اندازهگیری و بررسی ترمودینامیکی گرانروی و دانسیته مخلوط سه جزيي دي اتانول آمين (DEA) و ۲-آمینو۲-متیل۱-یرویانول (AMP) و آب

عاطفه رضایی، مسعود مفرحی ** ، امیر عباس ایز دیناه دانشکاره مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

چکیدہ: تعیین ویژگیهای فیزیکی و بهدست آوردن پارامترهای مربوط به مدلهای ترمودینامیکی در طراحی و شبیه سازی های واحدهای صنعتی جذب و دفع دی اکسید کربن در حلال های آمین ضروری است. در این کار گرانروی و دانسیته مخلوط های دو و سه جزیی دی اتانول آمین و ۲-آمینو۲-متیل ۱-پرویانول و آب دربازه دمایی ۳۰۳K تا ۳۴۳K اندازه گیری شد. با به کارگیری مدلهای ترمودینامیکی حجم فزونی مخلوط های دو و سه جزیی با مدل ردلیش-کیستر مطابقت داده شد و میانگین خطای نسبی کم تر از ۲۰٪ برای تمام داده ها به دست آمد. مدل سازی گرانروی دینامیک دوجزیی با استفاده از مدلهای Eyring-NRTL و Eyring-Wilson تعیین شد و برای پیش بینی رفتار مخلوط سه جزیی استفاده شد. نتیجه ها نشان داد مدل Eyring-Wilson از پیش بینی بهتری نسبت به مدل Eyring-NRTL برخوردار است، سرانجام گرانروی سینماتیک توسط بسط ردلیش-کیستر همیسته و پارامترهای وابسته به دما تعیین شا.ند.

واژگان کلیدی: گرانروی، دانسیته، حجم فزونی، ردلیش-کیستر، Eyring-Wilson ، Eyring-NRTL

KEYWORDS: Viscosity, Density, Excess Volume, Redlich-kister, Eyring-NRTL, Eyring-Wilson

مقدمه

[۳]. در میان این فناوریها، جذب شیمیایی با استفاده از محلول آبی فرايند شيرينسازي گازهاي اسيدي يکي از مهمترين و آمينها، توسعه يافتهتر و قابل اطمينان تر است [۴]. پركاربردترين محلول های آمین شامل منواتانول آمین^۱، دی اتانول آمین^۲ و متیل دی اتانول آمین^۳ هستند [۳]. آمینهای با وزن مولکولی پایین مانند MEA و DEA ظرفیت جذب CO_r و H_rS بیشتری در واحد وزن خود دارند که در نتیجه برای جذب مقدار مشخصی گاز اسیدی، به آمین در گردش کمتری احتیاج است [۵]. از طرفی میزان اتلاف آمین

پرکاربردترین فرایندهای مهندسی شیمی بهشمار میرود. از طرفی باتوجه به اهمیت استفاده از انرژیهای پاک حذف گازهای اسیدی مانند COr و HrS از گاز طبیعی ضروریست [۱, ۲]. جمع آوری CO_r از مخلوطهای گازی میتواند از روش روش های گوناگونی مانند جذب فیزیکی و شیمیایی، تبرید و جذب انتخابی به وسیله جاذب جامد، جداسازی غشایی و جداسازی هیدراسیونی انجام شود

(Y) DEA

در طول برجهای جذب تابعی از فشار بخار آمین و دمای برج می باشد. چنان چه فشار بخار آمین پایین باشد روشن است مقدار آمینی که همراه گاز از برج خارج می شود، کم تر خواهد بود [۶]. همچنین آمین های نوع اول سرعت جذب بالایی دارند که سبب بهبود عملیات جذب می شود. در مقابل انرژی بازسازی (بازیابی) زیاد، خوردگی بالا و همچنین تمایل اکسایش با هوا دارند. امروزه پژوهشگران برای رفع این مشکلات و کمینه کردن هزینهها پژوهش های خود را در برای فرمولاسیون آمین های جدید و یا ترکیب آمین های نوع سوم با آمین های نوع اول و دوم انجام می دهند [۲].

ویژگیهایی مانند دانسیته و گرانروی در چند دمای گوناگون هم برای حلالهای خالص و هم برای مخلوط حلالهای دو و یا چند جزیی به منظور درک ویژگیهای ترمودینامیکی در ارتباط با انتقال گرما و جریان سیال مفید میباشد [۸]. از سویی مقدارهای تجربی ویژگیهای فیزیکی مخلوط حلالها بهویژه دانسیته و گرانروی عامل مهمی در طراحی فرایندهای جذب هستند [۹].

بررسی رفتار فیزیکی و شیمیایی سامانههای مایع، که شامل اندازه گیری دانسیته و ویژگیهای فزونی مربوط به آن می شود، اطلاعات مهم و مفید متمرکزی راجع به برهمکنشهای بین مولکولی در مایعها و مخلوطهاي أنها را فراهم ميكند. اختلاط حلالهاي أمين بهطورمعمول منجر به شکل گیری محلول ایدهآل می شود. ویژگی های ترمودینامیکی مخلوطهای مایع چندجزئی و تجزیه و تحلیل أنها در مطالعه رویکردهای نظری جدید برای حالت خالص و یا مخلوط و درک درست تأثیرهای مولکولی بسیار کمک خواهد کرد. چنین ویژگیهایی میتوانند اطلاعات مستقیمی در مورد تأثیرهای انرژی ایجاد شده بین مولکولهای موجود در مخلوط را ارایه دهند، به طوری که نوآراییهایی که در طول فرایند اختلاط رخ میدهد به خوبی تفسیر نمایند. توابع فزونی به علت اهمیت آنها در استنباط برهمکنشهای غالب در مخلوط مایعها مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرند. از طرفی مقدارهای تجربی دانسیته و گرانروی مخلوطهای حلال در غلظت و دماهای گوناگون در طراحی ستونهای جذب و همچنین طراحی تجهیزات جانبی از جمله مبدل های گرمایی و پمپها بسيار حايز اهميت ميباشند. بنابراين بهدليل گستردگي طيف دما و نسبتهای حلال نیاز به مدلسازی و تعیین پارامترهای معادلههای مربوط برای آنها گریز ناپذیر خواهد بود [۱۰].

بر این اساس هدف از این پژوهش تعیین ویژگیهای فیزیکی، از جمله گرانروی و دانسیته مخلوط حلالهای جدید در غلظت و نسبتهای پرکاربرد صنعتی در بازه دمایی ۲۰۳۳ تا ۳۴۳ و تفسیر نتیجههای آزمایشگاهی بهدست آمده با نتیجههای بهدست آمده از

مدلهای ترمودینامیکی و سایر روشهای تعیین ویژگیهای فیزیکی در منابع میباشد. همچنین در ادامه تعیین حجم فزونی و انرژی گیبس فزونی مخلوط برای تعیین انحراف گرانروی دینامیک از محلول ایدهآل با استفاده از معادلههای ترمودینامیکی و تعیین پارامترهای قابل تنظیم معادلهها انجام پذیرفته است.

بخش نظري

دانسیته (ρ)

برای مدل سازی دانسیته میتوان از معادله ردلیش-کیستر ^۱ برای تعیین حجم اضافی مخلوط استفاده کرد. معادله زیر میزان حجم اضافی یک محلول دو جزیی را نشان میدهد:

$$V_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \tag{1}$$

در این معادله A_i پارامتر وابسته به دماست که برای سامانه دوجزیی کاربرد دارد.

$$A_i = a + b(T/K) + c(T/K)^2 \tag{Y}$$

در محلولهای سه جزیی و بالاتر می توان از بسط معادله (۱) استفاده نمود بنابراین:

$$V^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E \tag{(7)}$$

از طرفی حجم فزونی بهدست آمده از آزمایشهای تجربی از معادله زیر تعیین میشود.

$$V^{E} = V^{m} - \sum_{i=1}^{n_{c}} x_{i} V_{i}^{0} \tag{(f)}$$

در این معادله V^m حجم مخلوط و V_i^0 حجم جز خالص i در دمای سامانه است.

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i}{\rho_m} \tag{(d)}$$

. در معادله (۵)، M_{i} جرم مولکولی جز i و ho_{m} دانسیته مخلوط میباشد [۱۱]

گرانروی دینامیک (µ)

با توجه به تئوری ایرینگ^۲ که بر پایه انرژی فزونی گیبس پایهگذاری شده است می توان مقدارهای گرانروی اضافی از حالت ایدهآل را از معادله زیر بهدست آورد.

$$ln(\mu V) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \, ln(\mu_i V_i) + \frac{g^E}{RT} \tag{8}$$

(1) Redlich- kister

علمی – پژوهشی

⁽Y) Eyring theory

در این معادله میزان انحراف گرانروی از محلول ایدهآل با مقدار $\frac{g^E}{RT}$ برابر است. همچنین μ گرانروی مخلوط و μ_i گرانروی جز خالص i میباشد. برای تعیین مقدار V از معادله (Y) استفاده می شود.

$$V = \sum_{i=1}^{nc} x_i V_i \tag{Y}$$

مقدار
$$\frac{g^E}{RT}$$
 در مدل ویلسون از معادله (۸) و در مدل NRTL از معادله (۹) تعیین می شود.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{nc} \lambda_{ij} x_j\right) \tag{A}$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} \tag{9}$$

 $G_{ji} \ \lambda_{ji}$ و τ_{ji} پارامترهای انرژی متقابل بین دو جز هستند که برای تعیین مقدارهای آنها از دو مدل ویلسون و NRTL به ترتیب از معادلههای (۱۰)، (۱۱) و (۱۲) استفاده شده است [۳].

$$\lambda_{ji} = \frac{V_j}{V_i} exp\left[-\frac{a_{ji}-b_{ij}}{RT}\right] \tag{1.}$$

$$G_{ji} = exp\left[-\left(\frac{a_{ji}-b_{ij}}{RT}\right)\alpha_{ji}\right]$$
(11)

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji} - b_{ij}}{RT} \tag{17}$$

گرانروی سینماتیک (8)

یک روش دیگر برای تعیین گرانروی استفاده از نوعی بسط ردلیش-کیستر در تعیین گرانروی سینماتیک میباشد [۱۲] که شکل کلی آن در معادله (۱۳) نشان داده شدهاست.

$$\partial v = \ln(v_m) - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(v_i) \tag{17}$$

در این معادله v_m انحراف گرانروی سینماتیک، v_m گرانروی سینماتیک مخلوط، nc تعداد اجزاء و v_i گرانروی جز خالص i میباشد. در مخلوط دو جزیی ∂v را میتوان از معادله (۱۴) تعیین نمود که در این معادله A_i پارامتر دوتایی ست که وابستگی آن به دما به صورت معادله (۱۵) فرض شدهاست.

$$\partial v_{12} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^i$$
 (14)

$$A_i = a + \frac{b}{T(K) + c} \tag{10}$$

در مخلوطهای سهجزیی و بیشتر میتوان با فرض مخلوطهای ساده مایع به صورت دو جزیی از بسط معادله (۱۴) استفاده نمود.

$$v^E = v_{12}^E + v_{13}^E + v_{23}^E \tag{18}$$

(Y) Fminsearch function

همانگونه که دیده می شود می توان با فرض خالص بودن هر دو جز، مقدار انحراف گرانروی هر دو مخلوط را تعیین نمود و سرانجام از جمع جبری آنها برای مخلوط سه جزیی و یا بیشتر استفاده نمود [۱۳].

بخش تجربي

مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش شامل DEA با درجه خلوص ۸۵٪ از مجتمع گازی عسلویه و AMP با خلوص ۹۹٪ تولید کمپانی مرک^۱ و آب مقطر بهدست آمده از دستگاه اسمز معکوس بدون خالصسازی بیشتر میباشد. در ابتدا محلولهای دوجزیی از DEA+H_TO ،AMP+H_TO و AMP+DEA بصورت وزنی/وزنی ساخته شده و سرانجام مخلوط سه جزیی AMP+DEA+H_TO در علظت (کل) ۲۰٪ وزنی با نسبتهای متفاوت از AMP و ADA در شده است. گرانروی و دانسیته بهوسیله دستگاه ویسکومتر آنتون پار شده است. گرانروی و دانسیته بهوسیله دستگاه ویسکومتر آنتون پار

نتيجهها و بحث

ابتدا روش تهیه محلول و برسنجیهای لازم دستگاهی توسط باز تولید دادههای موجود در منابع برای اعتبار سنجی دادههای آزمایشگاهی انجام گرفت. همان گونه که در جدول ۱ دیده می شود میزان خطای نسبی نتیجههای آزمایشگاهی دادههای دانسیته خالص و محلول در مقایسه با نتیجههای موجود در منابع از همخوانی بسیار خوبی برخوردار است. در شکل ۱ هریک از نقطههای بهدست آمده برای ۵ دمای گوناگون با دادهای موجود در منابع [۱۴] و [۱۵] مقایسه شدهاند و همخوانی اندازه گیری دستگاه به خوبی دیده می شود.

جدول ۲ مقدارهای تجربی دانسیته، گرانروی سینماتیک و $AMP+H_{T}O$ و DEA+H_TO و DEA+H_TO و OT+H_TO و OT+H و مخلوطهای سه جزیی DEA+AMP+H_TO در غلظتهای گوناگون را نشان میدهد. در محلولهای دو جزیی مقدار ویژگیهای اضافی محلول به صورت آزمایشگاهی از معادلههای (۴)، (۶) و (۱۳) بهدست می آید سپس برای تعیین ثابتهای معادلههای (۲)، (۱۰) ، (۱۰) و (۱۵) از روش بهینهسازی سیمپلکس^۲ به کمک نرمافزار متلب استفاده شدهاست. در این روش تابع هدف به صورت معادله (۱۷) تعریف می شود:

$$OF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|X^{Expt} - X^{Cal}|}{X^{Expt}} \tag{1Y}$$

(1) Merck Millipore

\frown	AMP خالص	دانسيته		
دما (K)	داده آزمایشگاهی	داده مرجع	منبع	خطای نسبی (برحسب درصد)
۳۰۳	•/٩۴٨٣	•/٩٢۶٧	[1۴]	7/7778
۳۱۳	•/94•1	٠/٩١٧٩	[1۴]	۲/۳۶۱۵
۳۲۳	•/9871	۰/۹۰۹۶	[1۴]	۲/۴۱۳۹
۳۳۳	•/٩٢٣٩	٠/٩٠١١	[1۴]	۲/۴۶۷۸
۳۴۳	٠/٩١۵۵	•/እ٩٢٢	[1۴]	۲/۵۴۵۰
	DEA خالص	دانسيته		
دما (K)	داده آزمایشگاهی	داده مرجع	منبع	خطای نسبی (برحسب درصد)
۳۱۳	1/•874	1/•761	[١۵]	•/١١٩٩
۳۲۳	1/+777	1/+774	[١۵]	•/5126
۳۳۳	1/•4•٣	۱/۰۷۰۳	[١۵]	•/•••
D	ط ۲۰٪ وزنی EA	انسيته مخلو	د	
دما (K)	داده آزمایشگاهی	داده مرجع	منبع	خطای نسبی (برحسب درصد)
۳۰۳	١/• ١٨٠	۱/۰۱۸۶	$[\mathcal{W}]$	٠/٠۵٨٩
۳۱۳	1/+188	1/+149	[11]	۰/۱۵۷۹
۳۲۳	\/ ••۶٩	۱/۰۰۹۳	[11]	•/٢٣٨۴
۳۳۳	1/••٣۴	۱/۰۰۵۱	[11]	•/1۶٩۴
744	٠/٩٩٨۵	•/૧૧૧١	[11]	•/•۶••

جدول ۱ - میزان خطای نسبی نتیجههای آزمایشگاهی اندازهگیری دانسیته AMP و DEA خالص و محلول در مقایسه با نتیجههای موجود در منابع



شکل ۱ - اعتبارسنجی دادههای آزمایشگاهی AMP خالص با مرجع [۱۴] و DEA خالص با مرجع [۱۵]

آزمایشگاهی میباشد. پارامترهای هر معادله با کمینه سازی تابع هدف محاسبه میشوند. سپس با کمک ثابتهای بهدست آمده مقدارهای ویژگیهای اضافی در مخلوطهای سه جزیی را برای هر دو جز تعیین نموده و سرانجام ویژگیهای اضافی مخلوط سه جزیی، مجموع حسابی سه محلول دوجزیی در نظر گرفته میشود.

جدول ۳ پارامتر _Ai در معادله (۱) برای محلولهای دوجزیی در دماهای ۲۰۳K تا ۳۴۳ را ارایه می دهد. در این کار بسط

نامیک و سینماتیک	، گرانروی دین	، دانسیته،	زمايشگاهى	دادههای از	جدول ۲ -
		,	، سه حز يې	ر دو جز ہے ا	محلولهاي

AMP+ H_rO : $r \cdot wt\%$ AMP							
دما (K)	ρ (gr/cm ³)	μ (mPa.s)	υ (mm²/s)				
۳۰۳	•/٩٩٣٧	2/0250	४/+९९४				
۳۱۳	٠/٩٨٨۶	1/2936	١/٦١١٨				
۳۲۳	•/٩٨٣٢	1/7797	١/٢۵٠٧				
۳۳۳	•/٩٧٧۴	١/٠٠٧٧	1/•٣١•				
۳۴۳	٠/٩٧١٠	۰/۸۵۰۶	•/٨٧۶٠				
DEA	A+AMP : ۵ wt%	DEA, 10 wt%	AMP				
دما (K)	ρ (gr/cm ³)	μ (mPa.s)	<i>v</i> (mm ² /s)				
۳۰۳	•/૧૧૧૧	।/ ९९ / ४	١/૧૧૪૧				
۳۱۳	•/٩٩۵•	١/۵٧۵۵	1/0174				
۳۲۳	•/٩٩٠٠	1/7774	1/7853				
۳۳۳	•/٩٨٣٨	•/9007	•/٧٢۵•				
247	٠/٩٧٩٢	•/8674	۰/۸۲۰۶				
DEA	A : AMP : ۱۵ wt	% DEA, ۵ wt%	AMP				
دما (K)	ρ (gr/cm ³)	μ (mPa.s)	υ (mm²/s)				
۳۰۳	١/•١١۵	١/٨١٠٨	١/٧٩٠٣				
۳۱۳	١/٠٠٧١	1/4117	1/4.18				
۳۲۳	١/٠٠١٩	1/1447	1/1470				
۳۳۳	•/٩٩٧۴	•/9475	٠/٩۵١١				
۳۴۳	•/૧૧١٧	۰/۸۰۹۴۱	•/٨١۶٢				
	DEA+H ₇ O:	۲۰ wt% DEA					
دما (K)	ρ (gr/cm ³)	μ (mPa.s)	$v \text{ (mm}^2/\text{s)}$				
۳۰۳	١/• ١٨٠	١/٧٥٣۵	1/4226				
۳۱۳	۱/۰ ۱۳۳	1/4228	١/۴٠٨٠				
۳۲۳	١/٠٠۶٩	١/٢٠٩۵	1/2012				
۳۳۳	1/+ • ٣۴	1/+482	1/0898				
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	+/9910	•\Y166	+/1108				

ردلیش–کیستر ادامه داده شد تا جایی که کمترین میزان خطا در معادله (۱۷) بهدست آمد. در معادله (۱۱)  $\alpha_{ji}$  فاکتور غیرتصادفی در معادله NRTL میباشد در منابع برای سامانههای مایع در تعیین گرانروی مقدار  $\alpha_{ji}$  بین ۱/۰ تا ۲/۳ گزارش شده است [۶۶]. در این کار دیده شد نتیجههای بهدست آمده از مدل سازی با ۱/۰ =  $\alpha_{ji}$ دیده شد نتیجههای بهدست آمده از مدل سازی با ۱/۰ =  $\alpha_{ji}$ در نظر گرفته شد. جدول های ۴ و ۵ قدارهای پارامترهای دوتایی آ وای در محلول های دوجزیی را نمایش میدهند. همان گونه که گفته شد برای مخلوطهای سه جزیی انرژی گیبس اضافی، مجموع انرژی های گیبس اضافی محلول های دو جزیی در نظر گرفته شد.

علمی – پژوهشی

جم فزونی	تعيين ح	یستر در	ردلیش-ک	معادله	ضريبهاى	جدول ۳ –
	۳۴۳ К	[ ۳+۳ تا	ه دمایی ۲	ی در باز	های دوجز ی	برای محلول

$DEA+H_rO: r \cdot wt\% DEA$							
دما (K)	Α.	$\mathbf{A}_{\mathbf{y}}$	Aγ				
۳۰۳	1++779/7	184211/1	۱۵۱۱۳۸/۵				
۳۱۳	1.7029/8	172972/8	181780/8				
۳۲۳	114497/2	١٨٧٣٣٩/٢	۱۷۱۷۲۰/۵				
٣٣٣	151820/1	١٩٩١١١/۵	۱۸۲۵۰۴				
٣۴٣	१८८.४१/५	T1174T/S	193810/9				
	AMP+H ₇ O	: ۲۰ wt% AMP					
دما (K)	Α.	A,	A۲				
۳۰۳	VTD+9/TV	1282+2/9	۱۱۰۴۰۰/۸				
۳۱۳	77254/2	188989/۴	١١٢٢٩۵/٨				
۳۲۳	<b>እ</b> ۲۳۷۶/۴	۱۷۷۸۱۵/۹	18242.18				
ሾሾሾ	۸۷۵۴۵/۹	١٨٨٩٨٢/۴	۱۳۳۳۰۵/۱				
٣۴٣	٩٢٨٧٢/۶	۲۰۰۴۸۹	141419/3				
	AMP+H ₇ O	: ۲۰ wt% AMP					
دما (K)	Α.	A,	A۲				
۳۰۳	-۵۰۰۵۶/۶	44794W/T	2202027				
۳۱۳	-۵۳۴۹٠/۳	472274/2	201041/1				
۳۲۳	-21. LA	۵۰۳۳۷۲/۱	787260/8				
ሾሾሾ	<i>_</i> ۶۰۶۹۹/۲	۵۳۵۰۳۵	226192/2				
77477	-84414/4	587882/8	W. 1477/8				

جدول ۴ - پارامترهای دوتایی معادله NRTL برای محلولهای دوجزیی HrO ،DEA و AMP در بازه دمایی ۳۰۳ تا ۳۴۳ K

				· · ·
سامانه	$a_{17} \times 1 \cdot \gamma$	b ₁₇ ×1. ^γ	$a_{r_1} \times 1 \cdot^{v}$	$b_{r_1} \times 1 \cdot^{\gamma}$
$\begin{array}{c} \text{DEA+H}_2\text{O} \\ (\textbf{7} \cdot \text{ wt\% DEA}) \end{array}$	-٣/۶۵・۲	۲/۰۸۶۵	•/۶٩٨٩	-•/٣٨٨٩
AMP+H ₂ O (7• wt% AMP)	1/1089	•/٢١٢•	•/\	-•/•۴۹٧
DEA+AMP (۲۵ wt% DEA)	349470	-۵/۹۳۹۴	37/4.51	-•/١٨٩۵

جدول ۵ - پارامترهای دوتایی معادله ویلسون برای محلولهای دو جزیی H_rO ،DEA و AMP در بازه دمایی ۲۰۳۳ تا ۳۴۳ K

	<u> </u>				
سامانه	$a_{\imath\imath} \times \imath \cdot \imath$	$b_{\imath \tau} \!\! \times \!\! \imath \! \cdot^{\nu}$	$a_{r_1} \times 1 \cdot^{v}$	b _{r1} ×1. ^v	
DEA+H _r O	1/1/10/10/10	1/1/1SCA	. /	. /	
( ⁷ · wt% DEA)	- 1/ 4 1 1 1	1/11/7	-•//////	-•//////	
AMP+H ₇ O	\/\ <del>\</del> \\	. / \	\/\\ <del>Y</del> 9	. /٣. с.	
( ^r · wt% AMP)	1/ 11 ¥ 1	•/ 1/1 0	- 1/ 1 1 1 1	-•/\ •/\	
DEA+AMP	-+//	1/	-1/2260	•/٣٣٩٢	
(۲۵ wt% DEA)	./	17 17	ι/τι τω	-711 (1	

جدول ۶ – ضریبهای معادله ردلیش-کیستر در تعیین گرانروی سینماتیک برای محلولهای دوجزیی H_rO ،DEA و AMP در بازه دمای ۳۴۳ K تا ۳۴۳ K

DEA HO H W DEA						
$DEA+H_{r}O: 7 \cdot wt\% DEA$						
دما (K)	Α.	A,	Aγ	A۳		
۳۰۳	r/1444	−۸/۰۳۳	٣/٠۵٩٨	•/۴٨٣٧		
313	۳/۱۴۴	-8/•777	٣/٠۵٩۵	•/۴٨٣٢		
۳۲۳	r/14rs	-1/+774	٣/٠۵٩٣	•/۴۸۲۷		
۳۳۳	٣/١۴٣٣	-8/+73	٣/+ ۵٩١١	•/۴٨٢٢		
۳۴۳	۳/۱۴۳	-8/+777	٣/٠۵٨٩	•/۴٨١٨		
	AMP	$H_{\tau}O: \tau \cdot w$	vt% AMP			
دما (K)	Α.	A	A۲	A٣		
۳۰۳	-149/477	-89.//	-110/874	-494/82+2		
313	-149/447	-89.11.8	-110/822	0/8418		
۳۲۳	-149/481	-89./128	-110/211	۵۰۰/۶۲۰۴		
۳۳۳	-149/470	-89+/18V	-110/4++	۵۰۰/۶۲۶۷		
٣۴٣	-149/644	-89./197	-110/791	0/8749		
	DEA-	+AMP : ۲۵ v	vt% DEA			
دما (K)	Α.	A	A۲	A۳		
۳۰۳	1.587/871	-778/970	180/2018	026/1270		
۳۱۳	۱۰۶۳/۴۰۸	-778/977	122/2018	۵۱۱/۷۹۶۰		
۳۲۳	1.58%/898	-727/+28	181/8008	۵.٩/٠۵٨٩		
٣٣٣	۱ • ۶۳/۳۸۵	-728/+70	180/2020	۵۰۷/۴۲		
744	1.587/870	-727/122	170/4777	0+1/0005		

جدول ۶ پارامترهای A_i در معادله (۱۴) را نشان میدهد. در تعیین این پارامترها نیز از معادله (۱۷) برای به حداقل رساندن میزان خطا بین دادههای تجربی و نتیجههای بهدست آمده از مدلسازی بهعنوان تابع هدف استفاده شده است. برای مدلسازی گرانروی سینماتیک بسط چهارجملهای معادله (۱۴) میزان تطابق قابل قبولی با مینماتیک بسط چهارجملهای معادله (۱۴) میزان تطابق قابل قبولی با دادههای آزمایشگاهی را نشان میدهد. حال آن که در تعیین پارامترهای معادله (۱) بسط سه جملهای بهخوبی با دادههای آزمایشگاهی مطابقت مینماید. علت این امر میزان و نوع وابستگی تابع هدف (دانسیته یا گرانروی سینماتیک) به دما میباشد. مطالعات پیشین تطابق نتیجهها را در محلولهای همانند نشان میدهد [۹۹–۱۷].

همان گونه که در شکل ۲ دیده می شود، هر سه محلول AMP+DEA (25 wt% DEA) ، AMP+H₇O (20 wt% AMP) و DEA+H₇O (20 wt% AMP) دارای انحراف منفی از محلول ایده آل هستند. علت این امر وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکول هاست که سبب افزایش تراکم و در نتیجه کاهش حجم محلول نسبت به



شکل ۲ – حجم فزونی محلول های دوجزیی (AMP+H₇O (20 wt% AMP) AMP+DEA (25 wt% DEA) ،DEA+H₇O (20 wt% DEA)



شکل ۳ - بررسی توانایی مدل Eyring-NRTL در پیشبینی گرانروی دینامیک (η) محلولهای دوجزیی (AMP+H2O (20 wt% AMP) و محلول سه جزیی AMP+DEA ،DEA+H2O (20 wt% DEA) و محلول سه جزیی AMP+DEA+ H2O

محلول ایده آل می شود. نوع آمین بر قدرت پیوند هیدروژنی تأثیر گذار است به عنوان مثال DEA آمین نوع دوم و AMP آمین نوع اول می باشد که درنهایت برای DEA پیوند OH. . .OH و برای AMP، پیوند OH. ..OH شکل می گیرد. همچنین در محلول DEA+AMP به دلیل وجود پیوندهای NH. ...NH هیدروژن و نیتروژن که قدرت پیوندی بیشتری نسبت به هیدروژن و اکسیژن دارد و همچنین تعداد پیوندها، میزان انحراف اولیه بیش تر بوده است [۲۰] برای مخلوط DEA+AMP اثر افزایشی رفتار تغییر حجم فزونی در دماهای بالاتر با شیب تندتری دیده می شود. علت این امر غیر آبی بودن محلول می باشد در حالی که در دو محلول OAP+H2O و OEA+H2 که آب به عنوان حلال و آمین به عنوان حل شونده است میزان تغییرهای حجم فزونی نسبت به دما شیب کم تری دارد [۲۲].

با توجه به شکل ۲، با افزایش دما و شکسته شدن پیوندهای

(Y) Ering-Non-random two liquid model



شکل ۴ - بررسی توانایی مدل Eyring-Wilson در پیش بینی گرانروی دینامیک (η) محلول های دوجزیی (AMP+ H2O (20 wt% AMP) AMP+DEA (25 wt% DEA) (DEA+ H2O (20 wt% DEA) و محلول سه جزیی AMP+DEA+ H₇O

هیدروژنی مقدارهای حجم فزونی به سمت حالت ایدهآل پیش میرود. نتیجههای مشابهی را میتوان از مطالعههای پیشین در محلولهایی با ساختارهای نزدیک به این کار مشاهده کرد [۲۰،۲۲،۲۳].

برای بیان انرژی گیبس اضافی، فرنچ و کریس ویژگیهای مولال و قدرت پیوندهای بین مولکولی را تنها عاملهای موثر در نظر گرفته و نتیجه گرفتند که هرچه تعداد گروههای عاملی و قدرت پیوندی آنها بیشتر باشد مقدار  $\frac{g^{E}}{RT}$ افزایش یافته و سرانجام انحراف از محلول ایدهآل نیز بیشتر میشود [۲۴]. *اسوال و ایجاردار* دریافتند که اتصالهای بین مولکولی تنها عامل موثر در انحراف از محلول ایدهآل نیست بلکه اندازه مولکول، شکل و ارتباط اجزا به صورت فردی نیز بسیار موثر است [۲۵]. بنابراین انحراف گرانروی تابع

مقایسه شکلهای ۳ و ۴ نشان میدهد که در غلظتهای مورد آزمایش، میزان انحراف در پیش بینی توسط هر دو مدل مطلوب است و مدل ^۲Eyring-Wilson در مقایسه با مدل ^۲Eyring-NRTL گرانروی دینامیک را در بازه دمایی ۲۳۳ تا ۳۴۳ ۲۴۳ بادقت بهتری پیش بینی کرده است. در کاری همانند / فخمی پور و مفرحی نیز به نتیجههای همانندی دست پیدا کردند [۳].

با توجه به شکل ۲، مدل Eyring-Wilson تطابق بهتری بین دادهای آزمایشگاهی و نتیجههای بهدست آمده از مدلسازی در دماهای گوناگون نسبت به مدل Eyring-NRTL دارد. جدول ۲ میزان دقت هر یک از مدلهای ترمودینامیکی در پیشبینی ویژگیهای فزونی (حجم، انرژی گیبس، انحراف گرانروی سینماتیک) سامانههای مایع

⁽¹⁾ Ering -Wilson model

میانگین خطای مطلق بر حسب درصد							
			مدل				
مخلوط حلال	بازه دمایی	تعداد کل نقطهها	ردليش-كيستر	NRTL	ويلسون	ردلیش–کیستر	
	(K)		(دانسیته)	(انرژیگیبس اضافی)	(انرژی گیبس اضافی)	(گرانروی سینماتیک)	
DEA+ $H_{\gamma}O$ (7.% wt DEA)	<i>٣۴٣</i> _٣٣•	۵	۲/۰۴۱۵	•/٣٣١•	• / • ٣ • ٣	•/۲۲۶۲	
AMP+ $H_{\tau}O$ ( $\tau \cdot \%$ wt AMP)	٣۴٣-٣٣٠	۵	۲/۴۰۰۷	۰/۴۱۹۸	۰/۹۷۳۶	• /۲۶۳۷	
DEA+AMP (va wt% DEA)	<i>٣۴٣</i> _٣٣•	۵	188201	•/٧۴٨٧	•/٩٩۴١•	•/٧١٧۶	
DEA+AMP+H ₇ O	<i>٣</i> ۴٣_٣٣•	۱.	۲/۶۶۵۰	۱/۳۸۵۵	•/١•٢٧١	•/YQ9V	

جدول ۷ - میانگین درصد خطای مطلق مدلهای ترمودینامیکی در پیش بینی ویژگیهای فیزیکی سامانههای دوجزیی و سه جزیی



شکل ۵ - میزان انحراف گرانروی دینامیک^{((ncal}/n^{exp t}) أزمایشگاهی برای مخلوطهای دوجزیی (DEA+H2O (20% wt DEA) (20% wt AMP) AMP+DEA(25 wt% DEA) (AMP+H2O (20% wt AMP) سه جزیی MP+DEA+H2O در بازه دمایی ۲۰۳۳ تا ۳۴۳



شکل ۶ - میزان انحراف گرانروی سینماتیک ( $\vartheta^{cal}/\vartheta^{exp\,t}$ ) آزمایشگاهی برای مخلوطهای دوجزیی و سه جزیی در بازه دمایی ۲۰۳K تا ۳۴۳

را نشان میدهد. با توجه به میزان خطای نسبی ( %AAD، معادله (۱۸)) کلیه مدلها، میتوان نتیجه گرفت مدلهای ترمودینامیکی مورد بررسی در این کار بهخوبی با دادههای تجربی مطابقت دارند و رفتار سامانه سه جزیی با دادههای بهدست آمده از سامانه دو جزیی قابل پیش بینی است. نتیجههای جدول ۸ نشان می دهد برای پیش بینی



شکل ۷ – میانگین خطای نسبی پیش بینی گرانروی دینامیکی دو مدل Eyring-NRTL و Eyring-wilson برای مخلوط سه جزیی MIP+DEA+H_vO ٪۸۰۸ وزنی آب با مجموع ۲۰ ٪ از نسبتهای متفاوت AMP و AMP

انرژی گیبس اضافی، مدل Eyring-Wilson دقت بالاتری نسبت به مدل Eyring-NRTL دارد. همچنین با توجه به نتیجههای موجود در این جدول میتوان دریافت فرض مجموع حسابی انرژی گیبس محلولهای دوجزیی به عنوان انرژی گیبس اضافی مخلوط سه جزیی سبب کاهش دقت مدلها در تطابق با دادههای آزمایشگاهی میشود که علت این امر تجمیع خطای بهدست آمده از هریک مدلها در تعیین انرژی گیبس اضافی محلولهای دوجزیی میباشد.

$$AAD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{x_i^{Expt} - x_i^{Cal}}{x_i^{Expt}} \right|$$
(1A)

#### نتيجهگيري

باتوجه به اهمیت دادههای آزمایشگاهی دانسیته و گرانروی مخلوط AMP+DEA+H_rO پیش از بارگذاری ۲O۰ در بازه دمایی ۳۰۳ K تا ۳۴۳ تعیین شدند. حجم فزونی محلولهای دوجزیی DEA+H_rO، DEA+AMP ، AMP+H_rO و مخلوط سه جزیی DEA+AMP ، AMP+H_rO با استفاده از مدل ردلیش-کیستر مطابقت داده شده است. نتیجهها

نشان داد با افزایش دما میزان انحراف از محلول ایدهآل (حجم فزونی) کاهش پیدا مینماید. به طور کلی پیوندهای هیدروژنی و برهمکنشهای بین مولکولی عامل اصلی انحراف از محلولهای ایدهآل هستند بنابراین با افزایش دما و کاهش پیوندهای هیدروژنی انحراف منفی (حجم فزونی منفی) به سمت صفر میل میکند. میتوان دید که گرانروی و دانسیته هر دو تابع نزولی دما هستند. در تعیین مقدار انرژی گیپس اضافی برای پیش بینی گرانروی دینامیک از مدل های Eyring-Wilson و Eyring-NRTL استفاده شد. انرژی گیبس اضافی بهدست آمده از مدل ویلسون دقت بهتری در پیشبینی ویژگیهای سه جزیی نشان داد. سرانجام از بسط ردلیش–کیستر برای مدل سازی گرانروی سینماتیک استفاده شده که قدرت قابل قبولی در پیش بینی گرانروی مخلوط سه جزیی نشان داد. تمامی مدلها در پش بینی ویژگیهای اضافی (حجم، انرژی گیبس، انحراف گرانروی سینماتیک) محلول های دوجزیی از دقت بالایی برخوردارند اما در ییش بینی ویژگی های سه جزیی دقت مدل ها کاهش می یابد که این امر به علت تجميع خطاهاي بهدست آمده براي هر سامانه دو جزيي میباشد. با این حال از نتیجههای بهدست آمده در این کار میتوان بهخوبی در شبیهسازی واحدهای صنعتی مرتبط استفاده نمود.

#### قدرداني

بدینوسیله از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه خلیج فارس برای انجام آزمایشهای این پژوهش تقدیر بهعمل می آید.

#### مراجع

- [1] Kumar S., Cho J.H., Moon I., Ionic Liquid-Amine Blends and CO₂ BOLs: Prospective Solvents for Natural Gas Sweetening and CO2 Capture Technology-A Review. International Journal of Greenhouse Gas Control, 20: 87-116 (2014).
- [2] Rezaei A., et al., Densities and Viscosities of Binary and Ternary Solutions of Triethylenetetramine, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, and Water for Carbon Dioxide Capture. Journal of Chemical & Engineering Data, 66(8): 2942-2958 (2021).
- [3] Afkhamipour M., Mofarahi M., Experimental Measurement and Modeling Study on CO₂ Equilibrium Solubility, Density and Viscosity for 1-Dimethylamino-2-Propanol (1DMA2P) Solution. Fluid Phase Equilibria, 457: 38-51 (2018).
- [4] Pellerano M., et al., CO₂ Capture by Adsorption on Activated Carbons using Pressure Modulation. Energy Procedia,. 1(1): 647-653 (2009).

#### 318

#### حجم مخلوط $V_m$ یارامتر تابع دما دوتایی $A_i$ دانسيته مخلوط $\rho_m$ کسر مولی جزیی $x_i$ جرم مولکولی $M_i$ گرانروی دینامیک μ انرژی گیپس اضافی $g^E$ ثابت جهانی گازها R دما Т پارامتر انرژی متقابل در مدل ویلسون $\lambda_{ii}$ یارامتر انرژی متقابل در مدل NRTL G_{ii} پارامتر انرژی دوجزیی $\tau_{ji}$ فاكتور غيرتصادفي $\alpha_{ii}$ یارامترهای دوتایی b_{ij} e_{ji} گرانروی سینماتیک θ

تاريخ دريافت : ۱۰ / ۰۸ / ۱۴۰۰ ؛ تاريخ پذيرش : ۲۰ / ۱۰ / ۱۴۰۰

نمادها

- [5] Mokhatab S., Wilkens R., Leontaritis K., A Review of Strategies for Solving Gas-Hydrate Problems in Subsea Pipelines. *Energy Sources, Part A*, 29(1): 39-45 (2007).
- [6] Kohl A.L., Nielsen R., "Gas purification", Gulf Professional Publishing (1997).
- [7] Mores P., Scenna N., Mussati S., Equilibrium Stage Mathematical Model of the Chemical Absorption of CO₂ into Monoethanolamine (MEA) Aqueous Solution. *Energy*, 2: 4 (2010).
- [8] Kamila S. NATRAJ G.D., Hetero-Molecular Associations in Different Polar and Non-Polar Binary Mixtures. *Turkish Journal of Physics*, 36(3): 422-429 (2012).
- [9] Pakzad P., et al., Experimental Data, Thermodynamic and Neural Network Modeling of CO₂ Absorption Capacity for 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP)+ Methanol (MeOH)+ H₂O System. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 73: 103060 (2020).
- [10] Iloukhani H., Almasi M., Densities, Viscosities, Excess Molar Volumes, and Refractive Indices of Acetonitrile and 2-Alkanols Binary Mixtures at Different Temperatures: Experimental Results and Application of the Prigogine–Flory–Patterson Theory. *Thermochimica Acta*, **495(1)**: 139-148 (2009).
- [11] Hsu C.-H., Li M.-H., Densities of Aqueous Blended Amines. Journal of Chemical & Engineering Data, 42(3): 502-507 (1997).
- [12] Pikkarainen L., Densities and Viscosities of Binary Solvent Mixtures of N-Methylacetamide with Aliphatic Alcohols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28(4): 381-383 (1983).
- [13] Hsu C.-H., Li M.-H., Viscosities of Aqueous Blended Amines. Journal of Chemical & Engineering Data, 42(4): 714-720 (1997).
- [14] Henni A., et al., Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous AMP Solutions from 25 C to 70 C. Journal of Chemical & Engineering Data, 48(3): 551-556 (2003).
- [15] Rebolledo-Libreros M.E., Trejo A., Density and Viscosity of Aqueous Blends of Three Alkanolamines: N-Methyldiethanolamine, Diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol in the Range of (303 to 343) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **51**(2): 702-707 (2006).
- [16] Pinto D.D., Svendsen H.F., An Excess Gibbs Free Energy based Model to Calculate Viscosity of Multicomponent Liquid Mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42: 494-501 (2015).
- [17] Desnoyers J., Arel M., Apparent Molal Volumes of n-Alkylamine Hydrobromides in Water at 25 C: Hydrophobic hydration and Volume changes. *Canadian Journal of Chemistry*, 45(4): 359-366 (1967).
- [18] Ku S.-C., Peng I.-H., Tu C.-H., Density and Viscosity of Mixtures of Alkoxypropanols with Ethanol at T=(298.15, 308.15, and 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(6): 1392-1398 (2001).
- [19] Li M.-H., Lie Y.-C., Densities and Viscosities of Solutions of Monoethanolamine+ N-Methyldiethanolamine+ Water and Monoethanolamine+ 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol+ Water. Journal of Chemical and Engineering Data, 39(3): 444-447 (1994).

- [20] Nakanishi K., Shirai H., Studies on Associated Solutions. I. Excess Volume of Binary Systems of Alcohols with Various Organic Liquids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(6): 1634-1642 (1970).
- [21] Mesquita F., et al., Experimental Density Data and Excess Molar Volumes of Coconut Biodiesel+ n-Hexadecane and Coconut Biodiesel+ Diesel at Different Temperatures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **31:** 543-551 (2014).
- [22] Oswal S., H. Desai, Studies of Viscosity and Excess Molar Volume of Binary Mixtures:
  4. 1-Alkanol+ tri-n-Butylamine Mixtures at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 204(2): 281-294 (2003).
- [23] Patil P., et al., Density, Excess Molar Volume and Apparent Molar Volume of Binary Liquid Mixtures. Rasayan Journal of Chemistry, 4(3): 599-604 (2011).
- [24] French R.N. Criss C.M., Group Additivity for the Standard Partial Molal Heat Capacities and Volumes of Polar Compounds in Methanol at 25° C. *Journal of Solution Chemistry*, 10(10): 699-712 (1981).
- [25] Oswal S., Ijardar S., Studies of Partial Molar Volumes of Alkylamines in Non-Electrolyte Solvents. IV. Alkyl Amines in Cyclic Ethers at 303.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 38(3): 321-344 (2009).