

不同气体混合体系在聚二甲基硅氧烷膜中渗透过程的模拟与对比

林东杰 丁忠伟* 刘丽英
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 分别对氮气-甲烷以及氮气-正戊烷两种混合气在聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜中的渗透过程进行了实验,并且分别利用 Maxwell-Stefans (MS)方程与 UNIQUAC 方程的组合模型和 Fick 定律与 Henry 定律的组合模型模拟了该渗透过程。实验数据与模拟数据的对比结果表明:对于不凝性气体混合物(如 N₂、CH₄等)的渗透过程,两种模型均具有较好的模拟效果;对于含有可凝性气体(如 C₃H₈)的混合物,则只有 MS-UNIQUAC 模型具有较好的模拟效果。

关键词: 聚二甲基硅氧烷膜; MS 方程; UNIQUAC 方程
中图分类号: TQ028.8

引言

由于膜分离法分离气体的众多优点,以膜为介质的气体膜分离过程受到了越来越广泛的关注^[1]。其中,聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜就被广泛应用于气体渗透等过程。对于气体在 PDMS 膜中渗透过程的模型模拟已成为了相关领域的研究热点。如 Sadrzdeh 等^[2-3]研究了 H₂、CO₂、CH₄和 C₃H₈在 PDMS 中的渗透过程,并用 Flory-Huggins 和 Flory-Rehner 方程进行了模拟。Park 等^[4]利用阻力串联模型分析了有机蒸汽(VOCs)和氮气混合物在 PDMS 膜中的渗透过程以及水和 VOCs 混合物在 PDMS 膜中渗透蒸发过程中的浓差极化问题。Cunha 等^[5]利用 UNIQUAC 方程研究了两组分和三组分气体在 PDMS 膜中的渗透过程。Lue 等^[6]利用 UNIQUAC 方程与 Fick 定律组合模型研究了 VOCs 和水的混合物在 PDMS 膜中的渗透蒸发过程。

前人研究表明,气体在 PDMS 膜中的渗透过程主要可以分为气体在膜表面的溶解过程和气体在膜中的扩散过程。因此,本文根据溶解和扩散过程所使用的模型的不同,提出了 Maxwell-Stefans (MS)方程与 UNIQUAC 方程组合模型 (MS-U) 和 Fick 定

律与 Henry 定律组合模型(F-H)来模拟气体混合物在 PDMS 膜中的气体渗透过程。同时,为了验证模型的预测效果,本文还分别进行了氮气-甲烷和氮气-正戊烷混合气在 PDMS 膜中的气体渗透实验。

1 理论部分

1.1 MS 方程与 Fick 定律

1.1.1 MS 方程

MS 方程是一种适用于多组分扩散的传质模型。对于气体在膜中渗透过程,MS 方程的形式为

$$c_i \frac{dx}{dz} = \mathbf{BN} \quad (1)$$

式(1)中, c_i 为气体在膜中的溶解浓度之和, \mathbf{x} 为各组分摩尔分数向量, \mathbf{N} 为各组分通量的向量, \mathbf{B} 为代表扩散阻力的矩阵, \mathbf{B} 中个元素为

$$b_{ii} = \frac{x_M}{D_{iM}} - \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ji}} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

$$b_{ji} = \frac{x_j}{D_{ji}} \quad (j \neq i, j=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

式(2)~(3)中, x_i 为气体组分 i 在膜中的摩尔分数, D_{ij} 为组分 i 与 j 之间的扩散系数, x_M 为膜在混合物中的摩尔分数, D_{iM} 为组分 i 与膜的扩散系数。

1.1.2 Fick 定律

Fick 定律多用来描述两组分和多组分在膜中的渗透过程。Fick 定律的通用形式^[2]为

$$N_i = c_i D_{iM} \frac{dx_i}{dz} \quad (4)$$

收稿日期: 2012-03-16

第一作者: 男, 1984 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

式(4)中, D_{iM} 为组分 i 与膜的扩散系数。为了方便与 MS 方程进行对比, 也将 Fick 定律写成式(1)的形式, 则矩阵 B 的元素为

$$b_{ii} = \frac{1}{D_{iM}} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

$$b_{ji} = 0 \quad (j \neq i, i=1, 2, \dots, n)$$

通过与式(5)对比可以看出, Fick 定律认为组分在膜中的溶解量很小 ($x_{iM} = 1$), 而且忽略了气体组分之间的扩散系数 ($b_{ij} = 0$)。这些对于气体组分扩散的影响将在后面讨论。

1.2 UNIQUAC 方程与 Henry 定律

UNIQUAC 方程在膜分离领域已经有了广泛的应用。它是一个适用于多组分以及超大分子与小分子之间的活度系数模型。它的特点是能够通过两组分之间的平衡数据预测多组分之间的相平衡, 且适用于超大分子与小分子这种严重偏离理想体系。UNIQUAC 方程的具体形式参见文献[2-3]。

Henry 定律是一种描述气体在液体以及固体中溶解平衡的常用模型。其形式为

$$H_{iM} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \quad (6)$$

由式(6)可以看出, 亨利常数 (H) 不随气体在膜中溶解浓度而变化。

通过对比可以看出, Henry 定律不仅不像 UNIQUAC 方程那样考虑组分之间的相互作用而且也不考虑组分分压对于溶解度系数的影响。这种区别对于气体混合物在膜中扩散过程的预测产生的差别将在后面得到讨论。

1.3 不同组合模型及算法

对于 MS-U 模型模拟气体混合物在 PDMS 膜中的气体渗透过程的算法如图 1 所示。

对于 F-H 模型由于 Fick 定律和亨利定律均认为组分在中的扩散系数和溶解度系数不随进料压力变化而变化, 因此, 根据溶解扩散模型可以将组分在膜中的扩散系数和溶解度系数相乘, 即组分在膜中的渗透系数。

对于氮气-甲烷和氮气-正戊烷混合体系模拟, 模型所用到的参数如表 1 所示。

表 1 中, $r, q, \tau_{iM}, \tau_{Mi}$ 为 UNIQUAC 方程中模型参数, 其中, τ_{iM}, τ_{Mi} 为利用纯气体在膜中的溶解度系数回归求得。 P_i 为渗透系数, D_{iM} 为 MS 方程中气体与膜的扩散系数。

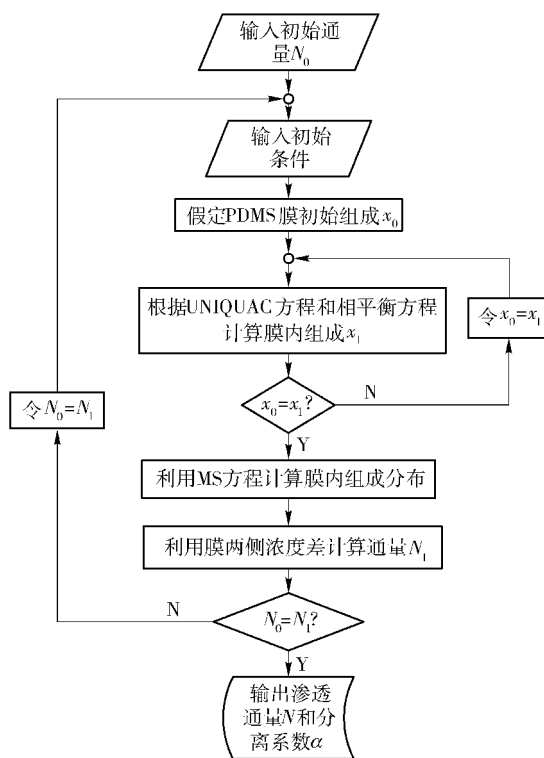


图 1 MS-U 模型算法流程图

Fig. 1 Flow diagram of the algorithm for the MS-U model

表 1 模型参数数据表

Table 1 Table of model parameters

组分	r	q	τ_{iM}	τ_{Mi}	$P_i /$ $\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot$ $\text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$	$D_{iM} /$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
N_2	0.5708	0.184	0.0501	0	2.54×10^{-11}	7.60×10^{-10}
CH_4	0.9011	0.848	0.3303	0.3269	4.62×10^{-11}	7.00×10^{-10}
C_5H_{12}	3.8254	3.316	0.0661	2.8549	1.21×10^{-19}	4.30×10^{-10}
PDMS	1455	1081	—	—	—	—

2 实验部分

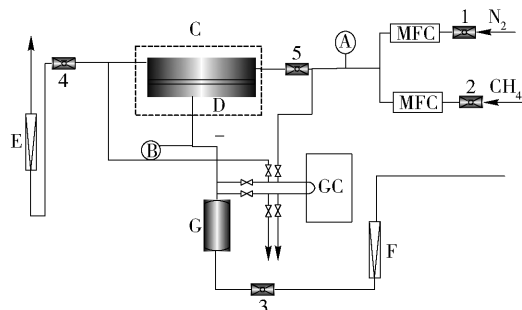
2.1 实验材料

膜组件为平板式膜组件; PDMS/PEI 复合膜, 大连理工大学, 膜面积为 15.9 cm^2 , 厚度为 $15 \mu\text{m}$ 。膜通过胶垫固定于不锈钢膜组件内, 下面以不锈钢多孔结构为支撑材料。氮气、甲烷和二氧化碳, 纯度 99.99%, 北京华元气体公司。

2.2 氮气和甲烷混合进气实验装置与流程

氮气-甲烷混合进气实验装置如图 2 所示, 两种气体混合后, 进入膜上游, 膜下游为常压; 气体在压差的推动下透过膜, 然后放出。实验开始时打开阀门 1、2, 调节质量流量调节器, 并用色谱测定。当组

成达到设定值后,打开阀门 4、5,当压力流量稳定后,测定渗透相和渗余相组成,渗透侧和渗余侧的流量并记录下温度和压力读数。



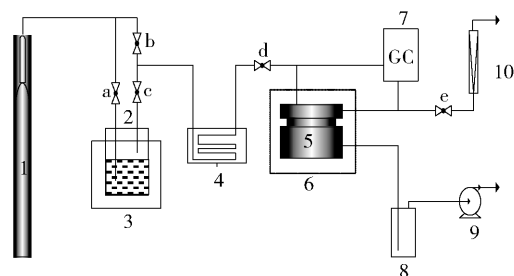
1~5—球阀; A, B—压力表; C—水浴; D—膜组件; E, F—皂泡流量计; G—缓冲罐

图 2 氮气-甲烷气体渗透实验装置图

Fig. 2 Schematic view of the N₂-CH₄ gas permeation set up

2.3 氮气和正戊烷混合进气实验装置与流程

氮气-正戊烷混合物进气实验装置如图 3 所示,氮气经过减压阀后进入蒸汽发生器中,在蒸汽发生器中氮气与正戊烷经过充分混合后经过盘管水浴槽后进入膜组件 5 进行分离;同时渗透侧抽真空。渗透相中的正戊烷利用冷阱进行回收,从而测定正戊烷的渗透通量。原料气和渗余气的组成由气相色谱测定,渗余气的流量由皂泡流量计测定。原料气中正戊烷的浓度通过调剂阀门 a、b 和 c 以及水浴槽 3 温度来调节,同时应保证水浴槽 4 的温度高于 3,以避免正戊烷冷凝。



a, b, c, d, e—球阀; 1—氮气钢瓶; 2—蒸汽发生器; 3, 4, 6—恒温水浴; 5—膜组件; 7—气相色谱; 8—冷阱; 9—真空泵; 10—皂泡流量计

图 3 氮气-正戊烷气体渗透实验装置流程图

Fig. 3 Schematic view of the N₂-C₅H₁₂ vapor permeation set up

3 结果与讨论

3.1 氮气-甲烷混合气实验与模拟结果对比

在操作温度为 40 °C, 进料气中甲烷的摩尔分数为 0.5 和不同进料气压力下进行实验,测量甲烷的

渗透通量(N_p)和分离系数(α)。同时,作者还利用 MS-U 和 F-H 模型在相同的操作条件下模拟气体分离实验,并将计算结果与实验结果进行对比,结果如图 4 所示。

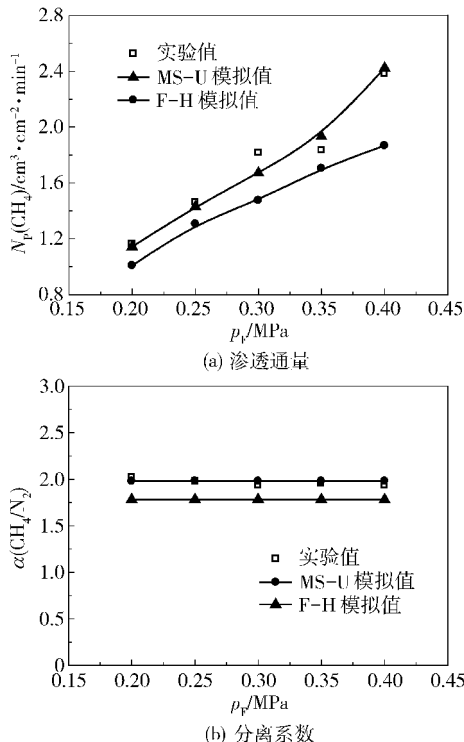


图 4 甲烷渗透通量、分离系数实验值与模型计算值对比

Fig. 4 Comparison of experimental and predicted values of the CH₄ permeation flux and separation factors

从图 4(a) 可以看出,对于 N₂-CH₄ 混合物,MS-U 模型和 F-H 模型对于 CH₄ 的渗透通量均具有较好的预测效果,同时 MS-U 模型对于 CH₄ 的渗透通量的预测值略大于 F-H 模型。原因可由 MS 方程(式(2))以及 Fick 定律(式(4))中的矩阵 B 中各元素对比得出。通过对比可以看出,Fick 定律不仅忽略了气体之间的扩散系数,还认为气体在膜中的组成很小($x_{iM} = 1$),也就是说忽略了气体组分对膜的塑化作用。对于 N₂-CH₄ 混合物,由于 N₂ 和 CH₄ 在 PDMS 膜中的溶解度系数均较小(塑化作用不强),因此可以认为气体在膜中的组成较小并可以忽略。这就使得 MS 方程计算的通量与 Fick 定律的计算值相差不大,所以 MS-U 模型和 F-H 模型对于 CH₄ 的渗透通量计算值差别不大。同时,也是由于上面的原因使得 MS-U 模型计算的甲烷的通量略大于 F-H 模型。

从图 4(b) 可以看出,对于 N₂-CH₄ 混合物,MS-

U 和 F-H 模型的计算值相差不大。前人研究^[4]表明,气体混合物在 PDMS 膜中的渗透过程主要是由溶解过程控制的。这也就是说分离系数的预测主要由热力学模型的不同决定。不同热力学模型(UNIQUAC 方程和 Henry 定律)对于溶解过程的考虑还是有区别的。如 1.2 节所示, Henry 定律认为气体在膜中的溶解度系数为常数且不随进料压力的变化而变化;但 UNIQUAC 方程则考虑了溶解度系数随进料压力的变化。然而,对于 N_2 - CH_4 混合物,由于氮气和甲烷的溶解度系数很小且基本不随压力的变化而变化^[4],因此使用 UNIQUAC 方程和 Henry 定律对于溶解度系数的预测值差别不大。这就可以解释为什么两种模型(MS-U 和 F-H)对于氮气-甲烷混合气的分离系数均具有较好的模拟效果。

综上,对于 N_2 , CH_4 和 CO_2 等不凝性气体之间的混合物(气体对膜的塑化作用不强), MS-U 和 F-H 模型对于渗透通量和分离效果的预测产生的差别不大且都具有较好的预测效果。但鉴于 F-H 模型的计算较为简单,不凝性气体之间的混合物在 PDMS 膜中的气体渗透过程可以使用 F-H 模型进行模拟。

3.2 氮气-正戊烷混合气实验与模拟结果对比

在操作温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 操作压力为 0.3 MPa 和不同正戊烷组成下, 测量正戊烷的渗透通量和分离系数。同时利用 MS-U 和 F-H 模型模拟相同操作条件下的正戊烷的渗透通量和分离系数, 并进行对比, 结果如图 5 所示。

从图 5(a) 可以看出, 正戊烷的渗透通量的增长速率随着正戊烷的组成的增加而增大。这是由于正戊烷等可凝性气体^[7-8]的溶解度系数随着压力增大而增大, 同时由于正戊烷对于膜具有较强的塑化作用($x_M < 1$), 而 UNIQUAC 方程和 MS 方程均能较好的模拟这种变化。所以 MS-U 模型能够较好的模拟正戊烷的渗透通量, 而 F-H 模型则产生较大的误差。

从图 5(b) 可以看出, 正戊烷的分离系数随着正戊烷的组成的增大而增大。这是由于正戊烷等可凝性气体的溶解度系数随着压力增大而增大^[8]。通过 3.1 节的讨论可以看出, UNIQUAC 方程通过对溶解平衡的模拟考虑了这种变化, 而 Henry 定律则认为组分的溶解度系数不随压力而变化。这也与 MS-U 模型能够较好的预测正戊烷的分离系数; 而 F-H 模型则有很大的误差的结果相一致。

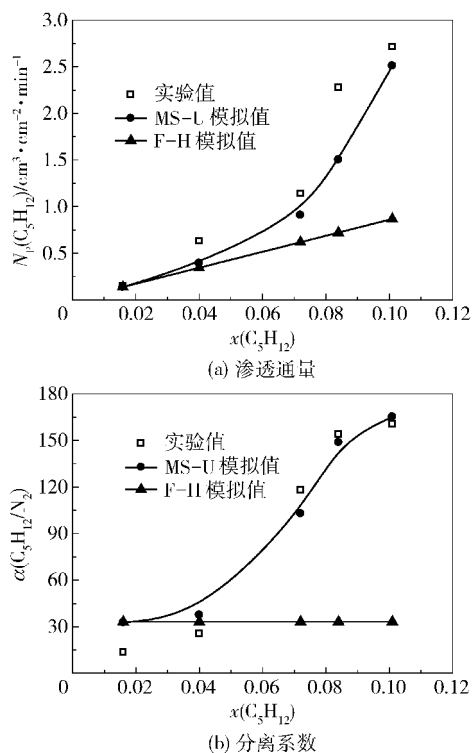


图 5 正戊烷渗透通量、分离系数实验值与模拟值对比
 Fig. 5 Comparison of experimental and predicted values of the C_5H_{12} permeation flux and separation factors

综上,对于含有可凝性气体的混合气在膜中的渗透过程(气体对膜的塑化作用较强),只有 MS-U 模型具有较好的模拟效果,而 F-H 模型则有很大的误差。

4 结论

(1) 甲烷等不凝性气体的渗透通量随着进料压力的增长呈线性增长,且分离系数不变。但正戊烷等可凝性气体的渗透系数随进料组成的增大增长得越来越快,且分离系数也随着组成的增大而增大。

(2) 对于氮气-甲烷等不凝性气体组成的混合气, MS-U 和 F-H 模型均具有较好的预测效果;而对于含有正戊烷等可凝性气体的混合气,则只有 MS-U 模型具有较好的预测效果。

参考文献:

- [1] Shokriani M, Sadrzadeh M, Mohammadi T. C_5H_8 separation from CH_4 and H_2 using a synthesized PDMS membrane: Experimental and neural network modeling [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346: 59-70.
- [2] Sadrzadeh M, Shahidi K, Mohammadi T. Effect of operating parameters on pure and mixed gas permeation proper-

- ties of a synthesized composite PDMS/PA membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342: 327–340.
- [3] Sadrzdeh M, Amirilargani M, Shahidi K, et al. Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342: 236–250.
- [4] Park Y I, Yeom C K, Kim B S, et al. Quantitative evaluation of concentration polarization in the permeation of VOCs/water mixtures through PDMS membrane using model equation [J]. *Desalination*, 2008, 233: 303–309.
- [5] Cunha V S, Paredes M L L, Borges C P, et al. Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 206: 277–290.
- [6] Lue S J, Chen W W, Wu S Y, et al. Vapor permeation modeling of multi-component systems using a poly (dimethylsiloxane) membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311: 380–389.
- [7] Raharjo R D, Freeman B D, Paul D R, et al. Pure and mixed gas CH_4 and $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 306: 75–92.
- [8] Raharjo R D, Freeman B D, Sanders E S. Pure and mixed gas CH_4 and $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sorption and dilation in poly (dimethylsiloxane) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 292: 45–61.

Comparison of experimental and predicted values for the permeation of different gas mixtures through a polydimethylsiloxane membrane

LIN DongJie DING ZhongWei LIU LiYing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The permeation of $\text{N}_2\text{-CH}_4$ and $\text{N}_2\text{-C}_5\text{H}_{12}$ gas mixtures through a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane has been studied experimentally. In addition, Maxwell–Stefans–UNIQUAC (MS–U) and Fick–Henry (F–H) models were utilized to simulate gas/vapor permeation through the PDMS membrane and the predictions compared with the experimental results. The results indicate that, for a mixture of non-condensable gases (N_2 , CH_4), both models can predict the process exactly; but for a gas mixture containing a condensable gas (C_5H_{12}), only the MS–U model has an acceptable accuracy in predicting the permeation process.

Key words: polydimethylsiloxane (PDMS); Maxwell–Stefans (MS) equation; UNIQUAC equation