

بررسی تأثیرات دمایی پیرولیز بر ضرایب نفوذ اکسیژن و نیتروژن در غربالهای مولکولی کربنی

الهه کیاپاشا^۱، منصور جهانگیری^{۲*}، محمد مهدیارفر^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>واژگان کلیدی: نفوذ میکروپور، جذب ناپیوسته، جذب غربال مولکولی کربنی، روش LDF، معادله ورمولن.</p>	<p>جدا سازی و تخلیص گازها یکی از مهمترین فرایندهای صنعتی می باشد. در این مقاله، جذب و نفوذ اکسیژن و نیتروژن از میان جاذب‌های غربال مولکولی کربنی (CMS) که از پیرولیز رزین فنولی در سه دمای مختلف 500°C، 700°C و 800°C ساخته شده، مورد مطالعه قرار گرفت. نفوذ میکروپور اکسیژن و نیتروژن در این سه جاذب با کمک روش حجم‌سنجی در دستگاه جذب ناپیوسته، با استفاده از معادله نفوذ شامل حالت‌های زمان کوتاه و زمان طولانی، روش LDF و معادله ورمولن بررسی شد. نتایج نشان داد که داده های بدست آمده در کار حاضر با داده های حاصل از معادله نفوذ در حالت زمان طولانی، روش LDF و معادله ورمولن همخوانی مناسبی داشته و تقریب مناسبی از ثابت زمانی نفوذ را ارائه می کنند. همچنین مقایسه ثابت زمانی نفوذ اکسیژن و نیتروژن در دماهای مختلف پیرولیز، نشان داد که ثابت زمانی نفوذ، با افزایش دمای پیرولیز تا 700°C، روند افزایشی دارد ولی تا دمای 800°C کاهش می‌یابد. برای اکسیژن نیز ثابت زمانی نفوذ با افزایش دمای پیرولیز تا 700°C، افزایش زیادی از خود نشان می‌دهد و در ادامه تا دمای 800°C این روند افزایشی، ادامه دارد.</p>

۱- مقدمه

و غشاها که در بسیاری از فرآیندها مانند جداسازی گازها، فرآیندهای پالایش و صنایع آب و فاضلاب و مصارف پزشکی و ... به کار می‌روند، از اهمیت بسزایی برخوردار است [۱]. جذب بیان‌کننده نیروی گرانش موجود بین مولکول گاز و سطح جامد است، که منجر به جذب مولکول گاز روی سطح می‌شود. در حالی که نفوذ، انتقال مولکول از داخل محیط را بیان می کند. ترکیب این دو فرآیند بیانگر انتقال کلی مولکول گاز بوده و با پارامترهای عملیاتی مانند ترکیب درصد، دما و فشار تغییر می‌کند [۲]. مکانیسم نفوذ در جامدهای متخلخل به اندازه قطر حفرات موجود در غشاء و یا خصوصیات شیمی و فیزیکی آنها بستگی دارد. نفوذ در محیط متخلخل را می‌توان به

جداسازی گازها و خالص سازی آنها با فرآیندهای جذب سطحی و غشائی یکی از مباحث مهم در صنایع شیمیایی، دارویی و غذایی و ... می باشد. پدیده های جذب و نفوذ دو رخداد مرتبط مهم در انتقال مولکولهای گاز از محیط متخلخل می باشند . بنابراین ضرایب جذب و نفوذ از مهمترین پارامترهای سینتیکی در محیطهای متخلخل محسوب می شوند. تعیین این پارامترها در ساخت جاذبها

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: mjhangiri@semnan.ac.ir
 ۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان
 ۲. استادیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان
 ۳. استادیار پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

نیز در سال ۱۹۹۰ به بررسی سینتیک جذب نیتروژن و متان بر کربن فعال پرداخت [۱۲]. روتون در سال ۱۹۹۲ جذب نیتروژن و اکسیژن را در کربن فعال در بازه دمایی K ۱۹۳ تا K ۲۷۳ مورد بررسی قرار داد [۱۳]. در سالهای اخیر نیز تلاشهای زیادی در زمینه بررسی نفوذ نیتروژن و اکسیژن بر غربال مولکولی کربنی صورت گرفته است [۱۴-۱۹].

روش‌های مختلفی برای بررسی ضریب نفوذ در مواد متخلخل پیشنهاد شده که با توجه به شرایط عملیاتی و محدودیت‌ها و محاسن آن برای یک فرآیند انتخاب می‌شود [۲۰،۴].

مرور مقالات نشان می‌دهد مطالعات محدودی بر تاثیر دمای پیرولیز بر میزان نفوذ گاز های اکسیژن و نیتروژن در سیستم‌های ناپیوسته صورت گرفته است. لذا در این مقاله تاثیر دمای پیرولیز بر نفوذ میکروپور اکسیژن و نیتروژن در یک دستگاه جذب بسته (نا پیوسته) مورد بررسی دقیقتر قرار خواهد گرفت.

۲- مدل سازی

در این مقاله تاثیر دمای پیرولیز بر ثابت زمانی نفوذ میکروپور اکسیژن و نیتروژن در یک دستگاه جذب ناپیوسته بررسی می‌شود. برای مدلسازی نفوذ در یک جسم متخلخل می‌توان از سه روش استفاده نمود [۲۰]:

- ۱- حل معادله نفوذ ۲- روش LDF^۳ ۳- معادله ورمولن^۲

۲-۲- حل معادله نفوذ

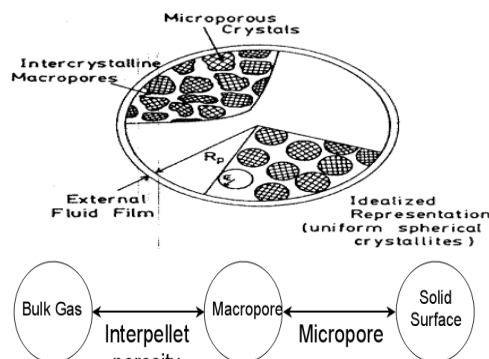
برای حل معادله نفوذ، مدل جامد متخلخل را همانند شکل (۱) در نظر می‌گیریم. مطابق با قانون اول فیک داریم:

$$N = -D_c \frac{\partial C}{\partial r} \quad (1)$$

¹ Linear driving force

² Vermeulen equation

صورت چندین پدیده متوالی نفوذ نظیر نفوذ خارجی، نفوذ ماکروپور^۲ و نفوذ میکروپور^۳ (شکل (۱)) در نظر گرفت [۳].



شکل (۱): نمایی از انتقال جرم در اجسام متخلخل نفوذ

نفوذ خارجی شامل انتقال ماده نفوذکننده از فاز توده به سطح خارجی جسم جامد است. در کل چهار نوع نفوذ ماکروپور وجود دارد. ۱- نفوذ ویسکوز ۲- نفوذ سطحی ۳- نفوذ مولکولی ۴- نفوذ نادسن. این مکانیسم‌ها یا به تنهایی برقرار است یا ترکیبی از آنها در سیستم، حاکم است [۴-۶]. بنابراین انتقال آنها به صورت پرشی بین مکانهای جذب انجام می‌گردد. این فرآیند مشابه نفوذ سطحی در حفرات ماکروپور می‌باشد. این پدیده به نامهای دیگری چون نفوذ آرایشی^۴ یا نفوذ درون کریستالی مشهور است. این نفوذ شامل نفوذ نادسن، مولکولی و سطحی و ... نمی‌باشد [۶،۷].

در این مقاله نفوذ میکروپور در غربالهای مولکولی کربنی (CMS)^۵ بررسی شده است. غربال مولکولی کربنی به طور عمده در جداسازی نیتروژن از هوا و تولید هیدروژن از بخار گاز شامل مقادیری از هیدروکربن، کاربرد دارد. افراد زیادی در مورد جذب نیتروژن و اکسیژن در غربال مولکولی کربن تحقیق به عمل آورده‌اند [۸-۱۰]. چیهارا در سال ۱۹۷۹ نفوذ میکروپور نیتروژن و اکسیژن بر CMS را از روش کروماتوگرافی بدست آورد [۱۱]. هوآما

¹ Macropore Diffusion

² Micropore Diffusion

³ Configurational Diffusion

⁴ Carbon Molecular Sieve

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r^2}\right) \quad (۸)$$

این معادله زمانی کاربردی است که $M_t/M_e > 0.7$ باشد [۱۳،۲۲].

۲-۲- روش LDF

معمولا حل عددی یک مدل ریاضی که برای یک شرایط مرزی معین به دست آمده زمان گیر است. اگرچه تلاشهای محاسباتی می‌تواند با جایگزینی یک معادله ساده، به جای معادله نفوذ در درون یک ذره، کاهش یابد. اگر معادله موازنه جرم درون ذره مشخص باشد، حل این مدل می‌تواند ساده شود. این امر با به کار گیری فرض‌های ساده کننده که سرعت جذب کلی را به غلظت سیال ارتباط می‌دهند، میسر می‌گردد. گلوگاف^۳ اولین بار در سال ۱۹۵۵ روش تقریب LDF را بدست آورد [۲۳]. این رابطه غلظت جذب میانگین در ذره با غلظت در فاز سیال را به هم ارتباط می‌دهد:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15D_c}{r^2} (q^* - \bar{q}) = k(q^* - \bar{q}) \quad (۹)$$

$$D_c t / r^2 > 0.1$$

$$k = \frac{15D_c}{r^2}$$

q^* غلظت در فاز سیال است [۲۳-۲۵]. با انتگرال گیری از معادله فوق مقادیر ضرایب نفوذ بدست می‌آید:

$$\ln\left(1 - \bar{q}/q^*\right) = -kt \quad (۱۰)$$

۲-۳- معادله ورمولن

نتایج معادله ورمولن از تقریب خطی LDF دقیق تر است. اما خطای این معادله در زمان کوتاه بیشتر می‌گردد.

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D_c}{r^2} \left(\frac{q^{*2} - \bar{q}^2}{2\bar{q}} \right) \quad (۱۱)$$

با انتگرال گیری از معادله فوق خواهیم داشت [۲۷،۲۸].

N فلاکس جرمی ماده منتقل شونده، D_c ضریب نفوذ موثر ماده منتقل شونده (ضریب نفوذ میکروپور) و C غلظت ماده منتقل شونده است. نفوذ میکروپور به صورت زیر حاصل می‌گردد [۵]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (۲)$$

q غلظت فاز جذب شده است (در اینجا با توجه با اندازه حفرات CMS، ۴ Å تا ۹ Å، از نفوذ فاز آزاد صرف نظر شده و فقط نفوذ فاز جذب شده در نظر گرفته می‌شود). با فرض ثابت بودن ضریب نفوذ، معادله به فرم زیر خواهد شد.

$$\frac{\partial q}{\partial t} \quad (۳)$$

$$= D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

شرایط مرزی و اولیه به صورت زیر است.

$$q(0, r) = q_0 \quad (۴a)$$

$$q(t, r_c) = q_\infty \quad (۴b)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (۴c)$$

r_c شعاع ذره CMS می باشد. مقدار کل نفوذ کننده ورودی یا خروجی به کره برابر است با:

$$\frac{\bar{q} - q_0}{q_\infty - q_0} = \frac{M_t}{M_\infty} \quad (۵)$$

$$= 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 D_c t}{r^2}\right) \quad (۶)$$

$$\bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q \cdot r^2 dr$$

\bar{q} مقدار متوسط جذب شده، M_t مقدار جذب شده در زمان t و M_e مقدار کل جذب شده در جاذب است [۳،۲۱،۲۲].

در ناحیه زمان کوتاه ($M_t/M_e < 0.3$) معادله (۵) به شکل سهموی در خواهد آمد.

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D_c t}{\pi}} \quad (۷)$$

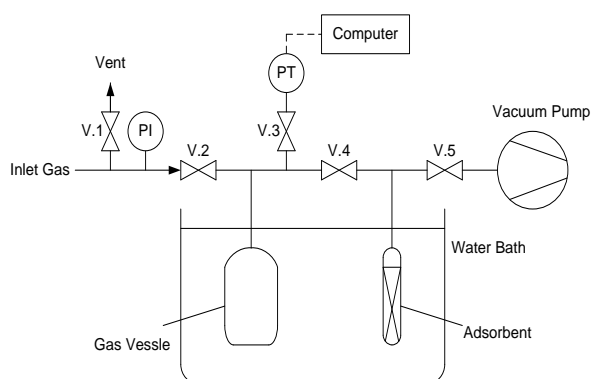
در زمانهای طولانی می‌توان از ترمهای بزرگتر در معادله (۵) صرف نظر کرد. در اینصورت معادله (۵) به شکل زیر ساده خواهد شد.

³ Glueckauf

مقایسه ثابت زمانی نفوذ در اندازه‌های مختلف جاذب را بدست آورد [۳۰, ۲۹].

در این مقاله اثر دمای کربنیزاسیون در سه دمای 50°C و 70°C و 80°C بر نفوذ اکسیژن و نیتروژن در جاذب CMS بررسی می‌گردد.

برای این منظور از سیستم آزمایشگاهی مطابق شکل (۲) استفاده گردید.



شکل (۲): شمای سیستم آزمایشگاهی اندازه‌گیری جذب گازها به روی ماده کربنی

وزن معینی از ماده کربنی در محفظه جاذب قرار داده شد و نخست تحت خلاء و در حمام شن در دمای 250°C به مدت ۲ ساعت گاززدائی گردید. سپس گاز مورد آزمون در محفظه مجاور در فشار مورد نیاز وارد شد و فشار گاز توسط سنسور فشار (Huba Control، سوئیسی) با دقت ± 0.01 bar قرائت شد.

در این صورت با در اختیار داشتن حجم محفظه، مقدار مول اولیه گاز قابل محاسبه است. سپس با باز کردن شیر V.4، گاز به داخل محفظه حاوی جاذب وارد شد و جذب گاز تا رسیدن به شرایط تعادل ادامه یافت. نمودار مقادیر مول‌های جذب شده بر حسب زمان در شکل (۳) تا (۵) آورده شده است.

$$\ln(1 - (\bar{q}/q^*)^2) = -\pi^2 D_c t / r^2 \quad (12)$$

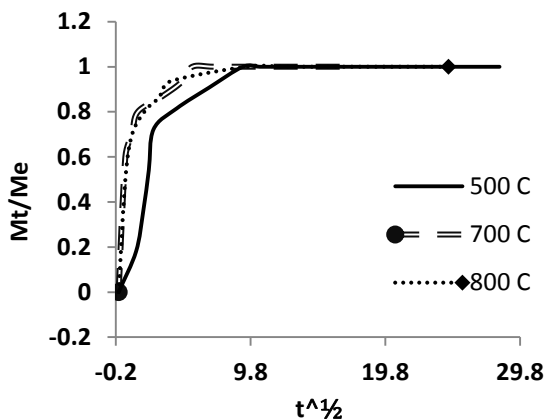
۳- روش تحقیق

CMS در این مقاله از پیرولیز رزین فنولی بدست آمده است. رزین فنولی در این پژوهش از نوع نوولاک بوده و از شرکت رزیتان تهیه شده است. به منظور انحلال رزین از مخلوط حلال‌های متانول و ان متیل پیرولیدین (NMP)^۹ هر دو با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. رزین فنولی در متانول حل شد تا محلولی با غلظت ۶۵٪ وزنی تهیه می‌شود. سپس با افزودن NMP، محلول حاصل تا رسیدن به غلظت ۳۵٪ وزنی رقیق شد. این محلول در یک بوتله چینی ریخته شد و به مدت یک روز در هوای محیط و یک روز در آون خلا در دمای 50°C خشک شد. سپس نمونه در آونی با شیب گرمایشی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 150°C گرم شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگاه داشته شد تا واکنش‌های پخت در آن تکمیل شود. در نهایت نمونه به داخل کوره لوله‌ای منتقل شد و تحت جریان نیتروژن با دبی $200 \text{ ml}/\text{min}$ قرار گرفت. گرمایش با شیب $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا رسیدن به دمای کربنیزاسیون ادامه یافت و نمونه در این دما به مدت ۱ ساعت نگه داشته شد. سپس کوره تا رسیدن به دمای محیط سرد شد.

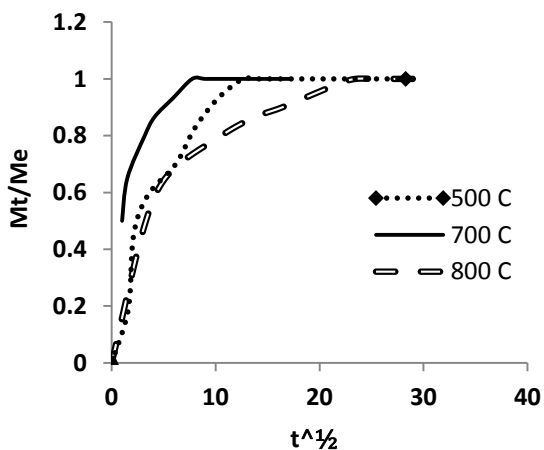
در کار حاضر از غربال مولکولی کربنی، CMS، با اندازه متوسط حفرات $4-9 \text{ \AA}$ استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری ابعاد حفرات غربال‌های مولکولی کربنی، روش‌های مختلفی وجود دارد که در این پژوهش از تفسیر ایزوترم جذب دی اکسید کربن توسط مدل‌های نظیر DA، HK و DS استفاده شد. با استفاده از این مدل‌ها به جای یک مقدار به عنوان ابعاد متوسط حفره، توزیع ابعاد حفرات غربال مولکولی کربنی ساخته شده حاصل می‌شود. همچنین، مرحله تعیین‌کننده سرعت نفوذ را می‌توان با

⁹ N-methylpyrrolidinone

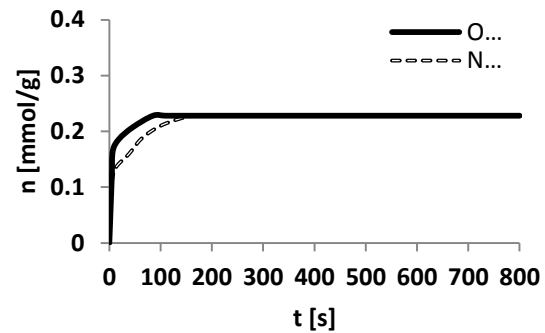
با توجه به اینکه خود نمونه نیز بخشی از حجم سیستم را اشغال می کند، لذا نخست لازم است که حجم نمونه و یا حجم آزاد و در دسترس برای گاز به دست آید. برای این منظور، نخست آزمایشی با گاز هلیوم خالص مطابق با روش فوق انجام شد. با توجه به اینکه می توان جذب گاز هلیوم را ناچیز در نظر گرفت، پس از باز کردن شیر V.4 فشار نهایی می تواند برای تعیین حجم آزاد سیستم مورد استفاده قرار گیرد. برای حل زمان کوتاه به نمودار Mt/Me بر حسب $t^{1/2}$ نیاز است (شکلهای (۶) و (۷)).



شکل (۶): نمودار پاسخ جذب اکسیژن برای حل معادله زمان کوتاه، جذب نیتروژن و اکسیژن بر CMS حاصل از پیرولیز رزین فنولی (در دماهای پیرولیز 500°C ، 700°C ، 800°C) دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar

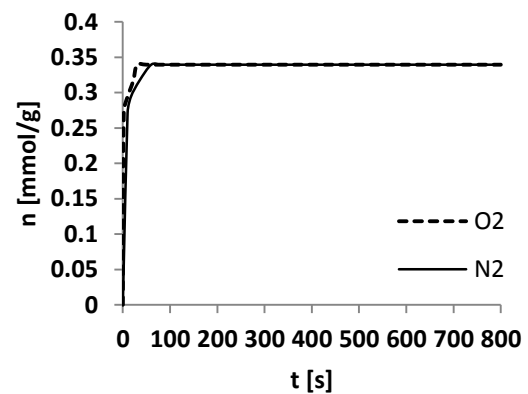


شکل (۷): نمودار پاسخ جذب نیتروژن برای حل معادله زمان کوتاه، جذب اکسیژن بر CMS حاصل از پیرولیز رزین فنولی (در دماهای پیرولیز 500°C ، 700°C ، 800°C) دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar

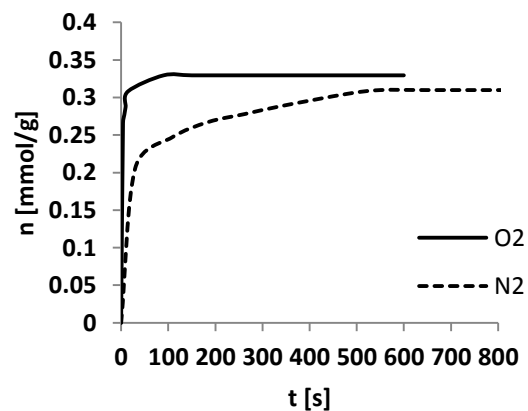


شکل (۳): سرعت جذب اکسیژن و نیتروژن بر ماده کربنی حاصل از پیرولیز رزین فنولی در دمای 20°C و فشار $2/3$ bar (دمای پیرولیز 500°C)

تغییرات فشار سیستم در حین جذب گاز، بطور پیوسته ثبت شد و از تحلیل آن، اطلاعات مربوط به سرعت جذب گاز توسط جاذب بدست آمد.

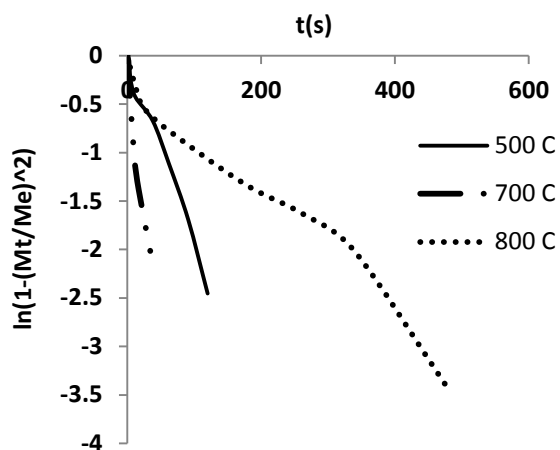


شکل (۴): سرعت جذب اکسیژن و نیتروژن بر ماده کربنی حاصل از پیرولیز رزین فنولی در دمای 20°C و فشار $2/3$ bar (دمای پیرولیز 700°C)

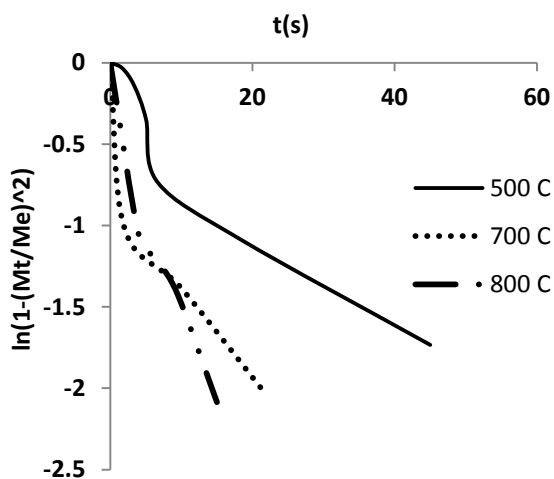


شکل (۵): سرعت جذب اکسیژن و نیتروژن بر ماده کربنی حاصل از پیرولیز رزین فنولی در دمای 20°C و فشار $2/3$ bar (دمای پیرولیز 800°C)

برای بدست آوردن ثابت زمانی نفوذ از معادله ورمولن به نمودار $\ln(1 - (M_t/M_e)^2)$ بر حسب t نیاز است (شکل (۱۰) و شکل (۱۱)).



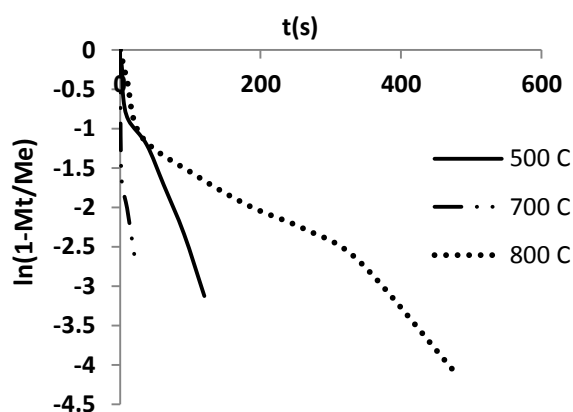
شکل (۱۰): نمودار اندازه‌گیری سرعت جذب برای تعیین ثابت زمانی نفوذ با روش ورمولن، جذب نیتروژن بر CMS حاصل از پیرولیز رزین فنولی در دماهای 500°C ، 700°C ، 800°C ، دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar



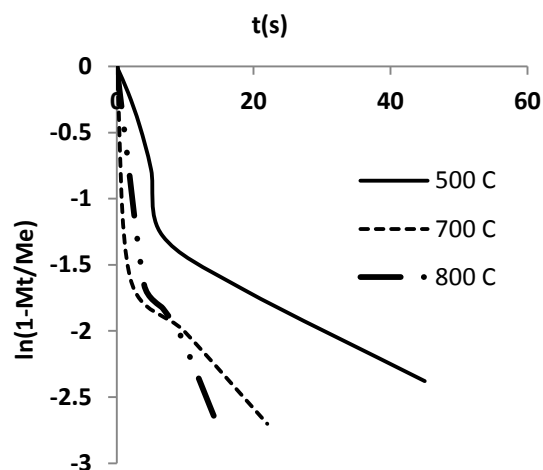
شکل (۱۱): نمودار اندازه‌گیری سرعت جذب برای تعیین ثابت زمانی نفوذ با روش ورمولن، جذب اکسیژن بر CMS حاصل از پیرولیز رزین فنولی در دماهای 500°C ، 700°C ، 800°C ، دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar

نتایج محاسبات ثابت زمانی نفوذ در جدول (۱) آورده شده است.

برای تعیین ثابت زمانی نفوذ با استفاده از روش حل معادله نفوذ در زمان طولانی و تقریب LDF به نمودار $\ln(1 - M_t/M_e)$ بر حسب t نیاز است (شکل (۸) و شکل (۹)).



شکل (۸): نمودار اندازه‌گیری سرعت جذب نیتروژن بر CMS برای تعیین ثابت زمانی نفوذ با استفاده از روش حل معادله نفوذ در زمان طولانی و روش LDF در دماهای پیرولیز 500°C ، 700°C ، 800°C ، دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar



شکل (۹): نمودار اندازه‌گیری سرعت جذب اکسیژن بر CMS برای تعیین ثابت زمانی نفوذ با استفاده از روش حل معادله نفوذ در زمان طولانی و روش LDF در دماهای پیرولیز 500°C ، 700°C ، 800°C ، دمای 20°C ، فشار تعادلی $2/3 \pm 0/1$ bar

جدول (۱): مقایسه ثابت زمانی نفوذ اکسیژن و نیتروژن حاصل از روشهای مختلف در دمای ۲۰ °C و فشار ورودی ۲/۳ bar

گاز ورودی	دمای پیرولیز °C	ظرفیت جذب (mmol/g)	(1/s) ثابت زمانی نفوذ $\left(\frac{D}{r^2}\right)$			
			حل معادله نفوذ		تقریب LDF	معادله ورمولن
			حل زمان کوتاه	حل زمان طولانی		
نیتروژن	۵۰۰	۰/۲۲۷۴۷	$۱/۹۱۲۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۱۰۷۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۹۰۳۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۹۳۵۳ \times ۱۰^{-۳}$
اکسیژن	۵۰۰	۰/۲۲۷۹۸	$۳/۰۳۸۶ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۸۶۳۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۹۹۹۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۶۰۶۳ \times ۱۰^{-۳}$
نیتروژن	۷۰۰	۰/۳۳۹۴۲	$۲۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۳۴۳۶ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۷۸۶۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۰۷۰۲ \times ۱۰^{-۳}$
اکسیژن	۷۰۰	۰/۳۳۹۴۳	$۴۹/۰۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۵۸۷۹ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۰۳۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۲۲۹۳ \times ۱۰^{-۳}$
نیتروژن	۸۰۰	۰/۳۰۹۸۳	$۵/۲۶۲۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۰۳۵۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۴/۹۲۶۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۵/۰۳۳۶ \times ۱۰^{-۴}$
اکسیژن	۸۰۰	۰/۳۲۹۴۴	۰/۰۸۷۳	۰/۰۱۰۲۶	۰/۰۱۱۰۶	۰/۰۰۹۶۳۴

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان ثابت زمانی نفوذ، برای نیتروژن از دمای ۵۰۰ °C تا ۷۰۰ °C افزایش می‌یابد ولی از دمای ۷۰۰ °C تا دمای ۸۰۰ °C کاهش می‌یابد. اما برای اکسیژن میزان ثابت زمانی نفوذ پیوسته افزایش می‌یابد. بررسی‌های زیادی در مورد اندازه حجم میکرو حفرات در دماهای مختلف کربنیزاسیون انجام شده است [۳۰-۳۳].

به نظر می‌رسد حفره زایی از دمای ۵۰۰ °C شروع می‌شود و در دمای ۷۰۰ °C به اوج خود می‌رسد. اما با افزایش بیشتر دمای کربنیزاسیون در ۸۰۰ °C، علاوه بر حفره‌زایی در ابعاد میکروپور، موجب انقباض شبکه جامد و در نتیجه کاهش قطر و حجم حفرات می‌شود [29,30,34,35]. از طرفی انتخاب‌پذیری سنیتیکی اکسیژن به نیتروژن نشان‌دهنده وجود حجم قابل توجهی از میکرو حفرات در محدوده ابعاد ۴ Å در ماده جاذب است (جدول (۲)).

روش LDF زمانی کاربرد دارد که میزان جذب کم باشد [۲۹]. همه آزمایشهای جذب در فشار ورودی ۲/۳ bar اندازه‌گیری شد. همچنین این روش برای نقاط نزدیک به تعادل کاربرد دارد ($Dt/r^2 > 0.1$). همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، ثوابت نفوذ حاصل از این روش اختلاف اندکی با سایر روش‌ها دارد.

در روش حل زمان طولانی در جذب‌های بزرگتر از ۷۰٪، نتایج این معادله تنها ۲٪ با حل کامل (معادله (۶)) اختلاف خواهد داشت.

معادله ورمولن نیز برای نقاط نزدیک به تعادل همیشه معتبر است. داده‌های ثابت زمانی حاصل از این روش، این مطلب را تایید می‌کند.

در مورد روش زمان کوتاه به نظر می‌رسد زمانی که تغییرات در ابتدای جذب سریع باشد جوابهای قابل قبولی در اختیار ما قرار نمی‌دهد. بنابراین روش مطمئنی برای تعیین ضریب نفوذ در زمانی که سرعت جذب بالا است، نمی‌باشد.

جدول (۲): مقایسه انتخاب پذیری سینتیکی حاصل از روش های مختلف

انتخاب پذیری سینتیکی در دمای کربنیزاسیون ۸۰۰°C	انتخاب پذیری سینتیکی در دمای کربنیزاسیون ۷۰۰°C	انتخاب پذیری سینتیکی در دمای کربنیزاسیون ۵۰۰°C	قطر سینتیکی (Å)	گاز ورودی
۲۰/۳۷۴۹	۱/۲۸۶۴	۱/۳۵۸۶	۳/۴۶	اکسیژن
			۳/۶۴	نیتروژن

حفرات بیشتر است، بنابراین ثابت زمانی نفوذ، کاهش می-یابد.

در مورد اکسیژن چون قطر سینتیکی کوچکتری دارد با وجود جمع شدگی، همچنان ثابت زمانی نفوذ آن در حال افزایش است.

بنابراین با جمع شدن حفره‌ها، نیتروژن که قطر سینتیکی بزرگتری دارد، نفوذ آن در حفره‌ها دشوارتر می‌گردد.

بنابراین ضریب نفوذ نیتروژن در دمای ۸۰۰°C کاهش می‌یابد. به دلیل اینکه کاهش ضریب نفوذ از کاهش اندازه

جدول (۳): مقایسه مقادیر ثابت زمانی نفوذ در این مقاله و مقالات دیگر

گاز ورودی	دمای پیرولیز (°C)	ثابت زمانی نفوذ معادله ورمولن (1/s)	ثابت زمانی نفوذ $(\frac{D}{r^2})$ حاصل از مقالات مختلف			
نیتروژن	۵۰۰	$1/9353 \times 10^{-3}$	$4/7 \times 10^{-5}$ در دمای ۲۵ °C [۳۸]	$0/7 \times 10^{-5}$ در دمای ۲۷ °C [۳۸]	1×10^{-5} در دمای ۲۷ °C [۳۸]	$4/2 \times 10^{-5}$ در دمای ۴۰ °C فشار ۰/۲۵ bar [۴۰]
اکسیژن	۵۰۰	$2/6063 \times 10^{-3}$	$2/5 \times 10^{-4}$ در دمای ۲۵ °C [۳۸]	$1/7 \times 10^{-4}$ در دمای ۲۷ °C [۳۸]	$3/5 \times 10^{-4}$ در دمای ۲۷ °C [۳۸]	$4/4 \times 10^{-4}$ در دمای ۴۰ °C فشار ۰/۲۵ bar [۴۰]
نیتروژن	۷۰۰	$4/0702 \times 10^{-3}$	$1/2 \times 10^{-3}$ در دمای ۲۹/۵ °C فشار ۲/۳ bar [۳۹]	$9/9 \times 10^{-3}$ در دمای ۲۰ °C [۱۱]	$4/5 \times 10^{-3}$ در دمای ۲۷ °C فشار ۰/۲ bar [۴۱]	-
اکسیژن	۷۰۰	$5/2293 \times 10^{-3}$	5×10^{-3} در دمای ۲۹/۵ °C فشار ۲/۳ bar [۳۹]	$4/9 \times 10^{-2}$ در دمای ۲۲ °C [۱۱]	$2/6 \times 10^{-3}$ در دمای ۲۷ °C فشار ۰/۲ bar [۴۱]	-
نیتروژن	۸۰۰	$5/0336 \times 10^{-4}$	$7/5 \times 10^{-4}$ [۴۲]	$2/21 \times 10^{-4}$ در دمای ۳۰ °C فشار ۲ bar [۱۲]	-	-
اکسیژن	۸۰۰	۰/۰۰۹۶۳۴	$2/7 \times 10^{-2}$ [۴۲]	$5/02 \times 10^{-3}$ در دمای ۳۰ °C فشار ۲ bar [۱۲]	-	-

زمانی نفوذ از سه روش حل معادله نفوذ (شامل حل زمان طولانی و زمان کوتاه) و روش LDF و معادله ورمولن استفاده شده است. نتایج روش حل زمان طولانی و LDF و معادله ورمولن به خوبی با یکدیگر انطباق دارد ولی حل زمان کوتاه با دیگر داده‌ها همخوانی ندارد. بنابراین روش مناسبی برای این محدوده فشار و دما نیست. میزان ضریب نفوذ برای نیتروژن از دمای 500°C تا 700°C افزایش می‌یابد ولی از دمای 700°C تا 800°C کاهش می‌یابد. اما برای اکسیژن میزان ضریب نفوذ پیوسته افزایش می‌یابد. بر اساس داده‌ها و نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت چنانچه کاربرد ماده متخلخل حاصل، در فرایند جداسازی اکسیژن از نیتروژن باشد، لازم است از مکانیسم جداسازی سینتیکی بهره گرفت و بنابراین دمای 800°C برای کربنیزاسیون پیشنهاد می‌شود. محصول به دست آمده در این دما، بیشترین اختلاف را در ضریب نفوذ بین اکسیژن و نیتروژن ایجاد می‌کند و بنابراین بالاترین انتخابگری سینتیکی بین اکسیژن و نیتروژن را از خود نشان خواهد داد.

۵- تشکر و قدردانی

برای انجام این تحقیق از امکانات آزمایشگاهی پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت تهران استفاده گردید. بدینوسیله از مسئولین محترم این مرکز و معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سمنان سپاسگزاری می‌گردد.

با وجود جمع‌شدگی اکسیژن برای عبور، به علت کوچکتر بودن قطر سینتیکی، (مقایسه اشکال (۴) و (۵)) مشکل چندانی نخواهد داشت (شعاع حفره هنوز بزرگتر از قطر سینتیکی اکسیژن است). علت این افزایش در ثابت زمانی نفوذ این است که مقدار جذب کم تر می‌شود (مقایسه اشکال (۴) و (۵)) بنابراین مدت زمان کمتری لازم است تا به تعادل برسد. به دلیل اینکه کاهش ضریب نفوذ از کاهش شعاع حفرات کمتر است و در مجموع ثابت زمانی نفوذ در دمای 800°C افزایش پیدا می‌کند. اما با بالا رفتن بیشتر دمای کربنیزاسیون و جمع‌شدگی بیشتر ثابت زمانی نفوذ آن نیز کاهش می‌یابد.

در جدول (۳) مقایسه ای بین داده‌های نفوذ در این مقاله و مقالات دیگر صورت گرفته است. این مقایسه به صورت نسبی بوده و حدودی از مقادیر ثابت زمانی نفوذ است. ثابت زمانی به فشار، دما، ساختار جاذب غربال مولکولی کربن، دمای پیرولیز، زمان حرارت‌دهی، نوع ماده اولیه ساخت جاذب و بسیاری از پارامترهای دیگر وابسته است. اختلافهای موجود در این ضرایب به دلیل اختلاف در این موارد است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله ثابت زمانی نفوذ نیتروژن و اکسیژن در دماهای پیرولیز مختلف به روش حجم‌سنجی در دستگاه جذب ناپیوسته محاسبه شده است. برای محاسبه ثابت

منابع

- 1- Lee, D. and Oyama, S. T., (2002), Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane, Membrane Science, Vol. 210, 291-306.
- 2- Burggraaf, A. J. and Cot, L., (1996), Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Membrane Science and Technology, Vol. 4, 1-690.
- 3- Chiang, H. L., Tsai, J. H., Chiang, D. H. & Jeng, F. T., (2000), Diffusion of hydrogen sulfide and methyl mercaptan on to microporous alkaline activated carbon, Chemosphere, vol. 41, 1227-1232.

- 4- Do, D. D., (1998), Adsorption analysis equation and kinetics, Imperial College Press, Department of Chemical Engineering, , University of Queensland, Australia.
- 5-Chiang, H. L., Chiang, P. C., Chiang, Y. C. & Chang, E. E., (1999), Diffusivity of microporous carbon for benzene and methyl ethyl ketone adsorption, Chemosphere, Vol. 38, 2733-2746.
- 6- Shi, J. Q. & Durucan, S., (2003), A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection, Fuel, Vol. 82, 1219–1229.
- 7- Huang H., Chen C. H., Xu L., Genuino H., Garcia M. J., Garces H. F., Jin L., Kithongo C. K. and Suib S. L., (2010), Single-step synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves with large pore sizesw, Chem. Commun., Vol. 46, 5945–5947.
- 8- Florescu, D., Stefanescu, I. & Stanciu, V., (2006), Experimental study about molecular diffusion in porous structures", Chemia., Vol. 9, 81-88.
- 9- Jayaraman, A., Chiao, A. S., Padin, J., Yang, R. T. & Munson, C., (2002), Kenitic separation of methane-carbone deoxid by molecular sieve carbone, Separation science and technology, Vol 37, 2505-2528.
- 10- Chen, J., Loo, L.S., Wang, K. & Do, D. D., , (2009), The structural characterization of a CMS membrane using adsorption and permeation, Membrane Science, Vol. 335, 1-4.
- 11- Chihara, K. & Suzuki, M., (1979), Control of micropore diffusivities of molecular sieving carbone by deposition of hydrocarbon, Carbon, Vol. 17, 339-343.
- 12- Hua Ma, Y. , Sun, W. , Bhandarkar, M. & Wang, J., (1990), Adsorption and diffusion oxygen, nitrogen, methane and argon in molecular sieve carbons, DTIC.
- 13- Ruthven, D. M., (1992), Diffusion of oxygen and nitrogen in carbone molecular sieve, Chemical Engineering Science, Vol. 47, 4305-4308.
- 14- Campo, M.C., Magalhães, F.D. & Mendes A., (2010), Comparative study between a CMS membrane and a CMS adsorbent: PartI—Morphology ,adsorption equilibrium and kinetics, Membrane Science, Vol. 346, 15–25.
- 15- Giesy, T. J & Levan, M. D., (2013), Mass transfer rate of oxygen, nitrogen and argon in carbon molecular sieve determinate by pressure- swing frequency response, Chemical engineering science, Vol. 90, 250-257.
- 16-Weng, T. H., Tseng, H. H. & Wey, M. Y., (2010), Fabrication and cracterization of poly(phenylene oxid)/SBA-15/carbon molecular sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation, International journal of hydrogen energy, Vol. 35, 6971-6983.
- 17- Singh, R. & Koros, W. J., (2013), Carbon molecular sieve membrane dual temperature doping secondary oxygen doping (DTSOD), Membrane science, Vol. 427, 472-478.
- 18- Kiyono, M., Williams, P. J , Koros, W. J., (2010), Effect of pyrolysis atmosphere on separation performance of Carbon molecular sieve membranes, Mem. Sci., Vol. 359, 2-10.
- 19- Campo, M.C., Magalhães, F.D. & Mendes A., (2010), Carbon molecular sieve membranes from cellophane paper, Membrane Science, Vol, 350 180–188.
- 20- Karge, H. G. & Weitkamp, J., (2008), Adsorption and diffusion, Molecular sieves science and technology, Vol. 8.
- 21- Veliev, E. V., Ozturk, T., Veli, S. & Fatullayev, A. G., (2006), Application of diffusion model for adsorption of Azo reactive dye on pumice, Polish J. Environ. Stud., Vol. 15, 347-353.
- 22- Kyotani T, Ma Z, Tomita A. Template,(2003), synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites, Carbon, Vol.41,1451–9.
- 23- Glueckauf, E., (1955), Theory of chromatography, Trans. Faraday Sac.,Vol. 34, 1540-1551.
- 24- Yang, R. T., (1997), Gas sepration by adsorption processes, Imperial college press, Michigan, Vol. 1.
- 25- Li, Z. and Yang, R. T., (1999), Concentration Profile for Linear Driving Force Model for Diffusion in a Particle, AIChE , Vol.45.

- 26- Vermeulen, T., (1953), Theory for Irreversible and Constant-pattern Solid Diffusion, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1664.
- 27- Trgo, M., Peric, J. & Medvidovic, N. V., (2006), A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead modified zeolite-clinoptilolite systems, *Hazardous Materials B136*, 938–945.
- 28- Mahatantila, K., Seike, Y. & Okumura, M., (2011), Adsorptive removal of lead(II) ion using Natural Red Earth from its iron and aluminum oxide forms, *Engineering Science and Technology*, Vol. 3, 1655-1666.
- 29- Aleghafouri, A., Mohsen-Nia, M., Mohajeri, A., Mahdyarfar, M and Asghari, A., (2012), Micropore Size Analysis of Activated Carbons Using Nitrogen, Carbon Dioxide and Methane Adsorption Isotherms: Experimental and Theoretical Studies, *Adsorption Science & Technology*, Vol. 30 (4)307.
- 30- Mohamed, A. R., Mohammadi, M. & Darzi, G. N. ,(2010), Preparation of carbon molecular sieve from lignocelluloses biomass: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 14, 1591-1599.
- 31- Gergova, K., Petrov, N., Minkova, V., (1993), A comparison of ad-sorption characteristics of various activated carbon", *Chem. Tech. Biotech.*, Vol. 56, 77–82.
- 32- Rodriguez-Reinoso, F., In: Lahaye J, Ehrburger P, editors, (1991), *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, Netherlands: Kluwer Academic, 533–571.
- 33- Gonzalez, J. D. L., Vilchez, F. M. & Rodriguez-Reinoso, F., (1980), Characterization of active carbons from olive stones, *Carbon*, Vol. 18, 413–418.
- 34- Meng, L. U. and Park, S. J., (2012), Investigation of Narrow Pore Size Distribution on Carbon Dioxide Capture of Nanoporous Carbons, *Chem. Soc.*, Vol. 33, 3749-3755.
- 35- Thomas, S., Schafer, R., Caro, J. and Morgenstern, A. S. (2001), Investigation of mass transfer through inorganic membrane with several layers, *Catalysis Today*, Vol. 67, PP. 205-216.
- 36- Sheppard D.A., Buckley C.E., (2008), Hydrogen adsorption on porous silica, *Int J Hydrogen Energy*, Vol., 33, 1688–92.
- 37- Gadkaree, K. P. & Jaroniec, M., (2000), Pore structure development in activated carbon honeycombs, *Carbon*, Vol. 38, 983–993.
- 38- Moreira, R.F.P.M., Jose, H.J. & Rodrigues, A.E., (2001), Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity, *Carbon*, Vol. 39, 2269–2276.
- 39- Campo, M.C., Magalhães, F.D. & Mendes, A., (2010), Separation of nitrogen from air by carbon molecular sieve membranes, *Membrane Science*, Vol. 350 ,139–147.
- 40- Reid, C.R., O'koye, I.P. & Thomas, K.M., (1998), Adsorption of Gases on Carbon Molecular Sieves Used for Air Separation .Spherical Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity, *Langmuir*, Vol. 14, 2415-2425.
- 41- Trifonov, Y. & Golden, T., (1996), Non-linear kinetics of sorption of oxygen and nitrogen mixtures in carbon molecular sieve, *jornal of porous materials*, Vol. 3, 5-16.
- 42- Mostamand, A. & Mofarahi, M., (2011), Simulation of a Single Bed Pressure Swing Adsorption for Producing Nitrogen, *Internatinal conference on chemical, biological and inviroment science*, Bankok dec, 362-366.