

مدل‌سازی عملکرد غشای نانو کامپوزیتی گرافنی جهت جداسازی هیدروژن به کمک روش دینامیک سیالات محاسباتی

رحمان زینالی^۱، کامران قاسم‌زاده^{۲*}، علیرضا بهروزسرنند^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۷/۱۲ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱۰/۰۹	
واژگان کلیدی: غشای نانو کامپوزیتی گرافنی، جداسازی هیدروژن، مدل‌سازی، دینامیک سیالات محاسباتی.	با توجه به مصرف زیاد انرژی در جهان و آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی، هیدروژن به‌عنوان یک سوخت پاک مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است. بنابراین، فرایند خالص‌سازی گاز هیدروژن نیز می‌تواند بسیار مهم باشد. از میان روش‌های متفاوت جداسازی هیدروژن، روش‌های غشایی به‌عنوان یکی از روش‌های مهم در خالص‌سازی هیدروژن مورد توجه قرار گرفته است. در میان غشاهای جداساز هیدروژن، غشاهای غیرآلی نیز به دلیل قابلیت تحمل دماهای بالا مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. در این میان، در سال ۲۰۱۴ برای اولین بار غشای گرافنی برای جداسازی گاز هیدروژن مطرح شد که انتخاب‌پذیری بسیار بالایی نسبت به سایر غشاهای غیرآلی از خود نشان داد. بنابراین، در این تحقیق، عملکرد غشای گرافنی بر پایه روش دینامیک سیالات محاسباتی مدل‌سازیشده و تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی، از قبیل فشار، دما، سطح غشا و انتخاب‌پذیری غشا بر عملکرد غشا مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از این مدل‌سازی غشای گرافنی (با خطای ۷٪) بهترین عملکرد را در دمای ۲۹۳ کلوین داشته، با افزایش دمای جداسازی به ۳۷۳ کلوین، میزان انتخاب‌پذیری در این غشا به ترتیب از ۲۸۰۰ به ۲۰۰ برای H_2/CO_2 کاهش پیدا می‌کند و میزان عبوردهی برای هیدروژن و دی‌اکسید کربن به ترتیب $2 \times 10^{-7} \text{ mole/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ و $1.5 \times 10^{-10} \text{ mole/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ است. افزایش فشار و افزایش سطح غشا نیز تأثیر منفی بر میزان انتخاب‌پذیری H_2/CO_2 داشته که براساس نتایج، باعث کاهش انتخاب‌پذیری هیدروژن نسبت به دی‌اکسید کربن می‌شود.

۱- مقدمه

با توجه به آلودگی آب‌وهوای کره زمین در دهه‌های اخیر توسط گازهای آلاینده محیط‌زیست که به‌واسطه کارخانه‌های مواد شیمیایی، پتروشیمی و پالایشگاه‌ها تولید می‌شود، شاهد وضع قوانین بسیار سختگیرانه‌ای از سوی مجامع بین‌المللی حافظ محیط‌زیست هستیم. از سوی دیگر، آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی توسط خودروها و کارخانجات تولیدی نیز از مهم‌ترین عوامل آلودگی

محیط‌زیست به شمار می‌روند. در این میان، استفاده از یک سوخت پاک با آلاینده‌گی بسیار پایین، مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. گاز هیدروژن به‌دلیل نداشتن آلاینده‌گی و محتوای بالای انرژی آن و جرم پایین در مقایسه با سایر سوخت‌ها به‌عنوان جایگزینی مناسب و یک سوخت پاک مطرح شده است. مصرف هیدروژن در جهان حدود ۵۰ میلیون تن در سال است که کمتر از دو درصد مصرف انرژی جهان را شامل می‌شود. هیدروژن بیشترین

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: Kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

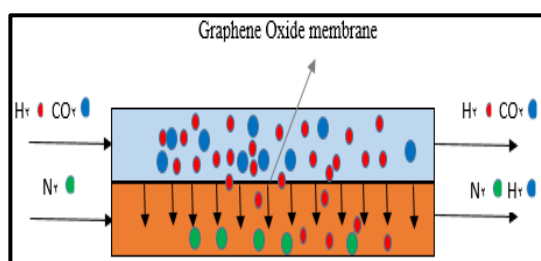
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

اندازه حفرات آن به گاز هیدروژن در مقیاس نانو و نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی به‌دست‌آمده توسط محققان در سال‌های اخیر که تأییدکننده این موضوع است [۱۵]، به روش مدل‌سازی، بر پایه روش دینامیک سیالات محاسباتی مدل‌سازی شود. پس از اعتبارسنجی نتایج مدل با داده‌های آزمایشگاهی ارائه‌شده توسط لی و همکارانش، تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی از جمله دما، فشار، تغییر سطح و میزان انتخاب‌پذیری بر روی عملکرد غشا مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- توصیف مسئله و توسعه مدل

در مطالعه حاضر، یک مدل دوبعدی متقارن برای بررسی عملکرد غشای گرافنی در نظر گرفته شده که نمایی از شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیکی از ماژول غشایی اکسید گرافن شبیه‌سازی شده در مدل به‌کارگرفته‌شده معادلات انتقال جرم، انتقال مومنوم و پیوستگی برای تحلیل میزان غلظت، فشار و سرعت برای هر دو طرف عبورکرده و باقی‌مانده در نظر گرفته شده است که در ادامه، با ذکر جزئیات به آن‌ها پرداخته می‌شود [۱۶ و ۱۷]. البته مهم‌ترین فرضیات به‌کاررفته در مدل‌سازی زیر عبارت‌اند از:

- حالت پایا و ایزوترمال.
- جریان یکنواخت در دو قسمت عبورکرده و باقی‌مانده.
- رابطه مستقیم میان عبوردهی غشا و اختلاف فشار در دو طرف آن.
- رفتار گاز ایدئال در نظر گرفته شده است.
- از اثر گاز بر ساختار غشا صرف نظر شده است.

۲-۱- معادلات حاکم بر مدل

معادلات اصلی به‌کاررفته در مدل‌سازی زیر عبارت‌اند از:

- معادله انتقال جرم

سهم را در تولید گاز آمونیاک و سپس در ریفرمینگ متانول و نفت خام دارد و در صنایع شیمیایی و ذوب فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد. بیشترین میزان تولید گاز هیدروژن، با استفاده از روش‌های ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب، تبدیل زغال‌سنگ، گازی‌سازی بیومس‌ها^۱ و الکترولیز آب به دست می‌آید. گاز هیدروژن تولیدی توسط این روش‌ها همواره با ناخالصی‌هایی از قبیل مونوکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و هیدروکربن‌ها همراه است. با توجه به اهمیت بالای خالص‌سازی هیدروژن در صنایع مورد استفاده، انجام فرایندهای خالص‌سازی هیدروژن بیش از پیش مشخص می‌شود [۱-۱۵].

فرایندهایی نظیر جذب تناوبی فشار^۲، جذب تناوبی دما^۳، فرایندهای تقطیر سرمایشی^۴ و فرایندهای جدید غشایی به‌منظور خالص‌سازی هیدروژن به کار می‌روند که در این بین، سه روش اول از سابقه طولانی‌تری برخوردارند و نیاز به تجهیزات حجیم و پیچیده دارند که با مصرف بالای انرژی نیز همراه است. اما فرایندهای جدید غشایی به دلیل مزایای عمده‌ای نظیر مصرف پایین انرژی، تجهیزات ساده، انعطاف‌پذیری عملیاتی و سادگی فرایند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از انواع مختلف غشاها تاکنون در خالص‌سازی هیدروژن استفاده شده است و هرکدام از آن‌ها عملکردی متفاوت در این فرایند از خود نشان داده‌اند. در میان غشاهای مورد استفاده در جداسازی هیدروژن، غشاهای پالادیومی، بهترین عملکرد را داشته‌اند، اما قیمت بسیار بالای غشاهای پالادیومی و شکنندگی آن در دماهای بالا، از مهم‌ترین عوامل تحقیق در مورد غشاهای جایگزین برای آن است. با توجه به مشخص شدن قابلیت غشایی گرافن اکساید در جداسازی گازها، به‌ویژه در جداسازی هیدروژن، در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از دانشمندان جهان قرار گرفته است [۶-۱۱]. از طرفی، با رشد و پیشرفت فناوری‌های رایانه‌ای، ابزار مدل‌سازی و شبیه‌سازی در بررسی و تخمین عملکرد غشاها می‌تواند از متحمل شدن هزینه‌های غیرضرور آزمایشگاهی پیشگیری کند [۱۲]. در این میان، روش دینامیک سیالات محاسباتی می‌تواند به‌عنوان یک آزمایشگاه مجازی، امکان تحلیل فرایندها را به‌صورت تئوری فراهم سازد [۱۳ و ۱۴]. بنابراین، غشای گرافن اکساید در جداسازی هیدروژن به دلیل نزدیکی

³ Temperature swing adsorption

⁴ Cryogenic distillation

¹ Biomass gasification

² Pressure swing adsorption

نفوذ مولکولی هر جزء در مخلوط گازها با استفاده از معادلهٔ ماکسول-استفان محاسبه شده است [۲۰ و ۲۱].

۲-۲- روش گسسته‌سازی و حل معادلات

نرم‌افزار کامسول مولتی فیزیکس برای حل معادلات حاکم بر مسئله از روش المان محدود بهره می‌گیرد. در این روش با تبدیل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای حاکم بر سیالات به معادلات جبری امکان حل عددی این معادلات فراهم می‌شود. با تقسیم ناحیه موردنظر برای تحلیل به المان‌های کوچک‌تر و اعمال شرایط مرزی برای گره‌های مرزی با اعمال تقریب‌هایی یک دستگاه معادلات خطی به دست می‌آید. با حل این دستگاه معادلات جبری، میدان سرعت، فشار و دما در ناحیهٔ موردنظر حاصل می‌شود. با استفاده از نتایج به‌دست‌آمده از حل معادلات می‌توان برآیند نیروهای وارد بر سطوح، ضرایب نفوذ و ضریب انتقال جرم را محاسبه کرد.

در دینامیک سیالات محاسباتی از روش‌ها و الگوریتم‌های مختلفی برای رسیدن به جواب بهره می‌برند، ولی در تمام موارد، دامنه مسئله را به تعداد زیادی اجزای کوچک تقسیم و برای هر یک از این اجزا مسئله را حل می‌کنند. پس از رسم یک ۱۰۰ ضلعی منتظم مشاهده خواهیم کرد که شکل حاصل مشابه دایره است [۲۲]. با افزایش تعداد اضلاع، این شباهت بیشتر خواهد شد. در حقیقت، این پدیده در بحث دینامیک سیالات محاسباتی نیز مفهوم خواهد داشت.

روش اجزای محدود یا روش المان محدود، روشی است عددی برای حل تقریبی معادلات دیفرانسیل جزئی و نیز حل معادله‌های انتگرالی. کاربرد عملی اجزای محدود معمولاً با نام تحلیل اجزای محدود خوانده می‌شود. اساس کار این روش، حذف کامل معادلات دیفرانسیل یا ساده‌سازی آن‌ها به معادلات دیفرانسیل معمولی است که با روش‌های عددی مانند اویلر حل می‌شوند. در حل معادلات دیفرانسیل جزئی، مسئله مهم این است که به معادله ساده‌ای برسیم که از نظر عددی پایدار است، به این معنا که خطا در داده‌های اولیه و در حین حل به حدی نباشد که به نتایج نامفهوم منتهی شود، برسیم. روش‌هایی با مزایا و معایب مختلف برای این امر وجود دارد که روش اجزای محدود یکی از بهترین آن‌هاست. این روش در حل معادلات دیفرانسیل جزئی روی دامنه‌های پیچیده (مانند وسایل نقلیه و لوله‌های انتقال نفت)، هنگامی که دامنه متغیر است، وقتی که دقت بالا در همه جای دامنه الزامی نیست یا اگر

$$v_r \frac{\partial c_i}{\partial r} + v_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = \quad (1)$$

$$D_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) \pm S_i$$

• معادله پیوستگی:

$$\rho \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_r + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (2)$$

• معادله انتقال مومنتوم:

$$\rho \left(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \quad (3)$$

عبوردهی هر جزء از غشای گرافنی بر پایهٔ نیروی محرکهٔ موضوعی آن جزء تعریف شده است [۱۸]. البته به این نکته باید توجه شود که برای غشای گرافنی فرض شده تمامی اجزا قابلیت عبور دارند.

شار عبوری گازها بر اساس مکانیسم غربال مولکولی با رابطه ۴ تعریف می‌شود.

$$J_i = \frac{Pe}{\delta} (p_{retentate} - p_{permeate}) \quad (4)$$

در معادله سیورت، J_i شار عبوری گاز، δ ضخامت غشا، $P_{i,retentate}$ فشار جزئی گاز در جریان پسماند، $P_{i,permeate}$ فشار جزئی هیدروژن در جریان عبور کرده و Pe نفوذپذیری است که به‌صورت معادله ۵ به دست می‌آید [۱۹]:

$$Pe = Pe_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

که در معادله ۵، مقادیر Pe_o ضریب عبورپذیری و E_a انرژی فعال‌سازی انتقال برای هر یک از اجزای گازی است که پارامترهای استفاده‌شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول (۱): پارامترهای مورداستفاده در شبیه‌سازی غشای گرافن اکساید

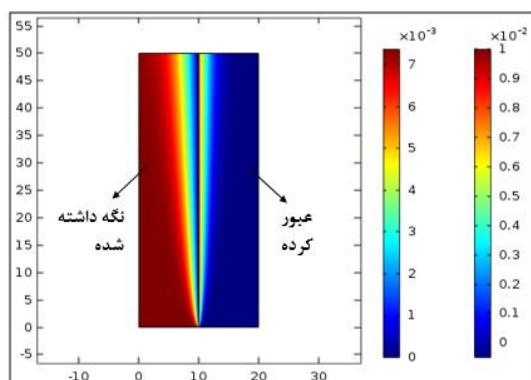
Gas species, i	$Pe_{i,0}^* (mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1})$	$E_{a,i} (kJ.mol^{-1})$
H ₂	$2/79 \times 10^{-6}$	۶/۹
CO ₂	۳/۷۵	۶۰
N ₂	$2/78 \times 10^{-6}$	۲۰

محاسبات شار عبوری از غشا به‌صورت شار جذب یا دفع به هر دو طرف سطح غشا برای هر بخش به‌عنوان شرایط مرزی تابع تعریف شده به نرم‌افزار استفاده گردیده، خواص مخلوط گازها بر اساس روش‌های مرسوم تخمین زده شده است.

میزان انتخاب پذیری غشای گرافنی با افزایش دما از دمای محیط تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد، روند کاهشی از خود نشان می دهد که میزان انتخاب پذیری گاز هیدروژن به دی اکسید کربن به ترتیب از ۲۸۰۰ به حدود ۲۰۰ کاهش پیدا می کند. در مقایسه داده های آزمایشگاهی، نتایج مدل سازی، تطابقی خوب و بیشینه خطایی در حدود ۷ درصد را نشان می دهد.

۳-۲- بررسی توزیع غلظت و فشار

شکل (۴) نشان دهنده توزیع غلظت گاز هیدروژن در دو سمت عبور کرده و باقی مانده است.



شکل ۴: کانتور توزیع غلظت گاز هیدروژن در دو سمت عبور کرده و باقی مانده

همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده، گاز هیدروژن در سمت چپ و پایین وارد سامانه غشایی شده، در اثر اختلاف فشار و خاصیت غربال مولکولی غشای اکسید گرافن، گاز هیدروژن بلافاصله پس از ورود به محفظه، شروع به عبور کردن از دیواره غشایی به سمت عبور کرده می کند. شعاع اتمی گاز هیدروژن حدود 0.3 نانومتر بوده که انتخاب پذیری بودن غشای گرافنی نسبت به گاز هیدروژن، تأیید کننده نانو حفره بودن ساختار گرافن است [۲۶].

شکل (۵) نشان دهنده تغییرات میزان فشار و شکل (۶) بیانگر تغییرات میزان سرعت در سامانه غشای گرافنی است. با توجه به کانتور فشار، تغییری قابل توجه در میزان فشار در طول سامانه مشاهده نمی شود و مقدار فشار در سمت باقی مانده ۵ بار و در سمت عبور کرده ۱ بار است. همچنین همان طور که در شکل (۶) مشاهده می شود و قابل انتظار بوده، بیشینه مقدار سرعت در دو سمت جریان نگه داشته و عبور کرده در مرکز مقطع عبوری جریان است.

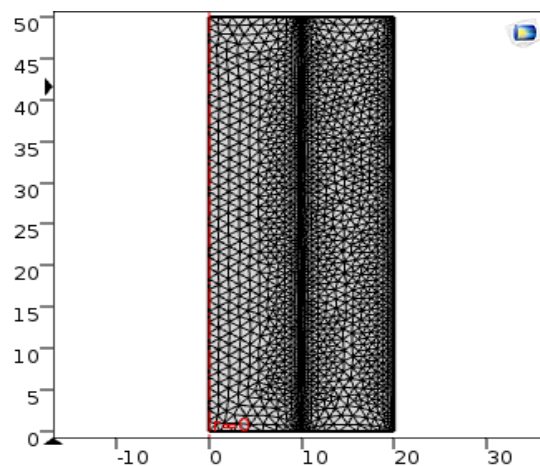
۳-۳- بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی

از مهم ترین پارامترهای عملیاتی در فرایند جداسازی

نتایج، همبستگی و یکنواختی کافی را ندارند، بسیار مفید است [۲۳].

۳-۲- آنالیز استقلال مدل از مش بندی

با توجه به اهمیت مش بندی هندسه مسئله در زمان حل و پاسخ سیستم، استقلال از شبکه مش بندی نیز در این مدل سازی بررسی شده و تعداد ۴۸۸۱۶ مش به عنوان تعداد بهینه در نظر گرفته شده است. نمایی از مش بندی انتخاب شده در شکل (۲) نشان داده شده است.



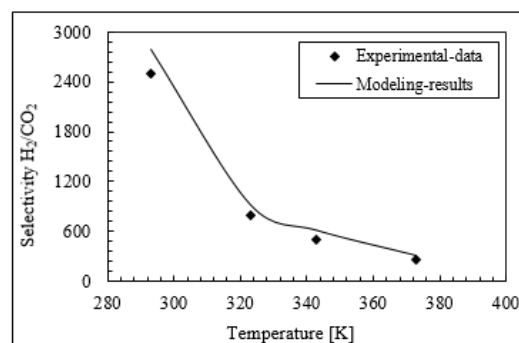
شکل ۲: نمایی از هندسه مش بندی شده در شبیه سازی

۳- تحلیل نتایج و بحث

در این قسمت به بررسی نتایج حاصل از مدل سازی پرداخته، تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی مانند دما، فشار و سطح غشا مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرد. در بررسی اعتبارسنجی مدل نیز میزان انتخاب پذیری برحسب تغییرات دما با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده است.

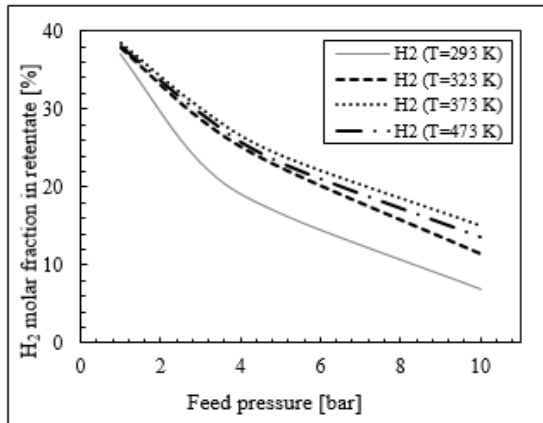
۳-۱- بررسی اعتبارسنجی مدل

همان طور که در شکل (۳) نشان داده شده، نتایج حاصل از مدل سازی با داده های آزمایشگاهی لی و همکارانش [۲۴] مورد مقایسه قرار گرفته است.



شکل ۳: مقایسه نتایج مدل با داده های آزمایشگاهی در گرادبان فشار ۰/۵ اتمسفر

از مدل سازی در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۴۷۳ کلونین برای دو گاز هیدروژن و دی اکسید کربن گزارش شده است. در شکل (۷) همان طور که مشاهده می شود، کسر مولی هیدروژن در قسمت عبور کرده با افزایش اختلاف فشار دو طرف غشا، افزایش می یابد، اما این روند افزایشی در دمای محیط بسیار محسوس تر است و با افزایش دما به سمت ۴۷۳ کلونین از این شدت کاسته می شود.



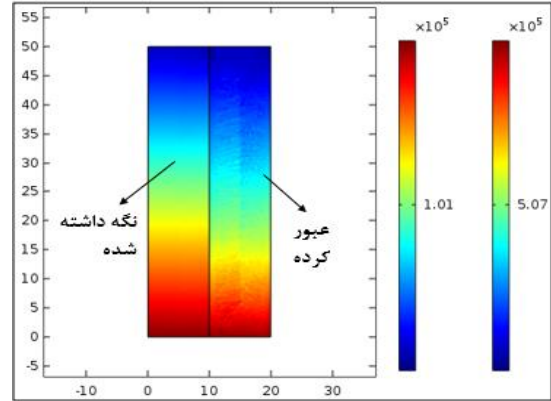
شکل ۸: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت باقی مانده با تغییرات دما و فشار

همان طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، کسر مولی هیدروژن در قسمت باقی مانده، روند کاهشی از خود نشان می دهد. در این نمودار نیز با افزایش دما روند کاهش کسر مولی هیدروژن، شیب کمتری را نشان داده که دلیل این عملکرد، افزایش میزان سهم عبور گازهای با مولکول های بزرگ تر در فشارهای بالاتر و کاهش سهم مولکول های کوچک تر به دلیل بسته شدن راه عبور توسط مولکول های بزرگ تر در ترکیب های چندجزئی است [۲۷].

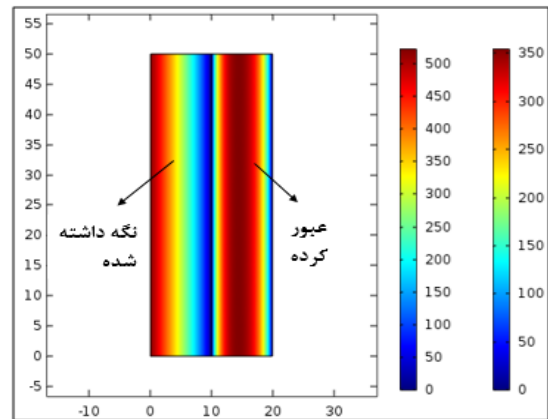
در شکل (۹) نیز در دمای ۲۹۳ و ۳۲۳ کلونین، میزان حضور دی اکسید کربن در سمت عبور کرده با افزایش فشار، روند نزولی از خود نشان می دهد؛ اما در دماهای ۳۷۳ و ۴۷۳ کلونین، روند افزایشی نشان داده، دلیل آن، افزایش سهم دو جزء نیتروژن و دی اکسید کربن به دلیل بالا بودن انرژی فعال سازی جذب این دو گاز نسبت به هیدروژن و سه جزئی بودن ترکیب است. افزایش کسر مولی دی اکسید کربن در دمای ۴۷۳ کلونین در شکل (۹) و (۱۰) نشان داده شده است.

در شکل (۱۰) در سمت جریان باقی مانده نیز دقیقاً عکس این روند مشاهده می شود و کسر مولی دی اکسید کربن در دماهای پایین تر با افزایش فشار، روند افزایشی داشته، در دو

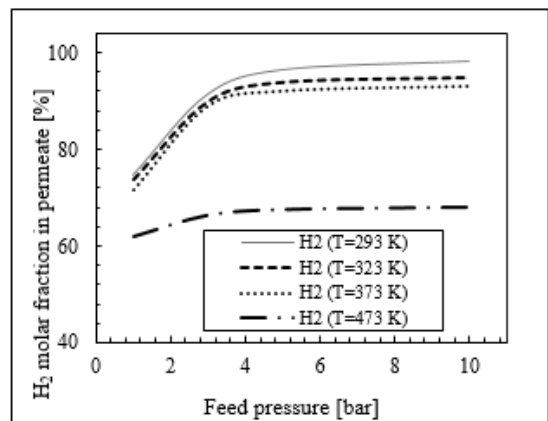
غشایی، به ویژه در غشاهای غربال مولکولی، پارامترهای عملیاتی همچون فشار، سطح غشا و انتخاب پذیری آن است که در ادامه، به بررسی تأثیر این پارامترها پرداخته شده است.



شکل ۵: تغییرات میزان فشار در سامانه غشایی گرافنی



شکل ۶: تغییرات میزان سرعت در سامانه غشایی گرافنی

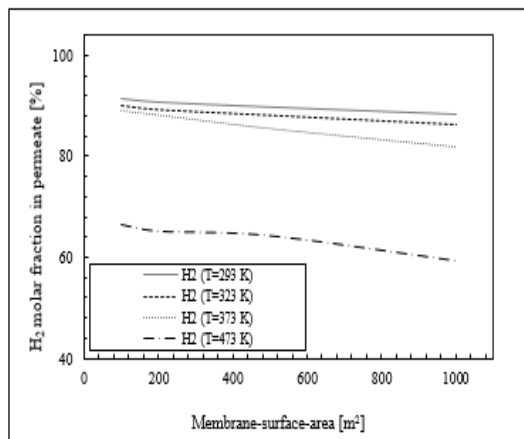


شکل ۷: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده با تغییرات دما و فشار

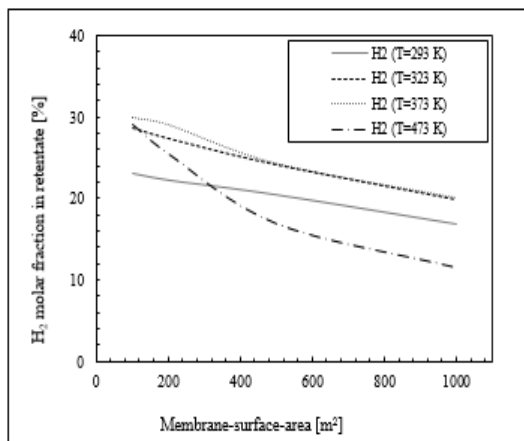
۳-۳-۱- بررسی تأثیر فشار

تأثیر فشار به عنوان یک عامل بسیار مهم در غشای گرافنی در مدل سازی حاضر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل

آن، با وجود افزایش عبوردهی هیدروژن، دی‌اکسیدکربن فرصت بیشتری برای عبور پیدا می‌کند و بدین ترتیب کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده کاهش پیدا می‌کند و میزان هیدروژن در جریان باقی‌مانده افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۲) در سطوح پایین‌تر، این میزان بیشتر بوده، با افزایش سطح این میزان بهبود می‌یابد.



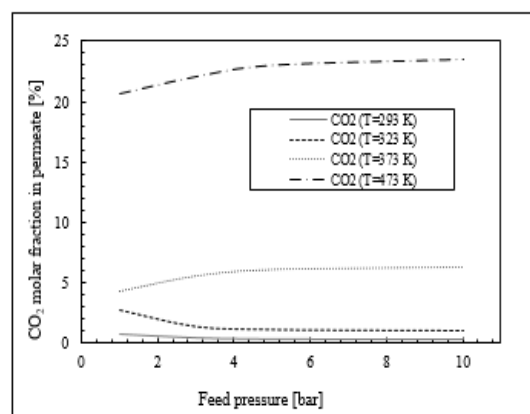
شکل ۱۱: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده غشای گرافن اکساید با تغییرات دما و سطح غشا



شکل ۱۲: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت باقی‌مانده غشای گرافن اکساید با تغییرات دما و سطح غشا

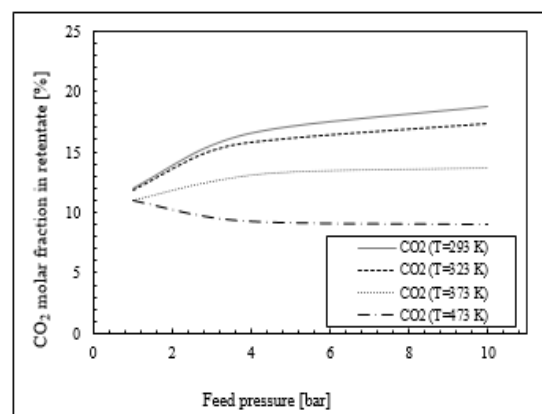
عملکرد غشای گرافن اکساید با افزایش میزان سطح غشا در چهار دما شبیه‌سازی شده است. برای گاز دی‌اکسیدکربن در شکل (۱۳) به جز در دمای ۴۷۳ کلوین، رفتار عکس عبوردهی هیدروژن بوده، با افزایش سطح در هر دو سمت عبور کرده و باقی‌مانده، افزایش کسر مولی دی‌اکسیدکربن مشاهده می‌شود. اما در همین دما، علاوه بر عامل افزایش سطح، فاکتور دما نیز تأثیر بیشتری از خود نشان داده، باعث کاهش کسر مولی دی‌اکسیدکربن در دو سمت غشا می‌شود.

دمای ۳۷۳ و ۴۷۳ کلوین، روند کاهشی به خود می‌گیرد.



شکل ۹: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت عبور کرده با تغییرات دما و فشار

از آنجاکه شار عبوری اجزا از غشا، بر پایه نتایج آزمایشگاهی تعریف شده است، با استناد به تحلیلی که در مقالات آمده، از مهم‌ترین دلایل افت عملکرد غشای گرافنی، از بین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن بر روی صفحه گرافنی و ایجاد شدن یک سری حفرات ناخواسته در ساختار گرافن با افزایش دما است [۷ و ۲۴].



شکل ۱۰: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت باقی‌مانده با تغییرات دما و فشار

۳-۲-۳- بررسی تأثیر سطح غشا

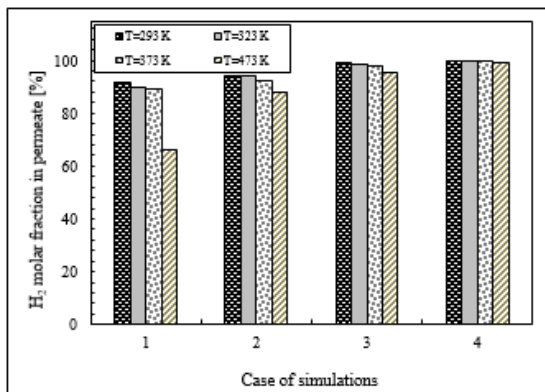
همان طور که در شکل‌های (۱۱ و ۱۲) نشان داده شده است، با افزایش سطح غشا در فرایند جداسازی غشایی، افزایش میزان عبوردهی برای هر دو گاز هیدروژن و دی‌اکسیدکربن (شکل‌های ۱۳ و ۱۴) مشاهده می‌شود.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده با افزایش سطح غشا، فلاکس کلی افزایش یافته، به‌دنبال آن، سهم هیدروژن عبوری کاهش پیدا می‌کند و میزان انتخاب‌پذیری برای هیدروژن نسبت به دی‌اکسیدکربن نیز کاهش می‌یابد؛ زیرا با افزایش

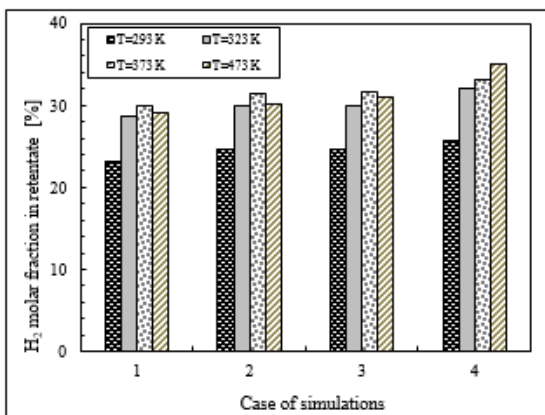
مولکول‌ها در ترکیب سه‌جزئی، بالا بودن انرژی فعال‌سازی نفوذ دی‌اکسیدکربن و نیتروژن نسبت به هیدروژن با افزایش دما، انتخاب‌پذیری هیدروژن نسبت به دی‌اکسیدکربن، روند کاهشی از خود نشان می‌دهد.

جدول (۲): حالت‌های متفاوت شبیه‌سازی در بررسی تأثیر انتخاب‌پذیری غشا در عملکرد غشای نانوکامپوزیت گرافنی

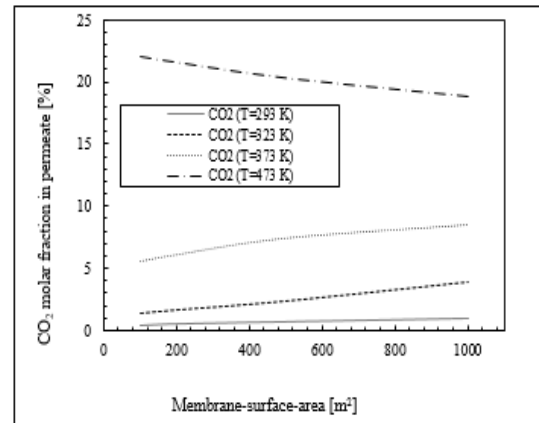
شرایط عملیاتی	حالت ۱	حالت ۲	حالت ۳	حالت ۴
دما (K)	۲۹۳-۴۷۳	۲۹۳-۴۷۳	۲۹۳-۴۷۳	۲۹۳-۴۷۳
فشار (bar)	۵/۰	۵/۰	۵/۰	۵/۰
کاهش درجه عبوردهی دیگر اجزا به جزء هیدروژن	۱۰ مرتبه	۱۰۰ مرتبه	۱۰۰۰ مرتبه	۱۰۰۰۰ مرتبه
عبوردهی هیدروژن (mole/m ² .Pa.s)	ثابت مطابق با جدول ۱	ثابت مطابق با جدول ۱	ثابت مطابق با جدول ۱	ثابت مطابق با جدول ۱



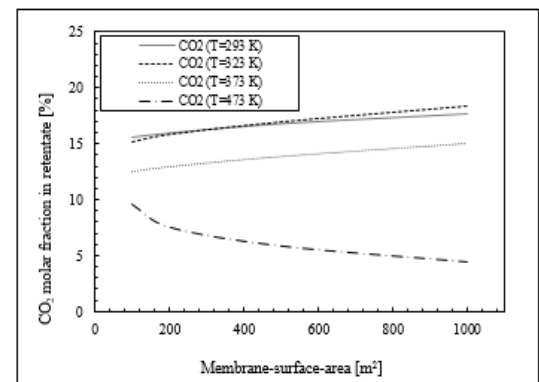
شکل ۱۵: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده غشای گرافن اکساید به‌ازای تغییر انتخاب‌پذیری غشا در دماهای مختلف



شکل ۱۶: تغییرات کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده غشای گرافن اکساید به‌ازای تغییر انتخاب‌پذیری غشا در دماهای مختلف



شکل ۱۳: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت عبور کرده غشای گرافن اکساید با تغییرات دما و سطح غشا



شکل ۱۴: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت باقی‌مانده غشای گرافن اکساید با تغییرات دما و سطح غشا

۳-۳-۳- بررسی تأثیر انتخاب‌پذیری غشا

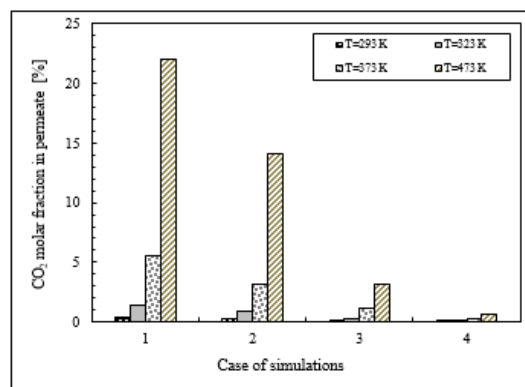
یکی دیگر از پارامترهای مهم در عملکرد سامانه غشایی، انتخاب‌پذیری غشا است. بنابراین، بر اساس حالت‌های مختلف ارائه‌شده در جدول ۲، تأثیر انتخاب‌پذیری غشا بر عملکرد جداسازی، شبیه‌سازی و مورد آنالیز قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل‌های (۱۵) تا (۱۸) نشان داده شده است، تغییرات کسر مولی هیدروژن (شکل‌های ۱۵ و ۱۶) و دی‌اکسیدکربن (شکل‌های ۱۷ و ۱۸) در دو سوی غشای گرافنی با تغییرات میزان انتخاب‌پذیری غشا، قابل‌توجه است. با کاهش درجه عبوردهی سایر اجزا به‌جز هیدروژن مطابق جدول ۲ که در چهار حالت مورد شبیه‌سازی قرار گرفته، همان‌طور که در نتایج شکل (۱۵) نشان داده شده، کسر مولی گاز هیدروژن با کاهش درجه عبوردهی سایر اجزا در حال افزایش است. عبوردهی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن با افزایش دما به‌سرعت افزایش می‌یابد، اما به‌دلیل افزایش سهم عبور سایر

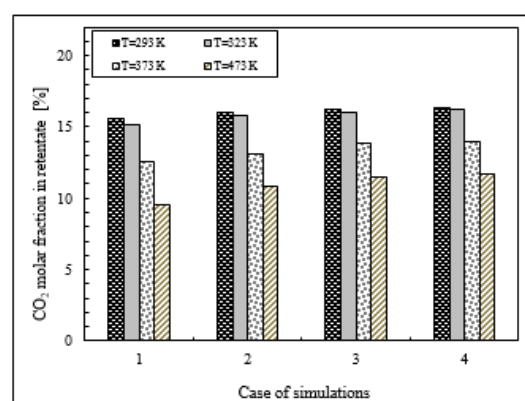
۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، جداسازی گاز هیدروژن در سامانه غشایی اکسید گرافن به روش دینامیک سیالات محاسباتی مورد بررسی قرار گرفت که بدین منظور، مدل بعدی و ایزوترمال در نظر گرفته شد. نتایج به‌دست‌آمده از مدل‌سازی، تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد. در این مدل‌سازی، تأثیر دما و فشار در محدوده‌ای وسیع‌تر بررسی شد و علاوه بر آن، تأثیر پارامترهایی مانند تغییرات سطح و میزان انتخاب‌پذیری و آثار این چهار پارامتر در کسر مولی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن در دو سمت غشای گرافن اکساید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، غشای گرافن اکساید در دمای محیط، بهترین عملکرد را از خود نشان داد، با افزایش دما میزان کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده کاهش می‌یابد. بر اساس کارهای آزمایشگاهی ارائه‌شده در مقالات، از بین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن و ایجاد شدن حفرات ناخواسته، مهم‌ترین دلیل آن است. با افزایش فشار نیز کسر مولی هیدروژن در سمت عبور کرده کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش سهم عبور مولکول‌های بزرگ‌تر در ترکیب سه‌جزئی نیتروژن، هیدروژن و دی‌اکسیدکربن است. افزایش سطح نیز تأثیر منفی بر خلوص هیدروژن داشته، سهم هیدروژن را در رقابت برای عبور از غشا کاهش می‌دهد. در نهایت، تأثیر کاهش میزان عبوردهی سایر اجزا به‌جز هیدروژن در شبیه‌سازی در چهار حالت مورد بررسی قرار گرفته است که بر اساس نتایج به‌دست‌آمده با افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن به دی‌اکسیدکربن، تأثیرات منفی افزایش دما نیز شدت کمتری از خود نشان داده است.

دلیل این روند تغییرات با استناد به تحلیل تجربی ارائه‌شده در مقالات [۲۵ و ۷]، ایجاد شدن حفرات ناخواسته در اثر افزایش دما در لایه اکسید گرافنی است که میزان حفرات دارای قابلیت انتخاب‌پذیری ثابت مانده، از طرف دیگر، تعداد حفرات ناخواسته که فقط باعث افزایش شار عبوری می‌شوند، بیشتر شده، سبب کاهش مقدار انتخاب‌پذیری غشا با افزایش دما می‌شود.



شکل ۱۷: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت عبور کرده غشای گرافن اکساید به‌ازای تغییر انتخاب‌پذیری غشا در دماهای مختلف



شکل ۱۸: تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن در سمت باقی‌مانده غشای گرافن اکساید به‌ازای تغییر انتخاب‌پذیری غشا در دماهای مختلف

مراجع

- [1] H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler and Shen, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", Separation and Purification Technology, Vol. 55, 2007, pp. 281-291.
- [2] D.E. Jiang, V.R. Cooper and S. Dai, "Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation", Nano Letter, Vol. 9, 2009, pp. 4019-4024.
- [3] S.P. Koenig, L. Wang, J. Pellegrino and J.S. Bunch "Selective molecular sieving through porous graphene", Nature Nanotechnology, Vol. 7, 2012, pp. 728-732.

- [4] H.W. Kim, H.W. Yoon, S.M. Yoon, B.M. Yoo, B.K. Ahn, Y.H. Cho, H.J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J.-Y. Choi and H.B. Park, "Selective gas transport through Few-Layered graphene and graphene oxide membranes", science magazine, Vol. 342, 2013, pp. 91-95.
- [5] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R. Lee and N. Xu, "Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, 2015, pp. 578–582.
- [6] A. Huang, Q. Liu, N. Wang, Y. Zhu and J. Caro, "Bicontinuous zeolitic imidazolate framework ZIF-8 /GO membrane with enhanced hydrogen selectivity", *American Chemical Society*, Vol. 136, 2014, pp. 14686–14689.
- [7] K. Huang, J. Yuan, G. Shen, G. Liu and W. Jin, "Graphene oxide membranes supported on the ceramic hollow fiber for efficient H₂ recovery", *Chinese journal of chemical engineering*, Vol. 25, Issue 6, June 2017, pp. 752-759.
- [8] C. Acar and I. Dincer, "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources", *Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 1-12.
- [9] K. Ghasemzadeh, R. Zeynali and A. Basile, "Theoretical study of hydrogen production using inorganic membrane reactors during WGS reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, 2016, pp. 8696-8705.
- [10] A. Aboudheir, A. Akande, R. Idem and A. Dalai, "Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst", *Hydrogen Energy*, Vol. 31, 2006, pp. 752-761.
- [11] S. Adhikari and S. Fernando, "Hydrogen membrane separation techniques", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, 2006, pp. 875-881.
- [۱۲] م. مویدی و م.م. پورقاضی، «مدل‌سازی ریاضی و شبکه عصبی در غشاهای مایع آمین گلیکول برای جداسازی دی‌اکسید کربن از هوا»، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۴، شماره ۴۷، زمستان ۱۳۹۵، صفحه ۵۱-۶۰.
- [۱۳] ن. یعقوبی، س. سیدنژادیان و ر. مغرضی، «سینتیک و پدیده‌های انتقال و جفت شدن اکسایشی متان: مدل‌سازی CFD در مقیاس دانه‌ای»، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۲، شماره ۳۹، زمستان ۱۳۹۳، صفحه ۱۲۳-۱۴۱.
- [۱۴] س.ح. حسینی و آ. محصلی، (۱۳۹۵)، «مطالعه انتقال حرارت از دیواره بستر حبایی گاز-جامد به ذرات جامد درون آن به کمک دینامیک سیالات محاسباتی»، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۴، شماره ۴۶، پاییز ۱۳۹۵، صفحه ۱۲۳-۱۳۶.
- [15] D.E. Jiang, V.R. Cooper and S. Dai, "Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation", *Nano Letter*, Vol. 9, No. 12, 2009, pp. 4019–4024.
- [16] J.N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 176, 1999, pp. 159-176.
- [17] D.E. Jiang, V.R. Cooper and S. Dai, "Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation" *Nano Letter*, Vol. 9, No. 12, 2009, pp. 4019–4024.
- [18] H. Du, J. Li, J. Zhang, G. Su, X. Li and Y. Zhao, "Separation of Hydrogen and Nitrogen Gases with Porous Graphene Membrane", *Physical Chemistry*, Vol. 115, 2011, pp. 23261-23266.
- [19] M. Shan, Q. Xue, N. Jiang, C. Ling, T. Zhang, Z. Yan and J. Zheng, "Influence of chemical functionalization on the CO₂/N₂ separation performance of porous graphene membranes", *Nanoscale*, Vol. 4, 2012, pp. 5477–5482.
- [20] L.W. Drahushuk and M.S. Strano, "Mechanism of gas permeation through single layer graphene membranes", *Langmuir*, Vol. 28, 2012, pp. 16671–16678.
- [21] J. Schrier, "Carbon dioxide separation with a two-dimensional polymer membrane", *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, 2012, pp. 3745–3752.
- [22] A. Khakpay, F. Rahmani, S. Nouranian and P. Scovazzo, "Molecular Insights on the CH₄/CO₂ Separation in Nanoporous Graphene and Graphene Oxide Separation Platforms: Adsorbents versus Membranes", *Physical Chemistry*, Vol. 121, 2017, pp. 12308-12320.

- [23] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram and A.K. Geim, "Unimpeded permeation of water helium-leak-tight graphene-based membranes", *Science*, Vol. 335, 2012, pp. 442–444.
- [24] H. li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H.J. Ploehn, Y. Bao and M. Yu, "Ultrathin, molecular sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation" *Science*, Vol. 342, 2013, pp. 95–98.
- [25] C-N. Yeh, K. Raidongia, J. Shao, O-H. Yang and J. Huang, "On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water", *Nature Chemistry*, Vol. 7, 2015, pp. 166–170.
- [26] K. Huang, G. Liu, Y. Lou, Z. Dong, J. Shen and W. Jin, "A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution", *Angewandte Chemie*, Vol. 53, 2014, pp. 6929–6932.
- [27] K. Ghasemzadeh, A. Aghaeinejad-Meybodi, M.J Vaezi, A. Gholizadeh, M.A. Abdi, A.A. Babaluo, M. Haghhighi and A. Basile, "Hydrogen production via silica membrane reactor during the methanol steam reforming process: experimental study", *RSC Advances*, Issue 116, 2015, pp. 95823-95832.