۱۴، ۱۵] و نانوذرت سیلیکا [۱۶-۳۲] با موفقیت در غشاهای بستر مخلوط استفاده شده‌اند. از میان نانوذرات معدنی مختلف، نانوذرات سیلیکا اثر قابل توجهی بر بهبود عملکرد جداسازی گازها توسط غشاهای بستر مخلوط نشان داده‌اند [۱۶-۳۲]. بعلاوه، توزیع و پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا در بستر پلیمر باعث افزایش استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی غشاهای پلیمری می‌شود. این ویژگی‌های منحصر به فرد منجر به استفاده روزافزون از این نانوذرات در غشاهای بستر مخلوط شده است.

آقایی و همکاران [۱۸] مشاهده کردند که افزودن نانوذرات سیلیکا به بستر پلی آمید - اتیلن اکساید، عبوردهی گاز دی-اکسیدکربن را افزایش می‌دهد. آنها نشان دادند که غشای بستر مخلوط حاوی ۱۲٪ وزنی از نانوذرات سیلیکا بیشینه عبوردهی را نشان می‌دهد. درحالی که بیشینه انتخابپذیری در غشایی با ۱۰٪ وزنی از نانوذرات سیلیکا مشاهده شد. همچنین، آهن و همکاران [۳۱] با بررسی اثر نانوذرات سیلیکا بر خواص جداسازی گازها توسط غشاهای بستر مخلوط پلی‌سولفونی نشان دادند که افزودن نانوذرات سیلیکا به طور قابل توجهی عبوردهی گاز از غشای پلی‌سولفون را افزایش می‌دهد. این رفتار به افزایش

سپس، این مدل برای تخمین عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط به صورت زیر بازنویسی شد [۴۲]:

$$\left(\frac{P_{eff}}{P_m}\right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{\left(\frac{P_f}{P_m}\right)-1}{\left(\frac{P_f}{P_m}\right)-\left(\frac{P_{eff}}{P_m}\right)} \right] = \left(1 - \frac{\varphi_f}{\varphi_m}\right)^{-\varphi_m} \quad (5)$$

به طور کلی، مدل‌های نظری، عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط را بصورت تابعی از کسر حجمی پرکننده تخمین می‌زنند. اما، اکثر کارهای تجربی، عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط را به صورت تابعی از کسر جرمی پرکننده گزارش کرده‌اند. بنابراین، برای مقایسه تخمین مدل و داده‌های تجربی، باید کسر جرمی پرکننده در غشاهای بستر مخلوط به کسر حجمی پرکننده تبدیل شود. برای این منظور، ارتباط بین کسر حجمی و کسر جرمی پرکننده در غشای بستر مخلوط از رابطه زیر بدست می‌آید [۴۳]:

$$\varphi_f = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varphi_{wt}} - 1\right) \left(\frac{\rho_f}{\rho_m}\right)} \quad (6)$$

در این معادله، φ_f ، φ_{wt} ، ρ_f و ρ_m به ترتیب کسر حجمی پرکننده، کسر جرمی پرکننده، چگالی پرکننده و چگالی بستر هستند. بعلاوه، در تحقیق حاضر، برای مقایسه نتایج تخمین مدل‌های نظری و مقادیر تجربی عبوردهی گاز از خطای نسبی مطلق متوسط ($\%AARE$) استفاده می‌شود. خطای نسبی مطلق متوسط با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۵]:

$$\%AARE = \frac{100}{NDP} \sum_{i=1}^{NDP} \left| \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| \quad (7)$$

در این معادله، P_i^{cal} و P_i^{exp} به ترتیب مقادیر نظری و تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط هستند. همچنین، NDP تعداد نقاط داده را نشان می‌دهد. انحراف نتایج تخمین مدل‌های نظری از نتایج تجربی، محاسبه شده توسط معادله ۷، بیانگر دقت مدل‌های نظری برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط است.

هدف از تحقیق حاضر این است که دقیقترین مدل نظری برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط حاوی نانوذرات کروی سیلیکا توسعه داده شود. برای این منظور، مدل‌های موجود به نحوی اصلاح خواهند شد که نقش مهم حفرات بین سطحی میان بستر پلیمر و پرکننده در

بین فرایندهای رسانایی الکتریکی و انتقال جرم، از مدل ماکسول برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط اقتباس شد [۳۹]:

$$\frac{P_{eff}}{P_m} = \frac{P_f + 2P_m - 2\varphi_f(P_m - P_f)}{P_f + 2P_m + \varphi_f(P_m - P_f)} \quad (1)$$

در این معادله، P_{eff} عبوردهی موثر گاز از غشای بستر مخلوط است. همچنین، P_f و P_m بترتیب بیانگر عبوردهی گاز از فاز پرکننده و فاز پیوسته (بستر پلیمری) هستند. در ضمن، φ_f کسر حجمی پرکننده در غشاء است. مشخص شده است که مدل ماکسول (معادله ۱) تنها برای سامانه‌های رقیق با کسر حجمی کمتر از ۲۰ درصد از پرکننده قابل استفاده است. همچنین، مدل براگمن در سال ۱۹۳۵ برای تخمین ثابت دی‌الکتریک کامپوزیت حاوی پرکننده توسعه داده شد. از آنجا که فرایندهای رسانایی الکتریکی و انتقال جرم شبیه به هم هستند، از مدل براگمن برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط نیز استفاده شد [۴۰]:

$$\frac{\left(\frac{P_{eff}}{P_m}\right) - \left(\frac{P_f}{P_m}\right)}{1 - \left(\frac{P_f}{P_m}\right)} \left(\frac{P_{eff}}{P_m}\right)^{-1/3} = 1 - \varphi_f \quad (2)$$

برخلاف مدل ماکسول، مدل براگمن قادر به تخمین عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط با کسر حجمی پرکننده بیشتر از ۲۰ درصد است. بعلاوه، مدل لوئیس - نیلسن که در سال ۱۹۷۳ برای تخمین مدول الاستیک کامپوزیت حاوی پرکننده توسعه داده شده بود، برای تخمین عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط به صورت زیر ارائه شد [۴۱]:

$$\frac{P_{eff}}{P_m} = \frac{1 + 2\left(\frac{P_f/P_m - 1}{(P_f/P_m) + 2}\right)\varphi_f}{1 - \left(\frac{P_f/P_m - 1}{(P_f/P_m) + 2}\right)\psi\varphi_f} \quad (3)$$

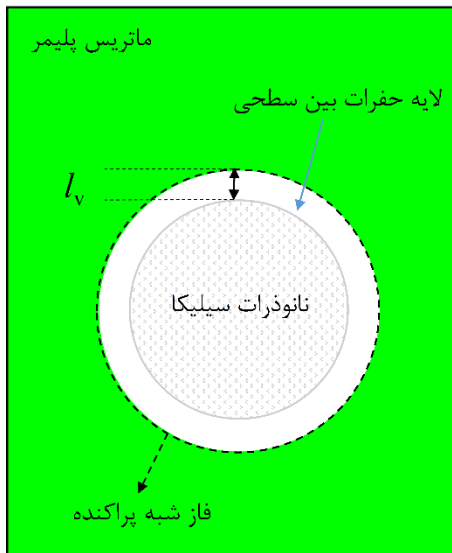
در این معادله

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m^2}\right)\varphi_f \quad (4)$$

که φ_m کسر حجمی پرکننده در حداکثر فشردگی ذرات است. مقدار این پارامتر برای ذرات کروی برابر با ۰/۶۴ است. همچنین، مدل پال در سال ۲۰۰۷ به منظور تخمین رسانایی حرارتی کامپوزیت حاوی پرکننده توسعه داده شد.

مدل‌های نظری برای پیش بینی جداسازی گاز در غشاهای بستر مخلوط: اثر حفرات بین سطحی

متشکل از فاز پیوسته پلیمری، فاز پراکنده نانوذرات سیلیکا و فاز حفرات بین سطحی تعریف می‌شود. در گام بعد برای اصلاح مدل، غشای بستر مخلوط بصورت یک سامانه دو فاز متشکل از فاز شبه-پراکنده درون فاز بستر پلیمری در نظر گرفته می‌شود (شکل ۱).



شکل (۱) طرح واره سامانه سه فاز غشای بستر مخلوط متشکل از بستر پلیمر / لایه حفرات بین سطحی / نانوذرات سیلیکا.

فاز شبه پراکنده از نانوذرات سیلیکای محاط شده با حفرات بین سطحی تشکیل شده است. سپس، از مدل‌های نظری سنتی مانند مدل ماکسول یا مدل لوئیس - نیلسن برای تخمین عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده استفاده می‌شود. عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده (P_{ps}) بر اساس مدل ماکسول بصورت زیر بدست می‌آید [۴۴]:

$$\frac{P_{ps}}{P_v} = \frac{P_f + 2P_v - 2\phi_s(P_v - P_f)}{P_f + 2P_v + \phi_s(P_v - P_f)} \quad (8)$$

در این معادله P_f عبوردهی گاز از نانوذرات سیلیکا و P_v عبوردهی گاز از حفرات بین سطحی (فاز پیوسته در فاز شبه پراکنده) است. همچنین، کسر حجمی نانوذرات سیلیکا در فاز شبه پراکنده، ϕ_s ، بصورت زیر تعریف می‌شود [۳۵]:

$$\phi_s = \frac{\phi_f}{\phi_f + \phi_v} \quad (9)$$

در این معادله، ϕ_v کسر حجمی حفرات بین سطحی اطراف نانوذرات سیلیکا در غشاء است. عبوردهی گاز از حفرات بین سطحی میان نانوذرات سیلیکا و بستر پلیمر از حاصلضرب

تخمین عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط را در نظر گیرند. بعلاوه، برای ارزیابی دقت مدل‌های توسعه داده شده، تخمین داده‌های تجربی توسط مدل‌های توسعه داده شده با تخمین داده‌های تجربی توسط مدل‌های نظری سنتی اشاره شده مقایسه می‌شود.

۳- توسعه مدل نظری

دلیل اصلی ضعف مدل‌های نظری سنتی در تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط، در نظر نگرفتن اثر حفرات بین سطحی میان بستر پلیمر و نانوذرات است. یکی از راهکارهایی که می‌توان به کمک آن اثر حفرات بین سطحی را بررسی کرد، در نظر گرفتن غشای بستر مخلوط به صورت یک سامانه سه فاز متشکل از فاز نانوذرات، فاز بستر پلیمر و فاز حفرات بین آنهاست. بر این اساس، در این تحقیق، مدل‌های ماکسول و لوئیس - نیلسن به نحوی توسعه داده می‌شوند که با استفاده از آنها اثر حفرات بین سطحی بر عبوردهی گاز از غشاء بررسی شود.

جزئیات توسعه مدل‌های اشاره شده شامل چهار مرحله است. در مرحله اول، غشای بستر مخلوط به صورت یک سامانه سه فاز متشکل از فاز نانوذرات، فاز بستر پلیمر و فاز حفرات بین آنها در نظر گرفته می‌شود. در مرحله دوم، این سامانه سه فاز بصورت یک سامانه دو فاز شامل فاز شبه پراکنده درون فاز بستر پلیمر تعریف می‌شود. فاز شبه پراکنده از نانوذرات به عنوان فاز پراکنده و حفرات بین سطحی به عنوان فاز پیوسته تشکیل شده است (شکل ۱). در مرحله سوم، از مدل ماکسول (معادله ۱) یا مدل لوئیس - نیلسن (معادله ۳) برای محاسبه عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده استفاده می‌شود. در این مرحله، عبوردهی گاز از حفرات بین سطحی به عنوان عبوردهی گاز از فاز پیوسته، در معادله های ۱ و ۳، در نظر گرفته می‌شود. در مرحله چهارم، فاز شبه پراکنده در بستر پلیمر همچون فاز نانوذرات پراکنده در بستر پلیمر در نظر گرفته می‌شود. در این مورد، عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده، که در مرحله قبل بدست آمد، جایگزین عبوردهی گاز از نانوذرات در معادله ۱ و ۳ شده و بترتیب مدل ماکسول اصلاح شده (معادله ۱۱) و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده (معادله ۱۳) بدست می‌آیند.

برای توسعه مدلی که نقش مهم حفرات بین سطحی میان نانوذرات سیلیکا و بستر پلیمر را در عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط در نظر گیرد، مدل‌های نظری سنتی نیاز به اصلاح دارند. همانطور که گفته شد، برای به حساب آوردن نقش حفرات بین سطحی، غشای بستر مخلوط به صورت یک سامانه سه فاز

ضریب حلالیت (S_v) و ضریب نفوذ (D_v) مولکولهای گاز، براساس سازوکار نادسن، بدست می آید [۳۵]:

$$P_v = S_v D_v = \frac{1}{RT} \left(\frac{32 RT l_v^2}{9 \pi M} \right)^{0.5} = \left(\frac{32 l_v^2}{9 RT \pi M} \right)^{0.5} \quad (10)$$

در این معادله، T دمای مطلق، M وزن مولکولی مولکول گاز و R ثابت گازها است. همچنین، l_v ضخامت لایه حفرات بین سطحی میان بستر و پرکننده است. در گام آخر، عبوردهی موثر گاز از غشای بستر مخلوط (P_{eff}) با استفاده از مدل ماکسول اصلاح شده بصورت زیر محاسبه می شود [۴۴]:

$$\frac{P_{eff}}{P_m} = \frac{P_{ps} + 2P_m - 2(\phi_f + \phi_v)(P_m - P_{ps})}{P_{ps} + 2P_m + (\phi_f + \phi_v)(P_m - P_{ps})} \quad (11)$$

علاوه بر این، در توسعه مدلی جدید بر پایه مدل لوئیس - نیلسن که نقش حفرات بین سطحی در نظر گرفته شود، طبق معادله ۳، عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده، P_{ps} ، (متشکل از فاز پراکنده نانوذرات در فاز پیوسته حفرات) از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\frac{P_{ps}}{P_v} = \frac{1 + 2 \left(\frac{P_f/P_v - 1}{(P_f/P_v) + 2} \right) \phi_s}{1 - \left(\frac{P_f/P_v - 1}{(P_f/P_v) + 2} \right) \psi \phi_s} \quad (12)$$

در این معادله P_v ، P_f و ϕ_s بترتیب عبوردهی گاز از نانوذرات سیلیکا، عبوردهی گاز از حفرات بین سطحی (فاز پیوسته در فاز شبه پراکنده) (معادله ۱۰) و کسر حجمی نانوذرات سیلیکا در فاز شبه پراکنده (معادله ۹) هستند. حال، غشای بستر مخلوط به صورت غشای دو فازی متشکل از فاز شبه پراکنده در بستر در نظر گرفته می شود. برای تخمین عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط حاوی نانوذرات سیلیکا با استفاده از مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده، در معادله ۳، به جای عبوردهی گاز نانوذرات، P_f ، از عبوردهی گاز فاز شبه پراکنده، P_{ps} ، که در معادله ۱۲ بدست آمد، استفاده می شود. به این ترتیب، با اعمال معادله ۱۲ در مدل لوئیس - نیلسن، عبوردهی موثر گاز از غشای بستر مخلوط توسط مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده بصورت زیر تخمین زده می شود:

$$\frac{P_{eff}}{P_m} = \frac{1 + 2 \left(\frac{P_{ps}/P_m - 1}{(P_{ps}/P_m) + 2} \right) \phi_f}{1 - \left(\frac{P_{ps}/P_m - 1}{(P_{ps}/P_m) + 2} \right) \psi \phi_f} \quad (13)$$

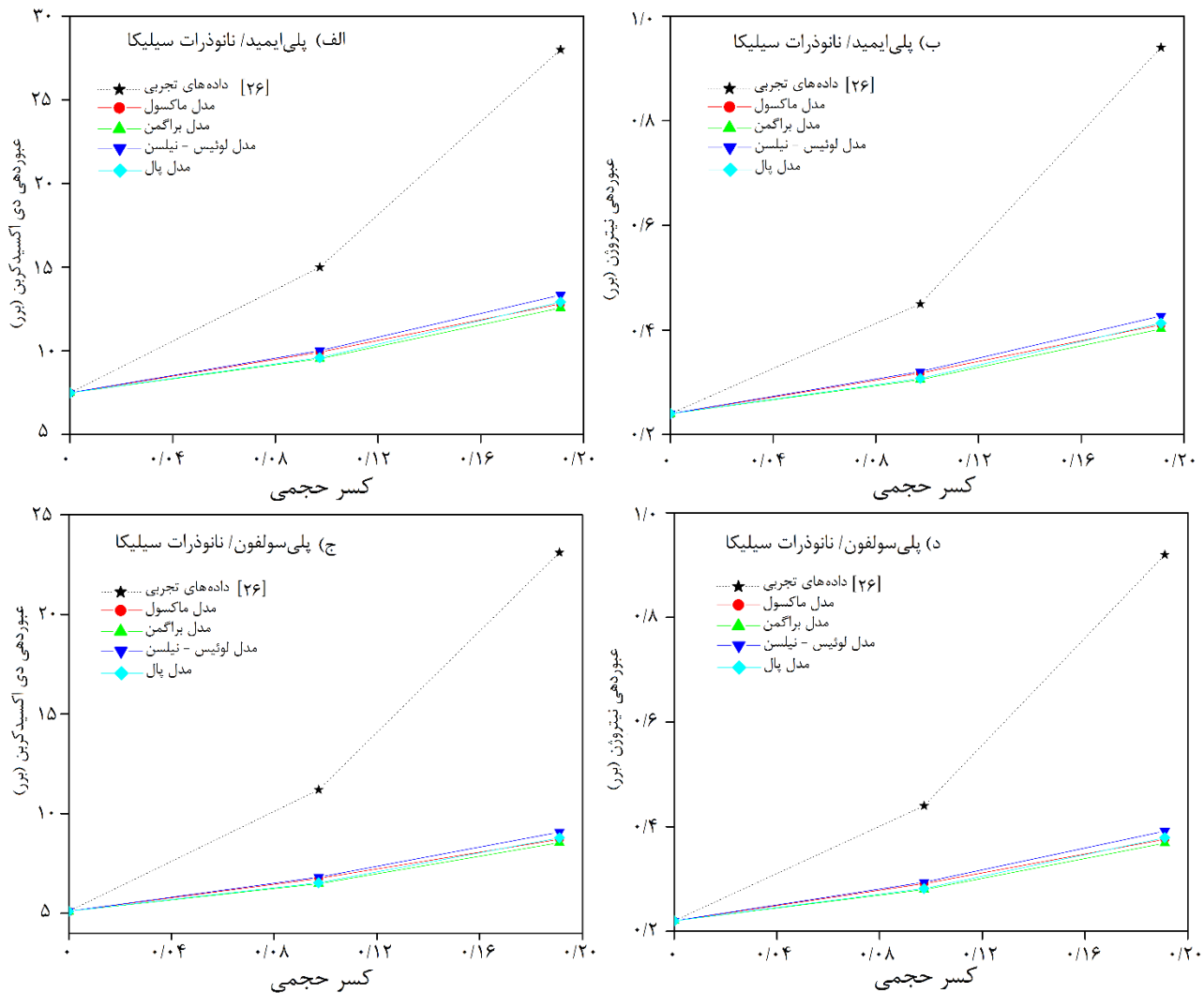
۴- روش شناسی

به منظور ارزیابی عملکرد دو مدل نظری توسعه داده شده برای تخمین عملکرد جداسازی گازها توسط غشاهای بستر مخلوط، از داده های تجربی عبوردهی گازهای دی اکسید کربن (CO_2) و نیتروژن (N_2) از غشاهای بستر مخلوط پلی ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا گزارش شده در ادبیات مروری [۲۶]، استفاده می شود. در کار تجربی اشاره شده، اثر افزودن ۸ درصد وزنی (۱۰ درصد حجمی) و ۱۶ درصد وزنی (۱۹ درصد حجمی) نانوذرات سیلیکا بر عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط پلی ایمیدی و پلی سولفونی بررسی شده است [۲۶].

۵- نتایج و بحث

شکل های ۲-الف و ج تخمین مدل های نظری سنتی و نتایج تجربی عبوردهی گاز CO_2 از، بترتیب، غشاهای بستر مخلوط پلی ایمیدی و پلی سولفونی را بصورت تابعی از کسر حجمی نانوذرات سیلیکا در غشاء نشان می دهند. بعلاوه، انحراف بین مقادیر تجربی و تخمین مدل های نظری با استفاده از پارامتر خطای نسبی مطلق متوسط ($\%AARE$) (معادله ۷) محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار پارامتر $\%AARE$ بین داده های تجربی عبوردهی گاز CO_2 از غشاهای بستر مخلوط پلی ایمید/نانوذرات سیلیکا و تخمین مدل های نظری سنتی بصورت مدل براگمن (۳۰/۵۲٪) < مدل پال (۲۹/۹۵٪) < مدل ماکسول (۲۹/۳۶٪) < مدل لوئیس - نیلسن (۲۸/۵۲٪) تغییر می کند. همچنین، مقدار انحراف تخمین مدل های نظری سنتی از داده های تجربی عبوردهی گاز CO_2 از غشاهای بستر مخلوط پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا نیز با روند مشابه بصورت مدل براگمن (۳۵/۰۴٪) < مدل پال (۳۴/۵۶٪) < مدل ماکسول (۳۴/۰۱٪) < مدل لوئیس - نیلسن (۳۳/۳۰٪) تغییر می کند. هر چه مقدار پارامتر $\%AARE$ کمتر باشد، تخمین مدل دقیقتر است. مقایسه تخمین مدل های نظری و داده های تجربی عبوردهی گاز N_2 از هر دو غشای بستر مخلوط، نتایجی مشابه با تخمین داده های تجربی عبوردهی گاز CO_2 نشان می دهد (شکل ۲-ب و د، و جدول ۱). همانطور که مشاهده می شود، نتایج تخمین انجام شده توسط مدل های نظری سنتی اختلاف زیادی با مقدار داده های تجربی عبوردهی گازهای CO_2 و N_2 از غشاهای بستر مخلوط نشان می دهند.

مدل‌های نظری برای پیش بینی جداسازی گاز در غشاهای بستر مخلوط: اثر حفرات بین سطحی



شکل (۲) مقایسه تخمین مدل‌های نظری و داده‌های تجربی عبوردهی گازهای دی‌اکسیدکربن و نیتروژن از غشاهای بستر مخلوط

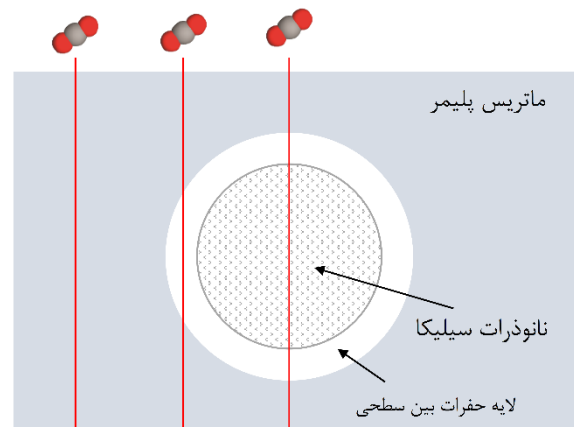
جدول (۱) خطای نسبی مطلق متوسط بین نتایج تخمین مدل‌های نظری و داده‌های تجربی

خطای نسبی مطلق متوسط				مدل‌های نظری
پلی ایمید/نانوذرات سیلیکا		پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا		
دی‌اکسیدکربن	نیتروژن	دی‌اکسیدکربن	نیتروژن	
۳۰/۵۲	۲۹/۸۱	۳۵/۰۴	۳۲/۱۳	مدل براگمن
۲۹/۹۵	۲۹/۲۵	۳۴/۵۶	۳۱/۶۰	مدل پال
۲۹/۳۶	۲۸/۶۰	۳۴/۰۱	۳۰/۹۹	مدل ماسول
۲۸/۵۲	۲۷/۷۸	۳۳/۳۰	۳۰/۲۲	مدل لوئیس - نیلسن
۲۷/۳۱	۲۶/۹۸	۴۵/۰۳	۵۴/۸۵	مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده
۱/۲۴	۲/۵۹	۰/۸۸	۵/۱۷	مدل ماکسول اصلاح شده

سه مسیر عبور کنند. مسیر اول عبور گاز، از طریق بستر پلیمری پیوسته است. مسیر دوم عبور گاز، از طریق حفرات بین سطحی میان بستر پلیمری و پرکننده است. در مسیر سوم، مولکولهای گاز می‌توانند از درون پرکننده متخلخل عبور کنند.

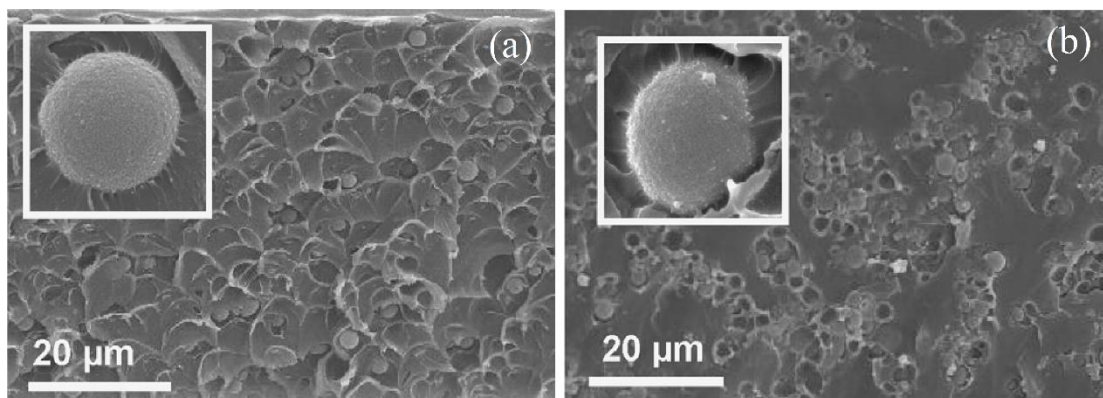
علت عدم تخمین دقیق این است که مدل‌های سنتی ذکر شده اثر وجود حفرات بین سطحی میان نانوذرات معدنی سیلیکا و بستر پلیمر، ناشی از ناسازگاری بستر و پرکننده، را در نظر نمی‌گیرند. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد، مولکولهای گاز هنگام عبور از غشای بستر مخلوط حاوی پرکننده، می‌توانند از

معدنی، در نظر گرفته شود. برای این منظور از دو مدل توسعه داده شده، در بخش قبل، یعنی مدل ماکسول اصلاح شده (معادله ۱۱) و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده (معادله ۱۳) استفاده می‌شود. برای استفاده از مدل ماکسول اصلاح شده و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده، به مقادیر پارامترهای موجود در معادلات، از جمله ضخامت لایه حفرات بین سطحی میان بستر و پرکننده، l_v ، نیاز است. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی غشاهای بستر مخلوط پلی-ایمید/نانوذرات سیلیکا (شکل ۴-الف) و پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا (شکل ۴-ب) حاوی ۸ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. در هر دو غشاء، مقدار ضخامت لایه حفرات بین سطحی میان پلیمر و نانوذرات سیلیکا، l_v ، با میانگین گرفتن از ۵ نقطه در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۴) محاسبه می‌شود. به دلیل ناسازگاری نانوذرات معدنی سیلیکا با پلی‌ایمید و پلی‌سولفون، حفرات بین سطحی نسبتاً بزرگ با ضخامت بترتیب در حدود ۸۰۶ و ۹۱۲ نانومتر ایجاد شده است.



شکل (۳) مسیرهای ممکن عبور گاز از غشای بستر مخلوط حاوی نانوذرات سیلیکای متخلخل

بنابراین، برای تخمین دقیق داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط باید مدلهایی توسعه داده شوند که نقش حفرات بین سطحی میان بستر پلیمر و نانوذرات



شکل (۴) تصاویر مقطع عرضی میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشاهای (الف) پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و (ب) پلی سولفون/نانوذرات سیلیکا [۲۶] (اقتباس با اجازه از الزویر، شماره ۵۲۳۵۲۹۰۹۰۶۳۹۹)

شکل ۵ تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گازهای CO_2 و N_2 از غشاهای بستر مخلوط توسط مدل ماکسول اصلاح شده و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مدل ماکسول اصلاح شده داده‌های تجربی را با دقت زیاد تخمین می‌زند. تخمین دقیق مدل ماکسول اصلاح شده با استفاده از مقادیر خطای $AARE\%$ نیز قابل درک است (جدول ۱). مقدار خطای $AARE\%$ برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی CO_2 از غشاهای پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا توسط مدل ماکسول اصلاح شده بترتیب 1.24% و 0.88% است. همچنین، مقدار خطای

شکل ۵ تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گازهای CO_2 و N_2 از غشاهای بستر مخلوط توسط مدل ماکسول اصلاح شده و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مدل ماکسول اصلاح شده داده‌های تجربی را با دقت زیاد تخمین می‌زند. تخمین دقیق مدل ماکسول اصلاح شده با استفاده از مقادیر خطای $AARE\%$ نیز قابل درک است (جدول ۱). مقدار خطای $AARE\%$ برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی CO_2 از غشاهای پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا توسط مدل ماکسول اصلاح شده بترتیب 1.24% و 0.88% است. همچنین، مقدار خطای

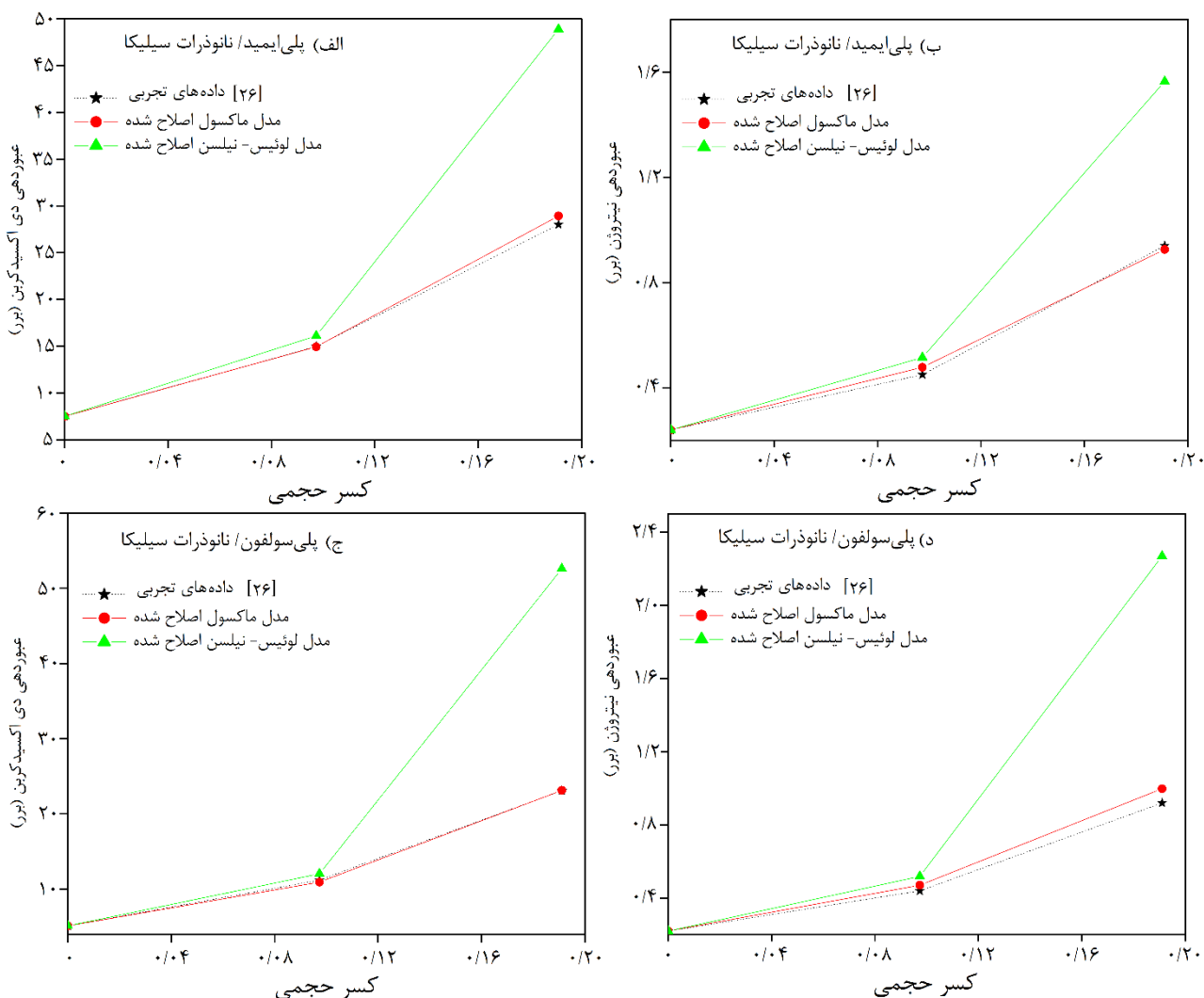
از طرف دیگر، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط حاوی ۸٪ وزنی (۱۰ درصد حجمی) از نانوذرات سیلیکا توسط مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده قابل قبول است. اما این مدل توسعه داده

مدل‌های نظری برای پیش‌بینی جداسازی گاز در غشاهای بستر مخلوط: اثر حفرات بین سطحی

شکل ذرات و تجمع ذرات است. اگر این اثرات توسط پارامترهای مربوطه تبیین نشوند، مدل قادر به تخمین صحیح داده‌های تجربی نخواهد بود. به عنوان مثال در معادله لوئیس - نیلسن اصلاح شده، اگر کسر حجمی پرکننده (ϕ) به کسر حجمی پرکننده در حداکثر فشردگی ذرات (ϕ_m) نزدیک شود و نسبت P_f/P_m بسیار زیاد باشد، تخمین مدل از داده‌های تجربی منحرف می‌شود.

بنابراین، مشاهده می‌شود که مدل ماکسول اصلاح شده داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط حاوی نانوذرات سیلیکا را دقیق‌تر از مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده تخمین می‌زند. بنابراین، مدل ماکسول اصلاح شده می‌تواند به عنوان مدلی قابل اعتماد برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط مورد مطالعه، استفاده شود.

شده قادر به تخمین دقیق داده‌های عبوردهی گازهای CO_2 و N_2 از غشاهای بستر مخلوط حاوی ۱۶٪ وزنی (۱۹ درصد حجمی) نانوذرات سیلیکا نیست. مقدار انحراف نسبتاً زیاد تخمین مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده از داده‌های تجربی عبوردهی گازهای CO_2 و N_2 این موضوع را اثبات می‌کند. مقدار خطای بین تخمین مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده و داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط پلی-ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا برای عبوردهی گاز CO_2 به ترتیب ۲۷/۳۱٪ و ۴۵/۰۳٪ و برای عبوردهی گاز N_2 به ترتیب ۲۶/۹۸٪ و ۵۴/۸۵٪ است. دلیل انحراف زیاد مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده این است که مدل لوئیس - نیلسن اثرات ریخت‌شناسی بر عبوردهی گاز را در نظر نمی‌گیرد. به این معنا که پارامتر ϕ_m در معادله ۳، تابع توزیع اندازه ذرات



شکل (۵) مقایسه تخمین مدل‌های توسعه داده شده و داده‌های تجربی عبوردهی گازهای دی‌اکسیدکربن و نیتروژن از غشاهای بستر مخلوط

۶- نتیجه گیری

در این تحقیق، برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گازهای CO₂ و N₂ از غشاهای بستر مخلوط پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا، از مدل‌های نظری سنتی مختلفی نظیر مدل ماکسول، مدل براگمن، مدل لوئیس - نیلسن و مدل پال استفاده شد. میزان انحراف تخمین مدل‌های نظری ذکر شده از داده‌های تجربی، محاسبه شده توسط خطای نسبی مطلق متوسط (%AARE)، معیار خوبی برای ارزیابی دقت تخمین مدل‌ها در اختیار قرار داد. مقدار خطای بین نتایج تخمین مدل‌ها و داده‌های تجربی عبوردهی گازهای مختلف از غشاهای بستر مخلوط پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا، برای مدل‌های ذکر شده بصورت مدل براگمن < مدل پال < مدل ماکسول < مدل لوئیس - نیلسن کاهش پیدا کرد. مقادیر خطای زیاد بدست آمده، در حدود ۳۰٪، حکایت از تخمین ضعیف مدل‌های نظری سنتی داشت. مشکل اصلی مدل‌های سنتی، عدم در نظر گرفتن نقش بسیار مهم حفرات بین سطحی، ناشی از ناسازگاری بستر پلیمر و نانوذرات سیلیکا، در تخمین عبوردهی گاز بود. برای به حساب آوردن نقش حفرات بین سطحی، غشای بستر مخلوط به صورت یک سامانه سه فازی متشکل از فاز پیوسته پلیمر، فاز پراکنده نانوذرات سیلیکا و فاز حفرات بین سطحی تعریف شد. در گام بعد، این سامانه سه فازی به صورت یک سامانه دو فازی یعنی فاز شبه پراکنده، متشکل از نانوذرات سیلیکا و حفرات بین سطحی، درون فاز بستر پلیمر در نظر گرفته شد. برای محاسبه عبوردهی گاز از فاز شبه پراکنده از مدل ماکسول و مدل لوئیس - نیلسن استفاده شد. در آخر، برای تخمین داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشای بستر مخلوط، متشکل از فاز شبه پراکنده و فاز پیوسته، دو مدل ماکسول اصلاح شده و لوئیس - نیلسن اصلاح شده توسعه داده شدند. برای تخمین عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط پلی‌ایمید/نانوذرات سیلیکا و پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا، با اندازه‌گیری مقدار ضخامت حفرات بین سطحی، در تصاویر میکروسکوپی، از مدل ماکسول اصلاح شده و مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده استفاده شد. مدل ماکسول اصلاح شده با در نظر گرفتن نقش حفرات بین سطحی قادر به تخمین دقیق داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط مورد بررسی با خطای کمتر از ۶٪ بود. درحالیکه، خطای نتایج تخمین مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده از داده‌های تجربی در حدود ۲۷٪ برای غشای پلی‌ایمید/نانوذرات

سیلیکا و در حدود ۵۰٪ برای غشای پلی‌سولفون / نانوذرات سیلیکا مشاهده شد. بنابراین، مدل ماکسول اصلاح شده داده‌های تجربی عبوردهی گاز از غشاهای بستر مخلوط حاوی نانوذرات سیلیکای متخلخل را بخوبی و دقیقتر از مدل لوئیس - نیلسن اصلاح شده تخمین زد.

مراجع

- [1] M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman, (2017) "50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix membranes for Gas and Vapor Separation: a Review and Prospective Opportunities". *Macromolecules*. 50. 7809-7843.
- [2] X.-S. Li, Z.-M. Xia, Z.-Y. Chen, K.-F. Yan, G. Li, H.-J. Wu, (2010) "Gas Hydrate Formation Process for Capture of Carbon Dioxide from Fuel Gas Mixture". *Industrial & engineering chemistry research*. 49. 11614-11619.
- [3] V. Feyzi, V. Mohebbi (2020) "Hybrid Hydrate-Membrane Post-combustion CO₂ Capture: A Conceptual Process Design and Analyses". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 59 13132-13142.
- [4] H. Wu, Q. Li, M. Sheng, Z. Wang, S. Zhao, J. Wang, S. Mao, D. Wang, B. Guo, N. Ye (2021) "Membrane Technology for CO₂ Capture: From Pilot-Scale Investigation of two-Stage Plant to Actual System Design". *Journal of Membrane Science*. 624. 119137.
- [5] A. Yerzhankyzy, B.S. Ghanem, Y. Wang, N. Alaslai, I. Pinnau. (2020) "Gas Separation Performance and Mechanical Properties of Thermally-Rearranged Polybenzoxazoles Derived from an Intrinsically Microporous Dihydroxyl-Functionalized Triptycene Diamine-based Polyimide". *Journal of Membrane Science*. 595. 117512.
- [6] C.A. Scholes (2021) "Blended Perfluoropolymer Membranes for Carbon Dioxide Separation by Miscible and Immiscible Morphologies". *Journal of Membrane Science*. 618. 118675.
- [7] B.D. Freeman (1999) "Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes". *Macromolecules*. 32. 375-380.
- [8] L.M. Robeson (2008) "The Upper Bound Revisited". *Journal of membrane science*. 320.. 390-400.
- [9] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, (2007). Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation. *Progress in polymer science*. 32. 483-507.
- [10] Y. Cheng, Y. Ying, S. Japip, S.D. Jiang, T.S. Chung, S. Zhang, D. Zhao, (2018). Advanced Porous Materials in Mixed Matrix Membranes. *Advanced Materials*. 30. 1802401.
- [11] M. Rezakazemi, A.E. Amooghin, M.M. Montazer-Rahmati, A.F. Ismail, T. Matsuura, (2014). State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix

- [24] N. Sakaguchi, M. Tanaka, M. Yamato, H. Kawakami, (2019) Superhigh CO₂-Permeable Mixed Matrix Membranes Composed of a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) and Surface-Modified Silica Nanoparticles. *ACS Applied Polymer Materials*. 1. 2516-2524.
- [25] N. Azizi, T. Mohammadi, R.M. Behbahani, (2017). Comparison of Permeability Performance of PEBAx-1074/TiO₂, PEBAx-1074/SiO₂ and PEBAx-1074/Al₂O₃ Nanocomposite Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Chemical Engineering Research and Design*. 117. 177-189.
- [26] B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, (2011). Mixed Matrix Membranes Comprising Glassy Polymers and Dispersed Mesoporous Silica Spheres for Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 368. 100-109.
- [27] M. Laghaei, M. Sadeghi, B. Ghalei, M. Shahrooz, (2016). The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41. *Journal of Membrane Science*. 513. 20-32.
- [28] Y. Shen, A.C. Lua, (2012). Preparation and Characterization of Mixed Matrix Membranes Based on PVDF and Three Inorganic Fillers (Fumed Nonporous Silica, Zeolite 4A and Mesoporous MCM-41) for Gas Separation. *Chemical engineering journal*. 192. 201-210.
- [29] S. Kim, E. Marand, J. Ida, V.V. Gulians, (2006). Polysulfone and Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Chemistry of materials*. 18. 1149-1155.
- [30] H. Wu, X. Li, Y. Li, S. Wang, R. Guo, Z. Jiang, C. Wu, Q. Xin, X. Lu, (2014). Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. *Journal of membrane science*. 465. 78-90.
- [31] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, M.D. Guiver, (2008). Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane science*. 314. 123-133.
- [32] M. Sadeghi, M.A. Semsarzadeh, M. Barikani, M.P. Chenar, (2011). Gas Separation Properties of Polyether-Based Polyurethane-Silica Nanocomposite Membranes. *Journal of Membrane Science*. 376. 188-195.
- [33] S. Hasebe, S. Aoyama, M. Tanaka, H. Kawakami, (2017). CO₂ Separation of Polymer Membranes Containing Silica Nanoparticles with Gas Permeable nano-Space. *Journal of Membrane Science*. 536. 148-155.
- [34] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, (2010). Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: a Review. *Separation and purification Technology*. 75. 229-242.
- [35] E. Chehrazi, M. Raef, M. Noroozi, M. Panahi-Sarmad, (2019). A Theoretical Model for the Gas Permeation Prediction of Nanotube-Mixed Matrix Membranes: Unveiling the Effect of Interfacial Layer. *Journal of Membrane Science*. 570. 168-175.
- [36] R. Mahajan, (2000). Formation, Characterization and Modeling of Mixed Matrix Membrane Materials, University of Texas, Austin, PhD Thesis, University of Texas, Austin.
- Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions. *Progress in Polymer Science*. 39. 817-861.
- [12] D. Zhao, J. Ren, Y. Wang, Y. Qiu, H. Li, K. Hua, X. Li, J. Ji, M. Deng, (2017). High CO₂ Separation Performance of Pebax®/CNTs/GTA Mixed Matrix Membranes. *Journal of membrane science*. 521. 104-113.
- [13] H. Zhang, R. Guo, J. Hou, Z. Wei, X. Li, (2016). Mixed-Matrix Membranes Containing Carbon Nanotubes Composite with Hydrogel for Efficient CO₂ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8. 29044-29051.
- [14] Y. Wu, P. Jia, L. Xu, Z. Chen, L. Xiao, J. Sun, J. Zhang, Y. Huang, C.W. Bielawski, J. Geng, (2017). Tuning the Surface Properties of Graphene Oxide by Surface-Initiated Polymerization of Epoxides: An Efficient Method for Enhancing Gas Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9. 4998-5005.
- [15] K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail, (2017). Highly Permeable and Selective Graphene Oxide-Enabled Thin Film Nanocomposite for Carbon Dioxide Separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 64. 257-266.
- [16] S. Hassanajili, M. Khademi, P. Keshavarz, (2014). Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science*. 453. 369-383.
- [17] S. Hassanajili, E. Masoudi, G. Karimi, M. Khademi, (2013). Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO₂/CH₄ Gases. *Separation and Purification Technology*. 116. 1-12.
- [18] Z. Aghaei, L. Naji, V.H. Asl, G. Khanbabaee, F. Dezhagah, (2018). The Influence of Fumed Silica Content and Particle Size in Poly (amide 6-b-ethylene oxide) Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Separation and Purification Technology*. 199. 47-56.
- [19] Y. Shen, A.C. Lua, (2012). Structural and Transport Properties of BTDA-TDI/MDI co-Polyimide (P84)-Silica Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Chemical engineering journal*. 188. 199-209.
- [20] T. Suzuki, A. Saito, (2019). Preparation of Polybenzoxazole-Silica Hybrid Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Polymer Journal*. 51. 1037-1044.
- [21] I. Salahshoori, D. Nasirian, N. Rashidi, M.K. Hossain, A. Hatami, M. Hassanzadeganroudsari, (2021). The Effect of Silica Nanoparticles on Polysulfone-Polyethylene Glycol (PSF/PEG) Composite Membrane on Gas Separation and Rheological Properties of Nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 78. 3227-3258.
- [22] C.-C. Hu, P.-H. Cheng, S.-C. Chou, C.-L. Lai, S.-H. Huang, H.-A. Tsai, W.-S. Hung, K.-R. Lee, (2020). Separation Behavior of Amorphous Amino-Modified Silica Nanoparticle/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 595. 117542.
- [23] B. Yu, H. Cong, X. Zhao, (2012). Hybrid Brominated Sulfonated Poly (2, 6-diphenyl-1, 4-phenylene oxide) and SiO₂ Nanocomposite Membranes for CO₂/N₂ Separation. *Progress in Natural Science: Materials International*. 22. 661-667.

- [37] S.A. Hashemifard, A.F. Ismail, T. Matsuura, (2010). Prediction of Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes using Theoretical Models. *Journal of Membrane Science*. 347. 53-61.
- [38] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, (2013). Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: a Review. *Chem. Rev.* 113. 4980-5028.
- [39] J.C. Maxwell, (1873) *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford: Clarendon Press.
- [40] V.D. Bruggeman, (1935). Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus Isotropen Substanzen, *Annalen der physic.* 416. 636-664.
- [41] T.B. Lewis, L.E. Nielsen (1970) Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 14. 1449-1471.
- [42] R. Pal (2007). New Models for Thermal Conductivity of Particulate Composites. *Journal of reinforced plastics and composites*. 26. 643-651.
- [43] J.M. Herrera-Alonso, Z. Sedlakova, E. Marand, (2010). Gas barrier properties of nanocomposites based on in situ polymerized poly (n-butyl methacrylate) in the presence of surface modified montmorillonite. *Journal of Membrane Science*. 349. 251-257.
- [44] R. Mahajan, (2000). *Formation, Characterization and Modeling of Mixed Matrix Membrane Materials*. University of Texas, Austin, PhD Thesis, University of Texas, Austin.

Theoretical Models for prediction of Gas Separation in Mixed Matrix Membranes: Effect of Interfacial Voids

Ehsan Chehrazi*

Department of Polymer Chemistry and Materials, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

ABSTRACT

The membrane technology has experimentally and theoretically attracted much attention by researchers as a way to reduce the increasing emission of carbon dioxide to the atmosphere due to the high competitiveness in separation performance and economics. In this work, the modified Maxwell model and modified Lewis-Nielsen model are developed to predict the experimental gas separation performance of polyimide/silica nanoparticles and polysulfone/silica nanoparticles mixed matrix membranes. The developed modified models consider the crucial role of interfacial voids between inorganic nanoparticles and the polymer matrix. The prediction accuracy of developed models is evaluated and compared with that of conventional models such as the Maxwell model, Bruggeman model, Lewis-Nielsen model and Pal model. The modified Maxwell model, developed in this work, considering the role of interfacial voids, can accurately predict the experimental gas permeability data of MMMs with error values lower than 6%. However, the error is obtained around 30% for conventional models.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 29, 2021

Received in revised form: December 26, 2021

Accepted: January 31, 2021

Key words:

Gas separation

Mixed matrix membrane

Silica nanoparticles

Modeling

Interfacial voids

* Ehsan Chehrazi

e_chehrazi@sbu.ac.ir

All right reserved.