

مطالعه آزمایشگاهی ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون

فرزین اوشال، شیما عزیزی⁺، سید محسن پیغمبرزاده، ضحی عزیزی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

چکیده: در این مطالعه، با اخذ داده‌های آزمایشگاهی نفوذ گاز در حلال ساکن و استفاده از مدل‌های ریاضی مبتنی بر قانون دوم فیک، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. هدف از این مطالعه، محاسبه ضریب‌های نفوذ مولکولی اتیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) در فشارهای اولیه ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ کیلوپاسکال و دماهای ۲۷۸/۱، ۲۹۸/۱ و ۳۲۸/۱ کلوین با استفاده از دو مدل موجود می‌باشد. هر چند همانند مطالعات گذشته، نتیجه‌های آزمایشگاهی ناشی از هر دو مدل نشان می‌دهد که ضریب نفوذ مولکولی با افزایش دما افزایش می‌یابد ولی نوع وابستگی به دما به صورت $D_{AB} = A \cdot T^n$ در دیدگاه پژوهشگران متفاوت بوده است. برای بررسی، نتیجه‌های آزمایشگاهی با پیش‌بینی مدل وایلیک - چانگ که در آن $n = ۵/۶۵$ و مدل دیاز که در آن $n = ۸/۵$ می‌باشد مقایسه شد و نشان داده شد که پیش‌بینی مدل دیاز با داده‌های آزمایشگاهی این پژوهش ارتباط بهتری نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ضریب نفوذ، افت فشار، قانون دوم فیک، اتیلن.

KEYWORDS: Molecular diffusion coefficient, Pressure decay, Fick's second law, Ethylene.

مقدمه

روش غیر مستقیم می‌باشد با استفاده از ثبت نمودن تغییرات برخی شرایط عملیاتی گاز نفوذ کننده همچون فشار، دما و حجم، اقدام به اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی می‌شود [۴]. یکی از روش‌های غیرمستقیم اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی که به دلیل سادگی کاربرد و دقت پاسخ دهی از محبوبیت فراوانی برخوردار است، روش افت فشار^۱ می‌باشد [۵، ۶]. عامل‌های بسیار و مهمی در محاسبه ضریب نفوذ مولکولی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها مدل ریاضی مورد استفاده می‌باشد. ریاضی^۲ [۱]، ضریب نفوذ مولکولی را از حل همزمان معادله‌های نفوذ گاز در مایع محاسبه نمود.

نفوذ مولکولی یکی از مهم‌ترین سازوکارهای انتقال جرم بوده که کنترل کننده نرخ انتقال جرم در محیط مورد نظر می‌باشد. هر سامانه که دارای قدرت نفوذ بیش‌تری باشد در زمان کم‌تری در فاز مقابل نفوذ کرده و دارای ضریب نفوذ مولکولی بیش‌تری است [۱]. نفوذ مولکولی به عنوان یک سازوکار پایه برای جداسازی و بازیابی ترکیب‌های هیدروکربنی، نظر بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است [۲، ۳]. به طور کلی، دو روش برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی وجود دارد: در روش اول که روش مستقیم نامیده می‌شود با استفاده از تغییرهای غلظت گاز، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه می‌شود. در روش دوم که

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: s.azizi.chem@gmail.com

(1) Pressure decay

(2) Riazi

نتیجه‌های به‌دست‌آمده را با نتیجه‌های مدل‌های تعادلی مقایسه کردند.

در پژوهش حاضر، از روش افت فشار برای مطالعه آزمایشگاهی ضریب نفوذ مولکولی گاز خالص اتیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون استفاده شده است. با توجه به اهمیت گاز اتیلن به عنوان یک فراورده راهبردی در صنعت پتروشیمی و با توجه به این که مطابق پژوهش‌ها و مطالعه‌های انجام شده هیچ‌گونه پژوهش همانندی در این مورد وجود ندارد نیاز به انجام این مطالعه مشخص می‌شود. علت انتخاب حلال نرمال متیل پیرولیدون این است که این ماده به طور سنتی برای جداسازی هیدروکربن‌های الفینی از پارافینی به ویژه در بحث جداسازی هیدروکربن‌های ۴ کربنه در صنعت پتروشیمی از دیرباز مورد استفاده بوده است. از سویی در همه مطالعه‌های پیشین، هر پژوهشگر تنها یک مدل را برای پیش بینی ضریب نفوذ گاز در مایع مورد بررسی قرار داده که قابلیت مقایسه نتیجه‌های مدل با سایر مدل‌های موجود در همان شرایط وجود نداشته است، در حالی که در این مطالعه برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از دو مدل گوناگون استفاده شده و در نهایت مقایسه ای بین نتیجه‌های دو مدل انجام شد. اگرچه همه مطالعات پیشی نشان دادند که ضریب نفوذ مولکولی با دما افزایش می‌یابد اما چگونگی وابستگی ضریب نفوذ با دما مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش افزون بر بررسی دقیق اثر دما بر ضریب نفوذ مولکولی اندازه‌گیری شده، به بررسی این موضوع در برخی از معادلات تجربی شناخته شده مانند معادله‌های وایلیک - چانگ و دیاز نیز پرداخته می‌شود.

بخش تجربی

مواد

ترکیبات به کار رفته در این مطالعه شامل نرمال متیل پیرولیدون (C5H9NO) با خلوص ۹۹/۸ درصد و گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۹۸ درصد مولی می‌باشند که از پتروشیمی امیرکبیر در ایران تهیه شد. نرمال متیل پیرولیدون (NMP) یک ترکیب آلی با خاصیت به‌شدت قطبی می‌باشد که در طیف وسیعی از فرایندهای صنایع پتروشیمی به عنوان حلال استفاده می‌شود. مایعی شفاف با بویی شبیه آمین

ژانگ^۱ و همکاران [۷] با ایجاد رابطه بین معادلات نفوذ گاز - مایع و تعادل در سطح مشترک آن‌ها، روش محاسباتی خود را ارائه نمودند. سیوان و همکاران^۲ [۹و۸] مدلی ریاضی براساس دو شرط تعادلی و غیرتعادلی و با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی ژانگ و همکاران [۷] ارائه نمودند. آپرتی و همکاران^۳ [۱۰] یک روش حل عددی وابسته به غلظت برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی براساس داده‌های افت فشار ارائه نمودند. شیخا^۴ و همکاران [۱۱] روشی گرافیکی برای تعیین ضریب نفوذ ارائه نمودند که در آن با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه ضریب نفوذ در زمان‌های اولیه آزمایش، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. کروکس^۵ و همکاران [۱۲] برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی متان در نفت سنگین از داده‌های تجربی افت فشار در یک سل PVT و همچنین اندازه‌گیری تغییرات غلظت مولکول‌های متان، ضریب نفوذ مولکولی را اندازه‌گیری نمودند. ترانیواسان^۶ [۱۳، ۱۴] برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی کربن دی‌اکسید و متان در نفت سنگین از سه شرط مرزی تعادلی، شبه تعادلی و غیرتعادلی استفاده نمود. عزیززی^۷ و همکاران [۱۵] ضریب نفوذ مولکولی گاز پروپیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) را مورد بررسی قرار دادند و با مدل سازی سامانه جذب با استفاده از قانون دوم فیک، سه ناحیه تأثیرگذار بر سامانه را مشخص نمودند. ژانگ^۱ و همکاران [۱۶] روشی ساده برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی کربن دی‌اکسید در آب نمک ارائه نمودند. اطمینان^۹ و همکاران [۱۷] برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی از مدل‌سازی مقاومت سطح مشترک گاز - نفت استفاده نمودند. کاووسی^{۱۰} و همکاران [۱۸] به بررسی ضریب نفوذ مولکولی دی‌اکسیدکربن در دو نمونه نفت با گرانش^{۱۱} های متفاوت پرداختند. غلامی^{۱۲} و همکاران [۱۹] از روش افت فشار برای تعیین ضریب نفوذ دی‌اکسیدکربن در آب استفاده نمودند. غلامی و همکاران [۲۰] نفوذپذیری و حلالیت کربن دی‌اکسید در نرمال متیل پیرولیدون را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که ضریب نفوذ گاز در حلال با افزایش دما و افزایش فشار افزایش می‌یابد. یانگ^{۱۳} و همکاران [۲۱] برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از یک مدل شبه تعادلی براساس داده‌های آزمایشگاهی به‌دست‌آمده از روش افت فشار استفاده نمودند و

(۱) Zhang

(۳) Upreti

(۵) Creux

(۷) Azizi

(۹) Etminan

(۱۱) viscosity

(۱۳) Yang

(۲) Civan

(۴) Sheikha

(۶) Tharanivasan

(۸) Zhang

(۱۰) Kavousi

(۱۲) Gholami

پس از سل میانی، ظرف تعادل یا سل جذب قرار دارد. سل جذب ۳۷۰ میلی لیتر و از جنس فولاد ضد زنگ بوده که برای تحمل فشار تا ۲۵۰۰ کیلوپاسکال طراحی شده است. ارتفاع ستون مایع حلال در سل جذب در این آزمایشها ثابت بوده و برابر ۰/۰۳۳۱ متر می باشد. یک دماسنج^۵ با دقت اندازه گیری ۰/۱ کلون برای نمایش دمای مخزن به نمایشگر دیجیتال متصل شده و به دلیل اهمیت و حساسیت افت فشار در فرایند جذب، فشار ظرف توسط یک فشارسنج^۶ با دقت یک کیلو پاسکال به صورت دیجیتال و با استفاده از مبدل فشار مطلق اندازه گیری و نمایش داده می شود.

برای افزایش دقت اندازه گیری ضریب نفوذ مولکولی گاز مورد نظر در حلال، پیش از تزریق گاز، هوای درون سامانه توسط پمپ خلا خارج و سامانه ایزوله می شود. داده های تعادلی و سینتیکی جذب گاز خالص با استفاده از سل جذب جمع آوری می شود که در آن گاز با حلال در تماس مستقیم با هم قرار می گیرند. دمای سل میانی و سل جذب به وسیله یک حمام آب گرم ۲ دما ثابت کنترل می شود. پیش از انجام عملیات جمع آوری اطلاعات، باید سامانه از نظر عدم وجود نشتی و انجام مراحل کالیبراسیون به منظور تعیین دقت و صحت اندازه گیری پارامترهای دما و فشار، مورد بررسی قرار گیرد. تست نشتی برای محفظه تعادل با نیتروژن انجام گرفته و انتقال دهنده فشار برای فشار تا ۲۵۰۰ کیلوپاسکال تنظیم و دقت سامانه مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نیاز معادلات به فشار تعادلی و زمان بر بودن رسیدن به حالت تعادل، آزمایشها در دو مرحله انجام شد. بعد از اینکه فشار سل میانی به مقدار مورد نظر رسید، شیر سوزنی بین محفظه میانی و سل جذب که از پیش با مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از حلال پر شده و توسط پمپ خلا از هوا تخلیه شده، باز می شود. افت فشار گاز در سل جذب که نشان دهنده پدیده نفوذ گاز در حلال می باشد به مدت ۱۲ ساعت ثبت شد. به دلیل این که نفوذ به صورت طبیعی مورد بررسی قرار می گیرد و باید از اثرات جابجایی اجباری ممانعت شود، بنابراین در این بخش از همزن استفاده نشد.

پس از ۱۲ ساعت و در مرحله بعد، برای کاهش زمان رسیدن به حالت تعادل و اندازه گیری فشار تعادلی، با ایجاد شرایط جابجایی اجباری توسط یک همزن و ثابت شدن فشار، فشار تعادلی اندازه گیری شد. حجم حلال مورد استفاده در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر و حجم فضای خالی برای تزریق گاز به سامانه ۷۷۰ میلی لیتر می باشد.

می باشد و از آنجا که دارای فشار بخار پایین (۰/۵ میلی متر جیوه در دمای ۲۹۸ کلون در مقایسه با ۲۳/۸ میلی متر جیوه برای آب در همان دما) و دمای جوش نرمال بالا (۴۷۵ کلون) در مقایسه با سایر حلال های پر مصرف می باشد، می توان آن را حلالی غیر فرار در نظر گرفت [۶]. اتیلن یک مولکول غیر قطبی بوده و در بیشتر حلال های قطبی محلول است. با این وجود، با توجه به گستره وسیع استفاده از NMP در عملیات پتروشیمیایی و همچنین نبود داده های کافی از حلالیت و نفوذ مولکولی اتیلن در حلال NMP این حلال برای بررسی انتخاب شده است.

تجهیزها و روش انجام آزمایش

همان گونه که در شکل ۱ دیده می شود دستگاه مورد استفاده برای انجام آزمایش به طور خلاصه از سه قسمت تشکیل شده که عبارتند از:

- ۱- سیلندر گاز تزریقی و شیر فشارشکن آن
- ۲- بخش متعادل کننده دمای اولیه گاز که برای یکنواخت سازی دمای گاز تزریقی مورد استفاده قرار می گیرد و شامل حمام آب دما ثابت و سیلندر متعادل کننده درون آن می باشد.
- ۳- بخش سیلندر ایزوله جذب که درون حمام آب قرار گرفته و شامل سیلندر حامل حلال، پمپ خلا، دماسنج و فشار سنج متصل به آن می باشد. این ظرف در اصل، محل ایجاد تماس گاز و حلال بوده و پدیده نفوذ در این قسمت اتفاق می افتد. سیلندر گاز تزریقی با حداکثر فشار عملیاتی ۲۰ مگا پاسکال و حجم ۵۰۰ میلی لیتر از جنس فولاد ضد زنگ بوده و مجهز به فشار سنج می باشد. برای تنظیم فشار گاز ورودی از این سیلندر به سامانه، از یک شیر تنظیم کننده فشار^۱ استفاده می شود که بلافاصله پس از سیلندر نصب شده است. به منظور تنظیم دمای گاز ورودی به سامانه و جلوگیری از ایجاد نوسانات دمایی و فشاری در سامانه، از سل میانی^۲ پیش از سل جذب^۳ استفاده شده است. برای انتقال گاز از سیلندر به سل میانی از شیلنگ چندلایه فشار بالا استفاده شده که دلیل آن انعطاف پذیری و ایمنی بالای این گونه شیلنگها می باشد. برای ایجاد یا قطع ارتباط بین اجزا سامانه و همچنین انتقال مقدار مشخص گاز از شیرهای سوزنی^۴ در ورودی/خروجی جریانها استفاده می شود. شیرهای سوزنی باید به گونه ای مرتب شوند که نشانگر فشار بتواند فشار اولیه محفظه تحت فشار را پیش از آغاز جذب نشان دهد.

(۱) Pressure regulator

(۳) Absorption cell

(۵) Thermometer

(۷) Water bath

(۲) Intermediate cell

(۴) Needle valves

(۶) Pressure-gauge

۴- به دلیل آنکه انحلال گاز در حلال باعث کاهش گرادیان دانسیته حلال در برای گرانش می‌شود در نتیجه، جابجایی طبیعی وجود نخواهد داشت [۱۵]. پس از اولین تماس بین گاز و مایع، گاز در فصل مشترک مایع حل می‌شود. به دلیل ایجاد گرادیان غلظت، مولکول‌های گاز در ستون مایع نفوذ می‌کنند. بنابراین در هر لحظه بالاترین غلظت گاز در فصل مشترک اتفاق می‌افتد و هرچه به سمت عمق مایع پیش می‌رویم از غلظت گاز کاسته می‌شود. از آنجایی که در اثر حل شدن گاز در فاز مایع، مقدار دانسیته مایع کاهش می‌یابد، در بالای ظرف دانسیته کمتر و هرچه به سمت عمق مایع پیش می‌رویم دانسیته بیش‌تری وجود خواهد داشت. بنابراین شرایط مناسبی برای جابجایی آزاد درون سل به وجود نخواهد آمد و مایع درون سل را می‌توان به‌طور کامل ساکن در نظر گرفت. البته با توجه به حلالیت کم گاز در مایع، می‌توان از تغییر دانسیته و تغییر حجم مایع در طی فرآیند صرف‌نظر نمود.

۵- به دلیل کوچک بودن حجم محفظه جذب و کم بودن تعداد مولهای گاز جذب شده در فاز مایع، از افزایش حجم حلال به دلیل ورود گاز به آن صرف‌نظر می‌شود.

۶- به دلیل پایین بودن میزان حلالیت گاز اتیلن در حلال NMP، گرمای چشمگیری در خلال عملیات آزاد نمی‌شود و لذا می‌توان فرآیند را هم‌دم فرض کرد [۱۵].

۷- مانند محلول‌های رقیق غیرالکترولیت، نفوذ مولکولی با تغییر غلظت در مدت زمان انجام آزمایش تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند بنابراین می‌توان ضریب نفوذ مولکولی را ثابت فرض نمود [۱۵].

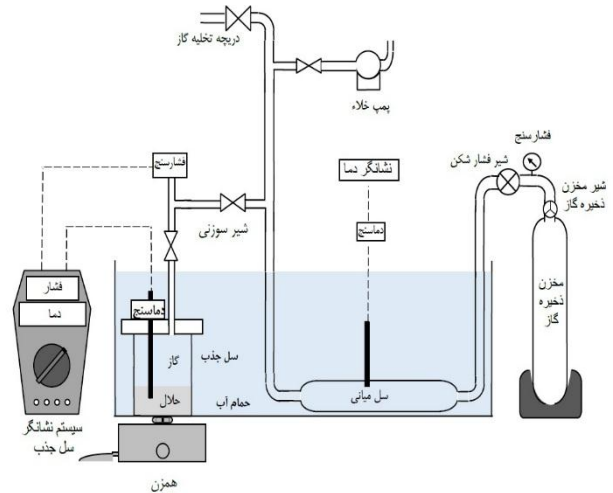
بر اساس قانون دوم فیک می‌توان نفوذ گاز در حلال را به صورت معادله (۱) بیان نمود. همچنین شرط اولیه و شرایط مرزی در کف ظرف (x=0) و در سطح مشترک گاز مایع (x=x₀) به ترتیب در معادلات (۲) و (۳) و (۴) نشان داده شده است:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1)$$

که در این معادله C_A غلظت در فاز مایع، t زمان، x برای محور مختصات و D_{AB} ضریب نفوذ انتقال جرم می‌باشد.

در لحظه اولیه تماس بین فاز گاز و مایع می‌توان گفت غلظت گاز در تمام قسمت‌های مایع بجز فصل مشترک صفر می‌باشد. بنابراین برای شرط اولیه می‌توان نوشت:

$$C_A(x, t) = 0 \quad (t = 0, 0 < x < x_0) \quad (2)$$



شکل ۱: نمایش شماتیک سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده

به برای بررسی تأثیر تغییرات دما و فشار بر پدیده نفوذ مولکولی گاز در حلال، آزمایش‌ها در دماهای ۲۷۸/۱، ۲۹۸/۱ و ۳۲۸/۱ کلوین و فشارهای اولیه ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ کیلوپاسکال انجام شد. شایان ذکر است که سه دمای گوناگون به گونه‌ای انتخاب شدند که بررسی نفوذ گاز در دمای محیط، پایین‌تر از دمای محیط و بالاتر از دمای محیط انجام شود. همچنین، کنترل دما در سامانه آزمایشگاهی در دماهای نزدیک به دمای محیط راحت‌تر انجام می‌شود و دقت نتیجه‌های بیش‌تر خواهد شد. همچنین باید به این نکته توجه داشت که در هر فشار عملیاتی، دما باید کم‌تر از نقطه شبنم گاز قرار داشته باشد تا اتیلن در فاز گاز باشد.

بخش نظری

هدف از این مطالعه، بررسی رفتار سامانه نسبت به تغییرهای فشار گاز و همچنین دما برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون می‌باشد. در حالت تعادل فرض بر این است که غلظت در سطح مشترک ثابت بوده و با غلظت تعادلی برابر است. برای این مدل‌سازی، فرض‌ها زیر در نظر گرفته می‌شود:

۱- هیچ واکنش شیمیایی بین گاز نفوذ کننده و حلال وجود ندارد و نفوذ مولکولی یک پدیده فیزیکی می‌باشد.

۲- به دلیل اینکه سامانه در فشارهای به مراتب بالاتر از فشار بخار NMP عمل می‌کند، از تبخیر حلال و ورود آن به فاز گاز صرف‌نظر شده و فاز گاز خالص در نظر گرفته می‌شود. بنابراین غلظت فاز گاز ثابت بوده و گرادیان فشار در فاز گاز وجود ندارد.

۳- تعادل در سطح مشترک گاز/مایع برقرار است و بنابراین هیچ مقاومتی در مقابل انتقال جرم در سطح مشترک گاز/مایع وجود ندارد.

که در این معادله V حجم گاز (m^3)، R ثابت جهانی گاز، T دمای آزمایش (K)، Z ضریب تراکم پذیری گاز، A سطح تماس گاز/مایع در سل (m^2) می‌باشند. با توجه به ثابت بودن حجم گاز و سطح تماس گاز/مایع در سل معادله (۶) به معادله (۷) ساده سازی می‌شود:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{ZRT}{h} D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dX} \right)_{X=X_0} \quad (7)$$

که در این معادله h ارتفاع فضای اشغال شده توسط گاز نفوذ کننده در بالای حلال می‌باشد. تا زمانی که تغییرات افت فشار که ناشی از پدیده نفوذ می‌باشد، کم باشد می‌توان ضریب تراکم پذیری گاز نفوذ کننده را ثابت فرض نمود. بنابراین ثابت‌های معادله را با توجه به ثابت بودن دما می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{ZRT}{h} = \alpha = \text{constant} \quad (8)$$

می‌توان رابطه (۷) را به شکل رابطه (۹) بازنویسی نمود:

$$\int_{P(t)}^{P_{eq}} dP(t) = -\alpha D_{AB} \int_t^{\infty} \left(\frac{dC_A}{dX} \right)_{X=X_0} dt \quad (9)$$

در حقیقت، رابطه (۹) افت فشار محفظه جذب از فشار اولیه (P_0) تا فشار نهایی تعادلی (P_{eq}) را به عنوان تابعی از تغییرات غلظت جذب شونده در سطح مشترک گاز/مایع بر حسب زمان بیان می‌کند. با مشتق گیری از معادله (۵) نسبت به x در $x=X_0$ خواهیم داشت:

$$\left(\frac{dC_A}{dX} \right)_{X=X_0} = \frac{2C_{Aeq}}{X_0} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} t\right) \quad (10)$$

با جایگذاری معادله (۱۰) در معادله (۹) رابطه (۱۱) حاصل می‌شود:

$$P(t) - P_{eq} = \frac{8 \alpha X_0 C_{Aeq}}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} t\right) \quad (11)$$

تا زمانی که زمان به بی نهایت میل نماید آنگاه سری بی نهایت در معادله (۱۱) همگرا شده و پاسخ تقریبی را می‌توان با جمله اول محاسبه نمود. بنابراین خواهیم داشت:

$$P(t) - P_{eq} = \frac{8 \alpha X_0 C_{Aeq}}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} t\right) \quad (12)$$

سرانجام، معادله (۱۲) می‌تواند به فرم لگاریتمی بازنویسی شود:

در انتهای ظرف، حالت عایق برقرار است و نفوذ مولکول‌ها متوقف می‌شود بنابراین:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad (t \geq 0, x = 0) \quad (3)$$

با توجه به اینکه طبق فرض، تعادل در سطح مشترک گاز/مایع برقرار بوده و هیچ مقاومتی در مقابل انتقال جرم در سطح مشترک گاز/مایع وجود ندارد می‌توان فرض کرد که فصل مشترک در وضعیت تعادل به سر می‌برد. بنابراین خواهیم داشت:

$$C_A(x, t) = C_{Aeq} \quad (t = 0, x = x_0) \quad (4)$$

باید دقت نمود که غلظت اولیه گاز در فاز مایع، صفر فرض شده است و C_{Aeq} غلظت تعادلی در سطح مشترک گاز-مایع می‌باشد که با تغییر دما و فشار تغییر می‌یابد و هنگامی که آزمایش در شرایط ایزوترمال انجام شود، تغییرات C_{Aeq} تنها تحت تأثیر تغییرهای فشار سامانه می‌باشد. به همین دلیل معادله (۱) برای مشخص نمودن غلظت به عنوان تابعی از زمان و شرایط آزمایش توسط کراک [۲۲] حل شد که نتیجه آن به صورت زیر می‌باشد.

$$C_A = C_{Aeq} - \frac{4C_{Aeq}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} * \cos\left(\frac{(2n+1)\pi X}{2X_0}\right) * \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} t\right) \quad (5)$$

مدل اول ژانگ و همکاران [۷]

برای ایجاد رابطه میان فشار و نفوذ در فرآیند حاضر از موازنه مواد استفاده می‌شود. طبق قانون بقای جرم، هر مقدار از گاز که فاز گاز از دست می‌دهد برابر است با مقدار گازی که در فاز مایع نفوذ می‌کند. به عبارت دیگر، بر اساس موازنه جرم به دلیل عدم وجود تولید یا مصرف جرم در المان و همچنین عدم وجود جمله جابجایی (به خاطر عدم حرکت توده‌های سیال)، نرخ انباشت جرمی گاز در فاز گاز برابر با نرخ نفوذ جرمی گاز به درون فاز مایع (حلال) است. این یعنی، تعداد مول‌های گاز کاهش یافته در فاز گاز عیناً برابر است با تعداد مول‌های گاز نفوذ کرده در فاز مایع در سطح مشترک گاز/مایع به ازای زمان فرآیند. پس خواهیم داشت:

$$\frac{-VdP}{ZRT} = \left(D_{AB} A \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X_0=X} dt \quad (6)$$

(۱) Crank

بنابراین، تا زمانی که $a_1 > a_2$ باشد در زمان‌های ابتدایی فرآیند، جمله نمایی اول به عدد واحد میل می‌کند و در واقع جمله نمایی دوم اثر تغییرهای زمان را در پروفایل فشار کل مشهود می‌سازد. از سوی مقابل، در زمان‌های به اندازه کافی زیاد، جمله نمایی دوم به واسطه کوچک بودن a_2 به تقریب به صفر میل می‌کند و بنابراین اثر تغییر زمان در جمله نمایی اول پدیدار می‌شود. از آنجا که برای نمودار افت فشار - زمان می‌توان سه ناحیه تأثیر گذار بر نفوذ مولکولی در نظر گرفت که تأثیر ناحیه ابتدایی نمودار بر تعیین ضریب نفوذ مولکولی ناچیز می‌باشد [۱۵] لذا از داده‌های انتهایی نمودار برای محاسبه پارامترها استفاده می‌شود. برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی، از مقایسه جمله اول معادله (۱۶) با معادله (۱۲)، معادله (۱۷) به دست می‌آید:

$$D_{AB} = \frac{4X_0^2}{a_1 \pi^2} \quad (17)$$

برای محاسبه ضریب نفوذ به کمک رابطه (۱۷) نیاز به ثابت زمانی a_1 است که این پارامتر توسط برازش داده‌های فشار بر حسب زمان در نرم‌افزار MATLAB محاسبه می‌شود

نتیجه‌ها و بحث

برای بررسی نحوه عملکرد و میزان دقت مدل در محاسبه ضریب نفوذ مولکولی، ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) در فشارهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ کیلوپاسکال و دماهای ۲۷۸/۱، ۲۹۸/۱ و ۳۲۸/۱ کلین محاسبه شد. لازم به ذکر است، به علت اینکه بعد از فشارگیری سل جذب دمای سامانه بر اساس دمای مورد مطالعه تنظیم شده است بنابراین امکان مقداری تغییر فشار اولیه در هر آزمایش وجود داشته است.

شکل (۲) نمودارهای افت فشار - زمان در دماهای ۲۷۸/۱، ۲۹۸/۱ و ۳۲۸/۱ کلین را نشان می‌دهد. در این بررسی‌ها، آزمایش‌ها برای سه فشار اولیه گوناگون (۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ کیلوپاسکال) تکرار شده‌اند. بر اساس قاعده، تا زمانی که گاز اتیلن در تماس با حلال NMP در یک سامانه بسته^۱ می‌باشد با گذشت زمان و نفوذ بخشی از مولکول‌های اتیلن در حلال، رفته رفته فشار سامانه، بسته به تعداد مول‌های اتیلن نفوذ کننده در حلال، مقداری کاهش می‌یابد تا اینکه نهایتاً فشار کل سامانه به یک فشار تعادلی میل می‌کند. همچنان که در شکل (۲) مشخص است، در فشار اولیه ۱۱۰۰ کیلوپاسکال، شیب اولیه نمودار

$$\ln[P(t) - P_{eq}] = \ln \left[\frac{8 \times X_0 C_{Aeq}}{\pi^2} \right] - \frac{\pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} t \quad (13)$$

به طوری که،

$$K = \frac{\pi^2 D_{AB}}{4X_0^2} \quad (14)$$

با رسم نمودار تغییرهای $\ln[P(t) - P_{eq}]$ بر حسب زمان و محاسبه شیب خط نمودار بدست آمده (K)، می‌توان ضریب نفوذ مولکولی (D_{AB}) و با استفاده از عرض از مبدا آن می‌توان غلظت تعادلی (C_{Aeq}) را به دست آورد.

مدل دوم ژانگ و همکاران [۷]

در روش دوم که بر مبنای همپوشانی عددی داده‌های آزمایشگاهی ثبت شده برای افت فشار - زمان بر اساس معادله (۱۱) می‌باشد، می‌توان با استفاده از رگرسیون عددی به معادله ای دست یافت که در آن ضریب نفوذ در دما و فشار مورد نظر قابل محاسبه باشد. در این روش، با استفاده از همپوشانی، یک معادله غیرخطی بر داده‌های نمودار افت فشار - زمان به دست می‌آید که با استفاده از این معادله غیرخطی می‌توان پارامترهای نمودار را به دست آورده و سپس برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی با استفاده از پارامترهای انتهایی نمودار فشار - زمان اقدام نمود. برتری رگرسیون عددی در استفاده از تعداد زیاد و بدون محدودیت داده‌های آزمایشگاهی، حتی داده‌های ابتدایی برای حل معادله همپوشانی می‌باشد. همچنین در این روش نیازی به دست آوردن P_{eq} در آزمایشگاه و استفاده از آن نمی‌باشد. بنابراین معادله (۱۱) را می‌توان با تجمیع پارامترهای آن در دو پارامتر مجزا m و a به صورت زیر نوشت:

$$P(t) = \sum_{i=1}^n m_i \exp\left(-\frac{t}{a_i}\right) + P_{eq} \quad (15)$$

در این روش عددی به جای استفاده از یک جمله از سری بی‌نهایت معادله (۱۵)، همان‌گونه که برای محاسبه معادله (۱۲) استفاده شد، از دو جمله اول سری بی‌نهایت با چشم‌پوشی از جمله‌های دوم به بعد استفاده می‌شود [۷] و معادله به صورت زیر خواهد شد:

$$P(t) = m_1 \exp\left(-\frac{t}{a_1}\right) + m_2 \exp\left(-\frac{t}{a_2}\right) + P_{eq} \quad (16)$$

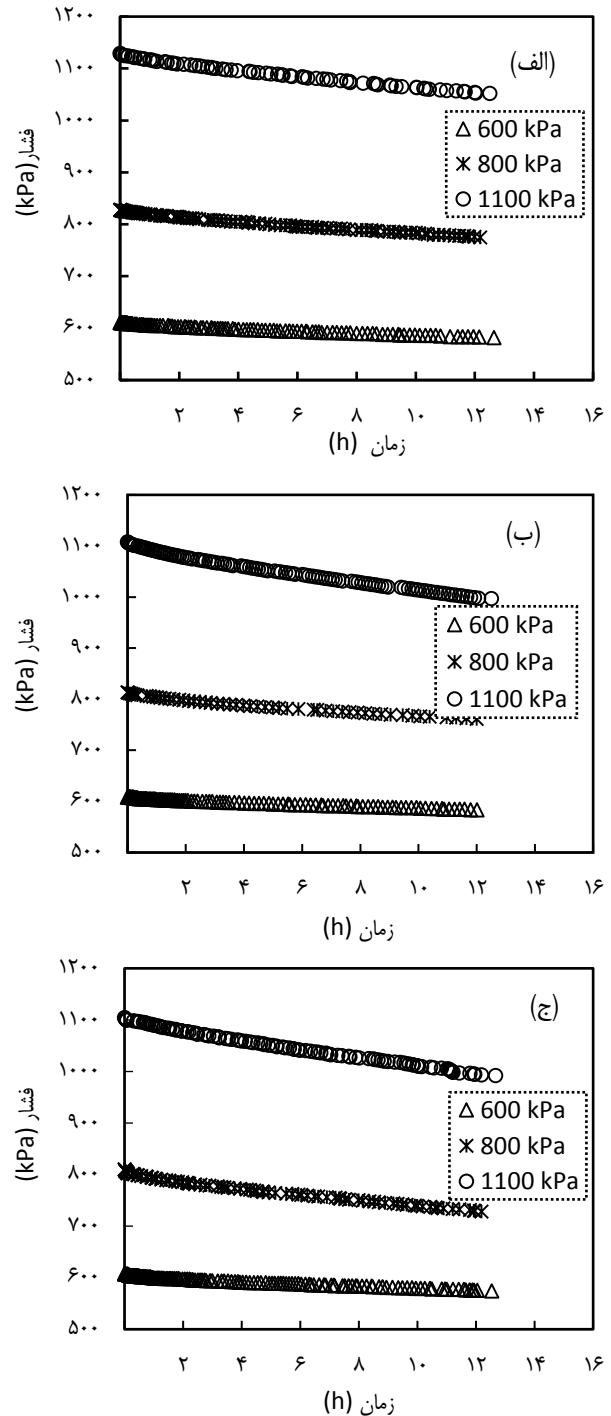
که در این معادله m_1 ، m_2 ، a_1 و a_2 با استفاده از رگرسیون غیر خطی از داده‌های آزمایشگاهی به دست می‌آیند. a_1 و a_2 در معادله (۱۶) ثابت‌های زمانی تابعیت فشار کل نسبت به زمان هستند.

(۱) Batch System

باشد تعداد مول‌های اتیلن بیش‌تری نسبت به سایر موارد در حلال NMP نفوذ می‌نماید.

شکل ۲ ارتباط بین لگاریتم اختلاف فشار لحظه‌ای و فشار تعادلی با زمان به مدت ۱۲ ساعت را نمایش می‌دهد. در آزمایش‌های همانند در مقالات مطالعه شده، برای تعیین فشار تعادلی نیاز به تمدید آزمایش برای مدت زمان طولانی طی چند روز پشت سر هم بود. با توجه به تجربه آزمایشگاهی به دست آمده پس از ۱۲ ساعت داده برداری با سازوکار نفوذ، در ادامه با استفاده از یک همزن برای سرعت بخشیدن به عملکرد سامانه و تبدیل آن به جابجایی اجباری، با ثابت شدن فشار به مدت ۲۰ دقیقه، فشار تعادلی به دست آمد. با این کار با توجه به وابستگی معادله به محاسبه دقیق فشار تعادلی، دقت محاسبه ضریب نفوذ مولکولی افزایش یافت. همچنین، نتیجه‌های شکل ۳ نشان می‌دهند که روش نموداری برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی حساسیت چشمگیری به فشار تعادلی ندارد چرا که در همه دماها و فشارهای مورد مطالعه، داده‌ها به صورت مطلوبی در راستای یک خط قرار گرفته‌اند و همپوشانی رضایت‌بخشی بین داده‌های مدل برازش وجود دارد. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود در یک فشار خاص با افزایش دما شیب خط نیز افزایش می‌یابد که نشان از وجود رابطه بین دما و میزان نفوذ مولکولی در فشار ثابت می‌باشد. به همین ترتیب با مقایسه نمودارها در یک دمای خاص مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، شیب خط افزایش می‌یابد که این خود نشانه تأثیر فشار بر میزان ضریب نفوذ مولکولی بوده و با افزایش دما، تأثیر افزایش فشار بر میزان نفوذ مولکولی قابلیت درک بیش‌تری می‌یابد.

در زمان‌های زیاد، به دلیل نزدیک شدن به حالت تعادل، تغییرهای فشار در سامانه کمتر شده و منحنی فشار بر حسب زمان (شکل ۲) حالت مجانبی پیدا می‌کند. همین تغییر رفتار سامانه و نزدیک شدن به حالت تعادل باعث تغییر رفتار منحنی افت فشار می‌شود و نتیجه آن در شکل ۳ نیز نمایان می‌شود. اگر چه این مسئله در شکل ۳ ج به شکل روشنی وجود دارد ولی در بقیه شکل‌ها مانند ۳ ب و ۳ الف نیز با شدت کم‌تری به ویژه در دمای بالا یعنی $328/1\text{ K}$ قابل دیدن است. تغییر رفتار منحنی در دمای بالا به این علت است که افت فشار در دماهای بالاتر سریع‌تر رخ می‌دهد و به بیان دیگر، در دماهای بالاتر زودتر به شرایط تعادلی خواهیم رسید. اگر امکان ادامه دادن نمودارهای دمای پایین هم وجود داشت، شاید این انحراف در آنها هم دیده می‌شد.



شکل ۲: افت فشار بر حسب زمان در (الف) دمای $278/1$ کلون، (ب) دمای $298/1$ کلون و (ج) دمای $328/1$ کلون.

کاهش فشار، نسبت به سایر موارد تندتر است. این بدان معنی است که در یک زمان اولیه یکسان، تا زمانی که فشار اولیه برابر با 1100 کیلوپاسکال

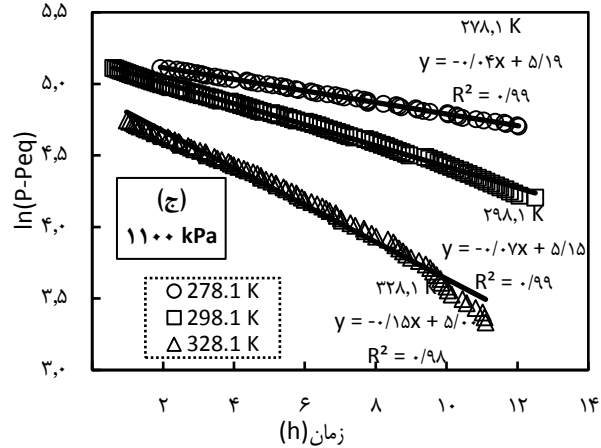
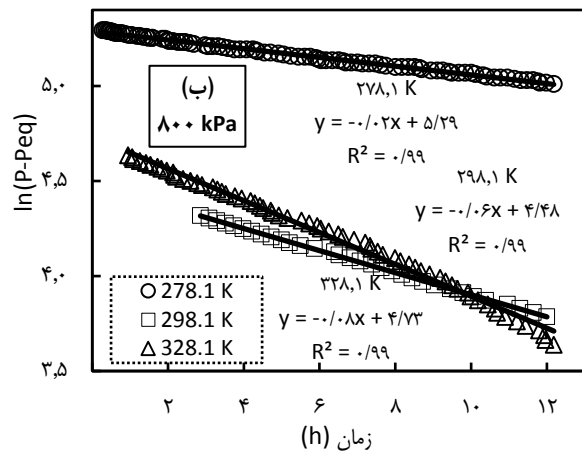
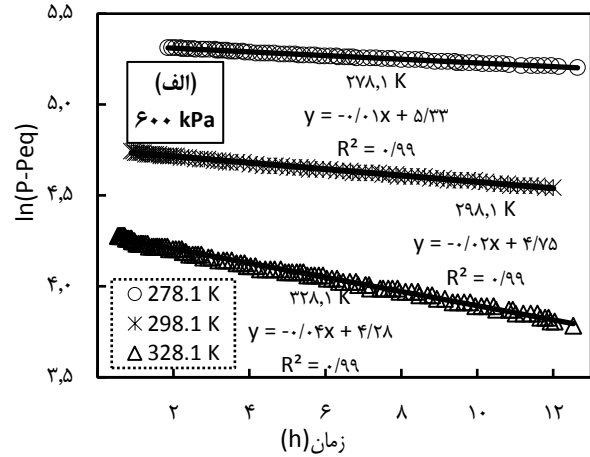
هر مدل در دماها و فشارهای گوناگون نیز در این جدول ارائه شده است. از مقایسه مقادیر ضریب نفوذ مولکولی ارائه شده در جدول ۱ می‌توان دریافت که نتیجه‌های دو مدل تطبیق بسیار خوبی با هم داشته‌اند. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما و فشار ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر تأثیر فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن بسیار مشهودتر است. بنابراین تا زمانی که دمای سامانه افزایش می‌یابد حرکت بین مولکولی در مولکول‌های حلال NMP افزایش یافته که این خود باعث کاهش گرانروی در حلال می‌شود. از سوی مقابل، با افزایش دما در صورتی که فشار اولیه سامانه نیز افزایش یابد نرخ انتقال مولکول‌های گاز اتیلن به درون حلال NMP افزایش می‌یابد که این خود باعث افزایش ضریب نفوذ مولکولی گاز در حلال در دمای بالاتر می‌شود.

اگر چه تأثیر دما بر ضریب نفوذ انتقال جرم نسبتاً مشخص می‌باشد در مورد تأثیر فشار اختلاف نظرهایی وجود دارد. برخی پژوهشگران مانند پرتی و مهروتر [۱۰] نشان دادند که ضریب کربن نفوذ دی اکسید در قیر با افزایش فشار افزایش می‌یابد. آژین و همکاران [۲۳] نیز نتیجه همانندی در زمینه تأثیر فشار بر ضریب نفوذ کربن دی اکسید در آب نمک به دست آوردند. این در حالی است که نتیجه‌های متناقضی در زمینه تأثیر فشار بر ضریب نفوذ متان در قیر [۱۰] و کربن دی اکسید در پروپیلن کربنات [۲۴] گزارش شده است. بنابراین می‌توان این طور جمع بندی نمود که تأثیر فشار بر ضریب نفوذ تابعی از ویژگی‌های سامانه گاز مایع می‌باشد.

به منظور بررسی دقیق تر درستی نتیجه‌ها، از معادلات تجربی شناخته شده برای پیش بینی ضریب نفوذ مولکولی گازها در مایع‌ها استفاده می‌شود. از جمله معادله‌هایی که برای پیش بینی ضریب نفوذ گازها در فاز مایع و همچنین تعیین وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد معادله وایلیک - چانگ^۱ می‌باشد.

$$D_{AB} = \frac{1.17E - 13(\xi_B M_B)^{0.5} T}{V_A^{0.6} \mu} \quad (18)$$

که در این معادله D_{AB} ضریب نفوذ مولکولی در محلول‌های رقیق برحسب m^2/s ، μ گرانروی حلال بر حسب cp ، V_A حجم مولی گاز نفوذ کننده در نقطه جوش نرمال برحسب $m^3/kgmol$ ، M_B وزن مولکولی حلال برحسب $kg/kgmol$ ، T دمای مطلق برحسب K و ξ_B ضریب تجمع حلال B می‌باشد که مقدار آن در این پژوهش برابر ۱ همانند دیگر حلال‌های غیر قطبی مانند بنزن، اتر و هیدروکربن‌های آلیفاتیک در نظر گرفته شده است.



شکل ۳: اختلاف فشار لگاریتمی بر حسب زمان در (الف) ۶۰۰ کیلوپاسکال، (ب) ۸۰۰ کیلوپاسکال و (ج) ۱۱۰۰ کیلوپاسکال

جدول (۱) مقادیر شیب خطوط و مقادیر ضریب نفوذ محاسبه شده از دو مدل با استفاده از معادلات (۱۴) و (۱۷) در دماها و فشارهای گوناگون مورد آزمایش را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر ثابت‌های

(۱) Wilke-Chang

جدول (۱): مقادیر شیب خط و ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال NMP در دو مدل

مدل دوم		مدل اول			فشار (kPa)	دما (K)
$D_{AB} \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$a_1 \text{ (s)}$	$D_{AB} \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	R_2	$K \text{ (1/s)}$		
۱/۰۹	۴۰۵۰۰۰/۰۰	۱/۲۳	۰/۹۹	۰/۰۱	۶۰۰	۲۷۸/۱
۲/۱۹	۲۰۳۴۷۰/۳۲	۲/۱۵	۰/۹۹	۰/۰۲	۶۰۰	۲۹۸/۱
۴/۸۳	۹۲۲۵۶/۷۰	۴/۸۵	۰/۹۹	۰/۰۴	۶۰۰	۳۲۸/۱
۲/۸۳	۱۵۷۴۵۵/۸۳	۲/۸۰	۰/۹۹	۰/۰۳	۸۰۰	۲۷۸/۱
۷/۰۱	۶۳۵۶۶/۳۳	۷/۰۸	۰/۹۹	۰/۰۸	۸۰۰	۲۹۸/۱
۱۰/۸۱	۴۱۲۲۱/۰۹	۱۰/۲۰	۰/۹۹	۰/۰۶	۸۰۰	۳۲۸/۱
۴/۹۱	۹۰۷۵۳/۵۶	۴/۹۰	۰/۹۹	۰/۰۴	۱۱۰۰	۲۷۸/۱
۸/۹۶	۴۹۷۳۳/۱۴	۸/۹۵	۰/۹۹	۰/۰۷	۱۱۰۰	۲۹۸/۱
۱۶/۰۱	۲۷۸۵۰/۰۰	۱۵/۷	۰/۹۸	۰/۱۳	۱۱۰۰	۳۲۸/۱

موردهای گفته شده، معادله (۲۰) برای دماهای گوناگون به صورت معادله (۲۱) تعمیم داده شده است.

$$D_{AB} = 4.996E3(D_{AB,298.1}) \exp \left[\frac{-2539}{T} \right] \quad (21)$$

که در این رابطه ها D_{AB} ضریب نفوذ مولکولی در محلول های رقیق برحسب cm^2/s ، μ گرانیوی حلال بر حسب cm^3/gmol ، V_A حجم مولی گاز نفوذ کننده در نقطه جوش نرمال برحسب cm^3/gmol ، V_B حجم مولی حلال در نقطه جوش نرمال برحسب cm^3/gmol ، T دمای مطلق برحسب کلوین می باشند.

با وجود اینکه میزان حلالیت اتیلن در NMP در شرایط آزمایشگاهی مشابه کمتر از ۸ درصد گزارش شده است [۳۱] ولی به دلیل اینکه معادلات وایلیک - چانگ و دیاز برای محلولهای رقیق غیرالکترولیت بوده و رقیق ترین حالت در کمترین فشار مورد آزمایش اتفاق می افتد، لذا برای مقایسه، مقادیر ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده در فشار ۶۰۰ کیلوپاسکال در نظر گرفته شده است. با وارد نمودن مقدار عددی گرانیوی نرمال متیل پیرولیدون در دمای ۲۹۸/۱ در معادله (۲۰) و به دست آوردن ضریب نفوذ مولکولی در آن دما و سپس وارد نمودن آن در معادله (۲۱) و به دست آوردن ضریب نفوذ مولکولی در سه دمای ۲۷۸/۱، ۲۹۸/۱ و ۳۲۸/۱ کلوین و رسم تغییرات ضریب نفوذ مولکولی های به دست آمده با تغییرات دما مشخص می شود که ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن در حلال NMP با $T^{0.41}$ متناسب می باشد. به عبارت دیگر معادله های تجربی دیاز نشان می دهد که:

$$D_{AB} \propto T^{8.41} \quad (22)$$

معادله (۱۸) نشان می دهد که رابطه D_{AB} با دما بر اساس ارتباط μ با دما و همچنین T در صورت کسر می باشد. سایر پارامترهای موجود در این معادله با تغییر دما تغییر نخواهند کرد. برای تعیین ارتباط گرانیوی با دما، تغییرات گرانیوی NMP با دما مورد بررسی قرار گرفت [۲۵-۲۸]. نتیجه نشان می دهد تغییرات گرانیوی NMP با $T^{-4/65}$ متناسب می باشد. با اعمال رابطه تغییر گرانیوی با دما بر اساس شکل (۴) در معادله (۱۸) می توان به رابطه ای بین ضریب نفوذ مولکولی و دما دست یافت که در آن تغییرات گرانیوی با دما نیز لحاظ شده باشد. بنابراین طبق معادله وایلیک - چانگ، ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن در حلال NMP باید با $T^{5/65}$ متناسب باشد. به عبارت دیگر معادله وایلیک - چانگ نشان می دهد:

$$D_{AB} \propto T^{5.64} \quad (19)$$

از معادلات تجربی دیگری که برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی گاز در مایع بدست آمده می توان به رابطه دیاز [۳۰] اشاره نمود. این معادله بر اساس ۴۴ ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده برای ۱۰ حلال و ۲۰ گاز گوناگون پایه گذاری شده است. در این رابطه ابتدا مقدار ضریب نفوذ مولکولی در دمای ۲۹۸/۱ کلوین طبق معادله (۲۰) به دست می آید:

$$D_{AB} = 6.02E - 5 \left[\frac{V_B^{0.36}}{\mu^{0.61} V_A^{0.64}} \right] \quad (20)$$

از آنجاکه براساس نظریه هیدرودینامیک، گرانیوی به صورت نمایی با دما تغییر می یابد و کوچک ترین تغییر در دما می تواند تغییری بزرگ در گرانیوی ایجاد نماید [۳۰] بنابراین با در نظر گرفتن

(۱) Diaz

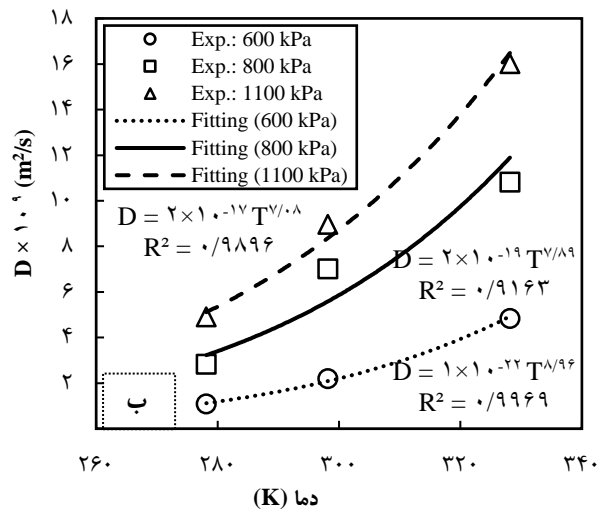
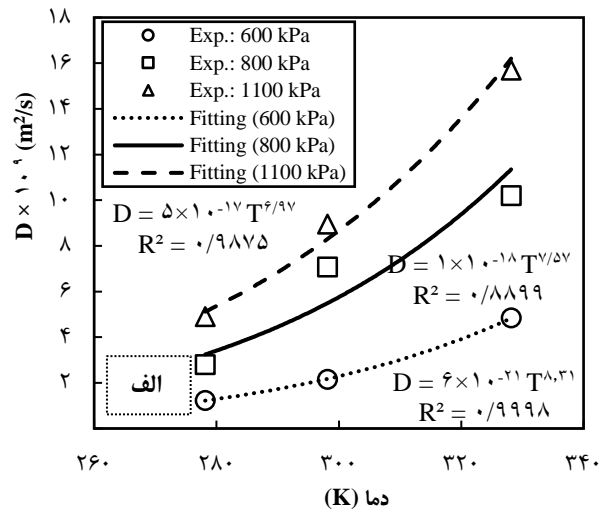
جدول ۲: ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال در مدل‌های اول، دوم، وایلیک - چانگ و دیاز.

$D_{AB} \times 10^{-9}$ (m ² /s) (مدل اول)	$D_{AB} \times 10^{-9}$ (m ² /s) (مدل دوم)	$D_{AB} \times 10^{-9}$ (m ² /s) (وایلیک-چانگ)	$D_{AB} \times 10^{-9}$ (m ² /s) (دیاز)	T(K)
۱/۲۳	۱/۰۹	۱/۰۵	۱/۲۰	۲۷۸/۱
۲/۱۵	۲/۱۹	۱/۳۲	۲/۲۱	۲۹۸/۱
۴/۸۵	۴/۸۳	۲/۲۵	۴/۸۳	۳۲۸/۱

عدم همپوشانی در معادله وایلیک - چانگ را می‌توان به در نظر نگرفتن حجم مولکولی حلال به عنوان یک عامل اساسی در پدیده نفوذ [۳۰]، عدم تأثیر فشار اولیه بر نفوذ گاز در حلال مایع [۲۴]، عدم کارایی آن برای تمامی حلال‌ها و گازها و موارد بسیار دیگر مربوط دانست که این از نقاط ضعف معادله بوده و در برخی منابع ذکر شده است [۳۰، ۳۲-۳۷] و باعث شده که از این معادله تنها برای بررسی روند تغییرهای نفوذ مولکولی با دما استفاده شود [۵].

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، دو مدل گوناگون برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال NMP مورد مقایسه قرار گرفت. براساس این مدل‌ها، داده‌های افت فشار برای بررسی نفوذ مولکولی در مدت زمان مشخص ۱۲ ساعت به صورت آزمایشگاهی فراهم شد. برای محاسبه ضرایب نفوذ مولکولی، از داده‌های نمودار افت فشار - زمان استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که انطباق خوبی بین ضرایب نفوذ مولکولی به دست آمده از مدل اول و مدل دوم ژانگ و همکاران [۷] وجود دارد. با توجه به مشاهدات و نمودارهای حاصل از مقایسه ضرایب نفوذ مولکولی در دو مدل می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما و فشار، ضریب نفوذ مولکولی گاز اتیلن در حلال NMP افزایش می‌یابد. در ادامه، مشخص شد که در هر مدل و در فشارهای گوناگون، توان وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی، متفاوت می‌باشد. همچنین دیده شد در فشارهای متناظر در دو مدل انطباق بسیار خوبی در رابطه توانی بین ضریب نفوذ مولکولی و دما وجود دارد. سپس با استفاده از دو معادله تجربی وایلیک - چانگ و دیاز و در نظر گرفتن تغییرات گرانی فزاینده مایع با تغییر دما، وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. برای معادله وایلیک - چانگ وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی با توان ۵/۶۵ محاسبه شد و نشان داده شد که همپوشانی قابل قبولی بین معادله وایلیک چانگ و دو مدل مورد مطالعه وجود نداشته در حالی که، در معادله تجربی دیاز وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی با توان ۸/۴۱ می‌باشد که از این حیث همپوشانی بسیار خوبی با تابعیت دمایی به دست آمده در این مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۴: وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال در دماها و فشارهای گوناگون حاصل از مدل اول ژانگ و همکاران [۷] (الف) و مدل دوم ژانگ و همکاران [۷] (ب)

در شکل ۴ وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی اتیلن در حلال NMP در فشارهای عملیاتی گوناگون نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در فشار ۶۰۰ کیلوپاسکال، داده‌های آزمایشگاهی ضریب نفوذ در مدل اول و دوم با دما به توان ۸/۹۶ و ۸/۳۱ تغییر می‌کنند که این ارتباط قوی‌تری نسبت به ارتباط ضریب نفوذ مولکولی با دما در مدل وایلیک - چانگ دارد که دما به توان ۵/۶۴ می‌باشد. ارتباط ضریب نفوذ مولکولی با دما در مدل دیاز با توان ۸/۴۱ می‌باشد که از این برای نتیجه به دست آمده از دو مدل مورد استفاده از این مطالعه هم‌خوانی دارد. جدول ۲ مقایسه بین مقادیر ضریب نفوذ به دست آمده از مدل‌های مورد مطالعه در این پژوهش، مدل وایلیک - چانگ و مدل دیاز را نشان می‌دهد.

فهرست نمادها

P_{eq}	فشار تعادلی	kPa	C_A	غلظت	mol cm^{-3}
D_{AB}	ضریب نفوذ مولکولی	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	C_{eq}	غلظت تعادلی	mol cm^{-3}
μ	گرانروی حلال	cp	V	حجم گاز	m^3
M_B	وزن مولکولی حلال	kg kgmol^{-1}	R	ثابت جهانی گازها	$\text{m}^3 \text{kPa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ξ_B	ضریب تجمع حلال	-	T	دما	K
X_0	ارتفاع حجم حلال از کف سل جذب	m	Z	ضریب تراکم پذیری	بدون بعد
			A	جذب سطح تماس گاز - مایع در سل	m^2
			h	ارتفاع فضای اشغال شده توسط گاز در سل جذب	m
			t	زمان	sec
			P	فشار	kPa

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۳

مراجع

- [1] Riazi M., A New Method for Experimental Measurement of Diffusion Coefficients in Reservoir Fluids, *J. Pet. Sci. Eng*, **14**: 235-250 (1996).
- [2] Sanders D., Freeman B., Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review, *Polymer*, **54**: 4729-4761 (2013).
- [3] Buonomenna M.G., Membrane Processes for a Sustainable Industrial Growth, *RSC Advances*, **3**: 5694-5740 (2013).
- [4] Jamialahmadi M., Muller-Steinhagen, H., Diffusion Coefficient of Methane in Liquid Hydrocarbons at High Pressure and Temperature, *J. Pet. Sci.Eng*, **53**: 47-60 (2006).
- [5] Etminan R., Maini B., Chen Z., Hassanzadeh H., Constant-Pressure Technique for Gas Diffusivity and Solubility Measurements in Heavy Oil and Bitumen, *Energy & Fuels*, **24**: 533-549 (2010).
- [6] Azizi S., Tahmasebi Dezfuli H., Kargari A., Peyghambarzadeh S.M., Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Propylene and Propane Solubility in N-Methyl Pyrrolidone (NMP), *Fluid Phase Equilibria*, **387**: 190-197 (2015).
- [7] Zhang Y., Hyndman C., Maini B., Measurement of Gas Diffusivity in Heavy Oils, *J. Pet. Sci. Eng*, **25**: 37-47 (2000).
- [8] Civan F., Rasmussen M., Accurate Measurement of Gas Diffusivity in Oil and Brine Under Reservoir Conditions, *Paper SPE*, 67319 (2001).
- [9] Rasmussen M., Givan F., Parameters of Gas Dissolution in Liquids Obtained by Isothermal Pressure Decay”, *AIChE J*, **55(1)**: 9-23 (2009).
- [10] Upreti S., Mehrotra A., “Diffusivity of CO₂, CH₄, C₂H₆ and N₂ in Athabasca Bitumen”, *Can. J. Chem. Eng*, **80(1)**: 116-125 (2002).
- [11] Sheikha H., Pooladi-Darvish M., Mehrotra A., “Development of Graphical Methods for Estimating the Diffusivity Coefficient of Gases in Bitumen from Pressure-Decay Data”, *Energy & Fuels*, **19(5)**: 2041-2049 (2005).

- [12] Creux P., Meyer V., Graciaa A., Cordelier P., Franco F., Montel F., "Diffusivity in Heavy Oils". *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, Calgary, AB, CANADA, SPE/PS-CIM/CHOA 97798 (2005).
- [13] Tharanivasan A., Yang C., Gu Y., [Comparison of Three Different Interface Mass Transfer Models Used in the Experimental Measurement of Solvent Diffusivity in Heavy Oil](#), *J. Pet. Sci. Eng*, **44(3-4)**: 269-282 (2004).
- [14] Tharanivasan A.K., Yang C., Gu Y., [Measurements of Molecular Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide, Methane, and Propane in Heavy Oil Under Reservoir Conditions](#), *Energy & Fuel*, **20(6)**: 2509-2517 (2006).
- [15] Azizi S., Kargari A., Kaghazchi T., [Experimental and Theoretical Investigation of Molecular Diffusion Coefficient of Propylene in NMP](#). *Chem. Eng. Res. Des*, **92**: 1201-1209 (2014).
- [16] Zhang W., Wu S., Ren S., Zhang L., Li J., [The Modelling and Experimental Studies on the Diffusion Coefficient of CO₂ in Saline Water](#), *Journal of CO₂ Utilization*, **11**: 49-53 (2015).
- [17] Etmnan S.R., Pooladi-Darvish M., Maini B.B., Chen Z., [Modeling the Interface Resistance in Low Soluble Gaseous Solvent-Heavy Oil System](#), *Fuel*, **105**: 672-687 (2013).
- [18] Kavousi A., Torabi F., Chan C.W., Shirif E., [Experimental Measurement and Parametric Study of CO₂ Solubility and Molecular Diffusivity in Heavy Crude Oil Systems](#), *Fluid Phase Equilibria*, **371**: 57-66 (2014).
- [19] Gholami Y., Azin R., Fatehi R., [Suggesting a Numerical Pressure-Decay Method for Determining CO₂ Diffusion Coefficient in Water](#)", *Journal of Molecular Liquids*, **211**: 31-39 (2015).
- [20] Gholami F., Azizi S., Peyghambarzadeh S.M., Bohloul M.R., "The Modelling and Experimental Study on Molecular Diffusion Coefficient of CO₂ in N-Methyl Pyrrolidone", *J. Sep. Sci. Tech*, **15**: 2435-2442 (2017).
- [21] Yang Z., Bryant S., Dong M., Hassanzadeh H., [An Analytical Method of Estimating Diffusion Coefficients of Gases in Liquids from Pressure Decay Tests](#), *AIChE J.*, **65**: 434-445 (2019).
- [22] Crank J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford, (1975).
- [23] Azin R., Mahmoudy, M., Jafari Raad S.M., Osfoury S., [Measurement and modeling of CO₂ Diffusion Coefficient in Saline Aquifer at Reservoir Conditions](#), *Central European Journal of Engineering*, **3(4)**: 585-594 (2013).
- [24] Azizi S., [Evaluation of Mass Transfer Resistance Across the Interface for CO₂-Propylene Carbonate System: Experimental and Mathematical Modeling](#), *Chem. Eng. Res. Des*, **149**: 34-44 (2019).
- [25] Afanasenko L.D., Yarym Agaev N.L., Korotkova E.V., [Viscosimetric Properties of the System Diethylene Glycol - n-Methylpyrrolidone -Water](#), *Zh. Prikl. Khim*, **58**: 2291-2296 (1985).
- [26] Langan J.R., Salmon G.A., "Physical Properties of N-Methylpyrrolidinone as Functions of Temperature", *J. Chem. Eng. Data*, **32**: 420-422 (1987).
- [27] Vodolazhskii S.V., Yakushkin M.I., Golobacheva O.I., Gaile A.A., [Production and Application of p-Dioxan-2-one, 3-Morpholinone, n-Methyl-3-Morpholinone](#), *Khim. Prom*, 434-435 (1994).

- [28] Ambrosone L., D'Errico G., Sartorio R., Vitagliano V., [Analysis of Velocity Cross-correlation and Preferential Solvation for the System N-Methylpyrrolidone-Water at 20 °C](#), *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **91**: 1339-1344 (1995).
- [29] Renner T.A., [Measurement and Correlation of Diffusion Coefficients for CO and Rich-Gas Applications](#), *SPE Reservoir 2 Engineering*, 517-523 (1988).
- [30] Diaz M., Vega A., Coca J., [Correlation for the Estimation of Gas-Liquid Diffusivity](#), *Chemical Engineering Communications*, **52**: 271-281 (1987).
- [31] Yousefi M., Azizi S., Peyghambarzadeh S.M., Azizi Z., [Ethylene Solubility in N-methylpyrrolidone \(NMP\): Experimental Study and Thermodynamic Modeling](#), *Applied Petrochemical Research*, **10(2)**: 95-105 (2020).
- [32] Saltzman E.S., King D.B., Holmen K., Leck C., [Experimental Determination of the Diffusion coefficient of Dimethylsulfide in Water](#), *Journal of Geophysical Research*, **98(C9)**: 16, 481-16,486 (1993).
- [33] Hayduk W., Cheng S.C., [Review of Relation Between Diffusivity and Solvent Viscosity in Dilute Liquid Solutions.](#), *Chemical Engineering Science*, **26**: 635-646 (1971).
- [34] Miyabe K., Isogai R., [Estimation of Molecular Diffusivity in Liquid Phase Systems by the Wilke-Chang Equation](#), *Journal of Chromatography A*, **1218**: 6639-6645(2011).
- [35] Li J., Carr P.W., [Accuracy of Empirical Correlations for Estimating Diffusion Coefficients in Aqueous Organic Mixtures](#), *Anal. Chem*, **69(13)**: 2530-2536 (1997).
- [36] Young M.E., Carroad P.A., Bell R.L., [Estimation of Diffusion Coefficients of Proteins](#), *Biotechnology and Bioengineering*, **xxII**: 947-955(1980).
- [37] Akgerman A., Gainer J.L., [Diffusion of Gases in Liquids](#), *Ind. Eng. Chem. Fund*, **11(3)**: 373-379 (1972).