

بررسی و کاربرد مدل‌های انتقال گاز برای پایه آلومینا و غشاء نانوپروس سیلیکا

مجید پاکیزه*

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (pakizeh@um.ac.ir)*

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این مطالعه، ابتدا مکانیسم‌های انتقال گاز بررسی شده و سپس نتایج آزمایشات تراوایی گاز بر پایه آلومینا و غشاء نانوپروس سیلیکا با مدل‌های مطرح شده تطبیق داده شده و در نهایت مدلی که بهترین انطباق را با داده‌های تجربی داشت، انتخاب شد. میزان نفوذ گازهای هیدروژن، متان و دی اکسید کربن از درون غشاها در مقایسه با پایه آلومینا کاهش قابل توجهی داشت. انطباق بسیار خوبی بین مدل جریان گرانی و داده‌های تجربی جریان گازهای مختلف برای پایه آلومینا به عنوان غشاء ماکروپروس، مشاهده شد. نتایج تجربی تراوایی گاز از غشا‌های سیلیکا نانوپروس بدون قالب و با قالب ستیل پیریدینیوم بروماید انطباق قابل قبولی با مدل نفوذ آرایش‌ی (configurational) داشت. پارامترهای انتقال پایه و غشا‌های نانوپروس ساخته شده برای گازهای هیدروژن، متان و دی اکسید کربن با استفاده از مدلسازی جریان نفوذی تعیین گردیدند.</p>	<p>تاریخچه مقاله : دریافت ۶ مهر ۱۳۸۷ دریافت پس از اصلاحات ۱ آبان ۱۳۸۹ پذیرش نهایی ۲ آذر ۱۳۸۹</p> <p>کلمات کلیدی : مدل‌های انتقال گاز غشاء نانوپروس سیلیکا جریان گرانی نفوذ آرایش‌ی</p>

۱- مقدمه

پدیده های انتقال در جامدات متخلخل موضوع بسیاری از مطالعات محققین مهندسی شیمی را به خود اختصاص داده است. بررسی مکانیسم انتقال در سیستم های متقارن به مراتب راحت تر از سیستم های نامتقارن بوده و به همین نسبت مطالعه مکانیسم های انتقال از درون محیطهای متخلخل برای مخلوط گازها در مقایسه با انتقال گازهای خالص پیچیده تر است. برای انتقال گازهای خالص از درون محیطهای متخلخل مکانیسمها و مدل‌های پایه در کتابها و مقالات علمی ارائه شده است. با در نظر گرفتن توزیع اندازه حفرات و یا پارامترهای دما و فشار، این مکانیسمها به تنهایی و یا ترکیبی از آنها برای مدلسازی جریان استفاده شده اند. در حالت‌های ترکیبی با در نظر گرفتن نیروی محرکه انتقال، میتوان هر یک از مکانیسمهای منفرد را در مدل پایانی درگیر نمود. نیروی محرکه انتقال لزوماً اختلاف فشار و یا اختلاف غلظت نبوده و باید در حالت کلی اختلاف پتانسیل شیمیایی را به عنوان نیروی محرکه در نظر داشت. بنابراین یک ضریب تصحیح ترمودینامیکی باید برای معادلات نفوذ که بر حسب دما و فشار بیان شده اند، در نظر گرفت. به طور کلی برای گازهای مخلوط، نفوذ اجزاء گازی و در نتیجه گزینش پذیری فقط در دمای بالایا فشار پایین مشابه مقادیر آن در حالت گاز خالص است. در سیستمهای نامتقارن که شامل مواد ماکروپروس، مزوپروس و میکروپروس هستند، معمولاً مقاومت پایه در برابر جریان در مقایسه با فیلم جدکننده ناچیز بوده ولی به هر حال برای مطالعه خواص انتقال لایه جداکننده، تصحیحاتی برای کل سیستم باید در نظر گرفت [۱]. در هر صورت خواص انتقال اجزاء در فاز متخلخل به نسبت شمار برخوردهای بین مولکولهای گاز به شمار برخوردهای مولکولهای گاز با دیوار غشاء بستگی دارد. **عدد نودسن**^۱ (Kn) که به صورت نسبت فاصله متوسط آزاد مولکولی به قطر متوسط حفره ها ($Kn = \lambda / d_p$) تعریف می شود به عنوان یک پارامتر مناسب جهت پیش

بینی مکانیسم مناسب انتقال معمولاً استفاده می شود. از روی مقدار عدد نودسن سه ناحیه جریان نفوذ گازی تعریف میگردد:

۱- **جریان ویسکوز** با عدد نودسن بسیار کوچکتر

$$\text{از یک } (Kn \ll 1)$$

۲- **جریان (نفوذ) نودسن** با عدد نودسن بسیار

$$\text{بزرگتر از یک } (Kn \gg 1)$$

۳- **جریان انتقالی**^۲ با عدد نودسن نزدیک یک (Kn

$$= 1)$$

و قتیکه دیواره حفره مولکولهای گاز را به شدت جذب می کند، **نفوذ سطحی**^۳ و یا **"چگالش درون حفره ای"** به همراه جریان سطحی اتفاق می افتد و معمولاً در حالتی اتفاق می افتد که گاز مورد نظر به راحتی در شرایط معمولی دما و فشار چگال می شود و به عنوان جریان بخار معروف است. در شکل ۱ چهار نوع مختلف مکانیسم های نفوذ در غشاء های متخلخل نشان داده شده است.

با این وجود اگر گستره توزیع اندازه منافذ چشمگیر باشد، معمولاً نمی توان از یکی از این مدل ها به تنهایی استفاده نمود. اخیراً مدل هایی که ترکیبی از مدل های پایه میباشند، در تحقیقات مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از این مدل های ترکیبی مدل **DGM**^۴ است که ترکیبی از مدل های جریان ویسکوز و مدل نودسن و نفوذ مولکولی می باشد [۱]. جذب و نفوذ دو پدیده اصلی درگیر در انتقال کلی مولکول های گاز از درون بستر غشاء می باشند. جذب بیان کننده نیروی گرانش موجود بین مولکول گاز و سطح غشاء است، که منجر به جذب مولکول گاز روی سطح غشاء می شود. در حالی که نفوذ، انتقال مولکول از درون غشاء را بیان می کند. ترکیب این دو فرآیند بیانگر انتقال کلی گاز بوده و با پارامترهایی مانند ترکیب درصد، دما و فشار تغییر می کند [۲].

²Transition flow

³Surface diffusion

⁴Dusty gas model

¹Knudsen number

برای جریان آرام درون منافذ، فلاکس مولی را می توان با رابطه هِگن-پواز یوله^۲ [۵] توصیف کرد:

$$J_v = \frac{-r_p^2}{8\eta} \frac{P}{RT} \frac{dp}{dz} \quad (1)$$

این رابطه پس از اصلاح توسط دو پارامتر ساختاری تخلخل ϵ و پارامتر پیچ و خم (tortusity) τ ، قابل استفاده برای سیستم های واقعی متخلخل خواهد شد:

$$J_v = \frac{-\epsilon r_p^2}{\tau} \frac{P}{8\eta} \frac{dp}{RT dz} \quad (2)$$

میزان نفوذ با انتگرال گیری از رابطه فوق در ضخامت بستر، L ، بدست می آید:

$$Q_v = \frac{-J_v}{\Delta P} = \frac{\epsilon r_p^2 P_m}{8\eta \tau RTL} \quad \text{که} \quad P_m = (P_1 + P_2)/2 \quad (3)$$

بنابراین، نفوذ در این مکانیسم متناسب با فشار میانگین و مربع قطر هیدرولیکی غشاء است.

۲-۲ - مدل نفوذ نودسن

زمانی که شمار برخوردهای بین مولکولی بسیار کمتر از شمار برخوردهای بین مولکول ها و دیواره باشد، نفوذ از مدل نودسن پیروی می کند. در این حالت مولکول های گاز با برخورد های مختلف با دیواره، در طول حفره پیشروی می کند. میزان ضریب نفوذ در این حالت از سرعت سینتیکی گاز و پارامترهای غشاء محاسبه می شود [۳، ۴]:

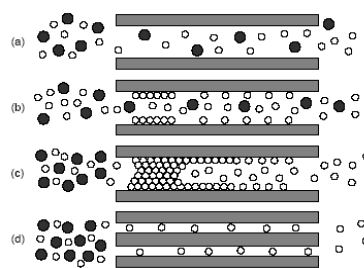
(پارامترهای ساختاری غشاء) (سرعت سینتیکی گاز) $D =$ رابطه ضریب نفوذ به صورت زیر در می آید:

$$D_{kn} = \left(\frac{\epsilon \cdot d_p}{3\tau} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (4)$$

که در آن M وزن مولکولی گاز نفوذ کننده است. با ترکیب این رابطه با رابطه انتقال جرم از دیدگاه ماکروسکوپی (قانون اول فیک $J = -D(c) \cdot \nabla C$)، رابطه نادسون به صورت زیر بدست می آید.

$$J_{kn} = \frac{-2}{3} \cdot \frac{\epsilon r_p}{\tau} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0.5} \frac{dp}{dz} \quad (5)$$

پس از انتگرال گیری از این رابطه روی ضخامت غشاء، L ، رابطه نفوذ بدست می آید:



شکل (۱): مکانیسم های انتقال در غشاء های متخلخل:
(a) - نفوذ نودسن (b) - نفوذ سطحی (c) - "چگالش درون حفره ای" (d) - "غریبال مولکولی" [۳].

بسته به نوع نیروی گرانش موجود بین مولکول گاز و سطح غشاء، جذب ممکن است بصورت فیزیکی و یا شیمیایی صورت گیرد. زمانی که میزان چشمگیری حرارت بر اثر جذب مولکول روی سطح آزاد شود، جذب شیمیایی اتفاق می افتد که نیروی جذب بسیار قوی است. ولی زمانی که نیروهای موجود ضعیف تر از حالت قبل بوده و حرارت زیادی حین جذب آزاد نگردد، جذب بصورت فیزیکی اتفاق می افتد. به عبارت دیگر نیروهای جذب فیزیکی ضعیف تر از شیمیایی هستند. مولکول های گاز پس از جذب، تحت اثر نیروی رانش اختلاف غلظت موجود در دو طرف غشاء، درون بستر نفوذ می کنند. با در نظر گرفتن این موارد برای آشنایی کاملتر، انواع مدل ها و مکانیسم های نفوذ مولکول را از درون غشاء به طور خلاصه در بخش زیر مورد بحث قرار داده و در انتها با استفاده از نتایج آزمایشگاهی، برای غشاء های ساخته شده، مدل نفوذ مناسب برای انتقال گازها و پارامترهای مربوطه استخراج و ارائه گردیده است.

۲- تنوری - مدل های انتقال

۲-۱ - مدل جریان ویسکوز

زمانی که شمار برخوردهای بین مولکولی بیشتر از برخورد بین مولکول گاز و سطح جامد غشاء است (سیال با ویسکوزیته بالایی حفرات بزرگتر در مقایسه با اندازه مولکول عبور کننده)، جریان درون حفره را می توان به کمک قانون *داریسی*^۱ بیان کرد [۴].

^۲Hagen- Poiseuille

^۱Darcy's law

در این مدل شمار مولکول های جذب شده رابطه خطی با فشار دارند. غلظت مولکول های گاز روی سطح بستر با معلوم بودن چگالی بستر و شمار مولکول های جذب شده محاسبه می شود.

$$c = \rho q = \rho K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) P \quad (10)$$

با ترکیب این رابطه و قانون فیک، خواهیم داشت:

$$J_s = -\rho \varepsilon D_0(q) K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \frac{dp}{dz} \quad (11)$$

پس از انتگرال گیری از این رابطه در ضخامت غشاء، میزان نفوذ بر حسب رابطه (۱۵) محاسبه می شود.

$$Q_s = Q_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a - \Delta E}{RT}\right) \quad \text{که} \quad Q_0 = \frac{\rho \varepsilon D_0(q) K_0}{L} \quad (12)$$

پارامترهای این مدل Q_0 و $\Delta H_a - \Delta E$ می باشند.

۲-۵- مدل نفوذ آرایشی^۱

این مدل تنها برای مواد متخلخل با حفره های بسیار کوچک بکار می رود. در این مدل فرض بر اینست که مولکول های گاز عبور کننده نمی توانند از میدان پتانسیل دیوار جامد غشاء بطور کامل فرار کنند. بعضی از محققین این مدل را **نفوذ انتقالی گاز**^۲ (GT) نامیده اند. دو مفهوم مختلف نفوذ در این مدل وجود دارد. مفهوم اول در ارتباط با نفوذ مولکول های گاز منطبق بر مدل نادسون است و دیگری حرکت جهشی مولکول های گاز جذب شده در بین مکان های جذب با غلبه بر سد انرژی موجود در راه های ارتباطی بین مکان های جذب، می باشد [۸-۱۰]:

$$D_c = \rho_g d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{RT}\right) \quad (13)$$

رابطه نفوذ از قرار دادن ضریب نفوذ در رابطه فلاکس مولی (رابطه ۲۳) و انتگرال گیری از آن بر روی ضخامت غشاء (L)، بدست می آید:

$$J_c = -\frac{1}{RT} \frac{\varepsilon}{\tau} D_c \nabla P \quad (14)$$

$$Q_c = -\frac{J_c}{\Delta P} = \frac{\rho_g d_p}{L} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}} \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{RT}\right) \quad (15)$$

$$Q_{kn} = \frac{J_{kn}}{\Delta P} = \frac{2\varepsilon_p}{3\tau L} \left(\frac{8}{\pi RTM}\right)^{1/2} \quad (6)$$

در این حالت نفوذ گاز منفرد متناسب با شعاع میانگین حفره، r_p ، و مستقل از فشار است. همچنین در صورتی که تراوش تنها از این مدل پیروی کند، مقدار عبارت $Q(MT)^{1/2}$ ، مستقل از دما و نوع گاز بوده و مقدار ثابتی دارد.

۲-۴- مدل نفوذ سطحی

وقتی که دمای گاز در حدی باشد که جذب روی فاز جامد (دیوار حفره) اتفاق بیافتد داده های آزمایشگاهی انطباق خوبی با مدل های جریان گازی از خود نشان نمی دهند. در این صورت مدل نفوذ سطحی باید جهت توجیه داده های آزمایشگاهی استفاده گردد. در این مدل مولکول گاز پس از جذب روی سطح غشاء، درون آن نفوذ کرده و در سمت دیگر از بستر دفع شده و وارد توده گازی می شود. بسته به حالتی که مولکول روی سطح جامد جذب می شود، چندین مدل جذب در متون عنوان شده است. دو مدل BET و جذب لانگمویر در بین سایر مدل ها، بیشتر توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است. در فرایند جداسازی گاز با استفاده از بسترهای متخلخل، معمولاً جذب بصورت تک لایه صورت می گیرد. جذب به صورت تک لایه ای، به خوبی توسط مدل جذب لانگمویر قابل بیان است [۴،۵]:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bp}{1+bp} \quad (7)$$

که در آن θ درصد اشغال مکان های موجود جذب، q شمار مولکول های گاز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب و b ثابت تعادل جذب می باشند. ثابت تعادل جذب رابطه زیر را با دما دارد.

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (8)$$

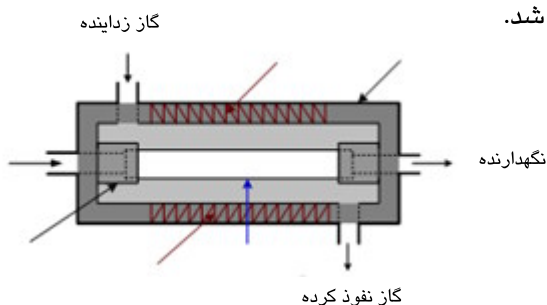
که در آن ΔH_a گرمای جذب می باشد. در دمای بالا و فشار پایین ($bp \ll 1$)، رابطه بالا به رابطه هنری ساده می شود.

$$q = q_s bp = KP = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) P \quad (9)$$

که K ثابت هنری ($\text{mol}^{-1} \text{g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) است.

¹Configurational diffusion model
²Gas translational diffusion model

مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب و دبی جریان خوراک به درون غشاء به کمک جریان سنج جرمی کنترلی (Mass flow controller)، مدل D5111(M+W)، اندازه گیری و کنترل می شود، این جریان سنج ها دارای حداکثر میزان دبی عبوری 1 lit. min^{-1} و دقت $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ می باشند. اندازه گیری میزان فلاکس حجمی گازهای خالص بدون دستگاه GC و گاز زداینده ولی با کمک جریان سنج حبابی انجام شد.



شکل (۲): شکل شماتیک نگهدارنده غشاء.

سیستم آزمایشگاهی استفاده شده برای آزمایشات نفوذ پذیری و جداسازی، بصورت ساده در شکل ۳ نشان داده شده است. میزان نفوذ پذیری غشاء برای گازهای خالص، در شرایط کنترل شده، اندازه گیری شده است. آزمایش های جداسازی مخلوط گاز نیز در شرایط مشابه با آزمایش های نفوذ پذیری و به کمک سیستم دستگاه GC انجام شد.

وابستگی این مدل به دما به صورت دو عبارت رادیکالی (عبارت سرعت سنتیکی گاز) و نمایی در رابطه (۱۸) کاملاً مشهود است، بنابراین نتایج بانتایج مدل نودسن متفاوت خواهد بود. پارامتر p_g بیان کننده احتمال بدست آوردن انرژی فعالسازی نفوذ توسط مولکول گاز است. مدل های دیگری نظیر مدل **نفوذ ارتعاشی گاز**^۱ و نفوذ حالت جامد آماری، نیز توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است.

۳- تجربی و آزمایشگاهی

۳-۱- برپایی سیستم آزمایشگاهی برای

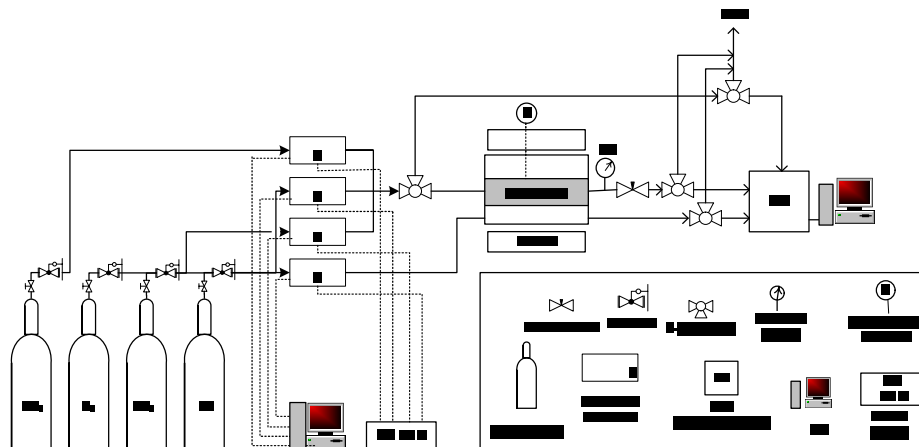
آزمایشات نفوذ

به منظور بررسی و مطالعه مکانیسم های حاکم بر انتقال گاز در پایه و غشا های نامتقارن موجود، سیستم آزمایشگاهی اندازه گیری مقدار نفوذ گازها طراحی و ساخته شد. شکل (۲) نمودار شماتیک سیستم نگهدارنده غشاء ساخته شده را نشان می دهد. غشاء به توسط چسب های اپوکسی با مقاومت بالای گرمایی به ماژول نصب می گردد و سیستم باید با دقت آب بندی شود. برای انجام آزمایشات در دماهای بالا، سیستم به کمک یک گرمکن الکتریکی از پیرامون حرارت داده می شود. گاز خوراک وارد غشاء شده و گاز نفوذ کرده^۲ به کمک گاز زداینده^۳ و با نیروی راننده اختلاف فشار موجود در دو سمت غشاء، به سمت سامانه نمونه گیری دستگاه GC هدایت می شود. فشار درون غشاء توسط شیر سوزنی واقع در پایین دست جریان تنظیم میگردد و مقدار فشار درون غشاء توسط گیج فشار ۳ بار نسبی خوانده می شود. فشار گاز زداینده همواره در اتمسفریک نگه داشته می شود (شکل ۳). با استفاده از یک جریان سنج حبابی کالیبره شده، مقدار فلاکس حجمی گاز عبور کرده از غشاء اندازه گیری میشود. با در نظر گرفتن نتایج GC، فلاکس اجزاء گاز مخلوط جداگانه محاسبه میشود. گاز آرگون به عنوان گاز زداینده با دبی $20-50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

¹Vibrational gas diffusion model

²Permeate

³Sweep gas



شکل (۳): نمودار شماتیک سیستم آزمایشگاهی بکار رفته در آزمایشات گاز تراوایی و جداسازی.

هر کدام با در نظر گرفتن نتایج عملی ارائه می گردد. با بکار گیری روشهای ریاضی و با باز نویسی رابطه انتقال جرم، پارامترهای هر مدل استخراج و گزارش شده است.

۴-۲- آزمایش گاز تراوایی گازهای منفرد پایه

آلومینا

نمونه ها نخست برای اطمینان از حذف کامل رطوبت محیط جذب شده هنگام نصب غشاء به اتاقک در معرض جریان آرگون در دمای 100°C به مدت ۴ ساعت قرار داده می شوند. آزمایش گاز تراوایی گازهای منفرد با در نظر گرفتن قطر سنتیکی آنها در دما و فشارهای مختلف برای پایه و همچنین سایر غشاء ها انجام میگردد [CH₄(۳/۸^۲?)، CO₂(۳/۳^۲?)، H₂(۲/۸۹^۲?)]. از آنجائیکه اندازه حفرات پایه در مقایسه با فاصله میانگین آزاد مولکولی گازهای مورد آزمایش بسیار بالاست بنابراین این پیش بینی می شود که مدل جریان گرانیو برای پایه صادق باشد. مطابق این مدل بایستی با افزایش فشار میانگین میزان تراوایی افزایش یابد. شکل (۴) نتیجه آزمایشات نفوذ پذیری پایه، بر حسب فشار میانگین در دمای 400°C رانشان می دهد. همانطور که از مدل جریان گرانیو انتظار می رفت، میزان نفوذ بصورت خطی با

۴- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

۴-۱- آزمایش گاز تراوایی گازهای منفرد^۱ و مدلسازی جریان^۲

پیش از آزمایشات نفوذ پذیری، به منظور خارج کردن حلال و آب جذب شده از درون حفره های کوچک، غشاء ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای 180°C ، قرار داده میشوند. دو انتهای غشاء در درون لوله آلومینیومی در درون محفظه نگهدارنده از جنس فولاد ضد زنگ طوری قرار می گیرد که لایه سیلیکا در سمت خوراک (درون لوله آلومینا) قرار گیرد (مقاومت اصلی در سمت خوراک) و به کمک چسب اپوکسی با مقاومت گرمایی بالا به نحوی ایزوله می شوند که تنها راه نفوذ مولکولهای گاز به خارج از غشاء، عبور از دیوار غشاء باشد. میزان نفوذ^۳، Q (molm⁻²s⁻¹pa⁻¹)، برابر با نسبت شار مولی عبوری از غشاء به اختلاف فشار طرفین غشاء می باشد $(Q = -J/\Delta P)$. با استفاده از نتایج آزمایشگاهی، میزان تغییرات گاز تراوایی با دما و فشار برای پایه آلومینا و غشاء های نامتقارن ساخته شده مورد بررسی واقع شده و همچنین مدل های مناسب انتقال جرم برای

¹Single gas permeation

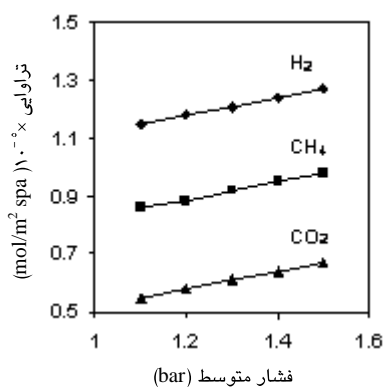
²Permeation modeling

³Permeance

شدند. مقدار گاز تراوایی هیدروژن به دلیل پایین بودن حجم حفرات و مساحت سطح غشاء Si(TF) در مقایسه با غشاء Si(CPB) از مقدار آن در غشاء Si(CPB) کمتر است. مقدار نفوذ هیدروژن در غشاء Si(TF) برابر با $2/0.9 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ sPa}$ به دست آمد که تقریباً نصف مقدار آن در غشاء Si(CPB) است. به طور کلی میزان گاز تراوایی از یک غشاء میکروپروس با افزایش اندازه مولکولی گاز، کاهش می‌یابد. مقادیر نفوذ گازها در دمای ثابت با تغییر فشار میانگین از درون نمونه‌ها نشان داد که مقادیر تراوش تغییر چندانی نمی‌کنند. بر خلاف پایه (غشاء ماکروپروس) که با افزایش فشار میانگین، مقدار نفوذ افزایش می‌یابد، در این حالت مقدار نفوذ تغییر محسوسی نمی‌کند. بنابراین به طور حتم مدل جریان گرانو برای غشا های سیلیکا Si(TF) و Si(CPB) صادق نخواهد بود. برای تشخیص اینکه از بین مدل های مذکور کدامیک انطباق قابل قبولی با داده های آزمایشگاهی دارند، باید رفتار مقادیر نفوذ از غشاء با دما را بررسی کرد. شکل ۵ مقادیر نفوذ هیدروژن در این دو غشاء را با افزایش دما در فشار میانگین ثابت نشان میدهد. همچنین میزان نفوذ گازهای متان و دی اکسید کربن با دما در غشاء های Si(TF) و Si(CPB) در فشار میانگین ثابت (بار) $P_m = 1/3$ در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همانطوری که در این شکلها دیده می شود با افزایش دما، مقدار نفوذ افزایش می یابد. بنابر این مدلهای نفوذ ناسون و نفوذ سطحی را نمی توان برای غشاء مورد آزمایش استفاده نمود زیرا در این مدلهای با افزایش دما شار کاهش می یابد. اما مدل نفوذ آرایشی یا مدل نفوذ فعال شده را میتوان استفاده نمود.

افزایش فشار میانگین غشاء افزایش داشت.

علی رغم بالا بودن اندازه مولکولی ($3.8?$) CH_4 از CO_2 ($3.3?$) ولی مقدار نفوذ متان از دی اکسید کربن بی‌شتر است. این مورد نشان دهنده اینست که پایه آلومینا نفوذ گازها را با توجه به میزان گرانروی و نه اندازه مولکولی کنترل میکند.



شکل (۴): تغییرات میزان نفوذ گازها از پایه آلومینا با فشار میانگین در دمای 400°C .

داده های نفوذ پذیری بر روی مدل جریان گرانو بررسی شده و سپس پارامترهای مدل برای پایه با روش کمترین مجموع مربعات محاسبه شدند. مقادیر محاسبه شده پارامترها در جدول (۱) آورده شده اند.

جدول (۱): پارامترهای محاسبه شده مدل جریان گرانو برای پایه آلومینا

گاز	ϵ/τ	ضریب رگرسیون
H ₂	۰/۲۰۹	۰/۹۹۸
CH ₄	۰/۲۰۸	۰/۹۹۷
CO ₂	۰/۲۱	۰/۹۹۸

۳-۴- آزمایش گاز تراوایی گازهای منفرد برای

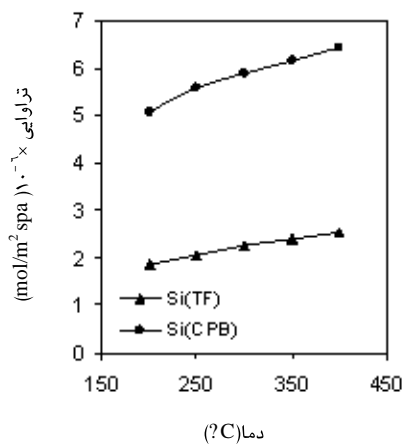
نمونه های Si(TF) و Si(CPB)

غشاهای نامتقارن سیلیکا به روش سل-ژل بر روی پایه آلومینا ساخته شدند. غشاء نانوپروس سیلیکا که در ساخت آن از قالب ستیل پیریدینیوم بروماید استفاده گردید به عنوان Si(CPB) و غشاییکه در ساخت آن از مواد قالب استفاده نگردید به عنوان Si(TF) معرفی

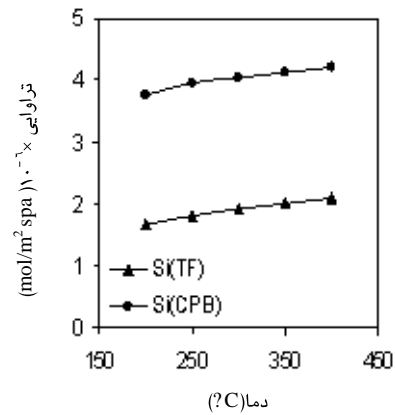
مقاومت کلی در برابر جریان نفوذ در غشاء نامتقارن آلومینا - سیلیکا از مجموع مقاومت‌های سری پایه و فیلم نازک سیلیکا تشکیل می‌شود. بنا بر این اهمیت آزمایشات پایه از این منظر آشکار می‌گردد که مقاومت‌های پایه و غشاء نامتقارن قابل اندازه‌گیری هستند اما مقاومت فیلم نازک قابل اندازه‌گیری نبوده و از روی محاسبات مقاومت در برابر انتقال جرم به دست می‌آید. برای محاسبه میزان نفوذ از لایه نازک سیلیکا، که نمی‌توان به طور مستقیم آزمایش کرد، می‌توان از رابطه زیر که مقاومت کلی در برابر نفوذ را بیان می‌کند، استفاده نمود:

$$\frac{1}{Q_{membrane}} = \frac{1}{Q_{support}} + \frac{1}{Q_{silica}} \quad (19)$$

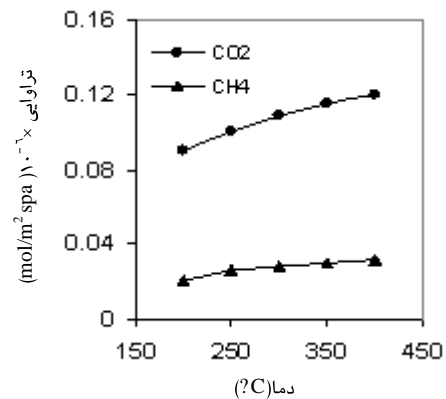
نتیجه محاسبات برای فیلم سیلیکا برای غشاء های Si(CPB) و Si(TF) در شکل (۸) نشان داده شده است. محاسبات نشان می‌دهد که ۸۸٪ مقاومت در برابر نفوذ هیدروژن در غشاء Si(TF) و ۷۴٪ در غشاء متعلق به فیلم سیلیکا و مابقی متعلق به پایه می‌باشد. همچنان که پیشتر نیز گفته شد، در مدل‌های نودسن و جریان گرانو با افزایش دما، شار کاهش می‌یابد ولی در غشاء های Si(CPB) و Si(TF) با افزایش فشار، شار تقریباً ثابت ولی با افزایش دما افزایش می‌یابد. در مدل ترکیبی، دما هم در ترم نمایی و هم در ترم سرعت سنتیکی گاز آمده است.



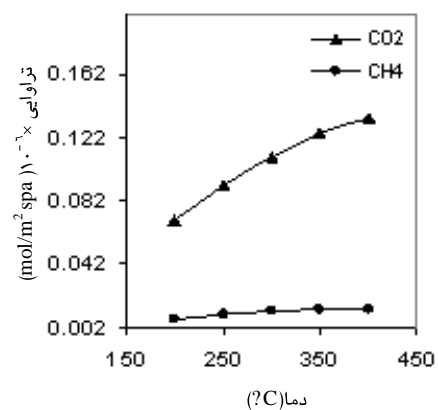
شکل (۸): تغییرات میزان نفوذ هیدروژن با دما از فیلم سیلیکای غشاء های Si(CPB) و Si(TF) در فشار میانگین $P_m = 1/3$ بار ($\Delta P = 0.6$ بار).



شکل (۵): تغییرات میزان نفوذ گاز هیدروژن با دما از Si(TF) و Si(CPB) در فشار میانگین بار $P_m = 1/3$ ($\Delta P = 0.6$ بار).



شکل (۶): تغییرات میزان نفوذ گازهای CO₂ و CH₄ از Si(CPB) با دما در فشار میانگین بار $P_m = 1/3$ ($\Delta P = 0.6$ بار).



شکل (۷): تغییرات میزان نفوذ گازهای CO₂ و CH₄ از Si(TF) با دما در فشار میانگین بار $P_m = 1/3$ ($\Delta P = 0.6$ بار).

جدول (۲): مقادیر پارامترهای مدل ترکیبی برای Si(TF) غشاء

گاز	A (m)	ΔE_c (J/mol)	ضریب رگرسیون
H ₂	$1/101 \times 10^{-8}$	54.3	-0.9997
CO ₂	0.943×10^{-8}	110.51	-0.9988
CH ₄	$4/057 \times 10^{-7}$	9833	-0.9898

جدول (۳): مقادیر پارامترهای مدل ترکیبی برای غشاء Si(CPB)

گاز	A (m)	ΔE_c (J/mol)	ضریب رگرسیون
H ₂	$1/099 \times 10^{-8}$	3753	-0.9976
CO ₂	$1/032 \times 10^{-8}$	6076	-0.9985
CH ₄	$4/087 \times 10^{-7}$	9605	-0.9878

مقدار پایین آن در مقایسه با مقادیر به دست آمده در این مطالعه، نشان دهنده عدم جذب سطحی CO₂ و "چگالش درون حفره ای" آن در دمای ۴۰۰-۲۰۰ °C می باشد. مقادیر انرژی فعالسازی CO₂ در غشاء Si(TF) در مقایسه با گازهای H₂ و CH₄ بالاتر است. انرژی فعالسازی CH₄ در غشاهای Si(TF) و Si(CPB) به ترتیب ۹/۸۳۳ kJ/mol و ۶/۰۷۶ به دست آمد و نشان می دهد که مقدار سد انرژی متان در غشاء Si(TF) از غشاء Si(CPB) بالاتر است. مطابق مدل ترکیبی کم بودن مقدار انرژی فعالسازی شرط کافی برای بالا بودن میزان نفوذ نیست بلکه مقدار پارامتر $A = \rho_g \epsilon d_p / \tau$ را باید در نظر داشت. سی وس و همکاران [۱۰] انرژی فعالسازی برای CH₄ در حدود ۱۰ kJ/mol برای غشاء Si(400) گزارش کرده اند که بسیار نزدیک به مقدار آن برای غشاء Si(TF) در این مطالعه بوده است. همچنین تسای و همکاران [۹] مقدار (kJ/mol) ۹/۶۴ برای متان در مورد سیلیکای تک لایه بدست آورند. انرژی فعال سازی H₂ در هر دو غشاء کمترین مقدار بوده و نشان دهنده این موضوع است که مولکولهای هیدروژن در مقایسه با دو گاز دیگر راحتتر بر سد انرژی غشاء ها غلبه می کنند.

در این مدل افزایش دما باعث کاهش ترم سنتیکی اما ترم نمایی را افزایش می دهد. ولی بهر حال افزایش شار با دما در این دو نمونه نشان دهنده این مورد است که اثر دما در جمله نمایی بر جمله سرعت سنتیکی گاز در معادله شار بیشتر است. مدل سازی جریان نفوذ با معادله (۱۸) نشدنی است. بنابراین معادله مذکور را به شکل معادله (۲۰) باز نویسی می کنیم. فرآیند خطی کردن با رسم مقادیر $\ln(\sqrt{T} Q_c)$ بر حسب $1/T$ انجام می شود. پارامترهای مدل با انطباق داده های آزمایشگاهی و رابطه باز نویسی شده بدست می آیند که در جداول ۲ و ۳ ارائه شده اند.

$$\ln(\sqrt{T} Q_c) = \ln\left(\frac{A}{L} \sqrt{\frac{8}{\pi MR}}\right) - \frac{\Delta E_c}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$A = \frac{\rho_g d_p \epsilon}{\tau} \quad \text{که} \quad (20)$$

برای نفوذ گاز در غشاء های نانوپروس، انرژی فعالسازی نفوذ در شرایطی که فشار ثابت است به صورت $\exp(-\Delta E_c/RT)$ در معادله بیانگر این مورد است که مولکولهای می توانند نفوذ کنند که توانایی غلبه بر این سد انرژی را داشته باشند. هر چقدر مقدار این سد انرژی بالا باشد نفوذ مولکولهای گاز سختتر و پایین بودن آن نشان دهنده نفوذ آسان مولکولهاست. بنابراین هر غشاء میکروپروس برای هر گاز می تواند انرژی فعالسازی متفاوت داشته باشد. مقادیر انرژی فعالسازی برای گاز CO₂ مطابق جدول (۲) برای غشاء Si(TF) حدود ۱۱/۰۱۵ kJ/mol ولی برای غشاء Si(CPB) مطابق جدول (۲) در حدود ۶/۰۶۷ kJ/mol به دست آمده است. تسای (Tsai) و همکاران [۹] برای غشاء با لایه دو گانه، مقدار انرژی فعالسازی CO₂ را در حدود kJ/mol ۲/۴۸ در بازه دمایی ۶۰-۱۸۰ °C گزارش کرده اند.

میکروپروس Si(TF) و Si(CPB) نشان دهنده کنترل جریان اجزاء در آنها با مدل نفوذ آرایشی (ترکیبی) است. با افزایش فشار شار تقریباً ثابت ولی با افزایش دما افزایش می یابد. در این مدل افزایش دما جمله سنتیکی را کاهش اما جمله نمایی را افزایش می دهد. افزایش شار با دما در این دو نمونه نشان دهنده این مورد است که اثر دما در جمله نمایی بر جمله سرعت سنتیکی گاز در معادله شار بیشتر است. محاسبات در این دو نمونه نشان می دهد که بیشتر مقاومت غشاء در برابر جریان اجزاء متعلق به فیلم سیلیکاست.

• نتایج مدل سازی جریان در دو غشاء Si(CPB) و Si(TF) نشان می دهد که انرژی فعال سازی H₂ در هر دو غشاء کمترین مقدار را دارد و بنابر این مولکولهای هیدروژن در مقایسه با دو گاز دیگر آسان تر برسد انرژی غشاء ها غلبه می کنند. بنابراین به عنوان یک دستاورد، قالب دار کردن فیلم سیلیکا با ماده فعال سطحی CPB باعث پایین آمدن انرژی فعال سازی مولکولهای گازها شده است. اما این مورد در باره پارامتر A صادق نیست. انرژی فعال سازی CO₂ با قالب دار کردن غشاء از مقدار (J/mol) ۱۱۰۵۱ در غشاء Si(TF) به (J/mol) ۶۰۷۶ در غشاء Si(CPB) کاهش یافته است اما مقدار پارامتر A از (متر) ۰/۹۴۳×۱۰^{-۸} به ۱/۰۳۲×۱۰^{-۸} اندکی کم شده است.

مراجع

- [1] S. Thomas, R. Schafer, (2001), "Investigation of Mass Transfer through Inorganic Membranes", *Catalysis Today* 67, 205-216.
- [2] D. Lee, S. Ted Oyama, (2002), "Gas permeation Characteristics of a Hydrogen Selective Supported Silica Membrane", *Journal of Mem. Sci.* 210, 291-306.
- [3] S. C. A. Kluiters, (2004), "Status review on membrane systems for hydrogen separation", *Intermediate report EU project MIREYD NNE5—670.*

مقادیر به دست آمده در این تحقیق برای انرژی فعال سازی H₂ برای دو غشاء Si(TF) و Si(CPB) از مقدار به دست آمده توسط توماس و همکارانش [۱] (۲۹۶۸ J/mol) برای غشاء مرکب) بیشتر است ولی پارامتر A غشاء Si(CPB) برای H₂ بسیار نزدیک به مقدار آن برای غشاء مرکب آنهاست (۱/۰۹×۱۰^{-۸} متر). این مورد سودمند خواهد بود که بگوییم قالب دار کردن فیلم سیلیکا با ماده فعال سطحی CPB باعث پایین آمدن انرژی فعال سازی مولکولهای گازها شده است. ولی این مورد در باره پارامتر A صادق نیست. انرژی فعال سازی CO₂ با قالب دار کردن غشاء از مقدار (J/mol) ۱۱۰۵۱ به (J/mol) ۶۰۷۶ شدیداً کاهش یافته است ولی مقدار پارامتر A از (m) ۰/۹۴۳×۱۰^{-۸} تا ۱/۰۳۲×۱۰^{-۸} به طور جزئی کم شده است.

۵- جمع بندی

در این مطالعه، آزمایشات اندازه گیری مقدار نفوذ از پایه آلومینا و غشا های نانوپروس سیلیکا با استفاده از سیستم بر پا شده انجام گردید. مکانیسمهای مختلف تراوش بررسی گشته و مدل مناسب برای آنها موافق با داده های تجربی انتخاب شدند. مهمترین دستاوردهای این پژوهش را می توان چنین بیان کرد :

• نتایج آزمایش تراوایی گاز بر روی پایه آلومینا نشان داد که پایه گازهای H₂، CO₂ و CH₄ بر اساس مدل جریان گرانو از خود عبور می دهد. با وجود اینکه اندازه مولکولی متان (۲/۸ آنگستروم) از دی اکسید کربن (۲/۳ آنگستروم) بزرگتر است ولی میزان نفوذ متان از دی اکسید کربن بالاتر است. این مورد با توجه به بیشتر بودن گرانروی دی اکسید کربن از متان در دمای یکسان به راحتی بر اساس مدل جریان گرانو قابل توجیه است. کاهش میزان نفوذ با افزایش دما و همچنین افزایش آن با افزایش فشار تاییدی دیگر بر صادق بودن مدل جریان گرانو برای غشاء ماکروپروس آلومینا می باشد.

• نتایج آزمایشگاهی برای غشاء های

- Evans, (1983) " Gas transport in porous media: Dusty Gas Model". *Chem. Eng. Mon.*, 17, Elsevier, Amsterdam.
- [9] C.Y. Tsai, S.Y. Tam, Y.F. Lu, C.J. Brinker, (2000),"Dual layer asymmetric microporous silica membrane", *J. Membr. Sci.*, 169, 255-268.
- [10] R.M. De Vos, H. Verweij, (1998),"high-selectivity high flux silica membrane for gas separation", *Science* 279, 1710-1711.
- [11] R. J. R. Ulhorn, (1990)"*Ceramic membranes for gas separation*", Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- [4] F. Jareman, J. Hedlund, D. Creaser, J. Sterte, (2004), "Modelling of single gas permeation in real MFI membranes" *J. Memb. Sci.* 23, 681-89.
- [5] R.C. Reid, J.M. Prusnitz, B. E. Poling, (1987) "*The properties of gases and liquids*", McGraw Hill, New york.
- [6] R.W. Schofield, A.G. Fane, (1990), "Gas and vapor transport through microporous membrane" *J. Membr. Sci.*, 53, 159-171.
- [7] E. A. Mason, A. P. Malinauskas and R. B. Evans, (1967), "Flow and diffusion of gases in porous media"*J. Chem. Phys.* 463,199-3216.

[8] E. A. Mason, A. P. Malinauskas and R.B.

Investigation and application of gas transport mechanisms for alumina support and silica membranes

Majid pakizeh

Asistant Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

ARTICLE INFO

Article history :

Received 27 September 2008

Received in revised form 23 Oct. 2010

Accepted 23 November 2010

Keywords:

Gas transport

Nanoporous media

Viscous flow

Configurational diffusion

ABSTRACT

In the present study, the gas transport mechanisms were first studied and then experimental permeation data were fitted on available models. Finally, the appropriate models which showed the best conformity with experimental data, were selected. The H₂, CH₄ and CO₂ permeances through silica membrane was very smaller than those of alumina support. Good conformity was found between viscous flow model and experimental data of gas permeances through alumina support. The H₂, CH₄ and CO₂ permeances through silica membrane showed good conformity with configurational diffusion model. Transport model parameters were derived for alumina support, non-templated and templated silica membranes.

All rights reserved.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.