

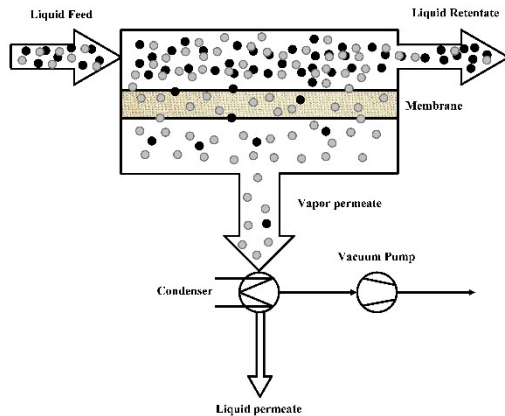
## بررسی اثر پیوند هیدروژنی بر پیش‌بینی جذب مخلوط اتانول / آب در غشاء پلیمری پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) در فرآیند تراوش تبخیری به روش الگوریتم ژنتیک

علی شکوهی<sup>۱</sup>، غلامرضا پازوکی<sup>۱</sup>، احمدرضا رئیسی<sup>۱\*</sup>، عبدالرضا اروجعلیان<sup>۱</sup>

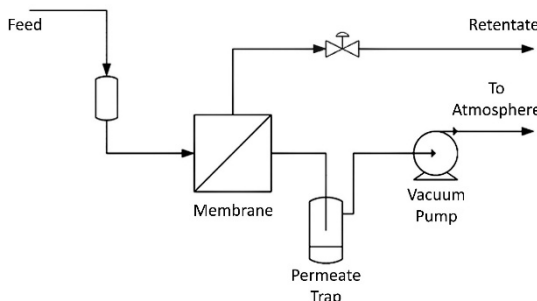
۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این مقاله رفتار جذب مخلوط اتانول / آب در غشای پلیمری پلی‌دی‌متیل-سیلوکسان (PDMS) در دو دمای <math>45^{\circ}\text{C}</math> و <math>60^{\circ}\text{C}</math> در غلظت‌های مختلف خوراک، توسط مدل انرژی آزاد گیبس UNIQUAC و مدل اصلاح شده با اثر پیوند هیدروژنی UNIQUAC-HB بررسی شده است. قدرت پیش‌بینی دو مدل، اثر پیوند هیدروژنی، غلظت و دمای خوراک بر فرآیند جذب سیستم مذکور مطالعه شده است. با فرض برقراری تعادل ترمودینامیکی اجزاء در دو فاز موجود، پارامترهای تنظیمی مدل‌ها با روش الگوریتم ژنتیک تخمین و سپس جزء حجمی اجزاء محاسبه شده است. نتایج، تطابق خوبی بین مقادیر پیش‌بینی شده با مدل UNIQUAC و داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد که به ترتیب برای دماهای <math>45^{\circ}\text{C}</math> و <math>60^{\circ}\text{C}</math>، درصد خطا برابر <math>4/2</math> و <math>4/4</math> می‌باشد. در نظر گرفتن اثر پیوند هیدروژنی در مدل UNIQUAC-HB موجب کاهش درصد خطا به <math>3/8</math> و <math>4</math> برای دماهای مذکور و تطبیق بهتر نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی می‌شود.</p>	<p><b>تاریخچه مقاله:</b> دریافت: ۱۴ مهر ۹۲ دریافت پس از اصلاح: ۲۴ تیر ۹۳ پذیرش نهایی: ۲۹ مرداد ۹۳</p>
	<p><b>کلمات کلیدی:</b> جذب مخلوط اتانول / آب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) مدل UNIQUAC مدل UNIQUAC-HB الگوریتم ژنتیک</p>

## ۱- مقدمه



شکل (۱) نمای کلی فرآیند تراوش تبخیری



شکل (۲) شمایی فرآیند تراوش تبخیری با نیروی محرکه پمپ خلاء

(Vacuum-driven pervaporation) گویند. پمپ خلاء کاهش فشار جزئی مورد نیاز برای ایجاد نیروی محرکه را ایجاد می‌کند [۴]. فرآیند تراوش تبخیری با نیروی محرکه پمپ خلاء در شکل ۲ نمایش داده شده است

## ۲- مدل‌های ترمودینامیکی مورد استفاده در مرحله جذب

مدل‌سازی بخش جذب در فرآیند تراوش تبخیری شبیه بخش نفوذ از مهم‌ترین مراحل این فرآیند محسوب می‌گردد. محاسبه میزان نفوذ اجزاء، نیازمند اطلاع از میزان جذب اجزاء مخلوط در غشاء می‌باشد. به طور معمول جذب به برخوردهای متقابل اجزاء و غشاء، درجه شبکه‌ای شدن، ترکیب درصد خوراک و دما بستگی دارد. جذب ایده‌آل زمانی رخ می‌دهد که برخوردهای متقابل بین اجزاء، بسیار ضعیف باشد؛ در این حالت غلظت یک جزء در غشاء به صورت خطی با غلظت آن جزء در خوراک متناسب است. همچنین غلظت دیگر اجزاء در خوراک تأثیری بر روی غلظت جزء اصلی در غشاء ندارد. با وجود صادق نبودن فرض عدم برخورد متقابل بین اجزاء و

تراوش تبخیری فرآیندی است که جریان مایع شامل دو و یا چند جزء حل شده در تماس با یک طرف غشای پلیمری غیرمتخلخل و یا غشای معدنی متخلخل مولکولی مانند غشای ژئولیتی می‌باشد، در حالی که از خلاء و یا یک گاز به عنوان عامل جاروب کننده در طرف دیگر غشاء استفاده می‌شود [۱]. تراوش تبخیری با تغییر فاز مواد نفوذ کننده از مایع به گاز همراه

می‌باشد. محصول عبور کرده از غشاء به صورت بخار با فشار پایین از سمت دیگر غشاء جدا می‌شود. این محصول پس از تبدیل شدن به مایع، جمع‌آوری می‌شود. در واقع این فرآیند همان عمل تبخیر است که یک غشاء به آن اضافه شده است. حضور غشاء باعث افزودن گزینش‌پذیری به فرآیند شده و مزایای آن بیشتر می‌شود. به کمک این فرآیند می‌توان دو مایع را از هم جدا نمود. غشای به کار رفته در این فرآیند از نوع متراکم است و به همین دلیل فرآیندی کند محسوب می‌گردد [۲]. شکل ۱، نمای کلی از این فرآیند را نشان می‌دهد:

تراوش تبخیری، نخستین بار توسط Kober در سال ۱۹۱۷، جهت تراوایی انتخاب‌پذیر آب از محلول‌های آبی آلومین و تولوئن طی فیلم‌های نیترات سلولز استفاده شد. تراوش تبخیری، به شکل متداول امروزی نخستین بار توسط Binning در سال ۱۹۵۰ بکار برده شد. پس از آن اولین سیستم تراوش تبخیری در مقیاس کامل در سال ۱۹۸۲ در برزیل برای تولید اتانول به کار گرفته شد. انتخاب غشاء مناسب یکی از قسمت‌های مهم در فرآیند تراوش تبخیری می‌باشد. تعداد بسیار زیادی از انواع غشاها در آزمایشگاه‌ها، برای جداسازی مخلوط مایع توسعه و بازدهی و کاربرد آن‌ها شرح داده شده است. این غشاها شامل غشاهای پلیمری، غشاهای ترکیبی آلی / غیر آلی مانند غشای پلیمری پایه ژئولیت، غشاهای غیر آلی مانند غشای ژئولیتی و غشاهای مایع می‌باشند [۳].

در بیشتر فرآیندهای تراوش تبخیری، نیروی محرکه، اختلاف فشار بین جریان خوراک و جریان تراوش شده می‌باشد و پمپ خلاء نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم اجزاء را فراهم می‌کند. جداسازی به این شکل است که یک جزء سریع‌تر از سایر اجزاء به طرف دیگر غشاء تراوش کرده و در آن سمت به صورت بخار جمع‌آوری می‌شود. این نوع تراوش تبخیری را، تراوش تبخیری با نیروی محرکه خلاء

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma_i^{Res} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \left( \frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \left( \sum_{j=1}^N x_j l_j \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i^{Res} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (3)$$

در این رابطه،  $x$  جزء مولی است.  $\theta_i$  میانگین جزئی مساحت (وابسته به پارامتر سطحی خارجی) می‌باشد و از این-رو پارامتر سطح نام دارد.  $\varphi_i$  میانگین جزئی قطعه‌ای (وابسته به تعداد بخش‌ها) می‌باشد و از این‌رو پارامتر حجم نام دارد. این دو پارامتر از رابطه زیر محاسبه می‌گردند:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (5)$$

$\tau_{ji}$  پارامتر برهم‌کنش دو جزئی است که جزء مکان خارجی اطراف مولکول  $i$  پوشیده شده با مولکول  $j$  را نشان می‌دهد ( $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ ). در این مقاله پارامتر برهم‌کنش دو جزئی، تابعی خطی از دما فرض شده است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right) \quad (6)$$

در معادله UNIQUAC،  $l_i$  را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (7)$$

در این معادله  $Z$  عدد کوردیناسیون است که در این مدل برابر ۱۰ است.

### ۳-۲- مدل UNIQUAC-HB

این مدل بیشتر مواقع جواب دقیق‌تری را برای سیستم‌های دارای برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی دارد

غشاء برخی از محققین از جذب ایده‌آل [۸-۵] برای مدل‌سازی استفاده نموده‌اند.

طراحی صحیح فرآیند جداسازی، شامل جداسازی اجزای با وزن مولکولی کم پلیمر به وسیله جزء به جزء کردن پلیمر، نیازمند دقیق بودن مدل رفتار فازی مخلوط پلیمر-محلول می‌باشد. برای توصیف تعادل فازی در مخلوط پلیمر-محلول از مدل انرژی آزاد اضافی گیبس (۷)، و مدل معادله حالت (EOS) استفاده می‌شود. در اکثر موارد مدل انرژی آزاد گیبس مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس این مدل به طور عمومی معادله فلوری- هوگینز می‌باشد. معادله فلوری- هوگینز از نظر مفهوم و کارائی، ساده، بسیار انعطاف پذیر و در بسیاری از موارد کاربرد زیادی دارند [۹].

### ۳-۱- مدل UNIQUAC

Abrams و Prausnitz، معادله Universal quasi-chemical (UNIQUAC) را برای توصیف انرژی اضافی گیبس مخلوط که رابطه‌ای ترکیبی است، مطرح نمودند [۱۰]. این معادله در حالی که تنها نیاز به دو پارامتر تنظیمی به ازای جفت دوتایی دارد، برای هر دو نوع تعادلات فازی، یعنی تعادل بخار-مایع و مایع-مایع برای مخلوط دو جزئی و چند جزئی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

Cunha و همکاران، جذب محلول آروماتیک/آلیفاتیک را در غشای Polyurethane (PU) مورد بررسی قرار دادند. مدل UNIQUAC و فلوری- هوگینز مدل‌های استفاده شده برای جذب، در این مقاله‌اند. علت انتخاب مدل UNIQUAC، کاربرد آن در مخلوط‌های دارای اختلاف در اندازه مولکول اجزاء و علت انتخاب مدل فلوری- هوگینز سادگی آن ذکر شده است. نتایج حاصل از مدل UNIQUAC با نتایج آزمایشگاهی تطابق بالایی داشته است و با توجه به اینکه پارامتر دو جزئی این مدل از سیستم حلال/پلیمر بدست می‌آید، سادگی ریاضیاتی و برتری این مدل پیشنهاد داده شد [۱۱].

معادله UNIQUAC از دو بخش محاسبه می‌شود، تفاوت در اندازه و شکل و تفاوت در انرژی مولکول‌های مختلف در مخلوط، که به ترتیب بخش ترکیبی و بخش باقیمانده نام دارند. بخش ترکیبی معادله UNIQUAC تنها شامل پارامترهای ساختاری است، در حالی که بخش باقیمانده تفاوت انرژی بین مولکول‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به رابطه انرژی اضافی گیبس و روابط بنیادین ترمودینامیکی معادله لگاریتمی ضریب فعالیت جزء  $i$  به دست می‌آید.

جدول (۱) پارامترهای ساختاری اجزاء ( $q_i'$  و  $r_i$ )

جزء	$r_i (cm^3/mol)$	$q_i (m^2/mol)$	$q_i' (m^2/mol)$
اتانول	۲/۱۱	۱/۹۷	۰/۹۲
آب	۰/۹۲	۱/۴۳	۱
PDMS	$q_m/r_m = ۰/۷۴۴$		

### ۳- داده‌های آزمایشگاهی

به منظور مدل‌سازی و بررسی انتقال جرم در طی غشاء در فرآیند تراوش تبخیری، تعیین میزان جذب یا ضریب حلالیت اجزاء در غشاء ضروری است. برای اندازه‌گیری اجزاء خالص در غشاء از روش وزن‌سنجی استفاده می‌شود. داده‌های مدل شده در این مقاله توسط رئیسی و همکاران [۱۷] برای سیستم محلول اتانول/آب جذب شده در غشای پلیمری PDMS اندازه‌گیری شده است. در این روش ابتدا غشای PDMS موجود، درون آن تحت خلاء و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار می‌گیرد تا کاملاً خشک شود. سپس PDMS خشک شده با ترازو با دقت چهار رقم اعشار وزن گردیده و وزن خشک آن یادداشت می‌شود. سپس درون ظرف شیشه‌ای در بسته حاوی محلول آب و الکل مورد نظر قرار می‌گیرد. ظرف نمونه در آن و در دمای ثابت انجام آزمایش قرار می‌گیرد. در فاصله‌های زمانی مختلف، با خروج غشاء از محلول، مایع اضافی روی آن با دستمال کاغذی لطیف و با دقت حذف شده و غشای متورم شده وزن می‌شود تا مجدداً غشاء به بطری برگردانده و درون آن قرار گیرد. جهت کاهش خطا به دلیل تبخیر سطحی، این مرحله از آزمایش به سرعت انجام می‌گیرد. اندازه‌گیری وزن غشای متورم تا رسیدن به تعادل ترمودینامیکی یعنی تا زمانی که وزن بدست آمده از غشاء به یک مقدار تقریباً ثابت برسد تکرار می‌شود. تعادل ترمودینامیکی معمولاً بعد از ۴ یا ۵ روز بدست می‌آید. وزن نهایی به عنوان وزن PDMS تر در نظر گرفته می‌شود. میزان جذب به صورت جزء وزنی مایع در غشاء بر طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$w_i^s = \frac{W_s - W_d}{W_s} \quad (11)$$

که در آن  $w_i^s$  جزء وزنی مایع در غشاء و  $W_d$  و  $W_s$  به ترتیب وزن غشاء در حالت خشک و متورم شده می‌باشد. در مرحله بعد عمل دفع ترکیب جذب شده از غشاء انجام می‌گیرد. در این مرحله بعد از آنکه غشای تر به کمک دستمال

[۱۲، ۱۳]. این مدل برای سیستم‌های دارای جزء پروتون‌دار (جزئی که توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی را دارد) مانند اتانول و ماده پلیمری شامل بخش پایه لوئیس که دارای پیوند هیدروژنی قوی با جزء پروتون‌دار می‌باشند، کاربرد دارد [۱۴، ۱۵]. جهت محاسبه اثر پیوند هیدروژنی، بخش باقی‌مانده مدل UNIQUAC اصلاح شده و مدل اصلاح شده UNIQUAC به شکل رابطه زیر نشان داده می‌شود.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^{R-HB} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i^{R-HB} = q_i' \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \left( \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k' \tau_{kj}} \right) \right] \quad (9)$$

$q_i'$  پارامتر سطح اصلاح شده برای جزء  $i$  می‌باشد. این پارامتر در حالتی با پارامتر سطح ( $q_i$ ) UNIQUAC برابر خواهد بود که جزء تشکیل دهنده سیستم، جزء غیر پروتون‌دار (جزئی که توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی را ندارد) باشد؛ در حالی که برای سیستم‌های دارای جزء پروتون‌دار  $q_i'$  مقدار کمتری را نسبت به  $q_i$  دارد [۱۲، ۱۳]. در ضمن  $\theta_i'$  جزء حجمی اصلاح شده می‌باشد که به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad (10)$$

Yang و Lue جذب محلول اتانول/آب را در غشای PDMS به کمک مدل‌های UNIQUAC و UNIQUAC-HB مورد بررسی قرار داده‌اند. در این مقاله، محاسبه فعالیت از رابطه UNIQUAC، به دلیل موجود بودن داده‌های پارامتر برهمکنش اتانول/آب، دارای سرعت محاسبه بالاتری نسبت به UNIQUAC-HB می‌باشد (به دلیل اضافه کردن اثر پیوند هیدروژنی بین اتانول و آب). نتیجه این بررسی، برتری پیش‌بینی مدل جذب سیستم اتانول/آب/PDMS توسط UNIQUAC-HB نسبت به مدل‌های UNIQUAC و فلوری-هوگینز می‌باشد. این برتری به دلیل وجود پارامتر اضافی اثر پیوند هیدروژنی بین اتانول/آب می‌باشد [۱۶].

$q_i'$  و  $r_i$  پارامترهای ساختاری ماده خالص می‌باشند که در مقالات یافت می‌شوند. این پارامترها در جدول ۱، برای اجزای موجود ارائه شده است:

است و فاز دوم شامل سه جزء آب، اتانول و PDMS می‌باشد.

جهت پیش‌بینی میزان جذب انجام شده در غشای پلیمری، ابتدا به کمک درصد وزنی‌های اندازه‌گیری شده، جزء حجمی اتانول، آب و PDMS در درصد‌های وزنی مختلف خوراک ورودی محاسبه می‌شوند. به دلیل برقراری تعادل شیمیایی، برابری فعالیت در دو فاز برای دو جزء ۱ و ۲ که به ترتیب اتانول و آب می‌باشند، برقرار می‌شود. بر اساس داده‌های تجربی و پارامترهای مدل‌های موجود، پارامترهای تنظیمی مربوطه که شامل ۱۲ پارامتر ( $a_{ij}$  و  $b_{ij}$ ) می‌باشد، بر اساس تعریف تابع هدف به شکل رابطه (۱۲) وبا استفاده از روش الگوریتم ژنتیک در نرم افزار MATLAB به عنوان یکی از روش‌های با دقت تخمین بالا، بهینه می‌گردند.

$$\Omega = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|a_i^I - a_i^{II}|}{a_i^I} \quad (12)$$

پس از محاسبه پارامترهای برهم‌کنش مدل ترمودینامیکی مورد استفاده با روش الگوریتم ژنتیک، برای هر کدام از درصد وزنی‌های خوراک ورودی، سه معادله غیر خطی که دو معادله آن مربوط به تعادل ترمودینامیکی دو جزء اتانول و آب در دو فاز موجود و یک معادله آن مجموع جزء حجمی سه جزء اتانول، آب و PDMS برابر یک می‌باشند، که این معادلات در روابط (۱۳) تا (۱۵) مشاهده می‌شود، به صورت همزمان در نرم افزار MATLAB حل شده و مجهولات معادله که همان حجم جزئی اجزاء می‌باشند محاسبه می‌گردند.

$$a_1^I = a_1^{II} \quad (13)$$

$$a_2^I = a_2^{II} \quad (14)$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_p = 1 \quad (15)$$

## ۵- نتایج و بحث

پارامترهای تنظیمی محاسبه شده به روش الگوریتم ژنتیک در جدول ۲ نشان داده شده است. پس از محاسبه پارامترهای برهم‌کنش دو جزئی مدل‌های مورد استفاده، جزء حجمی اجزاء محاسبه می‌گردد. شکل ۳ مقایسه داده‌های جزء حجمی اتانول و آب به دست آمده از پیش‌بینی مدل UNIQUAC و داده‌های آزمایشگاهی را در دو دمای ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. دقت بالای این مدل در پیش‌بینی داده‌های جذب برای سیستم مورد استفاده در این مقاله در شکل قابل مشاهده می‌باشد. افزایش میزان جذب

کاغذی لطیف مایع اضافی روی آن با دقت حذف شد، درون ارلن تخلیه قرار داده می‌شود و سر ارلن به یک trap وزن شده خشک وصل می‌شود و trap درون فلاسک ازت مایع قرار می‌گیرد. سر دیگر trap نیز به پمپ خلأ وصل می‌شود. بعد از گذشت ۵ ساعت، سیستم خلأ قطع شده و trap دوباره وزن می‌شود. آنچه درون trap جمع شده، همان قسمتی از محلول است که جذب غشای PDMS خالص شده است. محلول بدست آمده به دلیل کوچک بودن غشاء، بسیار اندک می‌باشد؛ به همین دلیل رقیق شده و جهت تزریق در دستگاه کروماتوگرافی گازی برای تعیین ترکیب درصد الکل موجود آماده می‌شود.

برای اندازه‌گیری غلظت محلول‌های مختلف الکل از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شده است. دستگاه Yonglin 6000MGC ساخت شرکت Yonglin کره جنوبی و دارای ستون موئین نوع TRB-Wax با ابعاد  $0.5 \mu\text{m} \times 60 \text{m} \times 3.2 \text{mm}$  و مجهز به شناساگر نوع FID می‌باشد. گاز حامل دستگاه، گاز هلیوم بوده که فشار سر ستون برای آن ۱۰ psi تنظیم شده است. برنامه دمایی آن طوری تنظیم می‌شود که به مدت ۹ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  ثابت بماند. دماهای تزریق کننده و شناساگر به ترتیب  $200^\circ\text{C}$  و  $220^\circ\text{C}$  درجه می‌باشند. تزریق کننده در حالت split و با نسبت ۱۰:۱۰ کار می‌کند و حجم تزریق نمونه  $1 \mu\text{L}$  می‌باشد.

ابتدا محلول‌های شاهد با غلظت مشخص ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از هر کدام از الکل‌های مورد آزمایش ساخته شده و به دستگاه کروماتوگرافی تزریق می‌گردد و سطح زیر نمودار حاصل از پیک الکل از دستگاه خوانده می‌شود. با رسم منحنی استاندارد سطح زیر پیک در برابر غلظت محلول، معادله خط حاصل شده و با استفاده از این معادله می‌توان غلظت حاصل از پیک‌های مختلف را که از تزریق نمونه‌های با غلظت مجهول به دستگاه تزریق شده‌اند، بدست آورد. با توجه به منحنی استاندارد و معادله خط بدست آمده، غلظت الکل موجود در محلول تزریق شده تعیین می‌گردد. غلظت بدست آمده برای محلول رقیق شده می‌باشد که در عکس ضریب رقت ضرب شده تا غلظت محلول جذب شده توسط غشاء تعیین شود.

## ۴- روش حل مدل

سیستم مورد استفاده در جذب، دارای دو فاز می‌باشد؛ فاز اول شامل آب و اتانول که به عنوان خوراک ابتدایی وارد شده

UNIQUAC و UNIQUAC-HB برای اتانول و آب در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌گونه که گفته شد، با توجه به اعمال اثر پیوند هیدروژنی در مدل UNIQUAC-HB نتایج حاصل شده از این مدل دارای دقت بالاتری نسبت به مدل UNIQUAC می‌باشد که در شکل ۴ نیز قابل مشاهده است.

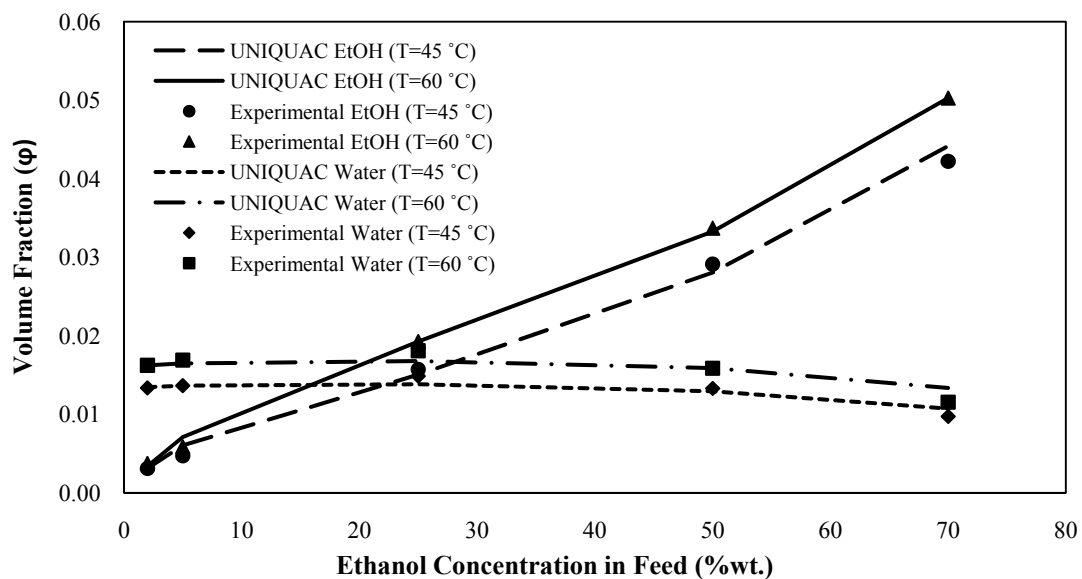
میزان جذب اتانول با افزایش غلظت اتانول در خوراک ورودی، افزایش می‌یابد؛ در حالی که نمودار جذب آب دارای حداکثر می‌باشد. وجود حداکثر در نمودار جذب آب نشان دهنده نیروی بین مولکولی قوی بین مولکول‌های آب و اتانول می‌باشد که بر نیروی دافعه ماتریس غشاء غلبه می‌کند و جذب به تعادل می‌رسد.

اتانول در غشای پلیمری PDMS با افزایش دما قابل مشاهده است. دلیل این امر آب گریز بودن این غشاء در سیستم جذب می‌باشد.

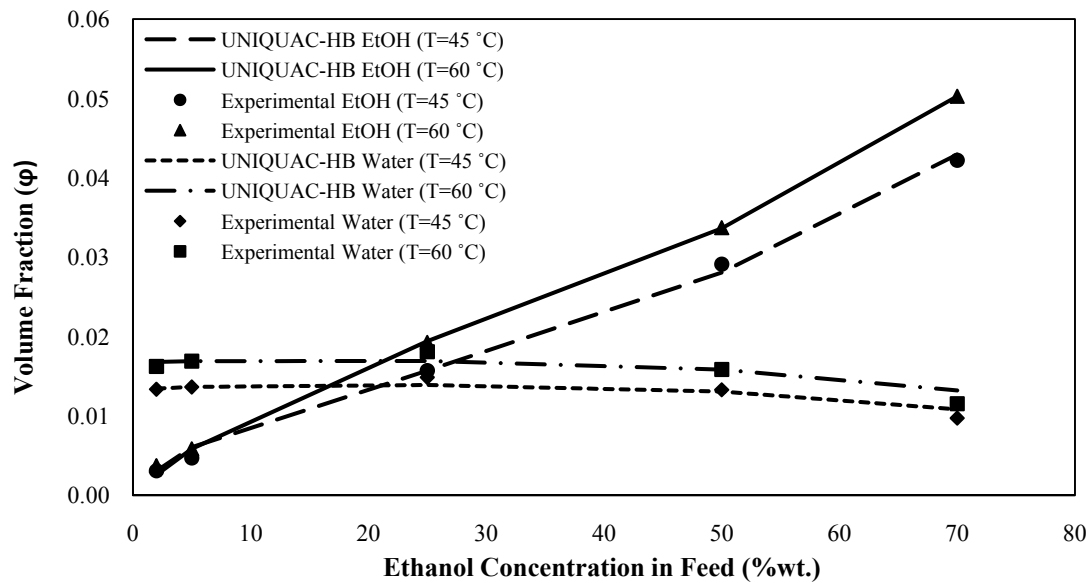
شکل ۴ نیز همین مقایسه را برای مدل UNIQUAC-HB نشان می‌دهد. به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین اجزای خوراک و همچنین توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی توسط غشای پلیمری PDMS و هر کدام از اجزای سیستم شامل اتانول و آب، انتظار می‌رود استفاده از ترمی که اثر پیوند هیدروژنی را در مدل مورد بررسی قرار دهد، باعث بهبود در دقت نتایج مدل‌سازی گردد. جهت مقایسه نتایج حاصل شده از دو مدل مورد بررسی، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شده است. شکل ۵ مقایسه نتایج مدل‌های

جدول (۲) پارامترهای تنظیمی مدل‌های UNIQUAC و UNIQUAC-HB

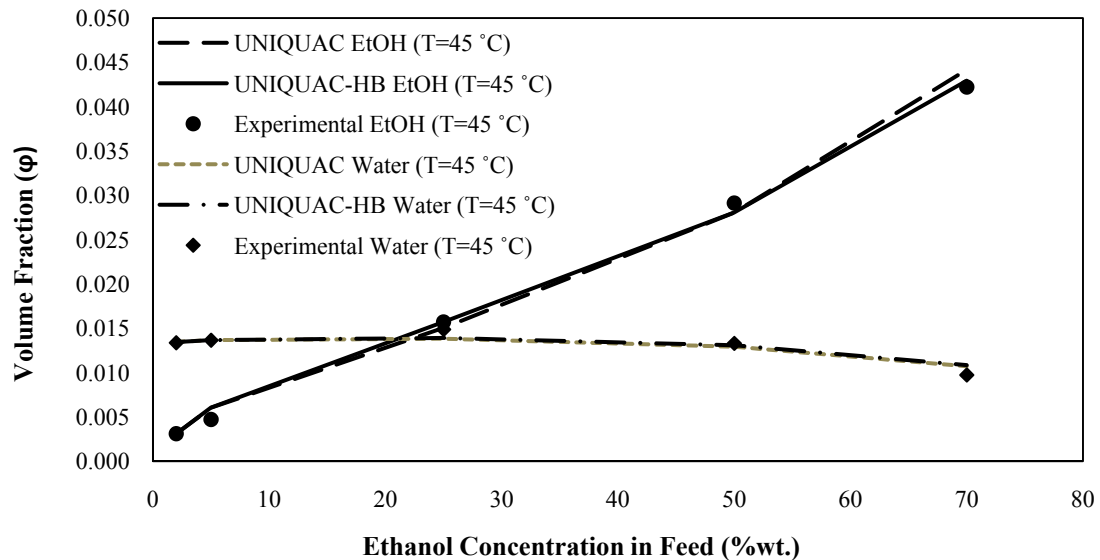
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{23}$	$\tau_{21}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$
UNIQUAC (T=45 °C)	۲/۹۳۵۸	۰/۱۴۵۶	۰/۰۵۲۲	۰/۱	۱/۰۹۳۳	۰/۶۷۰۲
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{23}$	$\tau_{21}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$
UNIQUAC-HB (T=45 °C)	۳/۳۹۲۲	۰/۰۵۸۱	۰/۳۵۱۹	۰/۰۴۱۳	۰/۴۹۱۳	۰/۲۶۶
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{23}$	$\tau_{21}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$
UNIQUAC (T=60 °C)	۲/۶۴۶۲	۰/۲۰۱۸	۰/۰۸۵۶	۰/۱۳۷۸	۱/۰۷۲۸	۰/۷۳۱۳
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{23}$	$\tau_{21}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$
UNIQUAC-HB (T=60 °C)	۴/۱۳۳۹	۰/۲۰۶۵	۰/۲۱۳۵	۰/۰۱۳۷	۰/۵۳۸۳	۰/۳۸۱۴



شکل (۳) مقایسه نتایج مدل UNIQUAC و داده‌های آزمایشگاهی در دو دمای ۴۵ و ۶۰



شکل (۴) مقایسه نتایج مدل UNIQUAC-HB و داده‌های آزمایشگاهی در دو دمای ۴۵ و ۶۰ °C



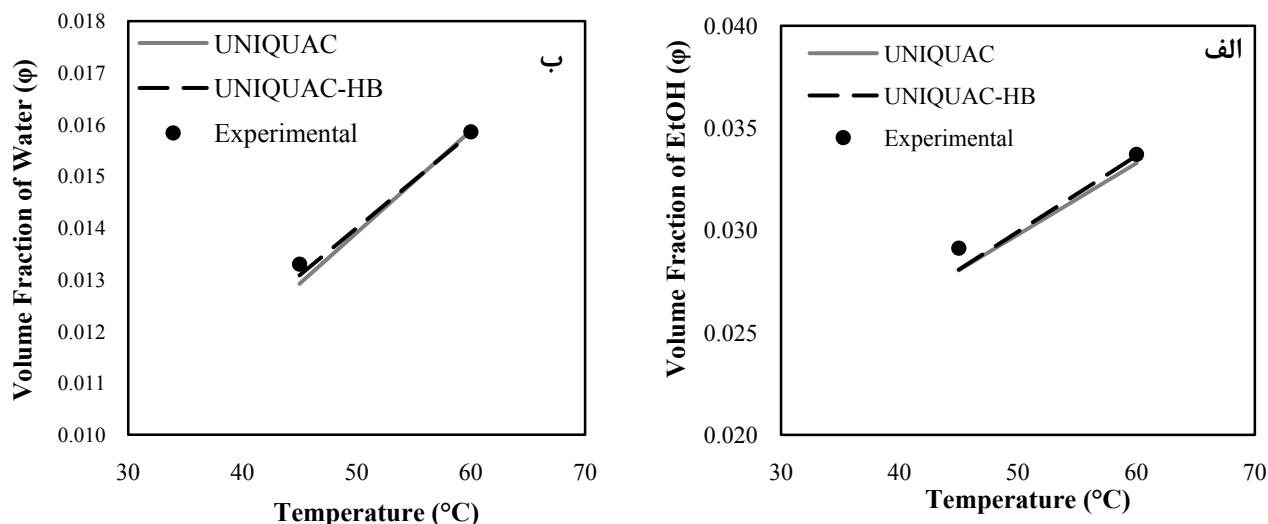
شکل (۵) مقایسه نتایج مدل UNIQUAC-HB و UNIQUAC با داده‌های آزمایشگاهی در دمای ۴۵ °C

خطای حاصل از مدل‌سازی داده‌های جذب برای جزء حجمی الکل، آب و PDMS محاسبه شده و خطای کلی برابر میانگین سه خطای اجزاء می‌باشد. میزان خطای مطلق میانگین برای هر جزء از رابطه زیر بدست می‌آید.

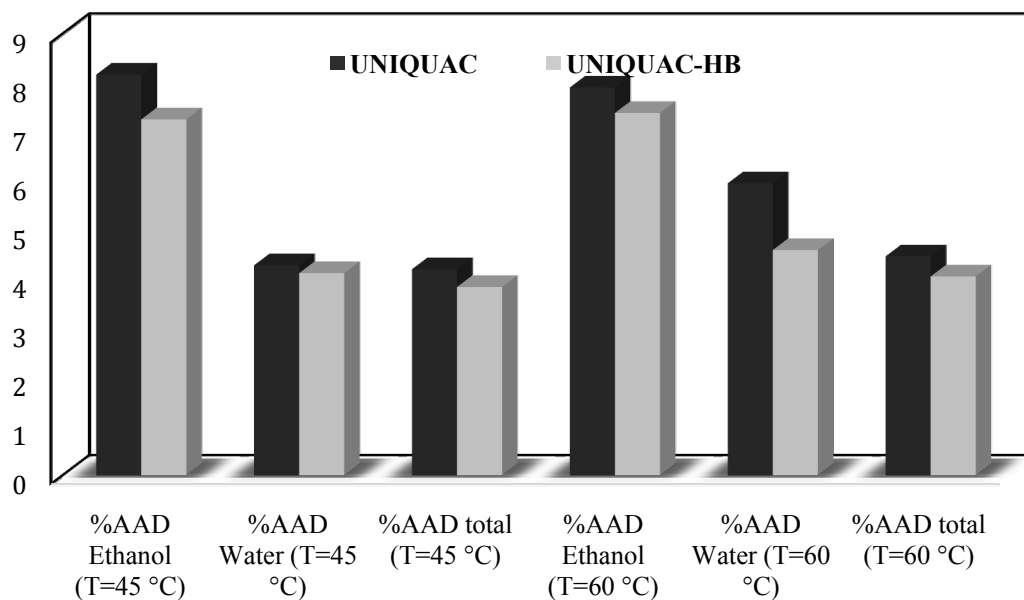
$$\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\varphi_i^{exp} - \varphi_i^{calc}|}{\varphi_i^{exp}} \quad (16)$$

شکل ۷ خطای مدل UNIQUAC و UNIQUAC-HB را نشان می‌دهد.

جهت مقایسه تأثیر دما بر میزان جذب، درصد وزنی اتانول ورودی برابر ۰/۵ انتخاب شده است. شکل ۶-الف روند افزایشی میزان جذب را برای اتانول با افزایش دمای فرآیند نشان می‌دهد. شکل ۶-ب این روند را برای آب نشان می‌دهد. میزان جذب برای آب و اتانول و در حالت کلی با افزایش دما، افزایش می‌یابد. بر طبق تئوری حجم آزاد [۱۸]، افزایش دما می‌تواند باعث افزایش اثر جنبشی گرمایی در شاخه‌های پلیمری شده و در ماتریس پلیمری حجم آزاد تولید کند که باعث تسهیل در جذب در غشاء می‌گردد. این امر باعث افزایش میزان جذب هر دو جزء مخلوط با افزایش دما می‌گردد.



شکل (۶) تأثیر دما بر میزان جذب اتانول (الف) و آب (ب)



شکل (۷) خطای مطلق اتانول و آب و خطای کلی برای مدل‌های UNIQUAC-HB و UNIQUAC در  $45^{\circ}\text{C}$  و  $60^{\circ}\text{C}$

## ۶- نتیجه‌گیری

جذب مخلوط اتانول/آب در غشای PDMS در این مقاله بررسی شد. نتایج نشان‌دهنده افزایش میزان جذب اتانول با افزایش غلظت اتانول در خوراک مایع ورودی می‌باشد. نمودار جذب آب به دلیل وجود نیروی بین مولکولی قوی بین مولکول‌های آب و اتانول که بر نیروی دافعه ماتریس غشاء غلبه می‌کند و جذب را به تعادل می‌رساند، دارای حداکثر می‌باشد. با افزایش دما اثر جنبشی گرمایی در شاخه‌های پلیمری افزایش یافته و در ماتریس پلیمری حجم آزاد تولید می‌شود

که باعث تسهیل در جذب در غشاء می‌گردد. این امر دلیل افزایش میزان جذب هر دو جزء مخلوط با افزایش دما می‌باشد. به دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین اجزای خوراک و همچنین بین غشاء و هر کدام از اجزاء، اعمال اثر پیوند هیدروژنی بر روی مدل باعث بهبود در دقت نتایج شده است. نتایج دقت بالای مدل UNIQUAC و خطای کمتر مدل UNIQUAC-HB در مقایسه با مدل UNIQUAC در پیش‌بینی فرآیند جذب مخلوط اتانول/آب در غشای PDMS را نشان می‌دهد.



- using polyurethane membranes: experimental and modeling". *Journal of Membrane Science*, 206(1-2) : p. 277-290.
- [12] Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, and E.G. de Azevedo, (1998) *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Pearson Education.*
- [13] Anderson, T.F. and J.M. Prausnitz, (1978) "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(4) : p. 552-561.
- [14] Jonquière, A., et al., (1996) "Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide". *Journal of Membrane Science*, 121(1) : p. 117-133.
- [15] Jonquière, A., et al., (1995) "Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features". *Journal of Applied Polymer Science*, 56(12) : p. 1567-1579.
- [16] Yang, T.-H. and S. Jessie Lue, (2012) "UNIQUAC and UNIQUAC-HB models for the sorption behavior of ethanol/water mixtures in a cross-linked polydimethylsiloxane membrane". *Journal of Membrane Science*, 415-416(0) : p. 534-545.
- [17] Raisi, A., Aroujalian, A., Kaghazchi, T., (2009) "Experimental study and mass transport modeling of ethanol separation from aqueous solutions by pervaporation", *Separation Science and Technology*, 44(15), 3538-3570.
- [18] Vrentas, J.S. and J.L. Duda, (1977) "Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight". *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3) : p. 417-439.
- [1] Vane, L.M., (2005) "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6) : p. 603-629.
- [2] Feng, X. and R.Y.M. Huang, (1997) "Liquid separation by membrane pervaporation: A review". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4) : p. 1048-1066.
- [3] Dutta, B.K., W. Ji, and S.K. Sikdar, (1996) "Pervaporation: Principles and applications". *Separation and Purification Methods*, 25(2) : p. 131-224.
- [4] Mulder, M., (1996) *Basic Principles of Membrane Technology* ed. S. Edition. Kluwer.
- [5] Lee, C.H., (1975) "Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations". *Journal of Applied Polymer Science*, 19(1) : p. 83-95.
- [6] Wijmans, J.G. and R.W. Baker, (1993) "A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 79(1) : p. 101-113.
- [7] Shieh, J.-J. and R.Y.M. Huang, (1998) "A Pseudophase-Change Solution-Diffusion Model for Pervaporation. II. Binary Mixture Permeation". *Separation Science and Technology*, 33(7) : p. 933-957.
- [8] Shieh, J.-J. and R.Y.M. Huang, (1998) "A Pseudophase-Change Solution-Diffusion Model for Pervaporation. I. Single Component Permeation". *Separation Science and Technology*, 33(6) : p. 767-785.
- [9] Orbey, H., C.-C. Chen, and C.P. Bokis, (1998) "An extension of cubic equations of state to vapor-liquid equilibria in polymer-solvent mixtures". *Fluid Phase Equilibria*, 145(2) : p. 169-192.
- [10] Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, (1975) "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems". *AIChE J.*, 21(1) : p. 116-128.
- [11] Cunha, V.S., et al., (2002) "Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation

# Effect of hydrogen bonding on prediction of sorption behavior of ethanol/water mixture into polydimethylsiloxane (PDMS) polymeric membrane in pervaporation process using genetic algorithm

Ali Shokouhi<sup>1</sup>, Gholamreza Pazuki<sup>1</sup>, Ahmadreza Raisi<sup>1\*</sup>, Abdolreza Aroujalian<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

---

## ABSTRACT

In this study, sorption behavior of ethanol/water mixture into poly dimethyl siloxane (PDMS) membrane at 45°C and 60°C was investigated using the Gibbs free energy models namely the UNIQUAC and the UNIQUAC-HB. Prediction accuracy of these models, effects of hydrogen bonding, concentration and temperature of feed on the sorption behavior were studied. Using thermodynamic equilibrium criteria between the components in two phases, the interaction parameters of models were estimated by the genetic algorithm and the volume fractions of components were calculated. Results showed that there is a good agreement between the experimental and predicted data obtained from the UNIQUAC model with an accuracy of 4.2% at 45 °C and 4.4% at 60 °C. Addition of hydrogen bonding term in the UNIQUAC-HB model leads to better agreement between model and experimental data.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 06, 2013

Revised: July 15, 2014

Accepted: August 20, 2014

---

Key words:

Sorption

Ethanol/Water Mixture

Polydimethylsiloxane (PDMS)

UNIQUAC Model

UNIQUAC-HB Model

Genetic Algorithm

All right reserved.

\* Corresponding author  
raisia@aut.ac.ir

---