

## مدل سازی تراوش گاز در غشای پلیمری صفحه ای تخت

آبتین عبادی عموقین<sup>۱</sup>، حمیدرضا سنایی پور<sup>۱</sup>، عبدالرضا مقدسی<sup>۲\*</sup>، علی کارگری<sup>۳</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک
۲. استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک (A-moghadassi@araku.ac.ir)\*
۳. استادیار مهندسی پتروشیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر(پلی تکنیک تهران)، پردیس ماهشهر

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله : دریافت ۲۲ شهریور ۱۳۸۸ دریافت پس از اصلاحات ۲۶ اسفند ۱۳۸۸ پذیرش نهایی ۸ خرداد ۱۳۸۹	یک مدل ریاضی دو بعدی با دو رویکرد برای تراوش گاز از یک غشای پلیمری صفحه ای تخت جداساز گاز ارائه شده است. در این مدل انتقال در جهت محوری و شعاعی درون غشاء مدنظر قرار گرفته است. نتایج مدل برای انتقال گاز دی اکسیدکربن، با داده های آزمایشگاهی غشای آلیاژی تهیه شده از آلیاژکاری کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن و پلیمر پلی وینیل استات مقایسه شده است. تراوایی گاز در ترکیب درصدهای مختلف پلیمر و اثر فشار بر تراوایی بررسی شد. پیش بینی های مدل از همخوانی خوبی با داده های آزمایشگاهی برخوردار بودند.
کلمات کلیدی : تراوایی مدل سازی دو بعدی غشای پلیمری ضریب نفوذ	

## ۱- مقدمه

روش های کاربردی بسیاری در جداسازی گاز مورد استفاده قرار گرفته اند که جذب، جذب سطحی و فرآیند تقطیر برودتی از موارد مهم آن می باشند [۱]. در دهه های اخیر، جداسازی غشایی بر پایه تراوایی گزینشی گاز در بسیاری از کاربردها رقابت شدیدی را با سایر روش ها داشته است. جداسازی غشایی گاز به دلیل سادگی آن، هزینه انرژی پایین و عدم تبدیل فاز در طی فرآیند به یک فرآیند توسعه یافته بدل شده است [۲]. از میان فرآیندهای گوناگون جداسازی گاز با غشاء، جداسازی گاز دی اکسیدکربن از مخلوط گاز بسیار مورد نظر قرار گرفته است. نشر دی اکسیدکربن - که یک گاز گلخانه ای می باشد و باعث افزایش قابل توجه دمای زمین می شود [۳] دارای اثراتی منفی می باشد که می توان به بالا آمدن آب دریاها، کاهش تنوع زیستی، تغییر در اکوسیستم ها و کاهش در مقدار و تنوع محصولات کشاورزی اشاره کرد [۴].

به طور کلی نشر گازهای گلخانه ای توسط صنایع انجام می شود. در این راستا، استفاده از سوخت های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی) که بخش عمده ای از تامین انرژی را شامل می شوند، نقش مهمی را داراست [۵]. علاوه بر این، غشاها دارای کاربردهای دیگر در جداسازی دی اکسیدکربن می باشند، از جمله: ارتقاء گاز طبیعی، بازیابی گازهای زیرزمینی، ازدیاد برداشت نفت و بسته بندی صنایع غذایی [۶-۸].

روش های مرسوم که برای جداسازی دی اکسیدکربن مورد استفاده قرار می گیرند شامل جذب شیمیایی، جذب فیزیکی، جذب سطحی با نوسان فشاری و دمایی، و تقطیر برودتی می باشند. جداسازی به وسیله غشاها روش رو به رشدی می باشد که اخیراً در نیروگاه های قدرت مورد استفاده فراوانی قرار گرفته است.

دی اکسیدکربن جدا شده دارای کاربردهای مهمی در تزریق گاز در ازدیاد برداشت نفت (EOR) و شستشوی خطوط لوله انتقال گاز می باشد [۹، ۱۰]. جداسازی دی اکسیدکربن با غشاهای پلیمری به خاطر هزینه پایین

تولید و کارایی اقتصادی قابل قبول آنها، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۱-۱۶]. علاوه بر تحقیقات آزمایشگاهی، بسیاری از پیشرفت ها در زمینه مدل سازی و شبیه سازی انتقال گاز در غشاها حاصل شده است. هاشمی فرد و همکارانش [۱۷] تراوایی گاز در غشاهای همراه با شبکه آمیخته را با استفاده از مدل های تئوری، بررسی و نتایج حاصل را با داده های آزمایشگاهی مقایسه کردند. آنها از مدل های ماکسول و ماکسول اصلاح شده، مدل لوییس- نیلسون و لوییس- نیلسون اصلاح شده و مدل فلسکه استفاده کردند. هم چنین از ۱۶۸ داده آزمایشگاهی مربوط به تراوایی گاز در غشاهای زئولیتی NaA و NaX استفاده کردند. آنها نتیجه گرفتند که پیش بینی مدل فلسکه برای تراوایی گاز در غشاهای همراه با شبکه آمیخته دقیق تر است. فولین و همکارانش [۱۸] از دو روش اصلاحی برای بیان پارامتر های نفوذ در غشاهای پلیمری در جایی که نفوذپذیری به صورت نمایی با غلظت ماده رسوخ کننده تغییر می کند، استفاده کردند. دو روش ذکر شده در کار آنها با اشاره به اثر پلاستیکی شدن بررسی شده است. روشی که در آن از مقادیر تراوایی دیفرانسیلی بر پایه اصلاح شیب کاهشی تغییرات شار تراوایی بر حسب زمان استفاده شده است و دارای دو پارامتر کلیدی در قانون غلظت بر حسب نفوذپذیری می باشد. آنها نشان دادند که انحلال جنبشی همراه با رژیم ناپایدار برای تراوایی، در لایه های اول پلیمر در ساختار غشاء رخ می دهد. هی و همکارانش [۱۹] جمع آوری دی اکسیدکربن بر روی غشای سلولز استات دی استیلات را آزمایش و شبیه سازی کردند. آنها با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys® ساختار بهینه غشاء را برآورد کردند. همچنین آنها در فرآیند شبیه سازی، سطح مورد نیاز غشاء، انرژی مورد نیاز برای کمپرسور و کولر، میزان بازیافت و خلوص دی اکسیدکربن و همچنین میزان سرمایه گذاری را بررسی و بهینه کردند.

صفری و همکارانش [۲۰] از مدل سیمپل برای

الیاف توخالی MEA ارائه کردند. مدل آنها به ترتیب شامل جذب فیزیکی و شیمیایی در دو حالت غیر-ترشونده و ترشوندگی جزئی (partial wetting) بود. شیرازیان و همکارانش [۲۵] انتقال جرم در تماس دهنده غشایی الیاف توخالی گاز-مایع را شبیه سازی عددی کردند. آنها نشان دادند که جداسازی دی اکسیدکربن با افزایش سرعت مایع در قسمت پوسته افزایش می یابد. به علاوه افزایش دما و سرعت گاز در قسمت لوله اثری برعکس دارد. ماچیون و همکارانش [۲۶]، به صورت تئوری و آزمایشگاهی اثر حلال باقی مانده در غشاهای متراکم Hyflon AD60X را بررسی کردند. آنها از بررسی ضرایب تراوایی، نفوذ و انحلال پذیری شش گاز متفاوت دریافتند که اثر پلاستیزاسیون حلال باقیمانده گزینش پذیری را کاهش و تراوایی را افزایش می دهد.

همان گونه که از توضیحات بالا بر می آید، تاکنون عبور گاز در غشاهای کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در کار حاضر یک مدل ریاضی جامع دو بعدی برای نفوذ دی اکسیدکربن در غشای آلیاژی پلیمری ارائه شده است. فرآیند انحلال-نفوذ برای عبور گاز در غشاهای پلیمری متراکم (غیرمتخلخل) حاکم می باشد. مدل ارائه شده بیانگر نفوذ شعاعی و محوری در یک غشاء صفحه ای تخت می باشد که تا به حال مورد مطالعه قرار نگرفته است. هم چنین مدل ارائه شده با استفاده از داده های آزمایشگاهی برای غشای پلیمری آلیاژی ABS/PVAc ارزیابی شده است.

## ۲- ارائه مدل

### ۲-۱ مدل سازی تراوایی گاز

یک موازنه جرم برای جداسازی گاز در یک غشای پلیمری متراکم جهت توسعه معادلات اصلی ریاضی انجام شده است. همان گونه که در شکل (۱) الف دیده می شود، مدل ارائه شده برای غشایی به شکل یک دیسک صفحه ای تخت استفاده شده است. مدل سازی جهت عبور گاز در حالت ناپایدار از غشاء می باشد. مقطع عرضی قسمت مدل شده در شکل (۱) ب مشاهده

بررسی اثر دما و فشار بر تراوایی و گزینش پذیری دی اکسیدکربن/متان در غشای 6FDA-2,6-DAT استفاده کردند. آنها اثر دما و فشار خوراک ورودی و اثر فشار ماده تراوشی را بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که اثر فشار ماده تراوشی در فرآیند بهینه سازی بسیار موثر می باشد. برای کاهش ترکیب درصد متان تا زیر ۲ درصد، آنها یک سیستم دو مرحله ای غشایی را بررسی کردند و نشان دادند که استفاده از فرآیند دو مرحله ای برای جداسازی مطلوب هیدروکربن ضروری می باشد. هم چنین آنها نشان دادند که فضای مورد نیاز برای این سیستم دو مرحله ای بسیار کم و با افزایش میزان دی اکسیدکربن در خوراک ورودی، موقعیت این حداقل فضا به سمت کاهش متان میل می کند. ژائو و همکارانش [۲۱] از یک مدل ریاضی برای بررسی ساختار غشای الیاف توخالی جداساز فرآیند دی هیدرات استفاده کردند. میزان تراوایی بخار آب در غشاهای الیاف توخالی در ورودی تا خروجی چیزی حدود ۱۰٪ افت می کند. فرآیند تحت خلاء باعث کاهش فشار جانبی تراوایی و افزایش بازدهی جداسازی می شود. اما نمی تواند از پلاریزاسیون غلظت جلوگیری کند. آنها نتیجه گرفتند که با توجه به اینکه فرآیند دی هیدراسیون دارای گزینش پذیری بالا و تراوایی کم برای گازهای غیر قابل چگالش می باشد، این فرآیند دارای پیش زمینه خوبی برای کاهش پلاریزاسیون غلظت و افزایش اثر جداسازی می باشد. المرزوقی و همکارانش [۲۲،۲۳] مدلی برای جذب دی اکسیدکربن در تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی ارائه کرده اند. آنها مدلی بر پایه حالت غیر-ترشونده (non-wetted mode) گزارش کرده اند که در آن مخلوط گاز تمامی حفرات غشاء را بر اساس تماس جریان ناهمسوی گاز-مایع پرمی کند. آنها نشان دادند این مدل با نتایج آزمایشگاهی همخوانی خوبی دارد که بیانگر جداسازی دی اکسیدکربن از مخلوط آن با متان در تماس دهنده غشایی پلی پروپیلن می باشد. در کار دیگر، فیض و المرزوقی [۲۴]، یک مدل دو بعدی وسیع برای شبیه سازی جذب دی اکسیدکربن و دی اکسیدگوگرد در استفاده از تماس دهنده غشایی

ضریب نفوذ به صورت اصلاح شده با عنوان ضریب نفوذ موثر، در حین استفاده از مقیاس در راستای  $r$  به صورت معادله زیر به کار برده می شود:

$$D_{\text{eff.}} = \begin{bmatrix} D/\text{scale}^2 & 0 \\ 0 & D \end{bmatrix} \quad (6)$$

در مدل سازی از دو رویکرد متفاوت جهت محاسبه تراوایی استفاده شده است.

- رویکرد اول:

تغییرات فشار در غشاء بر حسب تابعی از زمان با استفاده از معادلات بالا محاسبه می شود. به این منظور، ضریب نفوذ دی اکسیدکربن،  $D$ ، به کار گرفته شده در معادلات بالا، با استفاده از آزمایش تراوایی و انحلال پذیری (در آزمایشگاه) و به کمک رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\text{PERM} = D \times S \quad (7)$$

که در اینجا  $\text{PERM}$  تراوایی دی اکسیدکربن و  $S$  ضریب انحلال پذیری دی اکسیدکربن می باشد. سپس با استفاده از معادله (۸) [۶]، ضریب تراوایی به این صورت بیان می شود:

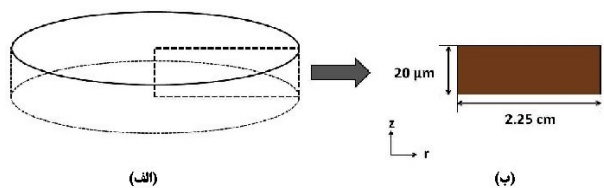
$$\text{PERM} = \frac{VL}{ART\Delta P} \frac{dP}{dt} \quad (8)$$

که در اینجا  $V$  فشار محفظه پایین دست غشاء،  $L$  ضخامت غشاء،  $A$  سطح موثر غشاء،  $R$ ،  $T$  و  $\Delta P$  به ترتیب ثابت جهانی گازها، دما و فشار عبوری از غشاء می باشند.

- رویکرد دوم:

روش تاخیر زمانی برای تخمین ضریب نفوذ مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷]. فشار دی اکسیدکربن ابتدا به صورت غیرخطی و سپس به صورت یک تابع خطی از زمان رشد می کند. از نمودار فشار-زمان، همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود و با استفاده از معادله (۹)،

می شود. با توجه به این واقعیت که ضخامت غشاء در مقایسه با قطر آن بسیار کوچک است، از مقیاس (کوچک نمایی) در جهت شعاعی برای وضوح بهتر استفاده شده است. از موازنه جرم دو بعدی ناپایدار جهت فضای مورد مطالعه استفاده شده است. جریان گاز از قسمت بالای غشاء ( $z=L$ ) وارد شده و در یک زمان مشخص (زمان مرحله ناپایدار) از آن عبور و در پایین غشاء ( $z=0$ ) خارج می شود. دی اکسیدکربن به داخل غشاء نفوذ و اختلاف فشار متناسب با آن نیز در غشاء تغییر می کند.



شکل (۱): (الف) طرحی از غشای صفحه ای تحت (ب)

مقطع عرضی بخش مدل شده از غشاء

معادله پیوستگی حالت ناپایدار نفوذ دی اکسیدکربن در غشاء را می توان این گونه بیان کرد:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla P) = 0 \quad (1)$$

که در آن  $P$  فشار گاز،  $D$  ضریب نفوذ و  $t$  زمان می باشد.

شرایط مرزی حاکم بدین گونه می باشند:

$$\text{at } r=0, \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial r} = 0, \text{ axial symmetry} \quad (2)$$

$$\text{at } r=r_0, \mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0; \mathbf{N} = -D\nabla P \quad (3)$$

$$\text{at } z=0, P = P_0 \quad (4)$$

$$\text{at } z=L, -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = N_0 + k_p(P_b - P_0); \mathbf{N} = -D\nabla P \quad (5)$$

که  $N$  شار دی اکسیدکربن،  $N_0$  شار ورودی دی اکسیدکربن از سطح بالایی غشاء،  $k_p$ ،  $P_b$  و  $P_0$  به ترتیب ضریب انتقال جرم، فشار توده گاز و فشار اولیه می باشند.

مقادیر ضریب نفوذ و به همین ترتیب تراوایی (معادله (۸)) محاسبه می گردد.

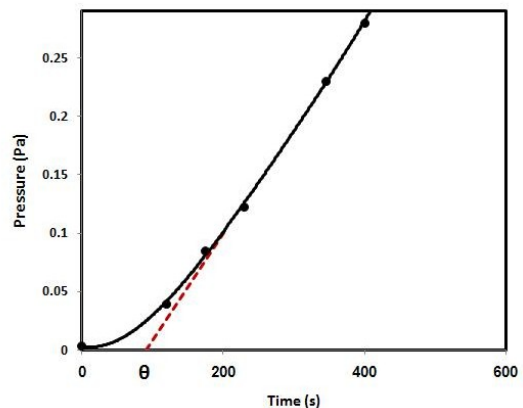
جدول (۱): مقادیر خصوصیات غشاء و پارامترهای مدل

Parameter	Value
Membrane diameter (mm)	47
Membrane effective diameter (mm)	45
Membrane thickness ( $\mu\text{m}$ )	20
Membrane effective area ( $\text{cm}^2$ )	15.90
Downstream volume of the membrane cell ( $\text{cm}^3$ )	23
Test pressure (cmHg)	62
Test temperature (K)	298
Gas flux ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )	$1.13 \times 10^{-9}$

تمامی مقادیر بالا در آزمایشگاه محاسبه شده.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (9)$$

که در اینجا  $\theta$  تاخیر زمانی می باشد.



شکل (۲): نمونه ای از تراوش دی اکسیدکربن در غشاء

### ۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

در اینجا تراوایی دی اکسیدکربن در حالت ناپایدار در غشاء مورد بررسی قرار گرفته است. اثر ترکیب درصد پلیمر در ساختار غشاء بر جداسازی دی اکسیدکربن مورد مطالعه قرار گرفته است. هم چنین اثر فشار بر مقادیر تراوایی در ترکیب درصدی مختلف پلیمر بررسی شده است.

#### ۳-۱ بردار شار دی اکسیدکربن در غشاء

شکل (۳) بردار جریان نفوذی دی اکسیدکربن در غشاء پلیمری صفحه ای تخت را نشان می دهد. گاز با جریان ثابت از قسمت بالادست غشاء ( $Z=L$ ) به سمت پایین دست غشاء ( $Z=0$ ) جریان می یابد. در شروع فرآیند، غلظت دی اکسیدکربن در غشاء صفر می باشد. جریان گاز در غشاء موجب ایجاد پروفایل غلظت در غشاء می شود. در راستای  $Z$ ، کاهش اندازه بردارهای جریان نفوذی گاز، نشانگر کاهش نفوذ در یک زمان مشخص می باشد. هم چنین جریان نفوذی در راستای  $x$ ، ناچیز می باشد.

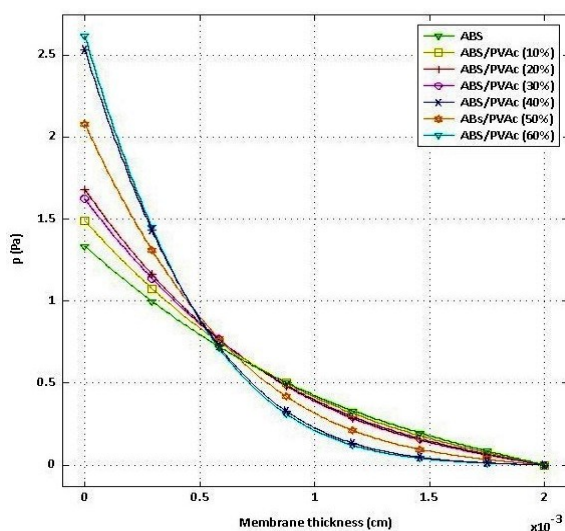
تغییرات غلظت دی اکسیدکربن در شکل (۴) مشاهده می شود. در قسمتهای بالای غشاء، بالاترین مقادیر غلظت مشاهده می شود در حالی که در قسمت پایینی

در مرحله بعدی، اثر فشار بر تراوایی با استفاده از دو رویکرد بالا بررسی شده است. با توجه به اینکه نفوذ مولکول های گاز در پلیمر وابسته به فشار نمی باشد [۲۸]، از مقادیر ضریب نفوذ در فشار ۱ بار در تمام مراحل استفاده شده است.

#### ۲-۲ خصوصیات فیزیکی و جزئیات عددی

خصوصیات فیزیکی برای تراوایی دی اکسیدکربن در حالت ناپایدار در یک غشای صفحه ای تخت به منظور حل معادلات بالا به همراه شرایط مرزی ارائه شده است. این خواص در جدول (۱) آورده شده اند. حل عددی معادلات حاکم بر مدل ارائه شده با بسته نرم افزاری COMSOL انجام شده است که این نرم افزار از روش اجزاء محدود با مش بندی منطبق بر آن و استفاده از روش تکرار با حل کننده های عددی استفاده می کند. از کامپیوتر IBM-PC-pentium 4 با CPU Intel 3.00 و 1.50 GB of RAM برای حل دسته معادلات بالا استفاده شده است.

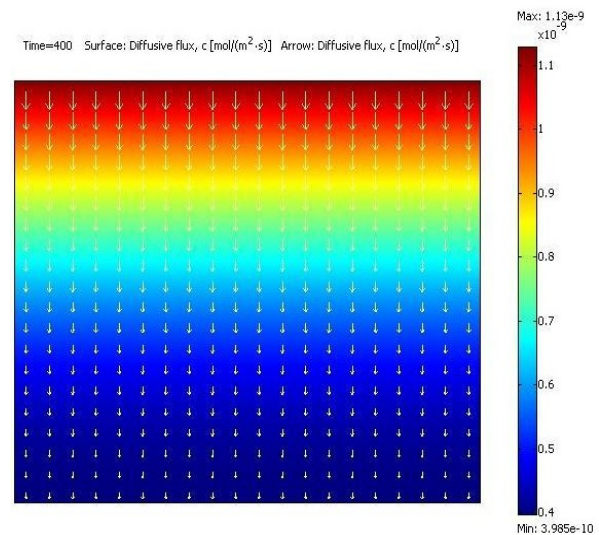
ضخامت غشاء را نشان می دهد. در ترکیب درصدی بالاتر پلی وینیل استات افت فشار بیشتری مشاهده می شود که این به دلیل تفاوت ضرایب نفوذ دی اکسیدکربن در پلیمر می باشد. همان گونه که مشاهده می شود، بیشتر کاهش فشار دی اکسیدکربن در نزدیکی قسمت بالای سطح غشاء صورت می پذیرد ( $L < 5\mu m$ ). این موضوع روشن است که در زمان مرحله ناپایدار، قبل از اینکه پروفایل فشار به شکل پایدار خود در آید، نفوذ در ورودی سطح غشاء زیاد بوده و این باعث افزایش افت فشار می شود.



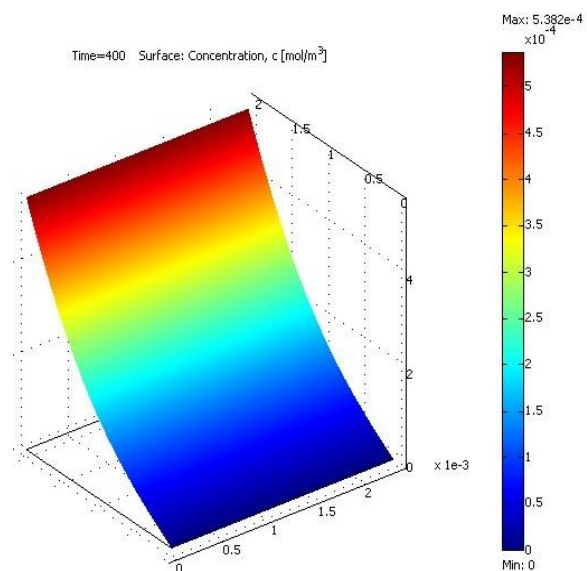
شکل (۵): تغییرات فشار در عبور از غشاء برای غشاهای آلیاژی مختلف

تغییرات فشار بر حسب زمان برای ترکیب درصدی متفاوت پلی وینیل استات در غشای آلیاژی در شکل (۶) مشاهده می شود. با افزایش ترکیب درصد پلی وینیل استات در غشای آلیاژی، زمان رسیدن به یک افت فشار مشخص افزایش یافته است. هم چنین با افزایش ترکیب درصد پلی وینیل استات تاخیر زمانی نیز افزایش یافته است. در این مورد مقادیر ضریب نفوذ کاهش یافته اند.

غشاء در جایی نزدیک  $Z=0$  غلظت دی اکسیدکربن صفر می باشد. هم چنین در راستای  $Z$  تغییر غلظت مشاهده نمی شود.



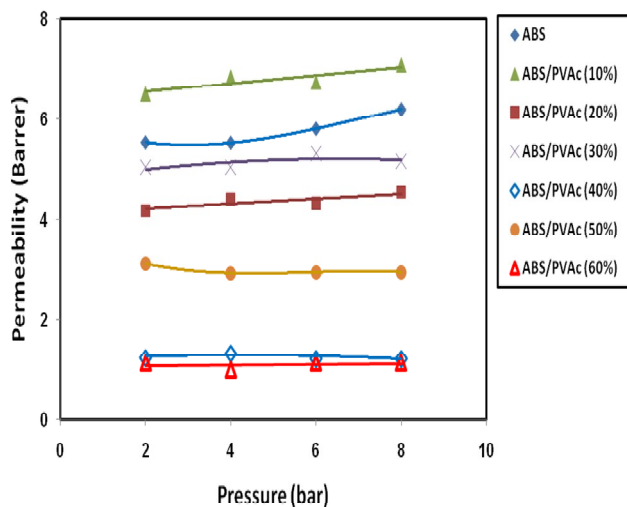
شکل (۳): شار نفوذی در غشاء (مقیاس در جهت شعاعی: ۱/۱۰۰۰)



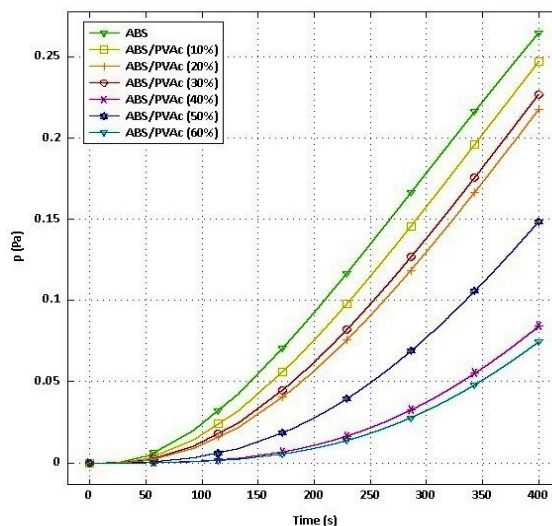
شکل (۴): گرادیان غلظت دی اکسیدکربن در غشاء

### ۲-۳ تغییرات فشار در غشاء

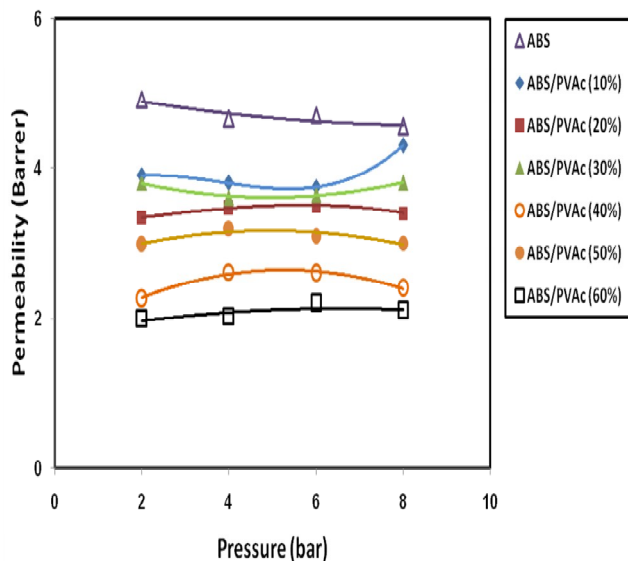
با توجه به اینکه جابجایی گاز در یک سیستم غشایی مورد بررسی قرار گرفته است، مطالعه توزیع فشار لازم به نظر می رسد. شکل (۵) تغییرات فشار بر حسب



شکل ۷: تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار در غشاهای آلیاژی مختلف (مدل ۱)



شکل (۶): تغییرات فشار بر حسب زمان برای غشاهای آلیاژی با محتوای پلی وینیل استات مختلف



شکل (۸): تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار در غشاهای آلیاژی مختلف (مدل ۲)

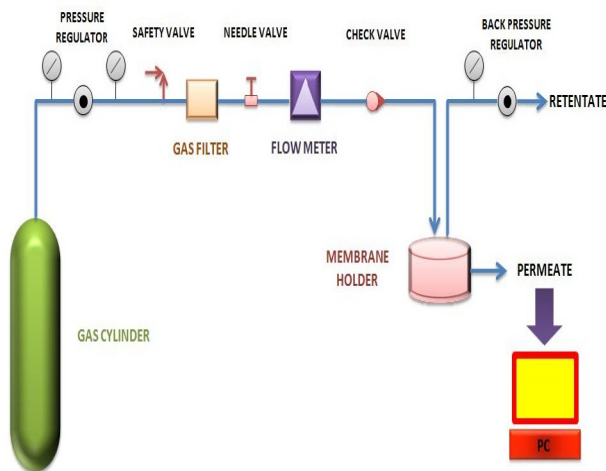
### ۳-۳ تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار

تراوایی دی اکسید کربن در غشاهای آلیاژی در بازه فشار ۲ تا ۸ بار با استفاده از دو رویکرد اشاره شده در بالا محاسبه شدند و نتایج در شکل های (۷ و ۸) نمایش داده شده اند. همان گونه که مشخص می باشد، تراوایی غشاهای نامبرده با تغییرات فشار، تغییر محسوسی نکرده است. رفتار خطی تراوایی بر حسب فشار قابل مشاهده می باشد. پیش بینی مدل سازی برای مناطقی که مقادیر آنها در آزمایشگاه محاسبه نشده است، به صورت خطوط به هم پیوسته در شکل ها قابل بیان می باشد. با مشاهده مقادیر، مشخص می شود که با افزایش ترکیب درصد پلی وینیل استات تراوایی کاهش یافته است.

### ۴- آزمایشگاهی

غشاهای آلیاژی ABS/PVAc - از وزن مولکولی بالای پلی وینیل استات (۱۷۰۰۰۰) برای تهیه غشاها استفاده شده است- با روش ریخته گری محلول و تبخیر حلال تهیه شدند. سپس، برای تخمین ضخامت نمونه غشاهای صفحه ای تخت، از آزمایشات SEM استفاده شد (شکل ۹).

جریان ماده تراوشی با توجه به نرخ آن به کمک یک جریان سنج اندازه گیری شد. فشار دو سر غشاء توسط یک فشارسنج دقیق ( Millipore Co., 0-14 BAR, USA ) خوانده شد.

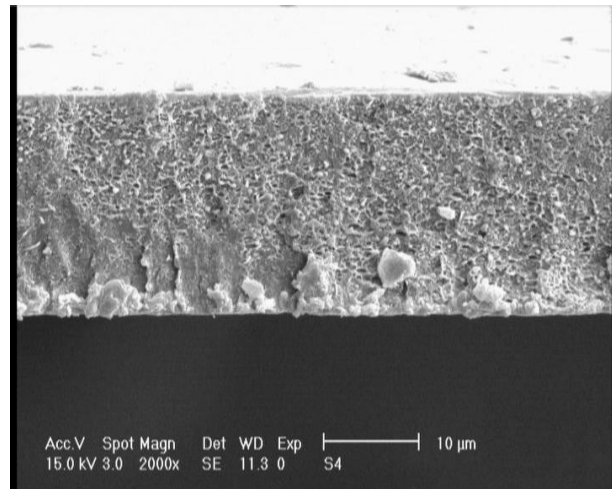


شکل (۱۰): طرح دستگاه آزمایشگاهی

#### ۵- ارزیابی مدل

دو مدل ارائه شده با استفاده از نتایج آزمایشگاهی ارزیابی شدند. تمام پارامترهای مورد استفاده در مدل سازی در جدول (۱) به صورت خلاصه آورده شده اند. به علاوه برای مقایسه بهتر، مقادیر آزمایشگاهی تراوایی و هم چنین ضرایب نفوذپذیری و انحلال پذیری وابسته به آنها، در جدول (۲) آورده شده اند.

حل معادلات به همراه شرایط مرزی آنها برای مقادیر مختلف غشاهای آلیاژی ABS/PVAc منجر به نتایج نشان داده شده در شکل های (۱۱ تا ۱۴) شده است. شکل (۱۱) انطباق نتایج مدل سازی با نتایج تجربی تراوایی دی اکسیدکربن را بر حسب ترکیب درصدی مختلف پلی وینیل استات نشان می دهد.



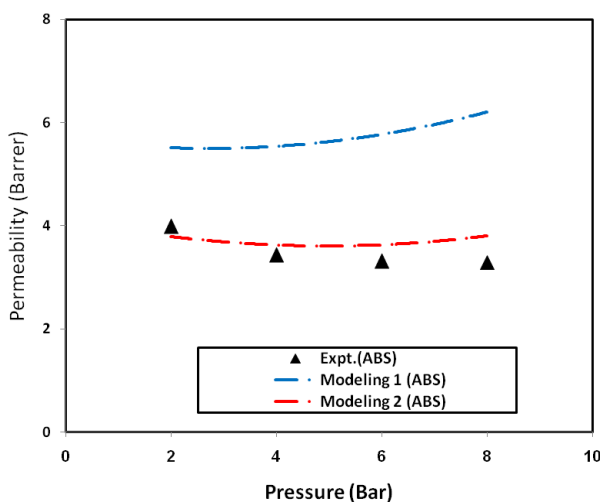
شکل (۹): تصویر SEM غشای آلیاژی حاوی ۱۰٪ وزنی پلی وینیل استات

تراوایی گاز به کمک دستگاه آورده شده در شکل (۱۰) اندازه گیری شده است. سلول غشایی مذکور از فولاد ضدزنگ ( Millipore Co., 00 47 45 XX USA ) با مساحت موثر  $15/90 \text{ cm}^2$  ساخته شده است. جهت تنظیم دقیق جریان از یک جریان سنج ساخته شده از فولاد ضدزنگ ( Fisher Co., USA ) استفاده شد. از یک رگولاتور فشار ( Parker- Hannifin Co., USA ) و یک رگولاتور فشار برگشتی ( GO Co., USA ) برای تنظیم فشار مطلوب استفاده شده است. هر دو رگولاتور از فولاد ضدزنگ (316L) ساخته شده اند. از یک فیلتر ( Gasklin<sup>®</sup> form Pall Co., USA ) با مشخصات (0.003 micron Teflon) با نگهدارنده ( AISI 316L ) ( holder ) بر سر جریان گاز استفاده شد تا هیچ ذره ای وارد غشاء نشود. برای محاسبه میزان انحلال پذیری گاز در پلیمر یک محفظه جذب ساخته شد. این محفظه شامل یک سیلندر ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به یک فشارسنج دقیق ( Bourdon Sedem, France ) و هم چنین یک شیر دیافراگمی ( electro-polished diaphragm valve, Swagelok Co., USA ) است که به سلول غشایی نامبرده شده در بالا متصل می شود. از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL30 برای آزمایشات SEM استفاده شد.



تراوایی دی اکسیدکربن رفتار مشخصی را نشان نمی دهد. با این وجود، کاملاً روشن است که در ترکیب درصدهای پایین پلی وینیل استات (۱۰٪ وزنی) به دلیل افزایش زنجیره های اصلی انعطاف پذیر در ساختار پلیمر، نفوذ بهتر دی اکسیدکربن در غشای آلیاژی حاصل می گردد. پلی وینیل استات دارای وزن مولکولی بالا (۱۷۰۰۰۰) می باشد. به همین دلیل غشاهای آلیاژی دارای ترکیب درصد بالای پلی وینیل استات از فشردگی بالایی برخوردارند. این باعث ایجاد شدن فضایی سخت برای نفوذ دی اکسید کربن می شود. به عبارت دیگر افزودن پیوندهای قطبی گروه کربونیل پلی وینیل استات (C=O) موجب برهم کنش خوبی با مولکول های قطبی دی اکسیدکربن شده و به این ترتیب انحلال پذیری افزایش می یابد. بنابراین، تراوایی دی اکسیدکربن از توازن بین این دو اثر حاصل می شود. با توجه به نتایج، تفاوت کمی که بین مقادیر آزمایشگاهی و پیش بینی های مدل دیده می شود، به دلیل انحلال پذیری گاز در پلیمر می باشد.

شکل های (۱۲، ۱۳ و ۱۴) ارزیابی مدل ها با مقادیر آزمایشگاهی تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب تابعی از فشار برای غشاهای آلیاژی ABS/PVAc، ABS و ۱۰ درصد وزنی را نشان می دهند.



شکل (۱۲): مقایسه پیش بینی مدل با نتایج آزمایشگاهی برای تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار در غشای ABS

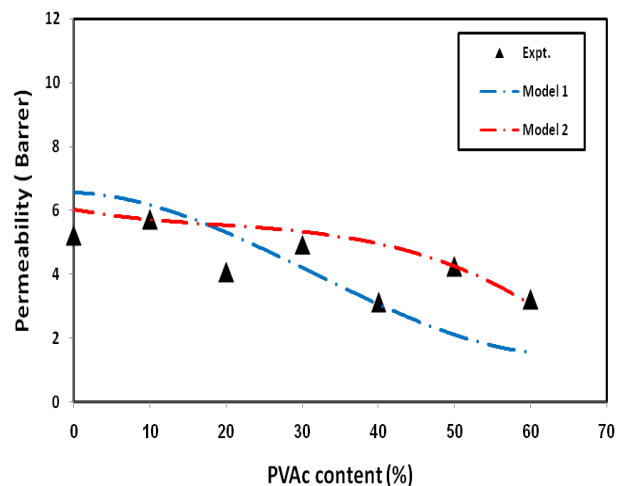
جدول (۲): داده های تراوایی، انحلال پذیری و نفوذپذیری دی اکسیدکربن در غشای آلیاژی

Membrane	<sup>a</sup> P <sub>CO2</sub>	<sup>b</sup> D <sub>CO2</sub>	<sup>c</sup> S <sub>CO2</sub>
ABS	5.22	0.222	235
ABS/PVAc (10 wt%)	5.72	0.179	320
ABS/PVAc (20 wt%)	4.06	0.141	289
ABS/PVAc (30 wt%)	4.93	0.152	324
ABS/PVAc (40 wt%)	3.12	0.062	499
ABS/PVAc (50 wt%)	4.25	0.092	463
ABS/PVAc (60 wt%)	3.22	0.058	559

<sup>a</sup> Permeability coefficient for CO<sub>2</sub> ;  $\times 10^{10}$  [cm<sup>3</sup>(STP)/cm/cm<sup>2</sup> s cmHg]

<sup>b</sup> Diffusivity coefficient for CO<sub>2</sub> ;  $\times 10^8$  [cm<sup>2</sup>/s]

<sup>c</sup> Solubility coefficient for CO<sub>2</sub> ;  $\times 10^3$  [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> cmHg]



شکل (۱۱): مقایسه پیش بینی مدل با نتایج آزمایشگاهی برای تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب محتوای پلی وینیل استات در غشاء

هر دو مدل مقادیری را پیش بینی کرده اند که با نتایج آزمایشگاهی تراوایی دی اکسیدکربن همخوانی خوبی دارند. با توجه به شکل (۱۱)، مدل دوم انحراف کمتری را از نتایج آزمایشگاهی دارد. با توجه به جدول (۲)،

## ۶- جمع بندی

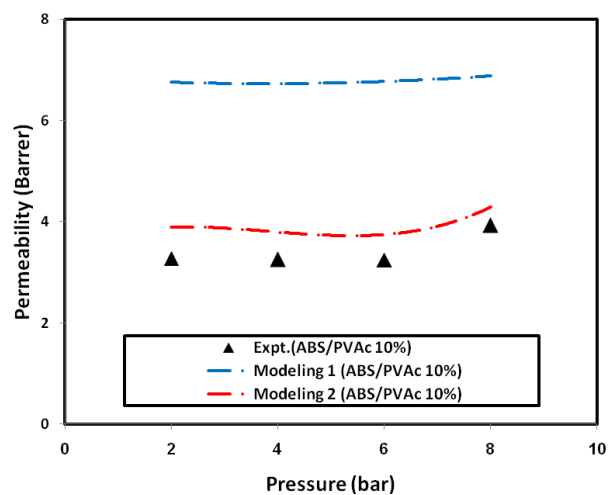
دو رویکرد متفاوت جهت توسعه یک مدل دو بعدی حالت ناپایدار جهت تراوایی دی اکسیدکربن در یک غشای پلیمری صفحه ای تخت جداساز گاز مورد استفاده قرار گرفته است. مدل، عبور شعاعی و محوری در غشاء را با توجه به مکانیسم انحلال-نفوذ در تراوایی گاز، بررسی می کند. مدل ها نشان می دهند که با افزایش ترکیب درصد پلی وینیل استات در غشای آلیاژی، مقادیر تراوایی کاهش یافته است.

نتایج مدل سازی برای عبور دی اکسیدکربن، با نتایج آزمایشگاهی محاسبه شده برای غشاهای آلیاژی ABS/PVAc مقایسه شده است. تراوایی گاز در ترکیب درصدهای مختلف پلیمر و هم چنین اثر فشار بر تراوایی مبنای اصلی مقایسه ها با مقادیر آزمایشگاهی هستند. پیش بینی های مدل سازی دارای همخوانی بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی، به خصوص با استفاده از رویکرد دوم، می باشند.

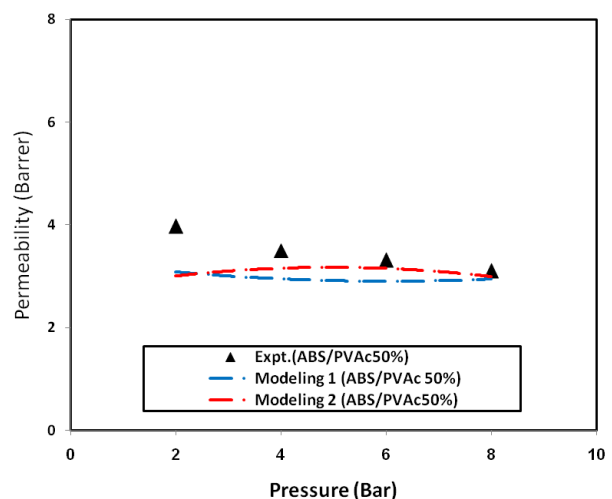
## مراجع

- [1] M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, (2009), "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", *Desalination*, 235, 199–244.
- [2] R.W. Baker, "(2004), *Membrane technology and applications*", 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd.
- [3] J.T. Houghton, (2001), *Climate Change 2001: "The Scientific Basis"*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [4] J.J. McCarthy, O.F. Canziani, N.A. Leary, D.J. Dokken, K.S. White, (2001), "*Climate Change 2001: Impacts, Adaptation, and Vulnerability*", Cambridge University Press, Cambridge.
- [5] J. Zhang, P.A. Webley, P. Xiao, (2008), "Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas",

در تمامی موارد، پیش بینی های مدل دارای همخوانی خوبی با مقادیر آزمایشگاهی هستند. هرچند در مدل دوم این انطباق دقیق تر می باشد. تغییرات ناچیزی که تراوایی با فشار دارد، می تواند به دلیل تغییر غلظت گاز دی اکسیدکربن با فشار باشد. در حضور هر مقدار مشخص از پلی وینیل استات، این غلظت دی اکسیدکربن است که باعث برهم کنش مناسب با گروه های قطبی پلی وینیل استات برای تراوایی اجزاء عبور کننده می شود.



شکل (۱۳): مقایسه پیش بینی مدل با نتایج آزمایشگاهی برای تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار در غشای ABS/PVAc 10%



شکل (۱۴): مقایسه پیش بینی مدل با نتایج آزمایشگاهی برای تراوایی دی اکسیدکربن بر حسب فشار در غشای ABS/PVAc 50%

- [15] M. Yoshino, K. Ito, H. Kita, K.-I. Okamoto, (2000), "Effects of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas-separation properties of poly(ethylene oxide) segmented copolymers", *Journal of Applied Polymer Science, Part B: Polym. Phys.*, 38, 1707-1715.
- [16] N.P. Patel, R.J. Spontak, (2004), "Gas-transport and thermal properties of a microphase-ordered poly(styrene-b-ethylene oxide-b-styrene) triblock copolymer and its blends with poly(ethylene glycol)", *Macromolecules*, 37, 2829-2838.
- [17] S.A. Hashemifard, A.F. Ismail, T. Matsuura, (2010), "Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models", *Journal of Applied Polymer Science*, 347, 53-61.
- [18] N. Follain, J.M. Valleton, L. Lebrun, B. Alexandre, P. Schaezel, M. Metayer, S. Marais, (2010), "Simulation of kinetic curves in mass transfer phenomena for a concentration-dependent diffusion coefficient in polymer membranes", *Journal of Membrane Science*, 349, 195-207.
- [19] Xu. He, J.A. Lie, E. Sheridan, M.B. Hagg, (2009), "CO<sub>2</sub> Capture by Hollow Fiber Carbon Membranes: Experiments and Process Simulations", *Energy Procedia*, 1, 261-268.
- [20] M. Safari, A. Ghanizadeh, M.M. Montazer-Rahmati, (2009), "Optimization of membrane based CO<sub>2</sub> removal from natural gas using simple models considering both pressure and temperature effects", *international journal of greenhouse gas control*, 3, 3-10.
- [21] S. Zhao, Zh. Li, Y. Liu, L. Wang, (2008), "Simulation of binary gas separation in hollow fiber membrane-acetylene dehydration", *Desalination*, 233, 310-318 .
- [22] M.H. Al-Marzouqi, M.H. El-Naas, S.A.M. Marzouk, M.A. Al-Zarooni, N. Abdullatif, R. Faiz, (2008), "Modeling of CO<sub>2</sub> absorption in membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.*, 59, 286-293.
- [6] X. Hu, J. Tang, A. Blasig, Y. Shen, M. Radosz, (2006), "CO<sub>2</sub> permeability, diffusivity and solubility in polyethylene glycol-grafted polyionic membranes and their CO<sub>2</sub> selectivity relative to methane and nitrogen", *Journal of Membrane Science*, 281, 130-138.
- [7] R. Du, X. Feng, A. Chakma, (2006), "Poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) / polysulfone composite membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, 279, 76-85.
- [8] C. Charmette, J. Sanchez, Ph. Gramain, A. Rudatsikira, (2004), "Gas transport properties of poly(ethylene oxide-coepichlorohydrin) membranes", *Journal of Membrane Science*, 230, 161-169.
- [9] A. Kohl, R. Nielsen, (1997), "Gas Purification", 5<sup>th</sup> ed., Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- [10] W.J. Koros, G.K. Fleming, (1993), "Membrane based gas separations", *Journal of Membrane Science*, 83, 1-80.
- [11] S. Kazama, S. Morimoto, S. Tanaka, H. Mano, T. Yashima, K. Yamada, K. Haraya, (2004), "Cardo polyimide membranes for CO<sub>2</sub> capture from flue gases, in: E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy (Eds.)", *Proceedings of Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Cheltenham, UK.
- [12] S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis, G.P. Sakellariopoulos, (1995), "Polymer membrane conditioning and design for enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Coal Sci. Tech.*, 24, 1927-1930.
- [13] W. Liang, C.R. Martin, (1991), "Gas transport in electronically conductive polymers", *Chem. Mater.*, 3, 390-391.
- [14] J. Petersen, K.V. Peinemann, (1997), "Novel polyamide composite membranes for gas separation prepared by interfacial polycondensation", *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 1557-1563.

- [26] M. Macchione, J.C. Jansen, G. De Luca, E. Tocci, M. Longeri, E. Drioli, (2007), "Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense Hyflon AD60X membranes: Influence of residual solvent", *Polymer*, 48, 2619-2635.
- [27] W.H. Lin, R.H. Vora, T.S. Chung, (2000), "Gas transport properties of 6FDAurene/1,4-phenyldiamine (pPDA) copolyimides", *Journal of Applied Polymer*, 38, 2703-2713.
- [28] C.J. Geankoplis, (1993), "*Transport processes and unit operations*", 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall.
- [23] M.H. Al-Marzouqi, M.H. El-Naas, S.A.M. Marzouk, N. Abdullatif, (2008), "Modeling of chemical absorption of CO<sub>2</sub> in membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.*, 62, 499-506.
- [24] R. Faiz, M.H. Al-Marzouqi, (2009), "Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using MEA in hollow fiber membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, 342, 269-278.
- [25] S. Shirazian, A. Moghadassi, S. Moradi, (2009), "Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions", *Simulation Modelling Practice and Theory*, 17, 708-718.

## Gas Permeation Modeling in a Flat Sheet Polymeric Membrane

Abtin Ebadi Amooghin<sup>1</sup>, Hamidreza Sanaeepur<sup>1</sup>, Abdolreza Moghadassi<sup>2</sup>, Ali Kargari<sup>3</sup>

1. *MSC in Chemical Engineering, University of Arak.*

2. *Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Arak.*

3. *Assistant Professor of Chemical Engineering, Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Mahshahr Campus.*

---

### ARTICLE INFO

---

#### Article history :

Received 13 September 2009

Received in revised form 17 Mar. 2010

Accepted 29 May 2010

---

#### Keywords:

Permeability  
2D modeling  
polymeric membrane  
diffusion coefficient

---

### ABSTRACT

A 2D mathematical model with two approaches for unsteady CO<sub>2</sub> permeation through a flat sheet polymeric gas separation membrane was developed. This model considered axial and radial transport in the membrane.

Modeling results for CO<sub>2</sub> transport, were compared with experimental data measured for the acrylonitrile butadiene styrene/poly vinyl acetate blend membrane. Gas permeability in various polymeric compositions and the effect of pressure on permeability are the main objectives of the comparisons. The model predictions were in excellent agreement with the experimental data.

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.