

ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

LABORATORNÍ PRÁCE

Separace plynů mikroporézními membránami:
Měření permeačních charakteristik mikroporézních
membrán



Obsah

1	Teoretická část	2
1.1	Typy membrán	2
1.2	Mechanismy transportu hmoty	3
2	Experimentální část	4
2.1	Experimentální aparatura	4
2.2	Postup měření	4
3	Vyhodnocení experimentálních dat	5
3.1	Řešení modelu v nestacionárním stavu - stanovení parametrů modelu Π_K and Π_P	8
3.2	Postup při výpočtu a pár doporučení pro zpracování dat	9
A	Návrh programu na nelineární regresi: programovací jazyk Octave	11
B	Návrh programu na nelineární regresi: programovací jazyk Matlab	13



1 Teoretická část

Mluví-li se o membránách, každý si asi představí tenkou přepážku, která odděluje dva prostory, přičemž membrána umožňuje transport hmoty a energie z jedné strany na druhou. V chemicko-technologické praxi se membrány využívají v zásadě ve dvou typech zařízení:

- V separátorech, kde se využívá selektivity membrán k oddělení jednotlivých složek ze směsi. Mezi tyto procesy spadají mikrofiltrace, ultrafiltrace, reverzní osmóza, separace plynů a další.
- V kontraktorech zprostředkovávají kontakt mezi dvěma fázemi bez nutnosti tyto fáze mísit. Příkladem může být dialýza, membránová extrakce nebo membránová destilace.

Z výše uvedeného přehledu je patrné, že využití membrán je poměrně rozmanité a podrobnější výklad všech procesů přesahuje rámec těchto cvičení. Blíže se budeme zabývat pouze membránovou separací plynů.

1.1 Typy membrán

Vzhledem k široké škále membránových procesů asi nepřekvapí, že i použité membrány se liší jak svojí strukturou, tak materiálem, ze kterého jsou vyráběny. Membrány je možné rozdělit na základě vnitřní struktury na porézní a neporézní a na základě použitého materiálu na membrány anorganické a polymerní.

Polymerní membrány jsou většinou vyráběny z běžných organických polymerů, jako jsou například polyethylen, polypropylen, polysiloxany, polyamidy a další, přičemž vnitřní struktura polymerní vrstvy může být buď kompaktní, nebo porézní. Polymerní membrány mohou mít vysoké separační schopnosti a vzhledem k jejich relativně nízké ceně a zvládnuté technologii výroby jsou v dnešní době hojně rozšířené. Na druhou stranu mají polymerní membrány poměrně malou tepelnou stabilitu (většinou se používají při teplotách do 300 °C) a nízkou chemickou odolnost.

Anorganické membrány lze rozdělit do dvou skupin - na membrány kovové a oxidické. Hlavním představitelem kovových membrán je paladium (a slitiny na bázi paladia), které ve svojí krystalické struktuře obsahuje mezery takových rozměrů, že umožňuje transport selektivně pouze vodíku. Mnohem rozšířenější jsou však membrány oxidické, jejichž základem jsou α - a γ - Al_2O_3 , SiO_2 , zeolity, atd. Oxidické membrány jsou tepelně i chemicky odolné a v některých případech mají ještě další vlastnost, která je činí z chemického hlediska zajímavé; oxidické materiály mohou na svém povrchu obsahovat katalyticky aktivní místa, takže lze spojit funkci separační s katalytickou.

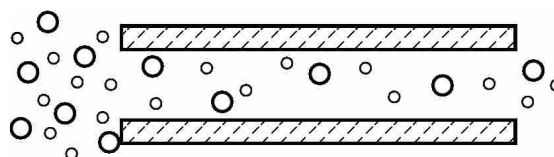
1.2 Mechanismy transportu hmoty

Základem separačních schopností všech membrán je rozdílná rychlost transportu jednotlivých složek směsi přes membránu. Mechanismy pohybu molekul v membráně závisí, jak na povaze membrány, tak i vlastnostech procházejících složek. Nejvýznamnější roli v tomto směru hraje velikost transportních pórů a sorpce molekul v porézní struktuře membrány.

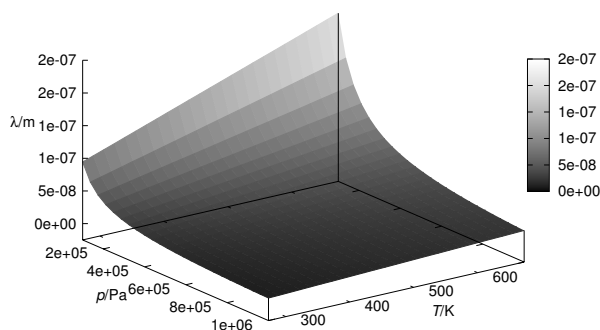
U hustých (neporézních) membrán se uplatňuje rozpouštění (absorpce) molekul v materiálu membrány a transport hmoty probíhá rozpustnostně-difúzním mechanismem (solution-diffusion mechanism). V případě, kdy membrána obsahuje mikropóry (např. zeolitické membrány) probíhá transport mechanismy mikroporézní difúze. Vyskytují-li se v materiálu membrány mesopóry, pak může docházet k povrchové, Knudsenově a objemové difúzi. Pokud bude průměr pórů dostatečně velký a na membráně bude tlakový spád, může se objevit viskózní tok. V této práci se budeme věnovat pouze difúzi v mikroporézním prostředí zeolitických membrán.

Mikroporézní difúze je založena na chemické nebo fyzikální sorpci difundujících molekul na stěnách póru. Naadsorbované molekuly následně migrují po stěně póru ve směru koncentračního gradientu. Přednostně se tímto mechanismem přenáší silně sorbující se molekuly, které zároveň omezují adsorpci a následný transport molekul s horšími adsorpčními vlastnostmi. Tento difúzní mechanismus se uplatňuje v materiálech s mikropóry (póry s velikostí pod $2 \mu\text{m}$), mezi něž patří například i krystaly zeolitu. S rostoucí teplotou klesá adsorbované množství migrujících molekul, což vede k poklesu podílu povrchové difúze na celkovém toku.

Pokud je velikost migrujících molekul srovnatelná s velikostí póru, nazýváme mikroporézní difúzi difúzí konfigurační, neboť se v mechanismu transportu uplatňují vnitřní stupně volnosti pohybu molekul, eventuálně vibrace atomů tvořících porézní strukturu membrány. Vztahy popisující mechanismy trans-



Obrázek 1: Schematický průběh difúze směsi plynu v mikroporézním materiálu.



Obrázek 2: Střední volná dráha molekul λ v závislosti na tlaku p a kinetickém průměru molekuly d .

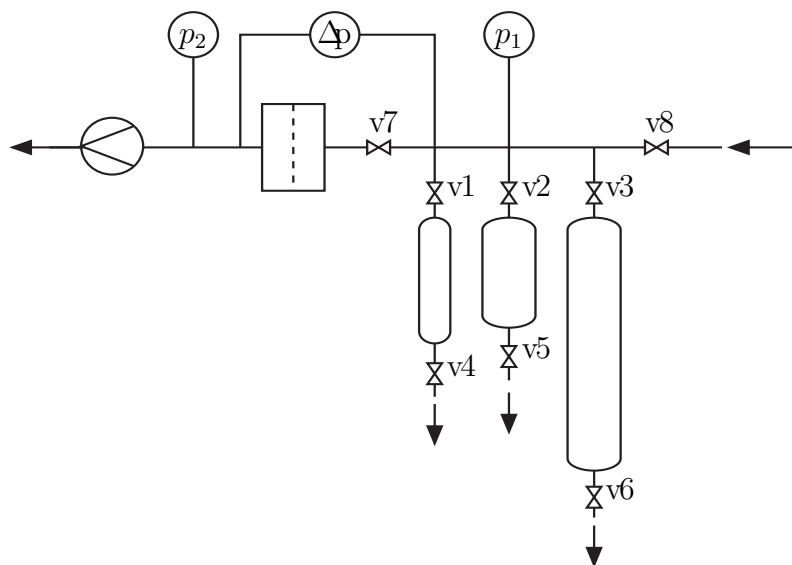
portu hmoty Knudsenovou difúzí, viskózním tokem a jejich kombinací budou odvozeny v následujících oddílech.

2 Experimentální část

Cílem této práce je stanovení permeance (Π) na základě jednosložkových permeačních měření v nestacionárním stavu. Bude studována planární titano-silikátová membrána.

2.1 Experimentální aparatura

Permeační měření se provádí na aparatuře schématicky znázorněné na obrázku 3. Permeační aparatura se sestává se tří tlakových nádob, které jsou na obou koncích opatřeny uzavíracími ventily. Pomocí ventilů v1 až v3 lze odpojit tlakové láhve a regulovat tak celkový objem aparatury. Dále jsou v aparatuře zabudována tři tlaková čidla, která měří tlak uvnitř aparatury (p_1), atmosférický tlak (p_2) a tlakovou diferencí (Δp). Výstup ze všech tří čidel je možno zaznamenávat pomocí počítače.



Obrázek 3: Experimentální aparatura na nestacionární permeační měření.

2.2 Postup měření

Nejprve zeleným tlačítkem na ovládacím panelu zapnete napájení tlakových čidel. Všechny tři displeje by se měly rozsvítit a začít ukazovat aktuální tlak. Žlutým pěticestným ventilem připojte požadovaný plyn. Povolte membránu redukčního ventilu a otevřete uzávěr tlakové lahve. Pozvolna nastavte redukčním ventilem tlak na požadovanou hodnotu. **Tlak**



v aparatuře nesmí přesáhnout 16 bar, aby nedošlo k poškození tlakových čidel!
Následně spusťte na počítači program *Permeation*.

Zavřete ventil V7 a pomocí ventilů V1, V2 a V3 nastavte požadovaný vnitřní objem aparatury. Ventilem V8 naplňte aparaturu studovaným plynem. Pokud byl při předchozím experimentu použit jiný plyn, než který budete používat, je třeba aparaturu nejprve propláchnout. To lze provést krátkým otevřením ventilů V4, V5 a V6. Před začátkem měření je třeba uzavřít napouštěcí ventil V8 a zkontolovat stabilitu tlaku P2, čímž ověříme těsnost systému.

Na začátku experimentu se přesvědčte, zda je v programu *Permeation* zapnutý záznam dat z čidel p1 a p2 (čidlo Δp se při experimentu nevyužívá). Zmáčkněte tlačítko "Start" a do dialogového okna vyplňte studovaný plyn, číslo experimentu a případně další komentář a potvrďte tlačítkem "OK".

Na konci experimentu stiskněte tlačítko "Stop" a potvrďte ukončení. Měřená data jsou automaticky ukládána do adresáře `d:\permeation\`, přičemž název souboru je generován na začátku experimentu jako `rok|mesic|den|hodina|minuta.per`. Svá naměřená data si zkopírujte a přeneste na počítač, kde budete zpracovávat výsledky.

3 Vyhodnocení experimentálních dat

Permeance¹ je definována jako poměr intenzity molárního toku plynu N ku rozdílu tlaku Δp

$$\Pi = \frac{N}{\Delta p}, \quad (1)$$

kde $\Delta p = p_1(t) - p_2$, přičemž $p_1(t)$ je tlak v aparatuře a p_2 je atmosférický tlak, jehož hodnota se předpokládá konstantní. Dále v textu bude pro zjednodušení vypuštěno (t) . Bilance permeačního aparátu v neustáleném stavu je

$$\frac{dn_1}{dt} = -AN, \quad (2)$$

kde n je látkové množství plynu a A je plocha membrány. Pro ideální plyn je možno zapsat

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{ART}{V}N = QN. \quad (3)$$

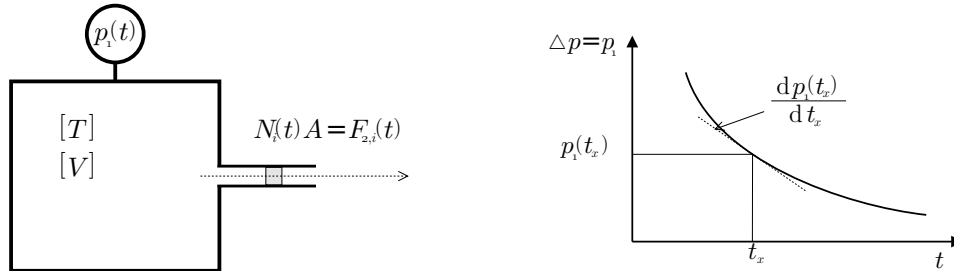
Dále platí rovnost derivací

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt}. \quad (4)$$

Data z permeační aparatury jsou získána ve formě závislosti p_1 resp. Δp na čase. Aby bylo možno vyjádřit N z rovnice 3 je třeba vypočítat derivaci dp_1/dt . To je možno numericky z naměřených dat následujícím vztahem

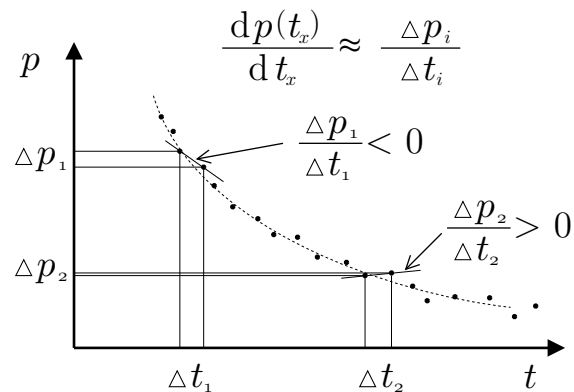
$$\left(\frac{dp_1}{dt}\right)_t \approx \frac{p_{1,(t+\Delta t)} - p_{1,(t)}}{\Delta t}. \quad (5)$$

¹Jednotky permeance jsou $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$



Obrázek 4: Schematický náčrt permeační aparatury a typický výstup z permeačního měření v neustáleném stavu.

Tento postup bohužel v praxi naráží na následující problém. Tlak p_1 je měřen tlakovým čidlem, které neposkytuje “přesné” údaje, nýbrž hodnoty zatížené zaokrouhlovací chybou (vlastnost firmware tlakového čidla). Tento jev je výrazný především při nízkých tlacích a pomalých změnách p_1 (viz obrázek 5). To prakticky znemožňuje použití rovnice 5. Postup



Obrázek 5: Znázornění výpočtu dp/dt numerickou diferenciací (rovnice 5).

jak tento problém obejít je například naměřenou závislost $p_1(t)$ proložit vhodně zvolenou funkcí a tu pak zderivovat (vztah 3). Volba této funkce je relativně složitý úkol.

První možnost je zvolit polynom

$$p_1(t) = \sum_{i=1}^{n_p} a_i t^{i-1}, \quad (6)$$

kde n_p je počet parametrů. Derivace dp_1/dt se vypočítá z

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt} = \sum_{i=1}^{n_p} (i-1)a_i t^{i-2}. \quad (7)$$

Výhodou tohoto postupu je jeho jednoduchost. Nevýhodou může být relativně dost vysoká nejistota ve vypočtené derivaci, respektive její nesouhlas s "realitou", jelikož se jedná o aproximaci, jejíž nejistota se derivováním ještě zvyšuje.

Druhou možností výpočtu derivace dp_1/dt je odvození modelu na základě rovnice 3, kdy se definuje typ závislosti N na Δp . Tomuto problému bude věnován následující oddíl.

Model zahrnující Knudsenovu difúzi a viskózní (Poiseuillův) tok

V našich výpočtech budeme předpokládat, že pouze Knudsenova difúze a viskózní tok jsou zodpovědné za transport hmoty skrz membránu.

Molární tok způsobený Knudsenovou difúzí může být popsán následujícím vztahem

$$N_K = -\frac{2r\epsilon}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{dp}{dx} = -D_K \frac{dp}{dx}, \quad (8)$$

kde r je střední poloměr póru, ϵ je porozita membrány, M je molární hmotnost difundujícího plynu a x je axiální koordináta membrány (tloušťka). Integrací předchozího vztahu přes tloušťku membrány (δ) obdržíme

$$N_K = -\frac{D_K}{\delta} (p_2 - p_1) = \Pi_K \Delta p, \quad (9)$$

kde parametr $\Pi_K = D_K/\delta$. Jelikož jsme již dříve definovali $\Delta p = p_1 - p_2$, tak zmizí záporné znaménko v rovnici 9.

Viskózní tok je popsán rovnicí

$$N_P = -\frac{r^2\epsilon}{8\eta RT} p \frac{dp}{dx} = -D_{Pp} \frac{dp}{dx}, \quad (10)$$

kde η je dynamická viskozita plynu. Opět provedeme integraci přes tloušťku membrány δ a dostaneme vztah

$$N_P = -\frac{D_P}{2\delta} (p_2^2 - p_1^2) = \frac{\Pi_P}{2} (p_1^2 - p_2^2) \quad (11)$$

ve kterém může být poslední člen ($p_1^2 - p_2^2$) nahrazen

$$N_P = \frac{\Pi_P}{2} (p_1 - p_2)(p_1 + p_2) = \Pi_P \left(\frac{\Delta p^2}{2} + p_2 \Delta p \right) \quad (12)$$

Oba dva výše zmíněné mechanismy probíhají paralelně a proto celkový tok přes membránu je roven jejich součtu

$$N = N_P + N_K = \Pi_P \left(\frac{\Delta p^2}{2} + p_2 \Delta p \right) + \Pi_K \Delta p \quad (13)$$

Z rovnice 1 a 13 můžeme vyjádřit permeanci jako funkci difference tlaku

$$\Pi = \frac{1}{2} \Pi_P \Delta p + \Pi_P p_2 + \Pi_K \quad (14)$$

3.1 Řešení modelu v nestacionárním stavu - stanovení parametrů modelu Π_K and Π_P

Substitucí za N v rovnici 3 výrazem z rovnice 13 obdržíme následující diferenciální rovnici

$$\frac{d\Delta p}{dt} = Q \left(\frac{1}{2} \Pi_P \Delta p^2 + (\Pi_P p_2 + \Pi_K) \Delta p \right) \quad (15)$$

Řešením diferenciální rovnice a následnou úpravou získáme vztah, který vyjadřuje změnu tlaku (diference) v závislosti na čase (viz obrázek 4)

$$\Delta p = 2K \frac{\exp\{KQt + C_1\}}{\Pi_P - \Pi_P \exp\{KQt + C_1\}}, \quad (16)$$

kde $K = \Pi_P p_2 + \Pi_K$. Nastavitelné parametry jsou K , Π_P a C_1 . Jejich hodnoty můžou být získány metodou nelineární regrese, kdy proložíme naměřená data křivkou, která je popsána rovnicí 16. Tato úloha je však relativně složitá především z důvodu silné korelace mezi parametry v rovnici 16. Abychom předešli problémům (pomalá konvergence metody, nebo i její neúspěšné řešení), upravíme tento vztah do následující podoby

$$\Delta p = L \frac{\exp\{KQt + C_1\}}{1 - \exp\{KQt + C_1\}}, \quad (17)$$

kde

$$L = 2(p_2 + \Pi_K/\Pi_P). \quad (18)$$

Stanovovanými parametry jsou potom L , K a C_1 . Aby nelineární regrese rychle konvergovala ke svému řešení (obecně globálnímu minimu objektivní funkce), je důležité zvolit vhodné počáteční hodnoty nastavitelných parametrů.

Počáteční hodnota parametru L může být vypočtena ze vztahu 18, kde hodnota poměru Π_K/Π_P může být odhadnuta z poměru rovnic 8 a 10

$$\Pi_K/\Pi_P = \frac{32}{3} \frac{\eta}{r} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}. \quad (19)$$



Pro teplotu kolem 298.15 K je tento poměr přibližně roven

$$\Pi_K/\Pi_P(298\text{ K}) \approx 635.6 \frac{\eta}{r\sqrt{M}} \quad (20)$$

Počáteční hodnota parametru K může být vypočtena z

$$K = \frac{L\Pi_P}{2}, \quad (21)$$

kde počáteční odhad Π_P získáme z rovnice 10

$$\Pi_P = -\frac{r^2\epsilon}{8\eta\mathbf{R}T\delta}. \quad (22)$$

Počáteční hodnota parametru C_1 se jednoduše vypočte z následujícího vztahu (řešení rovnice 17 pro $t = 0$)

$$C_1 = \ln\left(\frac{\Delta p^0}{\Delta p^0 + L}\right), \quad (23)$$

kde Δp^0 tlakový rozdíl na obou stranách membrány na počátku měření.

Po provedení úspěšné nelineární regrese je možno vypočítat hodnoty Π_K a Π_P ze stanovených hodnot parametrů K a L

$$\Pi_K = K\left(1 - \frac{2p_2}{L}\right) \quad (24)$$

$$\Pi_P = 2\frac{K}{L} \quad (25)$$

Molární tok je poté vypočten z rovnice 13 za použití hodnot parametrů vypočtených z 24 and 25

$$N = \frac{K}{L}\Delta p^2 + K\Delta p. \quad (26)$$

Permeance jako funkce tlakové diference vyhodnotíme z rovnice 14 v následujícím tvaru

$$\Pi = \frac{K}{L}\Delta p + K. \quad (27)$$

Ideální separační faktor vypočteme z

$$S_{i/j} = \frac{(K_i/L_i)\Delta p + K_i}{(K_j/L_j)\Delta p + K_j}, \quad (28)$$

3.2 Postup při výpočtu a pár doporučení pro zpracování dat

1. Nelineární regrese naměřených dat

- (a) Nalezněte správné hodnoty vstupních fyzikálních veličin, jako je viskozita plynu, molární hmotnost a plocha membrány. Některé hodnoty jsou uvedeny v tabulce

1



- (b) Určete počáteční hodnoty parametru nelineárního modelu 16
- (c) Proveďte nelineární regresi pomocí jednoho z přiložených programů a nebo použijte svůj vlastní (doporučeno!)
- (d) Pokud nelineární regrese úspěšně dokonverguje k smysluplnému řešení, vypočtete hodnoty permeance, průměru póru a ideální separační faktor. Pokud procedura nelineární regrese nedospěje k řešení, zvolte jiné počáteční hodnoty nastavitelných parametrů (například jiný průměr póru, porozitu atd.)

2. Výsledky

- (a) Vyneste relativní odchylku stanovené závislosti (Δp_c) od naměřených dat (Δp_e)
- (b) Vyneste do grafu závislost permeance na tlaku (diferenci), (rovnice 27)
- (c) Vyneste závislost ideálního separačního faktoru na tlaku (diferenci) $S_{i/j} = \Pi_i(\Delta p)/\Pi_j(\Delta p)$

3. Doporučení pro zpracování dat a psaní laboratorního protokolu

- (a) U všech číselných hodnot uvádějte jednotky (například pro Boltzmannovu konstantu $k_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$). Číslo bez jednotek je ... číslo bez jednotek (nepoužitelné)!
- (b) Nekopírujte celé části textu i z citovaných zdrojů², nejlépe zvolte vlastní slova. To samé platí i pro obrázky.

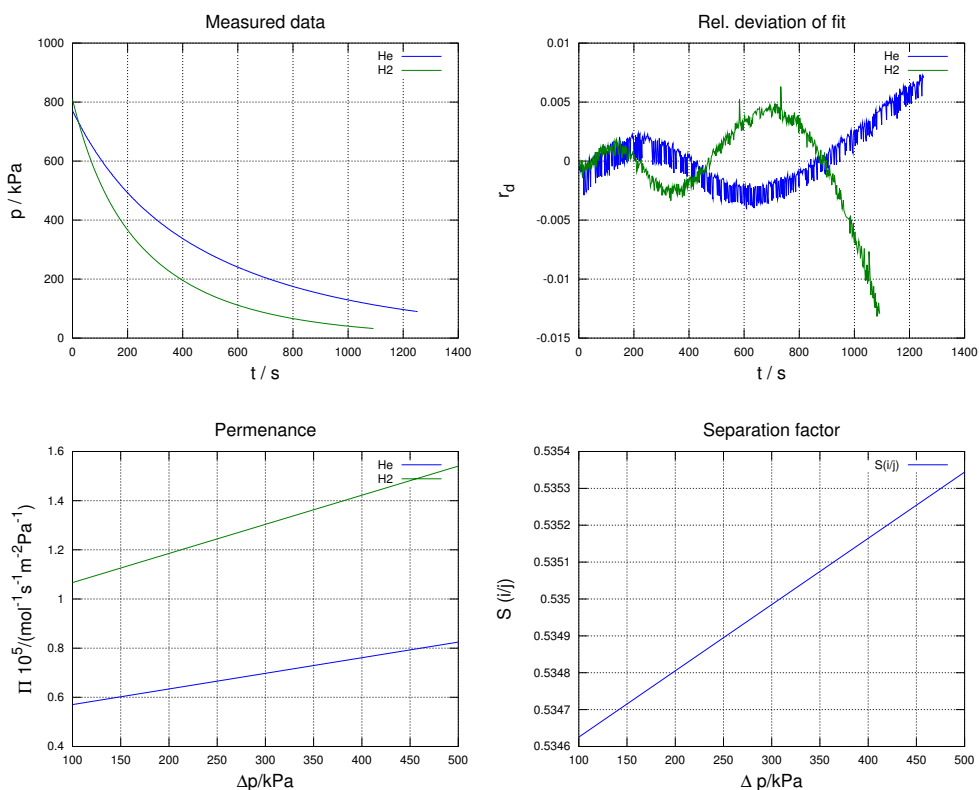
Gas	Molar mass/(kg mol ⁻¹)	$\eta(293 \text{ K})/(\text{Pa s})$	$\eta(298 \text{ K})/(\text{Pa s})$
H ₂	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$9.9843 \cdot 10^{-6}$	$9.0837 \cdot 10^{-6}$
He	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$19.526 \cdot 10^{-6}$	$19.742 \cdot 10^{-6}$
CH ₄	$16.04 \cdot 10^{-3}$	$10.887 \cdot 10^{-6}$	$11.042 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$28.01 \cdot 10^{-3}$	$17.283 \cdot 10^{-6}$	$17.512 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$44.01 \cdot 10^{-3}$	$14.688 \cdot 10^{-6}$	$14.923 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 1: Dynamic viscosity (η) and molar mass of measured gases.

Reference

- [1] Roy, S., Raju, R., Chuang, H., Cruden, B., Meyappan, M., *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 4870
- [2] Fott, P. and Petrini, G., *Appl. Cat.*, **2** (1981) 367
- [3] Rutherford, S., and Do, D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 565

²Wikipedie není vhodným zdrojem pro vědeckou práci!



Obrázek 6: Příklad naměřených dat ($\Delta p(t)$), relativní odchylka “fitu” ($r_d = (\Delta p_c - \Delta p_e)/\Delta p_e$), permeance a ideální separační faktor CH₄ a H₂ jako funkce tlakové diference titanosilikátové membráně.

A Návrh programu na nelineární regresi: programovací jazyk Octave

```

%% This program calculates the coefficients p() resulting from
%% non-linear regression fit of data (data.txt) by function F

T = 298.15;           % Temperature [K]
R = 8.314;           % Universal gas constant [J/mol/K]
V = 0.544e-3;        % Apparatus volume [m3]
A = 0.7274635e-4;    % Membrane area (membrane type K) [m2]
eta= 11.042e-6;      % Gas dynamic viscosity (CH4) [Pa.s]
Mw = 16e-3;          % Molar mass (CH4) [kg/mol]
rp = 1e-7;           % Mean pore radius estimate [m]
val= dlmread('data.txt'); % Read input data from file
y = val(:,2)*1e3-val(:,4)*1e3; % Independent variables
    
```

```

x = val(:,1);                % Dependent variable
[npts,trash] = size(x);     % Read n. of points [npts]
Q = -R*T*A/V;              % Q constant

%% Intial estimates
p2 = sum(val(:,4))*1e3/npts; % Mean atmospheric pressure [Pa]
dp0= (val(1,2) - val(1,4))*1e3; % Initial pressure difference [Pa]
%% L
pin(1) = 2*p2 + 32*eta/(2*rp)*sqrt(2*R*T/(3.1415926*Mw));
%% K
pin(2) = pin(1)*1.0e-11;
%% C
pin(3) = log(dp0/(dp0+pin(1)));
%% -----
ndf    = (npts - 3);        % N. deg. of freedom
wt     = ones(size(x));    % Weights
niter  = 100;              % Max. num. of iteration for non-lin. fit
stol   = 1e-9;            % Tolerance (stop. criterion)
%
%% Function to fit
F = @(x,p)(p(1).*(exp(p(2).*Q.*x(:,1) + p(3))./( 1 - exp(p(2).*Q.*x(:,1) + p(3))) ));
%% This is the Octave fitting routine for explanation read:
%% http://octave.sourceforge.net/optim/function/leasqr.html
%% [f,p,cvg,iter,corp,covp,covr,stdresid,Z,r2]=
%%          leasqr(x,y,pin,F,{stol,niter,wt,dp,dFdp,options})
dFdp = 'dfdp';
dp = [1e-6; 1.e-6; 1.e-6];
[f,p,kvg,iter,corp,covp,covr,stdresid,Z,r2] = leasqr(x, y, pin, F,stol,niter,wt,dp,dFdp)

%% RESULTS
fprintf('L    = %12.4e\n', p(1));
fprintf('K    = %12.4e\n', p(2));
fprintf('C    = %12.4e\n', p(3));
fprintf('iter = %4i\n', iter);
fprintf('ndf  = %4i\n', ndf);
fprintf('WSSR = %12.4e\n', sqrt(sum((f(:)-y(:)).^2)./ndf));
fprintf('PIk  = %12.4e\n', p(2).*(1-2*p2./p(1)));
fprintf('PIp  = %12.4e\n', p(2)/p(1));
fprintf('rp   = %12.4e\n', (32/2)/(p(1)-2*p2)*eta*sqrt(2*R*T/3.1415926/Mw));
    
```

B Návrh programu na nelineární regresi: programovací jazyk Matlab

```

%% This program calculates the coefficients p() resulting from
%% non-linear regression fit of data (data.txt) by function F

T = 298.15;          % Temperature [K]
R = 8.314;          % Universal gas constant [J/mol/K]
V = 0.544e-3;       % Apparatus volume [m3]
A = 0.7274635e-4;   % Membrane area (membrane type K) [m2]
eta= 11.042e-6;     % Gas dynamic viscosity (CH4) [Pa.s]
Mw = 16e-3;         % Molar mass (CH4) [kg/mol]
rp = 1e-5;          % Mean pore radius estimate [m]
val= dlmread('data.txt');          % Read data from file
y = val(:,2)*1e3-val(:,4)*1e3;      % Independent variables
x = val(:,1);                        % Dependent variable
[npts,trash] = size(x);              % Read n. of points [npts]
Q = -R*T*A/V;                        % Q constant

%%Nonlinear least squares regression
%% Intial estimates
p2 = sum(val(:,4))*1e3/npts;          % Mean atmospheric pressure [Pa]
dp0= (val(1,2) - val(1,4))*1e3;      % Initial pressure difference [Pa]
%% L
pin(1) = 2*p2 + 32*eta/(2*rp)*sqrt(2*R*T/(3.1415926*Mw));
%% K
pin(2) = pin(1)*1.0e-11;
%% C
pin(3) = log(dp0/(dp0+pin(1)));
%% N. deg. of freedom
ndf = (npts - 3);
stol = 1e-9;                          % Tolerance (stop. criterion)
%
%% Function to fit, F(<pars. to evaluate>,<independet var.>)
F = @(p, x)(p(1).*(exp(p(2).*Q.*x(:,1) + p(3))./( 1 - exp(p(2).*Q.*x(:,1) + p(3)))));

%% This is the Matlab fitting routine for explanation read:
%% http://www.mathworks.com/help/toolbox/stats/nlinfit.html
%%
[p,r,J,covp,wssr] = nlinfit(x,y,F,pin);

%% RESULTS
    
```



```
fprintf('L      = %12.4e\n',p(1));
fprintf('K      = %12.4e\n',p(2));
fprintf('C      = %12.4e\n',p(3));
fprintf('ndf     = %4i\n',  ndf);
fprintf('WSSR    = %12.4e\n', sqrt(wssr));
fprintf('PIk     = %12.4e\n', p(2).*(1-2*p2./p(1)));
fprintf('PIp     = %12.4e\n', p(2)/p(1));
fprintf('rp      = %12.4e\n', (32/2)/(p(1)-2*p2)*eta*sqrt(2*R*T/3.1415926/Mw));
```