



توسعه یک مدل انتقال عمومی برای پیش بینی عملکرد جداسازی مخلوط گازهای اولفینی - پارافینی به وسیله غشاهای پلیمر شیشه‌ای

علی اصغر قریشی*، مه‌ری اصفهانیان

بابل، دانشگاه مازندران، مجتمع فنی و مهندسی بابل، صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۸۶/۴/۲۴، پذیرش: ۸۶/۸/۸

چکیده

جداسازی اولفین‌ها از پارافین‌ها یکی از مهم‌ترین فرایندهای صنعتی پتروشیمی است که در حال حاضر به کمک فرایندهای انرژی‌بر یا پیچیده انجام می‌پذیرد. در این راستا فرایندهای جداسازی غشایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این رو، توسعه یک مدل عمومی که به وسیله آن بتوان پدیده‌های انتقال اجزا را از میان غشا تفسیر کرد، نقشی اساسی در طراحی و کاربرد این فرایندها ایفا می‌کند. بررسی‌ها نشان می‌دهد، غشاهای پلیمری به ویژه پلیمرهای شیشه‌ای در جداسازی اولفین‌ها از پارافین‌ها خواص نسبتاً مطلوبی دارند. در این مطالعه، رفتار و جداسازی مخلوط‌های اولفینی - پارافینی به وسیله غشاهای پلیمر شیشه‌ای به سه روش مدل دوجذبی، مدل کلاسیک جذب - نفوذ و فرمول بندی استفان - ماکسول مدل سازی شد. سامانه‌های انتخاب شده برای بررسی صحت مدل‌های انتقال، جداسازی مخلوط اتان و اتیلن با غشای پلی‌آمید ۶FDA-۶FpDA و مخلوط پروپان و پروپیلن با غشای پلی‌آمید ۶FDA-TrMPD بوده است. نتایج نشان داد، مدل دوجذبی در هر حال قادر به پیش‌بینی درستی از عملکرد جداسازی مخلوط نیست. نتایج مدل‌سازی بر مبنای نظریه کلاسیک جذب - نفوذ بیانگر آن است که فقط با استفاده از داده‌های تراوایی مخلوط (نه تنها داده‌های خالص) برای تخمین ضرایب نفوذ، می‌توان نتایج رضایت‌بخشی به دست آورد که این امر مزیت پیش‌بینی عملکرد جداسازی مخلوط چندجزیی از داده‌های خالص را کم‌رنگ می‌سازد. در نهایت، مدل کلی انتقال برای مخلوط گازها از غشاهای پلیمری در چهارچوب ساز و کار استفان - ماکسول برای سامانه‌های چند جزئی ارائه شده است که در آن اثرپذیری شار یک جزء از برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی و سینتیکی بین اجزا و نیز جریان غیرگزیشتی توده‌ای در داخل پلیمر لحاظ شده است. نتایج نشان می‌دهد، این مدل تنها با استفاده از داده‌های جذب و تراوایی اجزای خالص می‌تواند عملکرد جداسازی مخلوط را بر حسب میزان تراوایی و گزینش‌پذیری به خوبی توصیف کند.

واژه‌های کلیدی

مدل، جداسازی،
غشا، اولفین،
پارافین

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

aa_ghoreyshi@yahoo.com

A Generic Model for Prediction of Separation Performance of Olefin/Paraffin Mixture by Glassy Polymer Membranes

A.A. Ghoreyshi* and M. Esfahanian

University of Mazandaran, P.O. Box: 484, Babol, Iran

Abstract

The separation of olefin/paraffin mixtures is an important process in petrochemical industries, which is traditionally performed by low temperature distillation with a high-energy consumption, or complex extractive distillation and adsorption techniques. Membrane separation process is emerging as an alternative for traditional separation processes with respect to low energy and simple operation. Investigations made by various researchers on polymeric membranes it is found that special glassy polymers render them as suitable materials for olefin/paraffin mixture separation. In this regard, having some knowledge on the possible transport mechanism of these processes would play a significant role in their design and applications. In this study, separation behavior of olefin/paraffin mixtures through glassy polymers was modeled by three different approaches: the so-called dual transport model, the basic adsorption-diffusion theory and the general Maxwell-Stefan formulation. The systems chosen to validate the developed transport models are separation of ethane-ethylene mixture by 6FDA-6FpDA polyimide membrane and propane-propylene mixture by 6FDA-TrMPD polyimide membrane for which the individual sorption and permeation data are available in the literature. A critical examination of dual transport model shows that this model fails clearly to predict even the proper trend for selectivities. The adjustment of permeabilities by accounting for the contribution of non-selective bulk flow in the transport model introduced no improvement in the predictability of the model. The modeling results based on the basic adsorption-diffusion theory revealed that in this approach only using mixed permeability data, an acceptable result is attainable which fades out the advantages of predictability of multicomponent separation performance from pure component data. Finally, the results obtained from the model developed based on Maxwell-Stefan formulation approach show a close agreement between the predicted values and experimental data in terms of permeabilities and selectivities. The results also indicate that kinetic coupling plays no role in transport across the membrane for the systems under study and can be ignored safely. However, the equilibrium coupling shown makes a major contribution to the transport via membrane and should be considered in the transport model using a proper equilibrium sorption isotherm.

Key Words

model, separation,
membrane, olefin,
paraffin

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: aa_ghoreyshi@yahoo.com

مقدمه

اولفین‌های اتیلن و پروپیلن دو ماده اساسی در صنایع، به ویژه صنعت پتروشیمی هستند که زیر بنای صنعت پلاستیک است. مقادیر زیادی از اتیلن و پروپیلن به عنوان خوراک اولیه در تولید پلاستیک‌هایی مانند پلی اتیلن و پلی پروپیلن به کار می‌رود. این مواد به دلیل مقدار قابل توجه فروش و نیز کاربردهای صنعتی همواره مورد توجه بوده‌اند [۱]. بخش اعظم تولید اولفین‌ها از راه کراکینگ هیدروکربن‌های C_4^+ و در پی آن واکنش‌های هیدروژن‌زدایی است. تبدیل تعادلی معمول واکنش‌های هیدروژن‌زدایی در حدود ۶۰-۵۰ درصد است. از این رو، مخلوطی از اولفین‌ها - پارافین‌ها تولید می‌شود که جداسازی آنها به دلیل خواص فیزیکی مشابه بسیار مشکل است [۲،۳]. در مطالعات اخیر Department Of Energy (DOE) تخمین زده شده که سالانه ۱۲ Quads (هر یک Quad معادل ۱۰^{۱۵} Btu است) انرژی برای تقطیر اولفین - پارافین استفاده می‌شود [۴]. بخش اعظم این هزینه را جداسازی اولفین از پارافین تشکیل می‌دهد که این موضوع ضرورت ارتقای فناوری جداسازی این مخلوط را مطرح ساخته است. در این راستا، فناوری جداسازی جدید با عملیات واحد سنتی به رقابت می‌پردازد.

هم اکنون، جداسازی مخلوط اولفین - پارافین به وسیله تقطیر در دمای پایین با مصرف انرژی زیاد یا فرایندهای پیچیده تقطیر استخراجی یا جذب سطحی انجام می‌شود [۴]. بنابراین، فناوری‌های جداسازی با تکیه بر صرفه‌جویی انرژی از ارجحیت برخوردارند. از یک سو نشان داده شده است، جداسازی گازها با استفاده از غشا اثر بسزایی در کاهش مصرف انرژی دارد [۵-۷]. از سوی دیگر، جداسازی اولفین‌ها - پارافین‌ها، یکی از مهم‌ترین اهداف جداسازی غشایی است که در چند سال آینده به شکل تجاری توسعه خواهد یافت. این امر ناشی از پتانسیل رشد زیاد جداسازی غشایی با توجه به مصرف انرژی پایین و عملکرد ساده آن است [۸].

مطالعات بی‌شماری درباره استفاده از انتقال آسان‌شده با استفاده از غشاهای مایع یا غشاهای برپایه تبادل یونی، که شامل یون‌های نقره در ترکیب با یک عامل فعال هستند، انجام شده است [۹-۱۲]. یادآور می‌شود، این غشاها دارای گزینش پذیری و تراوایی نسبتاً زیادی هستند. اما، به دلیل عدم پایداری مناسب کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین، پلیمرهای کشسان جداسازی ناچیزی را در مخلوط‌های اولفینی - پارافینی فراهم می‌سازند. برای مثال، غشاهای لاستیک سیلیکون، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) دارای گزینش پذیری حدود یک برای مخلوط پروپان - پروپیلن هستند [۱۳، ۱۴]. در این راستا، پلیمرهای شیشه‌ای به علت ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد، کاربردهای فراوانی را به عنوان غشا در فرایندهای جداسازی گازها به

خود اختصاص داده‌اند.

در حال حاضر، پلی‌آمیدها به ویژه FDA ۶ به دلیل تراوایی و گزینش پذیری بسیار زیاد آنها در جداسازی گازها، یکی از مطلوب‌ترین مواد غشایی به عنوان پلیمر شیشه‌ای هستند [۱۹-۱۵]. این امر به دلیل خواص بسیار خوب آن در تسهیل پدیده انتقال است. وجود گروه‌های CF₃ نیز باعث ایجاد فاصله‌های بین مولکولی شده که این امر برای توزیع حجم آزاد پلیمر لازم است. البته، اطلاعات محدودی درباره عملکرد جداسازی اولفین و پارافین بر مبنای FDA ۶ وجود دارد.

بیکل و کوروس [۸] دریافتند، گزینش‌پذیری ایده‌آل در FDA-IPDA، FDA-mPD و FDA-FpDA برای مخلوط اتیلن - اتان در محدوده ۳/۳-۴/۴ و گزینش‌پذیری ایده‌آل برای پروپیلن - پروپان در محدوده ۱۰-۱۶ است. همچنین، تاناکا و همکاران گزینش‌پذیری ایده‌آل اتیلن - اتان و پروپیلن - پروپان را در FDA-TrMPD به ترتیب ۲/۹ و ۱۱ گزارش کرده‌اند [۱۴]. البته قبلاً از TrMPD یا DAM در مواد غشایی پلی‌آمید استفاده می‌شد. در این حالت گروه‌های متیل باعث ایجاد فاصله بین مولکولی در شبکه پلیمری می‌شود. همچنین، از TAB نیز در مواد پلی‌پیرولیدون استفاده گردیده است [۲۰-۲۲]. این پلیمر مسطح و بسیار کاراست و باعث استحکام خوبی در شبکه پلیمری می‌شود. یک دی‌آمین دیگر با فاصله‌های مولکولی قابل توجه در شبکه پلیمری FDA-FpDA است. ترکیب این مونومر با ساختار پلیمری شبیه به مونومر DAM است و بنابراین روش ساخت اضافی برای این حالت نیاز نیست. همچنین، DMDA ۳۳ نیز به شکل پلی‌آمید استفاده می‌شود. ساختار این مونومرها در جدول ۱ نشان داده شده است.

گزینش‌پذیری چند غشای پلی‌آمیدی دیگر نیز برای مخلوط گازها، به ویژه برای مخلوط اتیلن - اتان و پروپیلن - پروپان اندازه‌گیری شده است [۲۳، ۲۴]. برخی از محققان گزینش‌پذیری را برپایه نسبت تراوش گازهای خالص و برخی دیگر بر حسب میزان گاز عبوری در سمت تراوش یافته زیر خلاء غشا، بیان کرده‌اند. البته شایان ذکر است که در شرایط عملیاتی، کشسان شدن غشا و کاهش تراوش رخ می‌دهد که باعث کاهش گزینش‌پذیری می‌شود.

مطالعات اندکی نیز برای جداسازی اولفین‌ها از پارافین‌ها به وسیله پلیمرهای جامد پلی‌آمید بدون حامل انجام شده است. مثالی از این پلیمرها PPO (poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)) است که به همراه پلیمرهای دیگر در جداسازی مخلوط اولفین از پارافین به کار می‌رود [۲۵]. به عنوان مثال ضریب تراوایی برای پروپیلن با استفاده از این پلیمر در محدوده ۲-۱۲ barrer (STP)/cm.s.cm(Hg) (1 barrer = ۱۰^{۱۰} cm^۳) و عامل جداسازی یا گزینش‌پذیری آن در برابر پروپان در محدوده ۷۰-۲۰ است [۲۶]. در این راستا، اکاموتو و همکاران [۲۷] نیز جداسازی و

جدول ۱- ساختار برخی مونومرها.

	4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydrid	6FDA
	1,2,4,5-tetraaminobenzene	TAB
	diaminomesitylene (trimethylphenylenediamine)	DAM (TrMPD)
	3,3'-dimethyl dianiline	33'DMDA
	hexafluoro-isopropylidene dianiline	6FpDA

است. سامانه‌های در نظر گرفته شده برای امتحان مدل‌های ارائه شده، با توجه به در دسترس بودن داده‌های تجربی مربوط به جذب و تراوایی آنها، مخلوط اتان - اتیلن با نسبت ۵۰:۵۰ به وسیله پلیمر ۶FDA-۶FpDA در دمای ۳۰۸ K [۸] و مخلوط پروپان - پروپیلن با نسبت ۵۰:۵۰ به وسیله پلیمر ۶FDA-TrMPD در دمای ۳۲۳ K [۱۴] بوده است.

توسعه و امتحان مدل انتقال دوجذبی

بر اساس نظریه جذب - نفوذ فرایند تراوش از میان غشا مرکب از دو مرحله جذب و نفوذ است که هرکدام از آنها در دو حالت مختلف انحلال و تراوش دو جذبی انجام می‌گیرد.

مدل انحلال دوجذبی

مفهوم دو یا تعداد حالات بیشتر برای جذب نفوذکننده‌ها اولین بار توسط بارر [۲۸] به کار گرفته شد. سپس، ساز و کار جذب به شکل نهایی آن توسط سایر محققان [۲۹] به عنوان مدل دوجذبی بیان شد. در این مدل فرض می‌شود که پلیمر شامل زنجیره‌های پیوسته‌ای است که در بین آنها حفره‌های ریز، به شکل ثابت وجود دارند. ساز و کار دوجذبی به شکل عبارت‌های مرکب از انحلال‌پذیری قانون هنری (حل شدن در میان زنجیره‌های پیوسته پلیمر) و جذب از نوع لانگمیر (جذب در ریزحفره‌ها) بیان می‌شود. فرضیات اساسی در این معادله عبارتند از:

تراوش ۳،۱- بوتادی ان و n- بوتان را در غشاهای پلیمری ۶FDA-TrMPD، ۶FDA-DDBT و PPO در ۳۲۳ K بررسی کرده‌اند. آنها مشاهده کردند، ضریب تراوایی ۳،۱- بوتادی ان در محدوده وسیع ۲۰۰-۴۰۰ barrer و گزینش‌پذیری ایده‌آل ۳،۱- بوتادی ان و n- بوتان نیز در محدوده وسیع ۲۰۰-۳۰۰ در فشار ۱ atm است. آنها گزینش‌پذیری مخلوط دو هیدروکربن مزبور را در محدوده ۷۶ تا ۷۳ برابر گزینش‌پذیری ایده‌آل گزارش کردند که این امر مربوط به اثر نرم‌شدگی غشا به وسیله ۳،۱- بوتادی ان است.

برای توصیف عملکرد جداسازی مخلوط این گازها مدل انتقال دوتایی معرفی شده است، هر چند صحت نتایج حاصل از این مدل همواره قابل تایید نیست. پیش‌بینی عملکرد پلیمرهای شیشه‌ای در جداسازی مخلوط گازهای اولفینی - پارافینی معمولاً دشوار بوده و نیازمند توصیف درست پدیده‌های پیچیده رخ‌دهنده در درون غشاست. از این رو، داشتن اطلاعاتی درباره ساز و کارهای انتقال محتمل در فرایندهای غشایی می‌تواند نقشی اساسی را در طراحی و کاربرد آنها ایفا کند.

در این کار پژوهشی، فرایند انتقال از میان غشاهای پلیمر شیشه‌ای، که منجر به جداسازی گزینش‌پذیر اجزای نفوذ کننده می‌شود، با استفاده از مدل انتقال دوجذبی، مدل کلاسیک جذب - نفوذ و مدل استفان - ماکسول مدل‌سازی شده است. سپس، میزان تراوایی و گزینش‌پذیری مخلوط‌های اولفینی - پارافینی با استفاده از این مدل‌ها پیش‌بینی شده

ترکیبی لانگمیر، D_D ثابت نفوذ هنری که نشان دهنده تحرک جزء در مد محلول است، D_H ثابت نفوذ لانگمیر که نشان دهنده حرکت مواد در منطقه حجم آزاد است و C_H ثابت ظرفیت لانگمیر است که نمایانگر حجم آزاد در شبکه شیشه ای پلیمر و ماهیت نامتعادل آن است. این مدل برای یک مخلوط n جزئی به شکل زیر توسعه می یابد:

$$P_i = K_{Di} D_{Di} + \frac{C_{Hi} D_{Hi} b_i}{\sum_{j=1}^n 1 + b_j P_j} \quad (4)$$

که معادله بالا برای هر جزء i در یک مخلوط n جزئی است. بنابراین، مدل دوجذبی برای جداسازی یک مخلوط دوجزئی با یک غشا (یک سامانه سه جزئی) پنج پارامتر K_{Di} ، C_{Hi} ، b_i ، D_{Di} و D_{Hi} را برای یک جزء معرفی می کند که سه پارامتر اول از داده های جذب هم دمای تعادلی و دو پارامتر باقی مانده از اطلاعات تجربی مربوط به میزان تراوایی گازها از میان پلیمر به دست می آیند.

نتایج مربوط به مدل انتقال دوجذبی

برای بررسی کارآمدی این مدل در پیش بینی عملکرد جداسازی مخلوط های اولفینی - پارافینی، دو سامانه شامل مخلوط اتان - اتیلن با نسبت مولی ۵۰:۵۰ در پلیمر FDA-6FpDA در دمای $308 K$ [۸] و پروپان - پروپیلن با نسبت مولی ۵۰:۵۰ در پلیمر FDA-TrMPD در دمای $323 K$ [۱۴] در نظر گرفته شده است. نتایج مربوط به مدل دوجذبی براساس دو عامل ضریب تراوایی و گزینش پذیری توضیح داده می شوند که به شکل معادلات زیر بیان می شوند:

$$P_A = \frac{N_A}{(p_1 - p_2)/1} = \frac{N_A}{\Delta p / 1} \quad (5)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{J_A / J_B}{x_A / x_B} = \left(\frac{P_A}{P_B} \right) \left(\frac{\Delta p_A / x_A}{\Delta p_B / x_B} \right) \quad (6)$$

همان طور که قبلاً گفته شد، منحنی جذب هم دمای گازها در پلیمرهای شیشه ای با استفاده از مدل انحلال دوجذبی بیان می شود. به کمک برازش غیرخطی داده های جذب [۸، ۱۴] براساس معادله (۱) پارامترهای مدل دوجذبی برای اجزای خالص اتان، اتیلن، پروپان و پروپیلن معین شده که در جدول ۲ گزارش شده اند. شکل های ۱ و ۲ نیز به ترتیب بیانگر انطباق بسیار خوب داده های تجربی و مقادیر محاسبه شده حاصل از معادله یاد شده با توجه به پارامترهای درج شده در جدول ۲ است.

۱- دو حالت جذب به طور هم زمان رخ می دهند.

۲- دو حالت همیشه در حال تعادل اند.

۳- تراوش کننده های جذب شده در حالت لانگمیر کاملاً نامتحرک هستند.

۴- نفوذ فقط برای مولکول های حل شده در حالت هنری رخ می دهد.

۵- میزان جذب گاز در پلیمر به ازای فشار اعمالی p به شکل زیر است [۳۰]:

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

که در آن C غلظت کل، C_D غلظت حاصل از جذب در حالت هنری، C_H غلظت حاصل از پرشدن حفره ها، k_D ثابت جذب قانون هنری، C'_H ثابت اشباع حفره، b ثابت میل ترکیبی حفره و p فشار است. بنابراین عبارت اول میزان جذب، معرف جذب هنری و عبارت دوم معرف جذب لانگمیر است. در توسعه این مدل برای پیش بینی رفتار جذبی یک مخلوط، فرض می شود که اجزا در مخلوط تنها برای جذب شدن در موقعیت های لانگمیر رقابت می کنند و هیچ رقابتی برای جذب در مواضع هنری بین آنها وجود ندارد. از این رو، می توان مدل توسعه یافته هنری - لانگمیر برای مخلوط گازها را به شکل زیر بیان کرد:

$$C_i = K_{Di} P_i + \frac{C_{Hi} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (2)$$

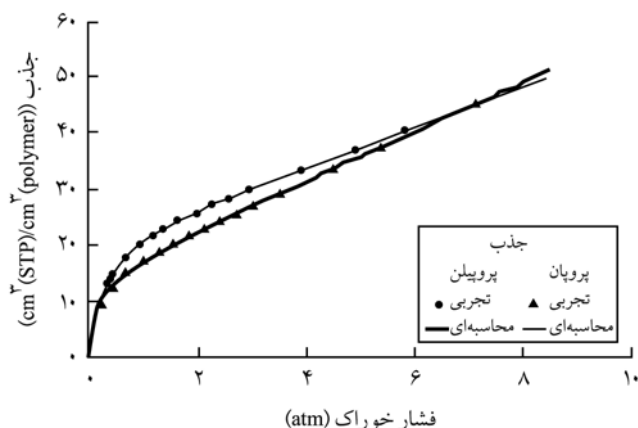
که معادله بالا برای هر جزء i در یک مخلوط n جزئی است. یادآور می شود، پارامترهای هر جزء در مخلوط همان پارامترهای محاسبه شده از داده های جذب هم دمای اجزای خالص است.

مدل تراوش دوجذبی

در راستای مدل دوجذبی ارائه شده برای بیان جذب تعادلی اجزا، تغییرات تراوایی گازها با فشار در پلیمرهای شیشه ای نیز معمولاً با مدل انتقال دوجذبی و مدل عدم تحرک جزئی ارائه شده است. این مدل های انتقال گاز با توجه به قانون هنری و لانگمیر در این نوع از غشاها استفاده می شود. رابطه فشار با تراوش برای یک جزء خالص به شکل زیر نشان داده می شود [۳۱]:

$$P = K_D D_D + \frac{C_H D_H b}{1 + b p} \quad (3)$$

که در آن P ضریب تراوایی، p فشار، K_D ثابت هنری، b ثابت میل



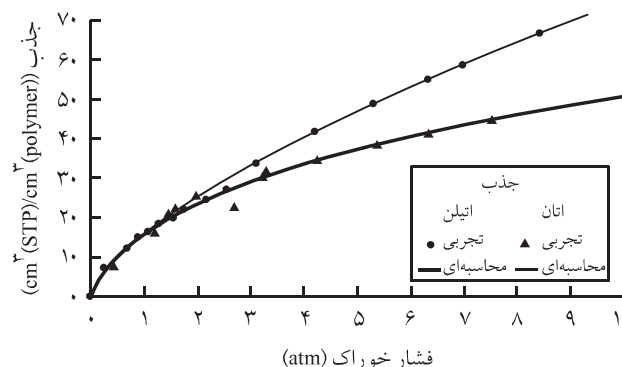
شکل ۲- منحنی برازش شده جذب هم‌دمای پروپان و پروپیلن براساس مدل دوجذبی و داده‌های تجربی در پلیمر 6FDA-6FpDA در دمای ۳۲۳ K [۱۴].

گمان می‌رفت این امر ممکن است ناشی از نادیده گرفتن سهم جریان گزینش ناپذیر توده‌ای باشد. برای پیش‌بینی تراوش اجزا در یک مخلوط گازی از میان یک غشای پلیمری، معمولاً از آثار شار گزینش ناپذیر توده‌ای صرف نظر می‌شود. پاول و ابرالیمما [۳۲] اولین کسانی بودند که به اهمیت شار توده‌ای (سامانه) پی بردند و در ادامه کامارودین و کوروس [۳۳] اهمیت سهم شار توده‌ای را در مدل دوجذبی برای پیش‌بینی درست تراوش اجزا در آزمایش‌های مخلوط‌گازی نشان دادند. به عقیده آنها سهم شار غیرنفوذی باید از تراوایی کل کم شود و ضریب تراوایی واقعی به شکل زیر محاسبه شود:

$$P_A^* = (1 - \Pi_A^{\text{bulk}}) P_A = \frac{w_{A1}(1+r)P_A}{\ln[1/(1-w_{A1}(1+r))]} \quad (7)$$

$$P_B^* = (1 - \Pi_B^{\text{bulk}}) P_B = \frac{w_{B1}(1+r)P_B}{\ln[1/(1-w_{B1}(1+r))]} \quad (8)$$

بر اساس معادلات (۷) و (۸) تراوایی واقعی اجزا در مخلوط با در نظر داشتن اثر شار توده‌ای و کم کردن سهم آن در ضرایب تراوش، محاسبه



شکل ۱- منحنی برازش شده جذب هم‌دمای اتان و اتیلن براساس مدل دوجذبی و داده‌های تجربی در پلیمر 6FDA-6FpDA در دمای ۳۰۸ K [۸].

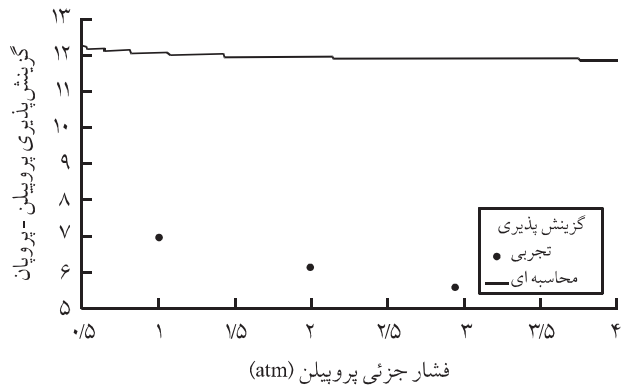
همان‌طور که بیان شد، مدل تراوش دوجذبی مشابه مدل انحلال دوجذبی است، با این تفاوت که به جای جذب، میزان تراوایی برحسب تابعی از فشار بیان می‌شود (طبق معادله (۳)). بررسی شده است که می‌توان این مدل را برای هر جزء i در یک مخلوط n جزئی طبق معادله (۴) تعمیم داد. پارامترهای K_D ، C_H و b به دست آمده از داده‌های جذب در این مدل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در ادامه از برازش مقادیر مربوط به ضریب تراوش اجزا در حالت خالص در فشارهای مختلف می‌توان به پارامترهای D_H و D_D دست یافت. از این رو، با استفاده از پارامترهای به دست آمده از برازش داده‌های جذب، یعنی K_D ، C_H و b که در جدول ۲ داده شده است، از برازش غیرخطی داده‌های تجربی مربوط به ضریب تراوایی اجزای مختلف [۸، ۱۴] با معادله (۴) پارامترهای نفوذی مدل انتقال دوجذبی مقادیر D_H و D_D محاسبه شد که جدول ۳ نشان‌دهنده این مقادیر است.

در مرحله بعد، از نسبت ضریب تراوایی محاسبه شده برای اجزا در فشارهای مختلف در مخلوط براساس معادله (۴)، میزان گزینش پذیری بر حسب فشار در سامانه‌های مورد نظر به دست آمده که در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

ملاحظه می‌شود که در مدل تراوش دوجذبی پیش‌بینی خوبی درباره گزینش‌پذیری اجزای مورد بحث در مخلوط‌ها انجام نمی‌شود. در ابتدا

جدول ۲- پارامترهای مدل انحلال دوجذبی.

پلیمر	دما (K)	C_H^1 (cc(STP)/cm ³)	b (1/atm)	K_D (cc (STP)/cm ³ (atm))	گاز
6FDA-6FpDA	۳۰۸	۳۴/۸۳	۰/۶۷۱۴	۲/۰۱۴	اتان
6FDA-6FpDA	۳۰۸	۳۰/۵۱	۰/۵۰۸	۴/۹۳۱	اتیلن
6FDA-TrMPD	۳۲۳	۱۴/۰۸	۸/۱۱	۴/۳۷۳	پروپان
6FDA-TrMPD	۳۲۳	۲۰/۸۶	۴/۳۷	۳/۴۱۸	پروپیلن



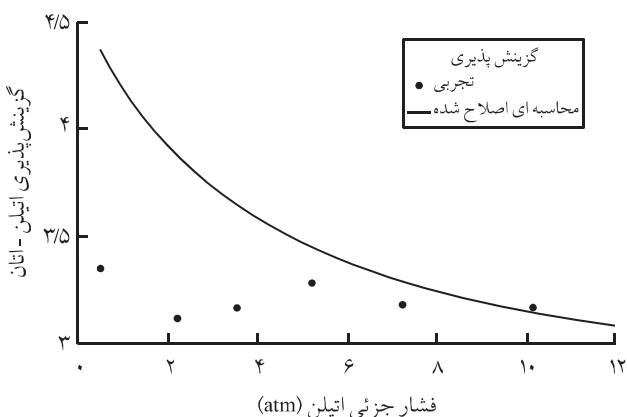
شکل ۴- گزینش پذیری پروپان - پروپیلن حاصل از مدل تراوش دوجذبی با نسبت ۵۰:۵۰ در مقایسه با مقادیر تجربی [۱۴].

حاصل ضرب ضریب نفوذ متوسط D و ضریب جذب S تعریف می شود. با صرف نظر کردن از فشار جریان خروجی نسبت به فشار خوراک و نیز با فرض عدم برهم کنش در مخلوط دوتایی، عامل گزینش پذیری از معادله (۷) را می توان به یک عامل جداسازی ایده آل تبدیل کرد که با α^* نشان داده می شود.

از آن جا که داده های تراوایی اجزا در مخلوط فقط برای سامانه پروپان - پروپیلن [۱۴] موجود است، بنابراین در ادامه نتایج مدل کلاسیک جذب - نفوذ برای این سامانه بررسی می شود که داده های جذب آن با مدل دوجذبی هنری - لانگمیر قبلاً برازش شده و پارامترهای معادله معین شده اند (جدول ۲).

تعیین ضریب نفوذ وابسته به غلظت

با استفاده از داده های تجربی تراوایی و جذب اجزا در داخل پلیمر، ضرایب



شکل ۵- گزینش پذیری اتان - اتیلن حاصل از مدل تراوش دوجذبی با در نظر گرفتن شار توده ای با نسبت ۵۰:۵۰ در مقایسه با مقادیر تجربی [۸].

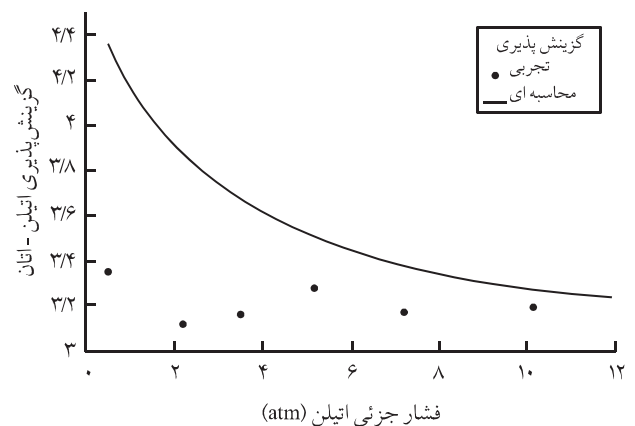
جدول ۳- پارامترهای مدل تراوش دوجذبی برای سامانه های اتان - اتیلن و پروپان - پروپیلن.

گاز	R	D_H (cm ² /s)	D_D (cm ² /s)
اتان	۰/۹۹۰۲۶	$2/07 \times 10^{-10}$	$7/039 \times 10^{-9}$
اتیلن	۰/۹۹۳۱۷	$7/673 \times 10^{-9}$	$7/236 \times 10^{-9}$
پروپان	۰/۹۵۲۱۹	$2/759 \times 10^{-10}$	$2/978 \times 10^{-9}$
پروپیلن	۰/۹۹۸۷۸	$4/661 \times 10^{-9}$	$4/488 \times 10^{-8}$

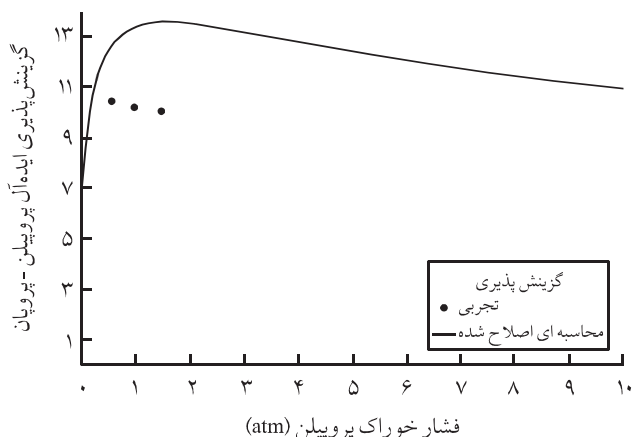
و در نهایت از نسبت گرفتن اجزای مخلوط، ضریب گزینش پذیری حاصل شد که شکل های ۵ و ۶ این نتایج را نشان می دهد. همان طور که در این شکل ها ملاحظه می شود، حتی با در نظر گرفتن شار توده ای نیز بهبودی در نتایج مربوط به گزینش پذیری حاصل نمی شود. بنابراین، می توان گفت که با وجود برخی از نتایج مناسب آمده در مراجع مختلف، مدل انتقال دوجذبی حتی با در نظر گرفتن اثر شار توده ای در پیش بینی عملکرد جداسازی غشایی اولفین ها - پارافین ها مفید نیست.

مدل کلاسیک جذب - نفوذ

بر اساس مدل کلاسیک جذب - نفوذ برای پلیمرهای شیشه ای، که مشابه نظریه انحلال - نفوذ برای تراوش اجزای گازی در پلیمرهای کشسان است، ابتدا اجزای تراوش کننده از میان غشا در داخل خلل و فرج پلیمر جذب می شود که این میزان جذب بستگی به فشار توده گاز در تماس با غشا دارد. سپس، این اجزا با توجه به قدرت تحرک مولکولی، که به اندازه مولکول بستگی دارد، از میان غشا نفوذ می کنند. بنابراین، پدیده های تراوایی، جذب و نفوذ عوامل اساسی در انتقال از میان غشا هستند. ضریب تراوایی نیز به وسیله مدل جذب - نفوذ به شکل



شکل ۶- گزینش پذیری اتان - اتیلن حاصل از مدل تراوش دوجذبی با نسبت ۵۰:۵۰ در مقایسه با مقادیر تجربی [۸].



شکل ۷- پیش بینی گزینش پذیری ایده آل در مخلوط ۵۰:۵۰ پروپان - پروپیلن در دمای ۳۲۳ K در [۱۴].

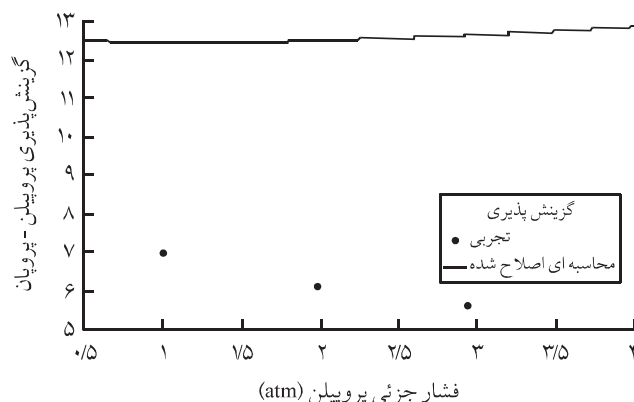
پیش بینی نتایج جداسازی مخلوط گازها

با در دست داشتن پارامترهای ضرایب نفوذ وابسته به غلظت و محاسبه ضرایب جذب، محاسبه تراوایی اجزا در حالت خالص و نسبت آنها به عنوان گزینش پذیری ایده آل انجام شد که نتیجه آن در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان طور که در این شکل دیده می شود، گزینش پذیری ایده آل که از نسبت تراوایی اجزا در حالت انتقال خالص از میان غشا معین می شود با مقادیر تجربی گزینش پذیری در حالت مخلوط تفاوت زیادی دارد. در هر حال، غلظت (C) به کار رفته در معادله تجربی (۹) میزان جذب اجزا در حالت خالص است که به طور مطلوبی گزینش پذیری اجزا در حالت مخلوط پیش بینی نمی شود. برای بهبود این امر پیشنهاد می شود که در معادله (۹) به جای غلظت اجزا در حالت خالص از غلظت هر جزء در حالت مخلوط با استفاده از معادله (۲) استفاده شود و سپس ضرایب D_0 و γ برای هر جزء در مخلوط طبق برازش غیرخطی محاسبه شود. از این رو، ضریب نفوذ هر جزء در مخلوط براساس داده های تراوایی تجربی و پیش بینی میزان جذب (غلظت جذب شده) هر جزء در مخلوط، محاسبه و در ادامه به وسیله معادله (۹) مقادیر D_0 و γ معین شد. پارامترهای مربوط به ضرایب نفوذ اجزای حاصل از این راه در جدول ۵ درج شده است.

جدول ۵. پارامترهای ضرایب نفوذ تصحیح شده با استفاده از غلظت مخلوط.

گاز	D_0 (cm ² /s)	γ
پروپان	$7/747 \times 10^{-10}$	۰/۰۷۱۹۸
پروپیلن	$7/۰۱۵ \times 10^{-8}$	۰/۰۵۴۳۷



شکل ۸- گزینش پذیری پروپان - پروپیلن حاصل از مدل تراوش دو جذبی با در نظر گرفتن شار توده ای با نسبت ۵۰:۵۰ در مقایسه با مقادیر تجربی [۱۴].

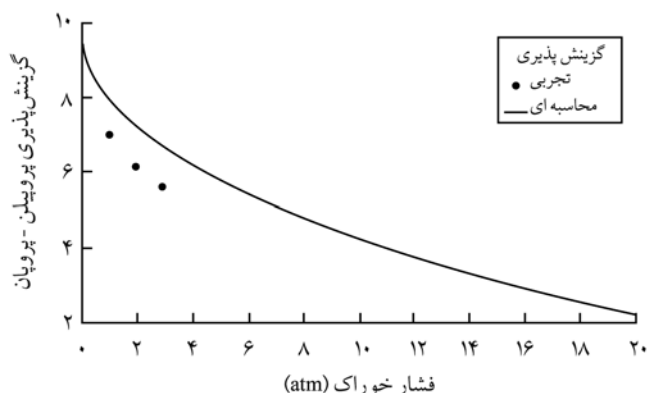
نفوذ در فشارهای مختلف معین می شود ($D=P/S$). مطالعات تجربی نشان می دهد، ضرایب نفوذ با غلظت اجزای پلیمر متناسب با تغییر فشار در توده گاز تغییر می کند. وابستگی ضرایب نفوذ اجزا در پلیمر به غلظت اجزای جذب شده در آن معمولاً به شکل معادله تجربی زیر بیان می شود:

$$D = D_0 \exp(\gamma C) \quad (9)$$

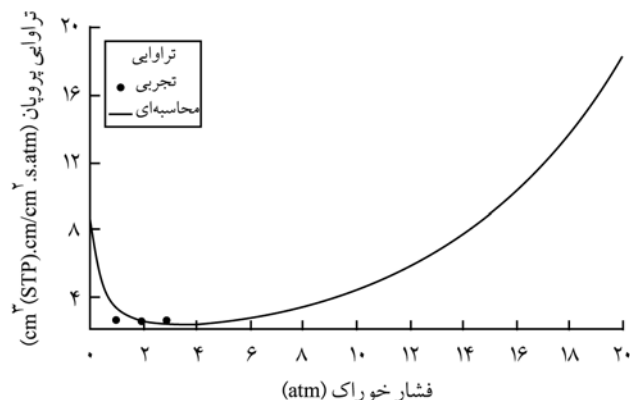
که در آن D_0 ضریب نفوذ در غلظت ناچیز، C غلظت جزء نفوذکننده در پلیمر و γ یک ثابت است. D_0 می تواند به اندازه مولکول نفوذکننده وابسته باشد، به طوری که برای مولکول های کوچک مقدار آن زیاد و برای مولکول های بزرگ این مقدار کم است. پارامتر γ ثابت نرمینگی نامیده می شود. γ مثبت نشان دهنده سهولت نفوذ در اثر افزایش غلظت و γ منفی نشان دهنده انسداد زنجیرها در اثر افزایش غلظت است. برای گازهای ساده که هیچ برهم کنشی با پلیمر از خود نشان نمی دهند، γ به سمت صفر میل می کند و معادله (۹) به یک ضریب نفوذ ثابت تبدیل می شود. ضرایب D_0 و γ به کمک برازش غیرخطی برای پروپان و پروپیلن در حالت خالص در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴. پارامترهای وابستگی ضرایب نفوذ به غلظت در حالت خالص برای پروپان و پروپیلن.

گاز	D_0 (cm ² /s)	γ
پروپان	$5/475 \times 10^{-10}$	۰/۰۳۷۷۵
پروپیلن	$4/5۰۲ \times 10^{-9}$	۰/۰۴۶۰۹



شکل ۱۰- پیش بینی گزینش پذیری در مخلوط ۵۰:۵۰ از پروپان - پروپیلن در دمای ۳۲۳ K در TrMPD [۱۴].



شکل ۸- پیش بینی تراوایی پروپان در مخلوط ۵۰:۵۰ از پروپان - پروپیلن در دمای ۳۲۳ K در TrMPD [۱۴].

توسعه مدل عمومی انتقال استفان - ماکسول برای کاربرد در جداسازی مخلوط اولفین - پارافین

ارزیابی جداگانه اثر برهم کنش ترمودینامیکی و سینتیکی در یک سامانه چند جزئی و آثار آنها بر شار و انتقال اجزا از میان غشا، مستلزم توصیف درست پدیده‌های جذب و نفوذ در ماتریس پلیمری بر اساس نظریه جذب - نفوذ است. انجام این کار در مدل‌های پدیده‌ای (مانند قانون فیک تعمیم یافته یا ترمودینامیک برگشت ناپذیر) به راحتی امکان پذیر نیست. از این رو ترجیح داده می‌شود، بررسی این آثار از راه فرمول بندی استفان - ماکسول انجام پذیرد که حداقل دارای سه مزیت بارز نسبت به روش‌های دیگر است:

۱- ضرایب نفوذ در استفان - ماکسول دارای مفهوم فیزیکی به شکل اصطکاک بین مولکولی است.

۲- ضرایب نفوذ در استفان - ماکسول مستقل از مرجع حرکت اند.

۳- ضرایب نفوذ دو جزئی در این روش اهمیت فیزیکی خود را حفظ کرده و می‌توانند به طور مستقیم در توصیف ضرایب نفوذ در سامانه‌های چند جزئی پیچیده به کار گرفته شوند.

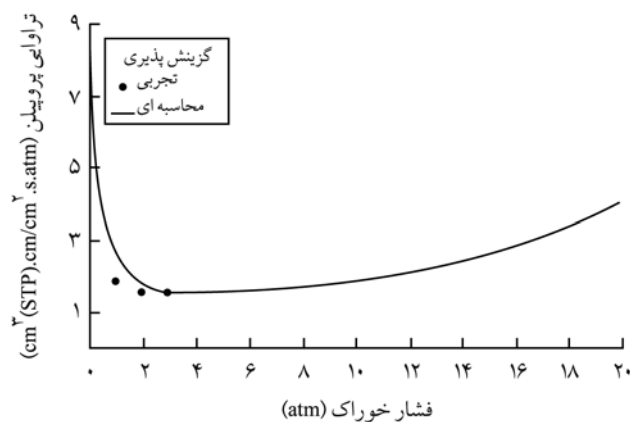
در این مطالعه، مدل انتقال برای توصیف گزینش پذیر مخلوط گازها از میان غشاهای پلیمر شیشه‌ای بر مبنای نظریه استفان - ماکسول انجام شده است که برهم کنش‌های سینتیکی و ترمودینامیکی را به طور کمی توصیف می‌کند. شار مولی برای یک مخلوط در غشاها می‌تواند به وسیله معادله استفان - ماکسول توصیف شود [۳۴]:

$$(N) = -C_t[B]^{-1}[\Gamma](\nabla x) \quad (10)$$

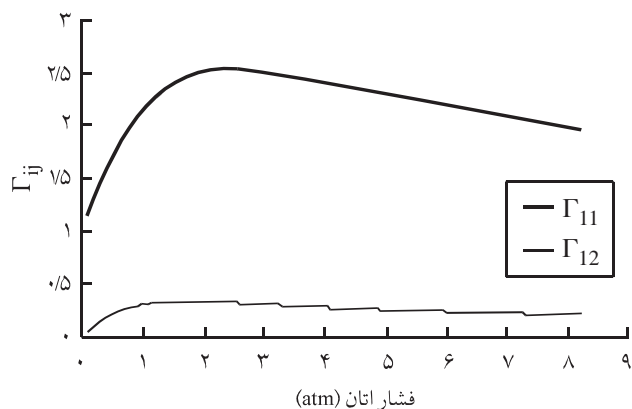
که $[B]^{-1}$ ماتریس سینتیکی است و در برگیرنده ضرایب نفوذ استفان - ماکسول است. Γ نیز ماتریس ترمودینامیکی است که عناصر آن از

در این مرحله، با توجه به داشتن ضرایب نفوذ، میزان تراوایی هر جزء در مخلوط در فشارهای مختلف معین شد. نسبت تراوایی اجزا در فشارهای یکسان نیز بیانگر گزینش پذیری در همان فشار است. نتایج پیش بینی تراوایی برای هر جزء و گزینش پذیری به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۰ قابل مشاهده است.

ملاحظه می‌شود، نظریه جذب - نفوذ با استفاده از ضرایب نفوذ وابسته به غلظتی، که از مدل توسعه یافته هنری - لانگمیر برای مخلوط محاسبه شده، نتایج مطلوبی به دست داده است. با وجود این بهبود، باید اذعان داشت، در استخراج ضرایب نفوذ، از داده‌های تراوش تجربی مخلوط گازها استفاده شده است که ضرورت انجام آزمایش تراوایی در حالت مخلوط را در بر دارد. این امر مزیت پیش بینی عملکرد جداسازی مخلوط براساس داده‌های تجربی تراوایی و جذب اجزای خالص را به تنهایی کم رنگ می‌سازد.



شکل ۹- پیش بینی تراوایی پروپیلن در مخلوط ۵۰:۵۰ از پروپان - پروپیلن در دمای ۳۲۳ K در TrMPD [۱۴].



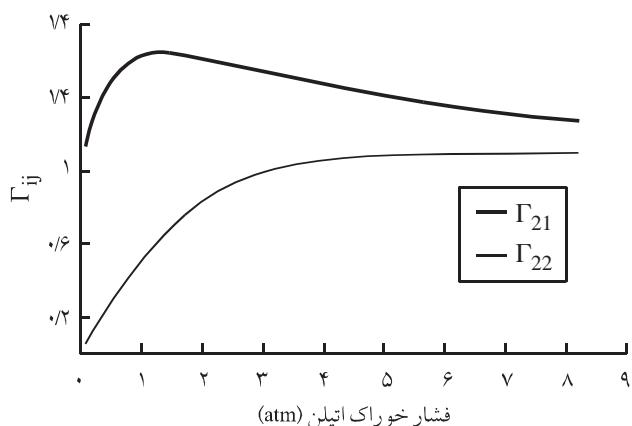
شکل ۱۱- برهم کنش ترمودینامیکی اتان براساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی Γ_{11} و جزء فرعی Γ_{12}).

هم‌دمای هر جزء در مخلوط است که این مسئله با استفاده از مدل دو جذبی توسعه یافته هنری - لانگمیر (معادله (۲)) که در یک مخلوط سه جزئی به شرح زیر توصیف می‌شود، قابل حل است:

$$C_1 = K_{D1}P_1 + \frac{C_{H1}b_1P_1}{1 + b_1P_1 + b_2P_2} \quad (16)$$

$$C_1 = K_{D2}P_2 + \frac{C_{H2}b_2P_2}{1 + b_1P_1 + b_2P_2} \quad (17)$$

جزئیات محاسبه مشتق‌های جزئی موجود در ماتریس ترمودینامیکی قبلاً توسط نگارنده گزارش شده است [۳۵]. به منظور نشان دادن آثار برهم کنش ترمودینامیکی، ضرایب فرعی و اصلی ماتریس ترمودینامیکی $[\Gamma_{ij}]$ برای اتان، اتیلن، پروپان و پروپیلن به ترتیب در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴



شکل ۱۲- برهم کنش ترمودینامیکی اتیلن براساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی Γ_{21} و جزء فرعی Γ_{22}).

اطلاعات مربوط به تعادل ترمودینامیکی فازها (گاز - غشا) به دست می‌آید. عناصر فرعی این دو ماتریس به ترتیب میزان اهمیت جفت سینتیکی و جفت ترمودینامیکی را در انتقال جرم چند جزئی بیان می‌کند. در حالت ایده‌آل این عناصر صفر هستند و به عبارت دیگر انتقال هر جزء مستقل از انتقال اجزای دیگر است. اما، در سامانه‌های غیر ایده‌آل رفتار انتقالی هر جزء می‌تواند به واسطه پدیده جفت شدن بر رفتار انتقالی اجزای دیگر اثرگذار باشد. این معادله برای یک مخلوط دوتایی به شکل زیر خواهد بود:

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

محاسبه ماتریس ترمودینامیکی و ارزیابی برهم کنش اجزا بر یک دیگر
نسبت Γ_{ji}/Γ_{ii} بزرگی کوپل ترمودینامیکی (اثرپذیری شار اجزای از وجود جزء دیگر به لحاظ ترمودینامیکی) را نشان می‌دهد. عناصر ماتریس ترمودینامیکی $[\Gamma_{ji}]$ معرفی شده در معادله (۱۰) به شکل زیر تعریف می‌شود [۳۴]:

$$\Gamma_{ij} = \frac{x_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \Big|_{T,P} \quad (12)$$

در فشارهای کم گرادیان پتانسیل شیمیایی جزء i به فشار جزئی آن به شکل زیر وابسته است:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (13)$$

با جایگزینی معادله (۱۳) در (۱۲) این نتیجه حاصل می‌شود که:

$$\Gamma_{ij} = \frac{x_i}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_j} \right) \cong \frac{C_i}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial C_j} \quad (14)$$

بنابراین، عناصر ماتریس ترمودینامیکی در یک مخلوط دو جزئی به شکل زیر است:

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{C_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial C_1} & \frac{C_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial C_2} \\ \frac{C_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial C_1} & \frac{C_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial C_2} \end{bmatrix} \quad (15)$$

برای محاسبه مشتقات جزئی در معادله (۱۵) نیاز به معادله جذب

فرایندهای جداسازی غشا در فشار عملیاتی زیاد انجام می گیرد، بنابراین می توان گفت، نادیده گرفتن برهم کنش های ترمودینامیکی و لحاظ نکردن جزء دوم در مدل سازی باعث خطای زیادی در طراحی سامانه جداسازی می شود.

محاسبه ماتریس سینتیکی چند جزئی و ارزیابی برهم کنش سینتیکی

ارزیابی برهم کنش سینتیکی اجزا از محاسبه ماتریس نفوذ چند جزئی و مقایسه عناصر اصلی و فرعی این ماتریس با یک دیگر حاصل می شود. ماتریس سینتیکی [B] در معادله (۱۰) را، با فرض این که غشا نامتحرک در نظر گرفته شود ($Np=0$)، در یک سامانه دو جزئی می توان به شکل زیر تعریف کرد [۳۶]:

$$[B] = \begin{bmatrix} \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_p}{D_{1p}} & -\frac{x_1}{D_{12}} \\ -\frac{x_2}{D_{12}} & \frac{x_1}{D_{12}} + \frac{x_p}{D_{2p}} \end{bmatrix} \quad (18)$$

که x_i جزء مولی i و D_{ij} ضریب نفوذ دوتایی استوفان - ماکسول اجزا در یک دیگر است که از نوشته های سایر محققان معین می شود [۳۷]. D_{ip} نیز بیانگر ضرایب نفوذ دوتایی هر جزء در غشاست که با توجه به معادله زیر به ضرایب نفوذ دوتایی فیک مربوط می گردد:

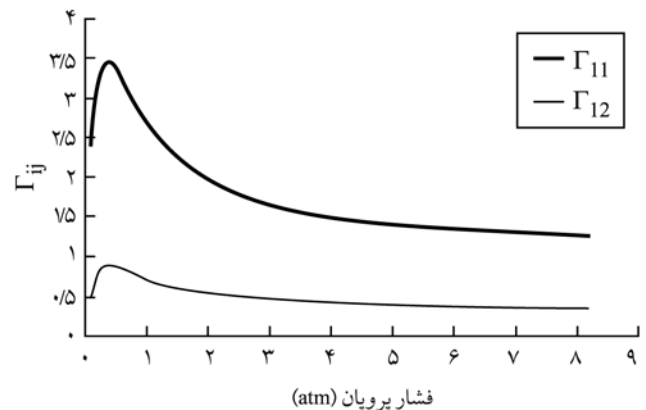
$$D_{ip} = D_p \frac{\partial \ln C_i}{\partial \ln p_i} = D_{ip} \frac{p_i}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial p_i} \quad (19)$$

که در آن C_i غلظت جذب شده جزء i در حالت خالص براساس معادله (۱) و D_{ip} ضریب نفوذ دوتایی فیک جزء i در پلیمر است. ضرایب نفوذ دو جزئی استوفان - ماکسول D_{ip} به شکل زیر به ضرایب نفوذ فیک D_{ij} مربوط می شود:

$$D_{ip} = \frac{D_{ij}}{\Gamma_{ij}} \quad (20)$$

با در نظر گرفتن معادله (۱۲) و جایگزینی پتانسیل شیمیایی بر حسب فشار (معادله (۱۳)) در آن برای سامانه های دو جزئی و ساده سازی، معادله زیر حاصل می گردد:

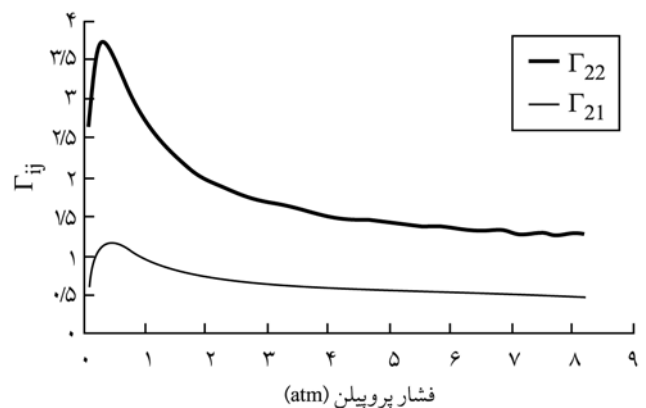
$$\Gamma_{ij} = \frac{x_i}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i} \right) = \frac{C_i}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial C_i} \right) \quad (21)$$



شکل ۱۳- برهم کنش ترمودینامیکی پروپان براساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی Γ_{11} و جزء فرعی Γ_{12}).

رسم شده اند.

در این شکل ها به منظور نمایش آثار برهم کنش ترمودینامیکی $[\Gamma_{ij}]$ دو سامانه مورد بررسی، ضرایب اصلی و فرعی به ترتیب برای اتان، اتیلن، پروپان و پروپیلن ترسیم شده اند. همان طور که در شکل های ۱۱ و ۱۲ دیده می شود، عناصر فرعی در مقابل عناصر اصلی قابل اغماض نیست و درصد قابل ملاحظه ای از آن را تشکیل می دهند. این امر نمایانگر آن است که انتقال اتان و اتیلن هردو از میان غشا به لحاظ ترمودینامیکی از حضور جزء دوم تاثیر می پذیرد. برای اتان در دامنه مختلف فشار این اثر تقریباً ثابت است، در حالی که برای اتیلن این اثر در فشارهای زیاد بیشتر است. نتایج مشابهی را می توان در شکل های ۱۳ و ۱۴ برای سامانه پروپان - پروپیلن مشاهده کرد. نسبت قابل ملاحظه مقادیر عناصر فرعی به عناصر اصلی ماتریس ترمودینامیکی نشان دهنده برهم کنش قوی ترمودینامیکی اجزا در داخل ماتریس پلیمری است. این برهم کنش در فشارهای زیاد قوی تر است. از آن جا که بسیاری از



شکل ۱۴- برهم کنش ماتریس ترمودینامیکی پروپیلن براساس مقادیر اجزای ماتریس ترمودینامیکی (جزء اصلی Γ_{21} و جزء فرعی Γ_{22}).

با ترکیب معادله های (۲۰) و (۲۱) معادله (۲۲) حاصل می شود:

$$D_{ip} = D_{ip} \frac{p_i}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial p_i} \quad (22)$$

که D_{ip} ضریب نفوذ فیک است. بنابراین، با داشتن داده های جذب هم دما در پلیمر [۸، ۱۴] و ضرایب نفوذ فیک اجزای خالص در پلیمر، ضرایب نفوذ استفان - ماکسول دوجزئی با استفاده از معادله (۲۲) حاصل می گردد. مزیت مهم فرمول بندی استفان - ماکسول نسبت به روش فیک تعمیم یافته و نیز روش ترمودینامیک غیربرگشتی، استفاده از ضرایب نفوذ دوتایی به منظور بیان رفتار نفوذی مخلوط های چند جزئی است. در ماتریس [B] ضرایب نفوذ دوتایی از داده های نفوذ اجزای خالص به دست می آید. به عنوان مثال D_{12} ضریب نفوذ استفان - ماکسول اتان در اتیلن و پروپان در پروپیلن در دو سامانه مورد بررسی و D_{2p} و D_{1p} ضرایب نفوذ اجزای خالص در غشا هستند.

در جداسازی اولفین - پارافین فشار حداکثر از ۸-۱۰ bar تجاوز نمی کند، که در این محدوده فشار گاز را می توان تقریباً ایده آل فرض کرد. بنابراین، عامل ترمودینامیکی برای چنین سامانه ای برابر با واحد است [۳۴] و از این رو $D_{12} = D_{12}$ است. در حالی که برای فرایندهای جداسازی غیراولفین - پارافین مانند CO_2-H_2 که معمولاً در فشار زیاد انجام می گیرد، گاز غیرایده آل است و ضریب نفوذ فیک و استفان - ماکسول متفاوت است. افزون بر این، ضریب نفوذ دوتایی گازها در یک دیگر نسبت به ضریب نفوذ هر یک از اجزا در پلیمر از نظر اندازه خیلی بزرگتر است ($D_{1p} >> D_{12}$ و D_{2p}) و در نتیجه در پیش بینی ماتریس نفوذ چندتایی B از معادله (۱۸)، عناصر فرعی با هر مقدار D_{1p} (تصحیح شده برای گاز غیرایده آل یا تصحیح نشده) اهمیتی در برابر عناصر اصلی ماتریس پیدا نمی کنند.

برای یک مخلوط دوجزئی گازی، D_{1p} را می توان از معادله معروف ویک - لی برای تعیین ضریب نفوذ مخلوط گازهای غیرقطبی یا یک گاز قطبی همراه با یک گاز غیرقطبی به دست آورد [۳۸].

در نهایت، با حصول ضرایب نفوذ دوتایی استفان - ماکسول D_{ij} ، براساس معادله (۲۳) عناصر ماتریس سینتیکی محاسبه شد. در جداول ۶ و ۷ مقادیر متوسط عناصر اجزای ماتریس $[B]^{-1}$ برای دو سامانه اتان -

جدول ۶- مقادیر متوسط عناصر معکوس ماتریس [B] برای سامانه اتان - اتیلن بر حسب cm^2/s .

B_{22}^{-1}	B_{21}^{-1}	B_{12}^{-1}	B_{11}^{-1}
2×10^{-8}	1.5×10^{-15}	1×10^{-15}	2×10^{-9}

جدول ۷- مقادیر متوسط عناصر معکوس ماتریس [B] برای سامانه پروپان - پروپیلن بر حسب cm^2/s .

B_{22}^{-1}	B_{21}^{-1}	B_{12}^{-1}	B_{11}^{-1}
2×10^{-7}	0.4×10^{-12}	0.5×10^{-12}	2×10^{-8}

اتیلن و پروپان - پروپیلن نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، در تمام موارد مقادیر ضرایب فرعی در مقایسه با ضرایب اصلی برای هر دو جزء موجود در سامانه اتان - اتیلن و پروپان - پروپیلن حتی در فشارهای زیاد نیز دارای اهمیت نیستند. برای مثال، در سامانه اتان - اتیلن، ضریب فرعی B_{11}^{-1} از نظر مقدار در مقیاس 10^{-15} است که در مقایسه با ضریب اصلی B_{11}^{-1} با مقیاس 10^{-9} ناچیز است یا در سامانه پروپان - پروپیلن، ضریب فرعی B_{11}^{-1} از نظر مقدار در مقیاس 10^{-12} است، که در مقایسه با ضریب اصلی B_{11}^{-1} با مقیاس 10^{-7} نیز ناچیز است. باتوجه به معادله (۲۳) می توان دریافت، دلیل اصلی این برهم کنش سینتیکی ضعیف این است که ضریب نفوذ دو جزء نفوذکننده در یک دیگر D_{12} بسیار بزرگتر از ضریب نفوذ اجزای نفوذکننده در پلیمر D_{1p} و D_{2p} است. این امر باعث می شود، اجزای فرعی ماتریس $[B]^{-1}$ در معادله (۲۳) قابل اغماض باشد. بنابراین می توان گفت در سامانه های مورد بررسی اتان - اتیلن و پروپان - پروپیلن، برهم کنش سینتیکی قابل صرف نظر کردن است. به عبارت دیگر، از نظر سینتیک برخورد، شار یک جزء تحت تأثیر جزء دوم قرار نمی گیرد و این نتیجه در راستای نتایجی است که در مقالات قبلی نگارنده به دست آمده است [۳۵].

پیش بینی گزینش پذیری با استفاده از فرمول بندی استفان - ماکسول

با توجه به معادله (۱۱) و محاسبه مقادیر ماتریس ترمودینامیکی و سینتیکی، امکان محاسبه شار مولی برای هر جزء در سامانه های مورد نظر فراهم می شود. با حل این مدل در محدوده فشار ۰-۱۲ atm باتوجه به نسبت اجزا ۵۰:۵۰ در هر دو سامانه یاد شده، تغییرات گزینش پذیری بر حسب افزایش فشار جزئی یکی از اجزا در مخلوط محاسبه شد که به ترتیب در شکل های ۱۵ و ۱۶ برای سامانه های اتان - اتیلن و پروپان - پروپیلن قابل مشاهده است. همچنین، گزینش پذیری تجربی این سامانه ها برای امکان مقایسه با نتایج حاصل از مدل نشان داده شده است [۸، ۱۴].

همان طور که مشاهده می شود، در سامانه اتان - اتیلن میزان نسبتاً ثابت گزینش پذیری به دست آمده از مدل در محدوده فشار یاد شده تقریباً ۴ است که در مقایسه با مقدار تجربی آن یعنی ۳/۱ نتیجه قابل قبولی است. همچنین، در سامانه پروپان - پروپیلن میزان گزینش پذیری به دست آمده

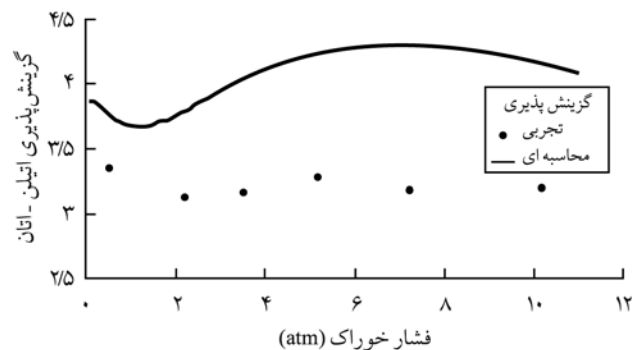
پارافین با غشاهای پلیمر شیشه‌ای بررسی شد. سامانه‌های انتخاب شده برای بررسی صحت مدل‌های یاد شده، جداسازی مخلوط اتان - اتیلن با غشای پلی‌آمید ۶FDA-۶FpDA و مخلوط پروپان - پروپیلن با غشای پلی‌آمید ۶FDA-TrMPD با توجه به داده‌های موجود بوده است.

نتایج به دست آمده از مدل انتقال دوجذبی نشان داد که با وجود برخی از نتایج مناسب در جذب و تراوایی، مدل یاد شده به طور اساسی برای تعیین نهایی ضریب تراوش و گزینش پذیری اجزا در مخلوط این دو سامانه، حتی با در نظر گرفتن اثر شار توده‌ای در پیش‌بینی عملکرد جداسازی غشایی اولفین‌ها - پارافین‌ها مفید نیست. همچنین، در بررسی نظریه کلاسیک جذب - نفوذ مشاهده شد، تنها استفاده از داده‌های جذب و تراوایی اجزای خالص و محاسبه گزینش پذیری ایده‌آل امکان پیش‌بینی مناسبی را برای گزینش پذیری اجزا در مخلوط فراهم نمی‌کند. از این رو در نظریه جذب - نفوذ، ضرایب نفوذ وابسته به غلظتی استفاده شد که از مدل توسعه یافته هنری - لانگمیر برای مخلوط محاسبه شده است.

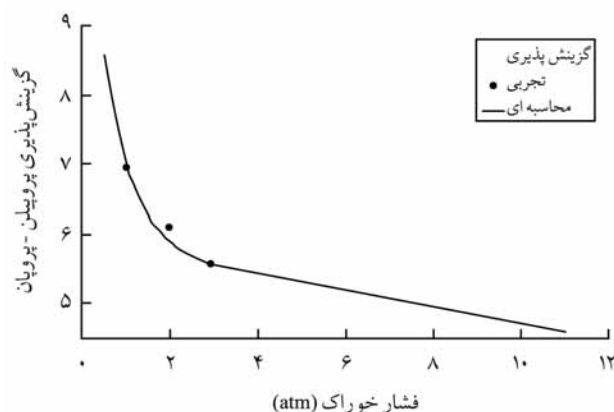
استفاده از این نظریه اگرچه روند تغییرات را درست پیش‌بینی می‌کند و منجر به نتایج بسیار قابل قبول تری در مقایسه با گزینش پذیری ایده‌آل پیش‌بینی شده توسط همین نظریه می‌شود، اما با وجود موفقیت مدل در توصیف درست عملکرد جداسازی، استفاده از ضرایب تراوایی اندازه‌گیری شده در حالت مخلوط این موفقیت را کم‌رنگ می‌سازد.

مزیت مدل استفان - ماکسول در استفاده از داده‌های جذب و نفوذ اجزای خالص، برای پیش‌بینی میزان تراوش اجزا در حالت مخلوط و تعیین گزینش پذیری مخلوط است. بررسی نظری ساز و کار انتقال، با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های سینتیکی و ترمودینامیکی بین اجزای نفوذی در مدل فراهم گردید. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که اثر برهم‌کنش ترمودینامیکی اجزا بر یک‌دیگر برای هر دو سامانه مورد مطالعه بسیار قابل ملاحظه بوده، اما برهم‌کنش سینتیکی دو جزء بر یک‌دیگر حتی در غلظت‌های نسبتاً زیاد نفوذکننده در غشای بسیار کم و تقریباً در سامانه‌های اولفین - پارافین - پلیمر صفر است.

به عبارت دیگر، جریان یک جزء از لحاظ ترمودینامیکی تحت تاثیر جزء دوم قرار داشته ولی از نظر سینتیک برخوردار، تحت اثر جزء دوم قرار نمی‌گیرد. مقایسه داده‌های تجربی محدود موجود درباره گزینش پذیری مخلوط نشان داد که مدل توسعه یافته بر مبنای فرمول بندی استفان - ماکسول تنها با استفاده از اطلاعات به دست آمده از مطالعات جذب و تراوایی اجزای خالص می‌تواند پیش‌بینی خوبی را درباره مخلوط‌های چند جزئی ارائه دهد.



شکل ۱۵- مقایسه بین گزینش پذیری محاسبه شده در سامانه اتان - اتیلن با نسبت ۵۰:۵۰ با مقادیر تجربی [۸].



شکل ۱۶- مقایسه بین گزینش پذیری محاسبه شده در سامانه پروپان - پروپیلن با نسبت ۵۰:۵۰ با مقادیر تجربی [۱۴].

از مدل در محدوده فشار ۳-۱۳ برابر تقریباً ۷-۵/۵ است که در مقایسه با مقدار تجربی تطابق بسیار نزدیک تری را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نظر گرفتن تمام آثار برهم‌کنش چندجزئی و عدم صرف نظر کردن از برهم‌کنش‌های سینتیکی و ترمودینامیکی منجر به مطابقت خوبی با نتایج تجربی می‌شود، درحالی‌که فرض‌های ساده‌شونده و نادیده گرفتن آثار برهم‌کنش جریان‌ها با یک‌دیگر از کاربرد عملی مدل‌سازی‌ها می‌کاهند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه سه مدل انتقال دوجذبی، مدل کلاسیک جذب - نفوذ و فرمول بندی استفان - ماکسول برای بیان رفتار جداسازی مخلوط اولفین -

مراجع

1. *International Petroleum Encyclopedia*, West J. (Ed.), Penn Well, Oklahoma, USA, Chap. 11, 1996.
2. Perry R.H. and Green D., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, Chap. 3, 113, 1984.
3. Hirschfelder J.H., Curtiss C.F. and Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, Chap. 7, 1964.
4. Bruce Eldridge R., Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208-2212, 1993.
5. Lonsdale H.K., The Growth of Membrane Technology, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81-181, 1982.
6. Schell W.J., Commercial Applications for Gas Permeation Membrane Systems, *J. Membr. Sci.*, **22**, 217-224, 1985.
7. Koros W.J. and Fleming G.K., Membrane-based Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **83**, 1-80, 1993.
8. Bickel C.S. and Koros W.J., Olefin/Paraffin Gas Separation with 6-FDA Polyimide Membranes, *J. Membr. Sci.*, **170**, 205-214, 2000.
9. Hughes R.D., Mohoney J.A. and Steigelman E.F., Olefin Separation by Facilitated Transport Membranes, *Recent Developments in Separation Science*, 9, CRC, Boca Raton, 173, 1986.
10. Teramoto M., Matsuyama H., Yamashiro T. and Katayama Y., Separation of Ethylene from Ethane by Supported Liquid Membranes Containing Silver Nitrate as a Carrier, *J. Membr. Sci.*, **45**, 115-136, 1989.
11. LeBlanc O.H., Ward W.J., Matson S.L. and Kimura S., Facilitated Transport in Ion-exchange Membranes, *J. Membr. Sci.*, **6**, 339-343, 1980.
12. Ho W.S. and Dalrymple D.C., Facilitated Transport of Olefins in Ag Containing Polymer Membranes, *J. Membr. Sci.*, **91**, 13-25, 1994.
13. Ito A. and Hwang S.T., Permeation of Propane and Propylene Through Cellulosic Polymer Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 483-490, 1989.
14. Tanaka K., Taguchi A., Hao J., Kita H. and Okamoto K., Permeation and Separation Properties of Polyimide Membranes to Olefins and Paraffins, *J. Membr. Sci.*, **121**, 197-207, 1996.
15. Lee K.R., Hwang S.T., Separation of Propylene and Propane by Polyimide Hollow-fiber Membrane Module, *J. Membr. Sci.*, **73**, 37-45, 1992.
16. Shimazu A., Ikeda K., Hachisuka H., Method of Selectively Separating Unsaturated Hydrocarbon, *US Pat. 5,749,943*, 1996.
17. Stern S.A., Polymers for Gas Separations: The Next Decade, *J. Membr. Sci.*, **94**, 1-65, 1994.
18. Chung T.S., Kafchinski E.R. and Vora R., Development of a Defect-free 6FDA-durene Asymmetric Hollow Fiber and its Composite Hollow Fibers, *J. Membr. Sci.*, **88**, 21-36, 1994.
19. Lin W.H., Vora R.H., Chung T.S., The Gas Transport Properties of 6FDA-durene/1,4-Phenylenediamine (pPDA) Copolyimides, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2703-2713, 2000.
20. Zimmerman C.M. and Koros W.J., Polypyrrolones for Membrane Gas Separations, I. Structural Comparison of Gas Transport and Sorption Properties, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1235-1249, 1999.
21. Zimmerman C.M. and Koros W.J., Polypyrrolones for Membrane Gas Separations. II. Activation Energies and Heats of Sorption, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1251-1265, 1999.
22. Zimmerman C.M. and Koros W.J., Entropic Selectivity Analysis of a Series of Polypyrrolones for Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **32**, 3341-3346, 1999.
23. Shimazu A., Miyazak T., Maeda M. and Ikeda K., Relationships Between the Chemical Structures and the Solubility, Diffusivity and Perma Selectivity of Propylene and Propane in 6FDA-Based Polyimides, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2525-2536, 2000.
24. Krol J.F., Boerrigter M. and Koops G.H., Polyimide Hollow Fiber Gas Separation Membranes: Preparation and the Suppression of Plasticization in Propane/Propylene Environments, *J. Membr. Sci.*, **184**, 275-286, 2001.
25. Koros W.J., Flemig G.K., Jordan S.M., Kim T.H. and Hoehn H.H., Polymeric Membrane Materials for Solution-diffusion Based Permeation Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 339-401, 1988.
26. Ilinitch O.M., Semin G.L., Chertova M.V. and Zamaraey K.I., Novel Polymeric Membranes for Separation of Hydrocarbons, *J. Membr. Sci.*, **66**, 1-8, 1992.
27. Okamoto K., Noborio K., Hao J., Tanaka K. and Kita H., Permeation and Separation Properties of Polyimide Membranes to 1,3-Butadiene and n-Butane, *J. Membr. Sci.*, **134**, 171-179, 1997.

28. Barre R.M. and Mallinder R., Solution and Diffusion of Gases in Poly(vinylchloride), *Polymer*, **8**, 321-331, 1967.
29. Koros W.J. and Fleming G.K., Membrane Based Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **83**, 1-80, 1993.
30. Koros W.J., Paul D.R. and Rosha A.A., Carbon Dioxid Sorption and Transport in Polycarbonate, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687-702, 1976.
31. Paul D.R. and Koros W.J., Carbon Dioxide Sorption and Transport in Polycarbonate, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675-685, 1976.
32. Paul D.R. and Ebralima O.M., Hydraulic Permeation of Liquids Through Swollen Polymeric Networks. 3. Generalized Correlation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2759-2771, 1975.
33. Kamaruddin H.D. and Koros W.J., Some Observations about the Application of Fick's First Law for Membrane Separation of Multicomponent Mixtures, *J. Membr. Sci.*, **135**, 147-159, 1997.
34. Taylor R. and Krishna R., *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley and Sons, New York, Chap. 2, 24, 1993.
35. Salem A. and Ghoreyshi A.A., Modelling of Water/Organic Vapor Dehydration by Glassy Polymer Membranes, *Desalination*, **193**, 25-34, 2006.
36. Ghoreyshi A.A., Fardadpour F.A. and Soltanieh M., A General Model for Multicomponent Transport in Nonporous Membranes based on Maxwell-Stefan Formulation, *Chem. Eng. Comm.*, **191**, 460-499, 2004.
37. Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw Hill, New York, Chap. 6, 1987.
38. Treybal R.E., *Mass Transfer Operations*, 3rd ed., Mc Graw Hill, Tokyo, Chap. 2, 31, 2001.