

کاربرد مدل سازی ترمودینامیکی برای تعیین حلالیت تری اتیلن گلیکول

در شرایط سیالات فوق بحرانی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت CPA

عرفان احمدی^۱، حسن پهلوانزاده^{۱*}، علی اسلامی منش^۱، امیرحسین محمدی^۲

۱ گروه مهندسی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲ واحد تحقیقات ترمودینامیک، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کوازولو-ناتال، دوربان، آفریقای جنوبی

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

معادله حالت CPA.

تری اتیلن گلیکول، گاز طبیعی، پارامتر برهمکنش دوتایی، نم زدایی

Keywords:

CPA equation of state,

Triethylene glycol,

Natural gas, Binary

interaction parameter,

Dehydration

دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۲

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در این پژوهش، با استفاده از داده‌های تجربی ارزیابی شده ترمودینامیکی و داده‌های تجربی جدید، یک مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی حلالیت تری اتیلن گلیکول (TEG) در گاز طبیعی (متان و کربن دی‌اکسید) با استفاده از معادله حالت CPA توسعه داده شده است. برای TEG، طرح تجمعی 4C در چارچوب معادله حالت CPA انتخاب شده است که این طرح از دو مجموعه پارامتر گوناگون ($set1$ و $set2$) استفاده می‌کند. در این مدل سازی‌ها، متان (CH_4) جزئی است که قادر به برقراری پیوند هیدروژنی نیست و به منظور ساده سازی مدل و جلوگیری از پیچیدگی بیش از حد، کربن دی‌اکسید (CO_2) نیز به عنوان جزئی که پیوند هیدروژنی برقرار نمی‌کند لحاظ شده است. به منظور بهینه سازی پارامتر برهمکنش دوتایی معادله حالت CPA، میزان خطای مدل در پیش‌بینی داده‌های تجربی سامانه‌های (CH_4-TEG_{set1})، (CH_4-TEG_{set2})، (CO_2-TEG_{set1}) و (CO_2-TEG_{set2}) به ترتیب ۲۲٪، ۱۷٪، ۷۸٪ و ۴۳٪ محاسبه شده است. در بهینه سازی‌ها از پارامتر برهمکنش دوتایی نرم افزار هایسیس که تابعیت دمایی دارد استفاده شده است. با توجه به نتایج بهتر حلالیت TEG در CH_4 و CO_2 با استفاده از پارامترهای $set2$ برای TEG که نسبت به داده‌های ارزیابی شده ترمودینامیکی به دست آمده است، این مدل با پارامترهای بهینه شده برهمکنش دوتایی می‌تواند برای شبیه سازی، بهینه سازی و ارزیابی دقیق تر اتلاف گلیکول در واحدهای نم زدایی گاز طبیعی به کار گرفته شود.

مقدمه

حمل و نقل نیازمند کیفیت مشخصی است تا عملکرد خط لوله مختل نشود. گاز استخراج شده از میادین معمولاً حاوی آلاینده‌ها

گاز طبیعی یک سوخت فسیلی و منبع تجدیدناپذیر است که عمدتاً از گاز متان تشکیل شده است. گاز طبیعی برای ورود به شبکه

+E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

رجاع: عرفان احمدی، حسن پهلوانزاده، علی اسلامی منش، امیرحسین محمدی، کاربرد مدل سازی ترمودینامیکی برای تعیین حلالیت تری اتیلن گلیکول در شرایط سیالات فوق بحرانی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت CPA. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۴: ۶۵ تا ۸۱ (۱۴۰۴).

تعادل‌های فازی، به‌ویژه در شرایطی که غلظت مواد پایین است، بهره‌گیری از یک مدل ترمودینامیکی دقیق که قادر به پیش‌بینی صحیح تعادل در شرایط گوناگون میان گاز و گلابکول باشد، از اهمیت بالایی برخوردار است.

سیالات فوق‌بحرانی، مانند کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی، توانایی چشمگیری در حوزه‌های گوناگون از خود نشان داده‌اند. این کاربردها شامل استخراج اسانس [۱۱-۱۳]، روغن دانه‌ها [۱۴-۱۶]، حلالیت [۱۷-۱۸]، تشکیل ذرات [۱۹-۲۱]، فرآیندهای تلقیح [۲۳، ۲۲]، بهینه‌سازی و مدل‌سازی ریاضی [۲۵، ۲۴]، سنتز پلیمرها [۲۶] و بسیاری زمینه‌های دیگر می‌شود. مطالعات متعددی در زمینه بررسی رفتار حلالیت و فراریت گلابکول‌ها در CH_4 و CO_2 در شرایط گوناگون و مدل‌سازی تعادل فازی انجام شده است. کامینیسی و همکاران [۲۷] غلظت DEG، TEG و DEG را در شرایط فوق‌بحرانی CO_2 تا فشار ۱۶ MPa و در دماهای ۳۱۳/۱۵ K و ۳۳۳/۱۵ K مورد بررسی قرار دادند. یونموتو و همکاران [۲۸] مطالعه مشابهی در خصوص فراریت TEG انجام دادند و داده‌های حلالیت این ترکیب را در محدوده دمایی ۳۱۳/۱۵ K تا ۳۳۳/۱۵ K و فشارهای ۲/۷۶ MPa تا ۱۱/۰۳ MPa گزارش نمودند. این پژوهش‌ها اولین داده‌ها در خصوص غلظت بخار TEG در فاز غنی از CO_2 را ارائه کرد. جرنیک و همکاران [۲۹] حلالیت TEG در CH_4 فوق‌بحرانی را در دماهای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۱۶/۷۵ K و فشار تا ۹ MPa بررسی کردند و با استفاده از معادلات حالت پنگ-راینسون (PR) و سوآو-ردلیش-کوانگ (SRK) نتایج مدل‌سازی‌ها نشان داد که معادله حالت SRK دقت بیشتری در پیش‌بینی دارد.

مدل‌سازی تعادل فازی سامانه‌های حاوی گلابکول‌ها، به دلیل ماهیت تجمعی این ترکیبات، با معادلات حالت مکعبی کلاسیک مانند PR و SRK چندان دقیق انجام نمی‌گیرد. در چنین شرایطی، برای دستیابی به پیش‌بینی‌های بهتر، از معادله حالت CPA استفاده می‌شود که توانایی بیشتری در توصیف رفتار ترمودینامیکی این سامانه‌ها دارد. درآوری و همکاران [۳۰] در پژوهشی بهینه‌سازی پارامترهای معادله حالت CPA برای گلابکول‌ها (مانند اتیلن، دی‌اتیلن و تری‌اتیلن گلابکول) را با در نظر گرفتن طرح 4C برای گلابکول‌ها با استفاده از داده‌های فشار بخار و جرم حجمی مایع و در نظر گرفتن داده‌های تعادل مایع-مایع سامانه (n-heptane-TEG) ارائه نمودند. بریل و کنتوجورجیس [۳۱] با هدف بهبود مدل‌سازی سامانه‌های شامل TEG و TTEG، طرح‌های تجمعی^۱ جدیدی مانند 6D و 4C برای TEG و 7D برای TTEG معرفی کردند. در پژوهش‌ها، طرح 4C ارائه شده توسط درآوری و همکاران [۳۰] با عنوان set1 و طرح 4C ارائه شده توسط بریل و کنتوجورجیس [۳۱] با عنوان set2 معرفی شده است.

(مانند بخار آب، کربن دی‌اکسید، سولفید هیدروژن و غیره) و مایعات گاز طبیعی است. این ترکیبات باید در پالایشگاه‌ها حذف شوند تا گاز به‌طور ایمن و با فشار بالا در خطوط لوله انتقال یابد. عدم رعایت معیارهای کیفی می‌تواند موجب خرابی یا حتی پارگی خطوط لوله شود [۱]. وجود آب در صنعت نفت می‌تواند مشکلات متعددی از جمله تشکیل هیدرات‌های گازی، مبعانات و همچنین خوردگی ایجاد کند [۳-۲]. در فرآیند استخراج گاز، همواره مقداری آب وجود دارد؛ زیرا ترکیبات نفت، گاز و آب در مخازن نفت به‌طور کامل از یکدیگر جدا نیستند و در هم حل شده‌اند. حتی مقادیر کمی از آب می‌تواند در حین انتقال گاز از طریق خطوط لوله، منجر به تشکیل هیدرات‌ها [۴-۹] و در نهایت مسدود شدن لوله‌ها و اختلال در جریان گاز شود. از این رو، لازم است محتوای آب در گاز طبیعی با استفاده از روش‌های مناسب در پالایشگاه‌ها به حداقل برسد. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای حذف آب، استفاده از مایعات جاذب رطوبت نظیر گلابکول‌ها است که این فرآیند تحت عنوان نم‌زدایی شناخته می‌شود.

در واحدهای نم‌زدایی مبتنی بر گلابکول، معمولاً از تری‌اتیلن گلابکول (TEG) به‌عنوان جاذب رطوبت برای کاهش محتوای آب و تنظیم دمای نقطه شبنم استفاده می‌شود [۱۰، ۳، ۲]. فرآیند نم‌زدایی گاز طبیعی با استفاده از گلابکول‌ها شامل یک برج جذب رطوبت بوده که در آن جریان گاز و گلابکول‌ها در تماس مخالف با یکدیگر قرار گرفته و به دلیل تشابه خواص مولکولی گلابکول‌ها به آب، رطوبت موجود در جریان گاز جذب می‌شود. گلابکول غنی از رطوبت از پایین برج جذب خارج شده و برای بازیابی و دفع رطوبت به برج دفع فرستاده می‌شود. در این فرآیند، خروجی نهایی برج جذب که از بالاترین نقطه خارج می‌شود، جریان گاز خشک است. گلابکول‌ها با وجود مزایایی مانند جذب رطوبت از جریان گاز، فشار بخار کم و حلالیت ناچیز در جریان گاز، در حضور گازهای فوق‌بحرانی نظیر متان (CH_4) و کربن دی‌اکسید (CO_2)، به دلایل گوناگون مقادیر حلالیت قابل توجهی در این گازها از خود نشان می‌دهند [۱۰، ۳، ۲]. این پدیده می‌تواند منجر به از دست رفتن این ماده در فرآیند و بروز خسارات اقتصادی و مشکلات عمده‌ای شود. بخارات TEG، به دلیل تغییرات دما و فشار، ممکن است در خطوط لوله متراکم شده و باعث مسدود شدن قابل توجه سطح مقطع جریان شود [۳]. این از دست‌دهی بخارات در فاز گاز می‌تواند منجر به افزایش هزینه‌های تولید، انتقال و پردازش شود [۱۰، ۲].

به همین منظور، اندازه‌گیری میزان حلالیت گلابکول‌ها در جریان گازهای فوق‌بحرانی (داده‌های تعادلی بخار-مایع)، به منظور شبیه‌سازی و طراحی تأسیسات نم‌زدایی و بهینه‌کردن اتلاف گلابکول‌ها امری ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به احتمال وقوع خطا در اندازه‌گیری

(۱) طرح‌های تجمعی (association schemes) به نحوه در نظر گرفتن و مدل‌سازی پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌ها اشاره دارند. این طرح‌ها مشخص می‌کنند که هر مولکول چند جایگاه برای برقراری پیوند هیدروژنی دارد و چگونه این برهم‌کنش‌ها در معادله حالت لحاظ می‌شوند.

محمدی و همکاران [۱۰] به بررسی داده‌های محدود موجود درباره انحلال‌پذیری جاذب‌های رطوبت در گاز طبیعی فوق‌بحرانی پرداختند. به دلیل دشواری اندازه‌گیری در غلظت‌های بسیار پایین، دقت داده‌های تجربی موجود نامشخص بوده و نیازمند بررسی قابلیت اطمینان است. آن‌ها، داده‌های تجربی حلالیت TEG در CO_2 و CH_4 فوق‌بحرانی را ارزیابی و داده‌های تجربی غیرقابل اطمینان را شناسایی کردند. پژوهش آن‌ها بر اهمیت داده‌های دقیق‌تر برای بهبود مدل‌های پیش‌بینی حلالیت در سامانه‌های گاز طبیعی تأکید دارد. اسلامی منش و همکاران [۳] از روابط تجربی کراستیل برای مدل‌سازی داده‌های معتبر ترمودینامیکی در حلالیت TEG در CH_4 و CO_2 فوق‌بحرانی استفاده کردند. سیویتزلیس و همکاران [۳۲] به بررسی مدل‌سازی مخلوط‌های CO_2 با ترکیبات گوناگون از جمله آب، الکل‌ها، گلیکول‌ها و هیدروکربن‌ها پرداختند و رویکردهای تجمعی متفاوت را با تأکید بر اهمیت تجمع متقابل^۱ مورد ارزیابی قرار دادند. یافته‌ها نشان داد که برای مخلوط‌های دوتایی (CO_2 -Glycol)، حتی در صورت مدل‌سازی CO_2 به‌عنوان ترکیبی که پیوند هیدروژنی برقرار نمی‌کند، نتایج محاسبات تطابق مناسبی با داده‌های تجربی داشت. با این حال، در نظر گرفتن CO_2 به‌عنوان ترکیبی که با آب یا الکل‌ها تجمع متقابل دارد، دقت پیش‌بینی‌ها را افزایش داده و نسبت به مدل‌سازی آن به‌عنوان ترکیب خودتجمع عملکرد بهتری ارائه کرده است. برخلاف پژوهش محمدی و همکاران [۱۰] که از روش‌های ترمودینامیکی بهره گرفتند، قره‌قیزی و همکاران [۳۳] از روش‌های ریاضی برای شناسایی نقاط پرت در داده‌های حلالیت EG علاوه بر TEG در سامانه‌های گازی استفاده کردند. آن‌ها چهار رابطه تجربی از نوع کراستیل را به‌منظور پیش‌بینی تعادل فاز در سامانه‌های حاوی EG و TEG و گازهایی مانند CO_2 و CH_4 به کار گرفتند.

سیویتزلیس و همکاران [۳۴] تعادل چندفازی مخلوط‌های چندجزئی گازهای اسیدی در حضور گلیکول‌ها را بررسی کردند. آن‌ها پیشنهاد دادند که برای پیش‌بینی دقیق‌تر، گازهای اسیدی به‌عنوان مولکول‌های الکترون‌پذیر مدل‌سازی شوند. علاوه بر این، تنظیم پارامترهای برهمکنش دوتایی و حجم تجمعی متقابل^۲ باید با استفاده از داده‌های تجربی سامانه‌های دوتایی انجام شود. نتایج آن‌ها نشان داد که استفاده از مقادیر جدید k_{ij} تنظیم‌شده با داده‌های تجربی بخار-مایع، دقت توصیف سامانه‌های دوتایی (CO_2 -Glycol) را بهبود می‌بخشد، درحالی‌که انحرافات محاسبات از مقادیر تجربی در تمامی رویکردها مشابه باقی می‌ماند. کوئیستگارد و همکاران [۳۵] طرح‌های تجمعی برای TEG در معادله حالت CPA را بررسی کردند و در کنار طرح‌های موجود، چهار طرح جدید

بررسی پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر، با وجود معرفی طرح‌های تجمعی جدید برای TEG، همچنان طرح تجمعی 4C به‌عنوان مناسب‌ترین گزینه در چارچوب معادله حالت CPA مورد توجه قرار دارد. پارامترهای مربوط به این طرح برای TEG با دو دیدگاه متفاوت ابتدا توسط دراوی و همکاران [۳۰] و سپس توسط بریل و کنتوجئورجیس [۳۱] برازش شده است. با این حال، مدل‌سازی‌های پیشین برای بررسی حلالیت TEG در CO_2 و CH_4 عمدتاً بر اساس داده‌های تجربی‌ای انجام شده که ارزیابی ترمودینامیکی کافی نداشته‌اند. علاوه بر این، پارامتر برهمکنش دوتایی گزارش شده عمدتاً با استفاده از داده‌های VLE فاز بخار-مایع و یا داده‌های VLE فاز مایع تنظیم شده است.

در این پژوهش، به‌منظور بهبود مدل‌سازی حلالیت TEG در گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت CPA، سامانه‌های (CH_4 -TEG) و (CO_2 -TEG) به‌صورت همزمان مورد بررسی قرار گرفته است. این رویکرد، که در مطالعات قبلی مورد توجه قرار نگرفته است، امکان

(۱) تجمع متقابل (cross-association) به برهم‌کنش پیوند هیدروژنی بین دو نوع مولکول متفاوت در یک مخلوط اشاره دارد.

(۲) حجم تجمعی متقابل (cross-association volume) به حجمی اشاره دارد که هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی بین دو مولکول متفاوت در یک مخلوط اشغال می‌شود. مقدار این حجم معمولاً با استفاده از داده‌های تجربی سامانه‌های دوتایی تنظیم می‌شود تا دقت مدل‌سازی افزایش یابد. درباره نحوه تنظیم کردن این پارامتر در بخش قوانین اختلاط و ترکیب توضیح داده شده است.

میکلسن و هندریکس [۴۰] برای ترکیبات خالص را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{1}{V} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/V)}\right) \sum_A (1 - X_A) \quad (2)$$

معادله ۲ می‌تواند برای مخلوط چند جزئی به صورت زیر بیان شود:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{1}{V_m} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/V_m)}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3)$$

که در آن $a(T)$ پارامتر انرژی، b پارامتر اصلاح حجم، V_m حجم مولی، R ثابت جهانی گازها، g تابع توزیع شعاعی، X_{A_i} کسر جایگاه‌های A در مولکول i که با جایگاه‌های دیگر پیوند تشکیل نمی‌دهند (کسر مولی ذراتی با عدم تشکیل پیوند هیدروژنی در جایگاه A) و x_i جزء مولی می‌باشد. حروف i و j برای نشانه گذاری مولکول‌ها استفاده می‌شود در حالی که A و B جایگاه‌های پیوند را در یک مولکول مشخص نشان می‌دهند. X_{A_i} پارامتر اصلی و ویژگی کلیدی در معادله حالت CPA است و مجموعه معادلاتی را شامل می‌شود که به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_m} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (4)$$

در معادله ۴، $\Delta^{A_i B_j}$ استحکام تجمع^۱ نام دارد که از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{ref} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (5)$$

که $\varepsilon^{A_i B_j}$ و $\beta^{A_i B_j}$ به ترتیب انرژی و حجم تجمعی برهمکنش^۲ بین جایگاه A در مولکول i و جایگاه B در مولکول j هستند، و $g(V_m)^{ref}$ تابع توزیع شعاعی است که به صورت معادله ۶ تعریف می‌شود:

$$g(V_m)^{ref} = \frac{1}{1-1.9\eta} \quad , \quad \eta = \frac{1}{4V_m} b \quad (6)$$

پارامترهای ترکیبات خالص

پارامتر انرژی $a(T)$ در بخش SRK معادله ۳ از یک وابستگی دمایی به دست می‌آید:

انتخاب پارامترهای مناسب برای طرح تجمعی 4C که برای TEG استفاده می‌شود را فراهم می‌آورد؛ موضوعی که پیش‌تر چالشی برای مدل سازی این ترکیب به شمار می‌رفته است. هدف اصلی این پژوهش استفاده از داده‌های ارزیابی شده ترمودینامیکی در بهینه‌سازی سامانه‌های مورد مطالعه است که در پژوهش‌های پیشین مورد توجه قرار نگرفته است، ضمن اینکه داده‌های تجربی جدید ارائه شده نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین، در فرآیند بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی، تنها داده‌های VLE فاز بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای استفاده از مدل به دست آمده در شبیه‌سازی فرآیند نم‌زدایی گاز طبیعی، معادله پارامتر برهمکنش دوتایی نرم‌افزار هایسیس، که تابعی از دما است، برای بهینه‌سازی سامانه‌های مذکور انتخاب شده است. در نهایت، با توجه به بهینه‌سازی‌های انجام شده، مدل CPA با مناسب‌ترین پارامترها برای طرح تجمعی 4C همراه با پارامتر برهمکنش دوتایی بهینه شده برای سامانه‌های (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG) ارائه می‌شود که می‌تواند زمینه‌ساز تحقیقات آتی در راستای شبیه‌سازی، بهینه‌سازی و ارزیابی دقیق تر اتلاف گلایکول در فرآیندهای نم‌زدایی باشد.

بخش نظری

معادله حالت CPA

معادله حالت CPA، معادله حالت SRK را که جاذبه‌ها و دافعه‌های فیزیکی بین مولکول‌ها را به حساب می‌آورد، با یک عبارت تجمعی از نظریه آماری سیال تجمعی (SAFT) ترکیب می‌کند. افزودن چنین عبارتی به معادله حالت SRK باعث می‌شود تا برهمکنش‌های خاصی مانند پیوند هیدروژنی نیز در محاسبات لحاظ شود و پیش‌بینی دقیق‌تری از مخلوط‌های پیچیده، به ویژه آن‌هایی که شامل مواد قطبی و پیوندهای هیدروژنی هستند، ارائه شود.

صورت اولیه معادله حالت CPA که توسط کنتوجئورجیس و همکاران [۳۹] در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است، برای ترکیبات خالص به صورت معادله ۱ می‌باشد:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} + \frac{RT}{V} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X_A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \quad (1)$$

در معادله (۱) برای عبارت تجمعی از مشتقات X_A نسبت به جرم حجمی مولی استفاده شده است که در محاسبات کار را کمی دشوار می‌کند. بنابراین میکلسن و هندریکس [۴۰] عبارت تجمعی ارائه کردند که محاسبات موجود را به طور قابل توجهی ساده‌تر می‌کند. معادله حالت CPA را برحسب عبارت تجمعی به دست آمده توسط

(۱) استحکام تجمع (association strength) معیاری برای سنجش قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکول‌ها در یک سامانه است. این مقدار نشان می‌دهد که یک مولکول با چه شدتی می‌تواند درگیر برهم‌کنش‌های تجمعی (مانند پیوند هیدروژنی) شود.

(۲) حجم تجمعی برهم‌کنش (association volume) به میزان فضای در دسترس برای برقراری پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌ها اشاره دارد. این پارامتر نشان‌دهنده احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی بین جایگاه‌های تجمعی یک مولکول است. مقدار بالاتر حجم تجمعی به این معنی است که احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر است، در حالی که مقدار کمتر آن نشان‌دهنده محدودیت در ایجاد این پیوندها است.

جدول ۱ - پارامترهای ماده خالص معادله حالت CPA استفاده شده در این پژوهش

ترکیب	T _c (K)	b (L/mol)	a ₀ /Rb (K)	c ₁ (-)	ε	β	طرح تجمعی	مرجع
TEG _{set1}	۷۶۹/۵	۰/۱۳۲۱	۳۵۶۲/۴۸	۱/۱۶۹۲	۱۷۲۴/۴۴	۰/۰۱۸۸	4C	[۳۰]
TEG _{set2}	۷۶۹/۵	۰/۱۲۸۹	۳۶۲۲/۴۹	۰/۹۶۷۶	۱۶۹۷/۱۳	۰/۰۱۹۸	4C	[۳۱]
CH ₄	۱۹۰/۵	۰/۰۲۹۱	۹۵۹/۰۲	۰/۴۴۷۲	-	-	-	[۴۲]
CO ₂	۳۰۴/۲۱	۰/۰۲۷۲	۱۵۵۱/۲۲	۰/۷۶۰۲	-	-	-	[۴۲]

جدول ۲ - پارامترهای برهمکنش دوتایی استفاده شده در این پژوهش مطابق با معادله ۱۱

سامانه	k _{ij,1}	k _{ij,2}	مرجع
CH ₄ -TEG _{set1}	۰/۱۶۴۳	-	[۳۵]
CH ₄ -TEG _{set2}	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	[۴۳]
CO ₂ -TEG _{set1}	۰/۰۳۷۳	-	[۳۴]

که در آن از قوانین ترکیب کلاسیک استفاده می‌شود:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j (1 - k_{ij})} \quad , \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (۹)$$

k_{ij} در معادله ۹، پارامتر برهمکنش دوتایی است که در بهینه‌سازی‌های این پژوهش به صورت معادله ۱۰ در نظر گرفته شده است و شامل دو پارامتر قابل تنظیم است. از این معادله در نرم‌افزار هایسیس برای کاربرد معادله حالت CPA در شبیه‌سازی فرآیندهایی از جمله نهم‌زدایی استفاده می‌شود.

$$k_{ij} = k_{ij,1} + \frac{k_{ij,2}(T)}{298.15} \quad (۱۰)$$

پارامترهای برهم‌کنش دوتایی استفاده شده در این پژوهش برای تحلیل سامانه‌های مورد بررسی، مطابق با معادله ۱۱ است و جزئیات آن‌ها در جدول ۲ آمده است.

$$k_{ij} = k_{ij,1} + \frac{k_{ij,2}}{T} \quad (۱۱)$$

در سامانه‌هایی که هر دو سیال تجمعی هستند، قانون ترکیب CR-1 و الیوت (ECR) به منظور محاسبه پارامترهای تجمعی متقابل استفاده می‌شود. این دو قانون به صورت زیر بیان می‌شوند [۴۱]:

قانون CR-1:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad , \quad \beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (۱۲)$$

قانون الیوت (ECR):

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (۱۳)$$

در مورد ترکیباتی که با خودشان نمی‌توانند تجمع داشته باشند

$$\alpha(T) = a_0(1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (۷)$$

T_r دمای کاهیده می‌باشد و از رابطه $\frac{T}{T_c}$ که در آن T دما و T_c دمای بحرانی است، به دست می‌آید a₀ و c₁ هر دو از پارامترهای CPA هستند.

برای معادله حالت CPA، ۵ پارامتر برای ترکیبات تجمعی^۱ خالص وجود دارد که باید توسط یک تابع هدف مناسب تنظیم شوند. این پارامترها شامل a₀، b، c₁، ε و β هستند. البته اگر ترکیب ارائه شده قادر به برقراری پیوند هیدروژنی با خود یا مولکول حلال نباشد و از نظر دیگر غیرتجمعی^۲ باشد عبارت تجمع که مربوط به اثرات پیوند هیدروژنی است، حذف می‌شود که در این حالت پارامترهای تنظیم‌شونده به ۳ پارامتر تقلیل می‌یابد و آن پارامترهای مربوط به معادلات عبارت فیزیکی یا SRK می‌باشد [۴۱].

در این پژوهش دو سامانه دو جزئی بررسی می‌شود: (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG). برای TEG از طرح تجمعی 4C استفاده شده است که شامل دو مجموعه پارامتری (set1 و set2) می‌باشد که از نظر جایگاه‌های پیوندی یکسان بوده ولی در روش تنظیم پارامترها تفاوت دارند. CH₄ توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی ندارد ولی در مورد CO₂ با اینکه ترکیبی قطبی نیست ولی در مطالعات قبلی [۳۲، ۳۴] از طرح‌های گوناگونی استفاده شده است که در کاهش خطای سامانه‌های مورد مطالعه تأثیر قابل توجهی نداشته است. بنابراین در این پژوهش جهت اجتناب از پیچیدگی بیش از حد مدل، CO₂ به عنوان جزئی که پیوند هیدروژنی برقرار نمی‌کند در نظر گرفته شده است. پارامترهای CPA استفاده شده برای TEG، CH₄ و CO₂ در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است.

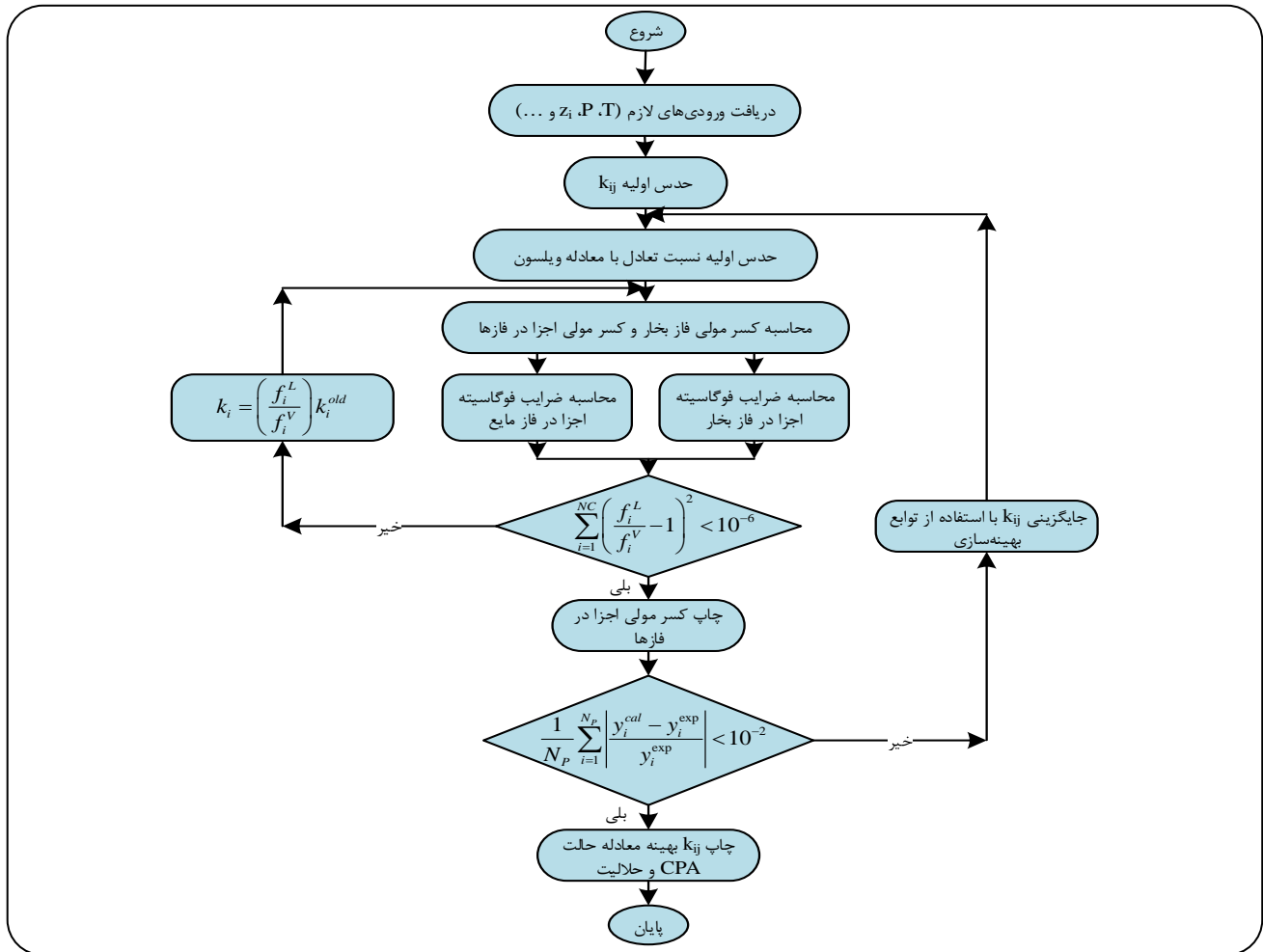
قوانین اختلاط و ترکیب

گسترش معادله حالت CPA به مخلوط‌ها فقط برای پارامترهای بخش SRK نیازمند قوانین اختلاط است. قوانین اختلاط برای a(T) و b قوانین کلاسیک واندروالس هستند:

$$\alpha(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \quad , \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (۸)$$

(۱) ترکیبات تجمعی (associating compounds) به موادی گفته می‌شود که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های خود یا با دیگر ترکیبات هستند.

(۲) ترکیبات غیرتجمعی (non-associating compounds) به موادی گفته می‌شود که توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی ندارند.



شکل ۱ - الگوریتم استفاده‌شده برای بهینه‌سازی k_{ij} و پیش‌بینی حلالیت TEG در CO_2 و CH_4 [۴۵]

محاسبه حلالیت TEG با توجه به نوع سامانه و اطلاعات و داده‌های موجود، از محاسبات تبخیر ناگهانی بهره گرفته شده است. شکل ۱ الگوریتم استفاده‌شده برای بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی و پیش‌بینی حلالیت TEG در گاز طبیعی را نشان می‌دهد که مقادیر نسبت تعادلی^۲ با استفاده از معادله ویلسون^۳ [۴۴] حدس زده می‌شود. جزئیات مربوط به الگوریتم به کار رفته در مرجع [۴۵] شرح داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث‌ها

داده‌های تجربی سامانه‌های $(\text{CO}_2\text{-TEG})$ و $(\text{CH}_4\text{-TEG})$

بررسی اولیه منابع در زمینه داده‌های حلالیت CO_2 و CH_4 در TEG نشان می‌دهد که اطلاعات موجود در این زمینه بسیار محدود است. تا جایی که اطلاع داریم، اندازه‌گیری‌های حلالیت TEG در CO_2 عمدتاً به پژوهش‌های کامینیشی و همکاران [۲۷] و یونموتو و همکاران [۲۸] برمی‌گردد که آخرین مورد آن‌ها در سال ۱۹۹۰ انجام شده است.

و به اصطلاح خودتجمع^۱ نیستند ولی می‌توانند با ترکیبات دیگر تجمع متقابل داشته باشند در این صورت از قانون توسعه‌یافته CR-1 استفاده می‌شود که با عنوان mCR-1 شناخته می‌شود:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_{\text{associating}}}{2}, \quad \beta^{A_i B_j} = (\text{برازش شود}) \quad (14)$$

محاسبات تعادلات فازی

در این پژوهش برای بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی برای سامانه‌های $(\text{CH}_4\text{-TEG})$ و $(\text{CO}_2\text{-TEG})$ به‌منظور پیش‌بینی حلالیت CO_2 و CH_4 در TEG تابع هدف زیر به کار گرفته شده است.

$$OF = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{y_i^{\text{cal}} - y_i^{\text{exp}}}{y_i^{\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

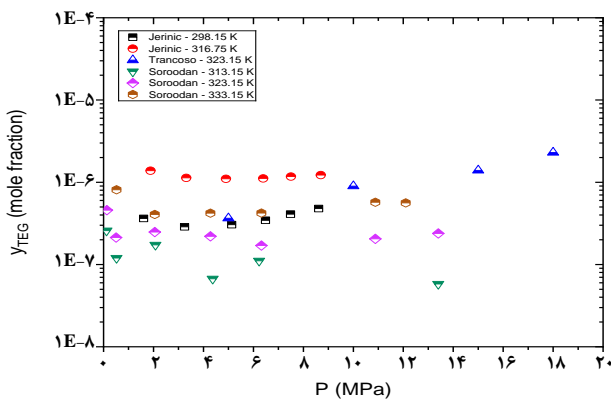
که N_p تعداد نقاط تجربی، y_i^{cal} و y_i^{exp} به ترتیب مقدار محاسبه‌شده و تجربی حلالیت TEG در CO_2 و CH_4 می‌باشند. همچنین برای

(۱) self-associating
(۳) Wilson Equation

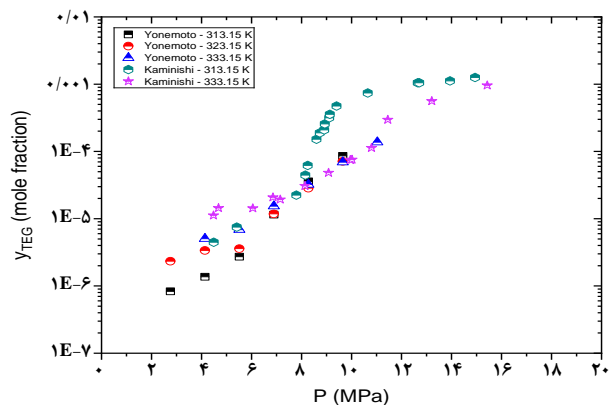
(۲) Equilibrium ratio

جدول ۳ - اطلاعات مربوط به داده‌های استخراج‌شده از مراجع برای حلالیت TEG در CH₄ و CO₂

تعداد نقاط تجربی	بازه حلالیت (ppm)	بازه فشار (MPa)	بازه دما (K)	سامانه	مرجع داده‌ها
۱۸	۲/۳۳-۱۳۷	۲/۷۵۸-۱۱/۰۳۲	۳۱۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	CO ₂ -TEG	[۲۸]
۳۰	۴/۴۷-۱۲۶۰	۴/۴۸-۱۵/۴۳	۳۱۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	CO ₂ -TEG	[۲۷]
۱۲	۰/۲۸۷-۱/۳۸	۱/۶۰۶-۸/۶۹۷	۲۹۸/۱۵-۳۱۶/۷۵	CH ₄ -TEG	[۲]
۱۹	۰/۰۵۸-۰/۸۱	۰/۱۲-۱۲/۱	۳۱۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	CH ₄ -TEG	[۳۷]
۴	۰/۳۳۸-۲/۳۱	۵-۱۸	۳۳۳/۱۵	CH ₄ -TEG	[۳۸]



شکل ۲ - داده‌های تجربی استخراج‌شده از مراجع برای حلالیت TEG در CH₄



شکل ۳ - داده‌های تجربی استخراج‌شده از مراجع برای حلالیت TEG در CO₂

به کالیبراسیون نادرست سنسورهای فشار، پروب‌های دما و آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی، خطاهای احتمالی در اندازه‌گیری تعادل‌های فاز به‌ویژه در شرایط غلظت‌های پایین، طراحی نامناسب تجهیزات و عوامل دیگر اشاره کرد. تمامی این عوامل می‌توانند منجر به تولید داده‌های تجربی غیرقابل اعتماد شوند. به‌منظور اطمینان از استفاده از داده‌های معتبر در تنظیم مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی حلالیت در سیالات گاز طبیعی، محمدی و همکاران [۱۰] و قره‌قیزی و همکاران [۳۳] آزمایش ارزیابی را با دو رویکرد متفاوت ترمودینامیکی و ریاضی روی داده‌های تجربی جریبیک و همکاران [۲] و یونموتو و همکاران [۲۸] انجام دادند تا قابلیت اعتماد این داده‌ها را تأیید کنند.

حلالیت TEG در CH₄ برای نخستین بار توسط جریبیک و همکاران [۲] در سال ۲۰۰۸ در مقیاس ppm اندازه‌گیری شد. در سال ۲۰۲۲ بعد از گذشت مدت زمان طولانی، ترنسکو و همکاران [۴۶] نیز این حلالیت را اندازه‌گیری کرد، با این تفاوت که آزمایش‌ها شامل ۱۵ ppm تا ۳۰۰ ppm آب بودند. در طول سال‌های اخیر، سرودان و همکاران [۳۷] و ترنسکو و همکاران [۳۸] داده‌های تجربی جدیدی برای حلالیت TEG در CH₄ ارائه دادند. جدول ۳ شامل اطلاعات مربوط به داده‌های تجربی استخراج‌شده از مراجع درباره حلالیت TEG در CH₄ و CO₂ است که در این جدول بازه دما، فشار، حلالیت و تعداد نقاط تجربی به‌همراه مراجع داده‌های تجربی ارائه شده است.

با بررسی داده‌های تجربی گردآوری شده، به این نتیجه رسیدیم که دقت کافی در اندازه‌گیری این داده‌ها رعایت نشده است. دلیل این امر، عدم همخوانی داده‌ها و تفاوت مقادیر به‌دست‌آمده برای حلالیت در شرایط دمایی و فشاری یکسان است. با توجه به شکل ۲ که داده‌های تجربی استخراج‌شده از مراجع برای حلالیت TEG در CH₄ را نمایش می‌دهد، نزدیک‌ترین مقایسه مستقیم ممکن بین داده ترنسکو و همکاران [۳۸] در فشار ۵ MPa (۰/۳۳۸ ppm) و سرودان و همکاران [۳۷] در فشار ۴/۲۸ MPa (۰/۲۲ ppm) و همچنین بین داده ترنسکو و همکاران [۳۸] در ۱۰ MPa (۰/۹۸۰۹ ppm) و سرودان و همکاران [۳۷] در ۱۰/۹ MPa (۰/۲۰۵ ppm) است. در مقایسه نخست، میانگین اختلاف مقادیر ۰/۱۲ ppm بوده، در حالی که در مقایسه دوم، میانگین تفاوت مشاهده‌شده برابر با ۰/۷۷ ppm است. همچنین، در شکل ۳ داده‌های تجربی استخراج‌شده از مراجع برای حلالیت TEG در CO₂ نمایش داده شده است. نزدیک‌ترین مقایسه ممکن در دمای ۳۱۳/۱۵ K بین داده‌های یونموتو و همکاران [۲۸] در فشار ۵/۵۱۶ MPa (۲/۷۲ ppm) و کامینیشی و همکاران [۲۷] در فشار ۵/۴۱ MPa (۷/۵۱ ppm) است. همچنین، برای دمای ۳۳۳/۱۵ K، مقایسه بین داده‌های یونموتو و همکاران [۲۸] در فشار ۸/۲۷۴ MPa (۳۲/۱۹ ppm) و کامینیشی و همکاران [۲۷] در فشار ۸/۱۴ MPa (۳۰/۸ ppm) امکان‌پذیر است. در مقایسه نخست، میانگین اختلاف مقادیر ۴/۸ ppm و در مقایسه دوم، ۱/۴ ppm مشاهده شده است.

این ناهمگونی‌ها نشان‌دهنده وجود چندین منبع خطا در اندازه‌گیری‌های تجربی می‌باشد. از جمله این خطاها می‌توان

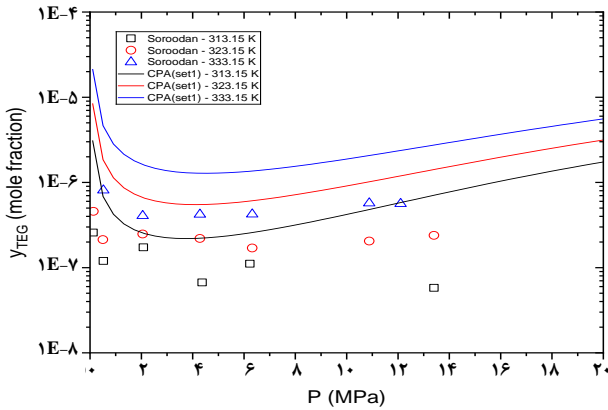
بررسی حلالیت TEG در CH₄

داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] برای حلالیت TEG در CH₄ در دماهای K ۳۱۳/۱۵، K ۳۲۳/۱۵ و K ۳۳۳/۱۵ مطابق جدول ۳ اندازه‌گیری شده است و مدل‌سازی‌های مربوطه با نرم‌افزار Aspen Properties انجام شده است. ترنکسو و همکاران [۳۸] نشان دادند که برای مدل‌سازی داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] در دمای K ۳۲۳/۱۵، استفاده از پارامترهای یکسان و اعمال مستقیم معادله حالت CPA باعث بروز خطای بیشتری نسبت به به‌کارگیری معادله حالت CPA با نرم‌افزار Aspen Properties می‌شود، درحالی‌که برای داده‌های تجربی ارائه‌شده در پژوهش خودشان، نتایج دقیق‌تری از طریق اعمال مستقیم معادله به‌دست آمده است.

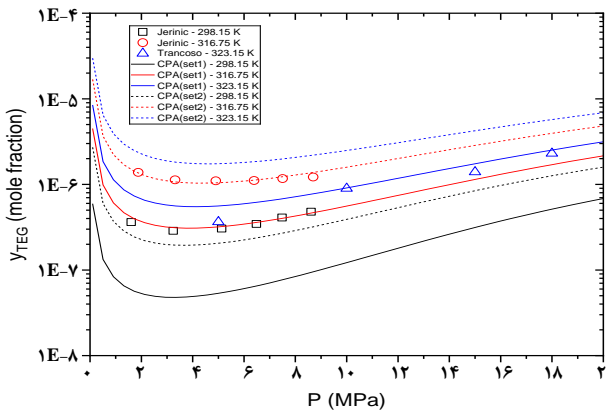
در این پژوهش، تمامی داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] با استفاده از پارامترهای یکسان و با اعمال مستقیم معادله حالت CPA مدل‌سازی شدند و نتایج با حالت استفاده از نرم‌افزار Aspen Properties در مدل‌سازی‌ها که توسط سرودان و همکاران [۳۷] ارائه شده بود، مقایسه شدند. نتایج مدل‌سازی با استفاده از پارامترهای set1 برای طرح 4C و استفاده از $k_{ij} = 0.1643$ در شکل ۴ نشان داده شده است.

با بررسی که انجام شد، تفاوت‌های قابل‌توجهی بین نتایج مدل‌سازی با استفاده از معادله حالت CPA به‌طور مستقیم در این پژوهش و نتایج حاصل از نرم‌افزار Aspen Properties ارائه‌شده توسط سرودان و همکاران [۳۷] مشاهده شد. سرودان و همکاران [۳۷] با استفاده از نرم‌افزار Aspen Properties میانگین انحراف نسبی مطلق ۵۷٪ از داده‌های تجربی را گزارش کرده است، در حالی‌که این انحراف با اعمال مستقیم معادله در این پژوهش به ۴۳٪ رسید. با مقایسه با نتایج مدل‌سازی ترنکسو و همکاران [۳۸] در دمای K ۳۲۳/۱۵، که به تفاوت بین نتایج CPA هنگامی که معادله به‌طور مستقیم اعمال می‌شود و زمانی که از نرم‌افزار Aspen Properties استفاده می‌شود اشاره شده است، می‌توان نتیجه گرفت که مدل‌سازی‌های انجام‌شده توسط سرودان و همکاران [۳۷] شک برانگیز است. به‌عبارت دیگر، روش اعمال مستقیم معادله قابلیت ارائه نتایج درست‌تری را دارد. با توجه به خطای قابل‌توجهی که پیش‌بینی مدل نسبت به داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] نشان داد (میانگین انحراف نسبی مطلق ۴۳٪) و نیز مشکوک‌بودن مدل‌سازی داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Aspen Properties، تصمیم گرفته شد که داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] در بهینه‌سازی‌های مربوط به این پژوهش لحاظ نشود.

در ادامه داده‌های تجربی جرینیک و همکاران [۲] و ترنکسو و همکاران [۳۸] با استفاده از پارامترهای set1 و set2 مورد بررسی قرار گرفتند. هدف این بررسی انتخاب بهترین مجموعه داده



شکل ۴ - نمودار بررسی حلالیت TEG در CH₄ با استفاده از معادله حالت CPA. نقاط نشان‌دهنده داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] و خطوط نمایشگر پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set1 و مقدار $k_{ij} = 0.1643$ هستند.



شکل ۵ - نمودار بررسی حلالیت TEG در CH₄ با استفاده از معادله حالت CPA. نقاط نشان‌دهنده داده‌های تجربی جرینیک و همکاران [۲] و ترنکسو و همکاران [۳۸]؛ خطوط ممتد پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set1 و مقدار $k_{ij} = 0.1643$ و خطوط خط‌چین پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set2 و مقدار $k_{ij} = 0.13574 + 20.27/T$ هستند.

و پارامترهای ماده خالص برای طرح 4C جهت انجام بهینه‌سازی بود. لازم به ذکر است که داده‌های تجربی ارائه‌شده توسط ترنکسو و همکاران [۳۸] مورد ارزیابی ترمودینامیکی قرار نگرفته است. نتایج این بررسی در شکل ۵ و جدول ۴ ارائه شده است. در انجام مدل‌سازی‌ها با استفاده از پارامترهای set1 برای طرح 4C از پارامتر برهمکنش دوتایی $k_{ij} = 0.1643$ که تابعیت دمایی نداشته و توسط کوئیستگارد و همکاران [۳۵] با برازش داده‌های VLE فاز مایع جو و همکاران [۴۷] و ویلسون و همکاران [۴۸] به‌دست آمده است، استفاده شده است. همچنین، در مدل‌سازی با استفاده از طرح 4C و پارامترهای set2، پارامتر برهمکنش دوتایی $k_{ij} = 0.13574 + 20.27/T$ در نظر گرفته شد که توسط آریا و همکاران [۴۳] با برازش هم‌زمان داده‌های VLE فاز مایع جو و همکاران [۴۷] و داده‌های VLE فاز بخار جرینیک و همکاران [۲] به‌دست آمده است.

جدول ۴ - پیش‌بینی‌های معادله حالت CPA با پارامترهای set1 و مقدار $k_{ij} = 0.1643$ و پارامترهای set2 و مقدار $k_{ij} = 0.13574 + 20.27/T$ نسبت به داده‌های تجربی جریبیک و همکاران [۲] و ترنکسو و همکاران [۳۸] برای حلالیت TEG در CH₄

مرجع داده‌ها	T (K)	P (MPa)	y^{exp}	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	$y^{cal,set1}$	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	$y^{cal,set2}$
* [۲]	۲۹۸/۱۵	۱/۶۰۶	۰/۳۶۳	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۵۸	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۲۵۳
		۳/۲۴۳	۰/۲۸۷	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۴۸	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۱۹۶
		۵/۱۳۲	۰/۳۰۵	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۵۴	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۲۰۷
		۶/۴۸۵	۰/۳۴۵	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۶۵	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۲۳۷
		۷/۴۸۵	۰/۴۱	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۷۷	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۲۶۹
		۸/۶۱۲	۰/۴۷۹	۰/۱۶۴۳	-	۰/۰۹۴	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۰/۳۱۶
	۳۱۶/۷۵	۱/۸۸	۱/۳۸	۰/۱۶۴۳	-	۰/۳۷۹	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۳۵۴
		۳/۳۱۳	۱/۱۳	۰/۱۶۴۳	-	۰/۳۱۱	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۰۷۰
		۴/۹۰۳	۱/۱	۰/۱۶۴۳	-	۰/۳۱۷	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۰۴۲
		۶/۳۹۲	۱/۱۱	۰/۱۶۴۳	-	۰/۳۵۶	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۱۲۳
		۷/۵۰۵	۱/۱۷	۰/۱۶۴۳	-	۰/۴۰۲	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۲۲۸
		۸/۶۹۷	۱/۲۲	۰/۱۶۴۳	-	۰/۴۶۷	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۳۸۰
میانگین انحراف نسبی مطلق			۷۵/۳۱			۱۸/۷۹			
** [۳۸]	۳۲۳/۱۵	۵	۰/۳۳۸	۰/۱۶۴۳	-	۰/۵۶۰	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۱/۷۴۵
		۱۰	۰/۹۸۰۹	۰/۱۶۴۳	-	۰/۹۰۹	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۲/۴۹۱
		۱۵	۱/۴۱۲۸	۰/۱۶۴۳	-	۱/۷۴۳	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۴/۲۳۲
		۱۸	۲/۳۰۲۸	۰/۱۶۴۳	-	۲/۵۱۸	۰/۱۳۵۷۴	۲۰/۲۷	۵/۷۲۶
میانگین انحراف نسبی مطلق			۲۶/۴۳			۲۲۹/۶			

* داده‌های تجربی جریبیک و همکاران [۲] که توسط محمدی و همکاران [۱۰] و قره‌قیزی و همکاران [۳۳] ارزیابی شده‌اند.
** داده‌های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] که ارزیابی نشده‌اند.

در جدول ۴ میانگین انحراف نسبی مطلق به صورت زیر بیان می‌شود:

$$AARD(\%) = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right| \times 100 \quad (13)$$

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴، مشخص شد که میانگین خطای پیش‌بینی مدل در مقایسه با داده‌های تجربی جریبیک و همکاران [۲]، در صورت استفاده از پارامترهای set2 برای طرح 4C معادل ۱۸/۷۹٪ است. این مقدار کمتر از خطای پیش‌بینی مدل با استفاده از پارامترهای set1 است که برابر با ۷۵/۳۱٪ می‌باشد و نشان‌دهنده عملکرد بهتر مدل با استفاده از پارامترهای set2 است. اما برای داده‌های ترنکسو و همکاران [۳۸]، خطای پیش‌بینی مدل با استفاده از پارامترهای set1 برابر با ۲۶/۴۳٪ بوده که در مقایسه با خطای حاصل از استفاده از پارامترهای set2 که معادل ۲۲۹/۶٪ است، نتایج بهتری را نشان می‌دهد. برای شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد نم‌زدایی گاز طبیعی با استفاده از سامانه‌های (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG)، نیاز به استفاده هم‌زمان از پارامترهای ماده خالص مناسب برای هر دو سامانه می‌باشد.

بررسی حلالیت TEG در CO₂

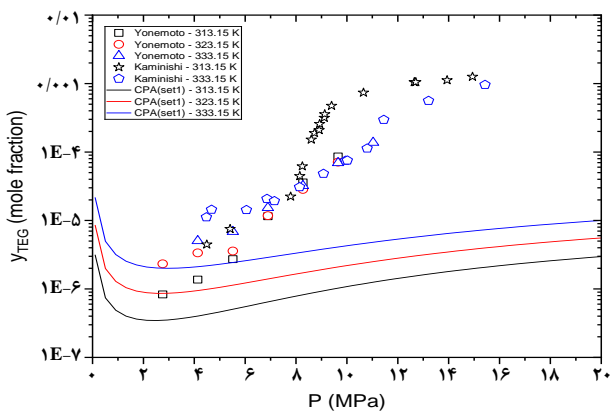
در مطالعات انجام شده توسط سیوینترلیس و همکاران [۳۲، ۳۴]، بهینه‌سازی حلالیت TEG در CO₂ با استفاده از داده‌های VLE فاز مایع

و VLE فاز بخار-مایع مورد بررسی قرار گرفته است و مقادیر k_{ij} که تابعیت دمایی ندارند، در هر دو مورد گزارش شده است. با توجه به حلالیت بسیار کم گلیکول‌ها در CO₂، حتی خطاهای جزئی می‌تواند تأثیرات زیادی بر اندازه‌گیری‌های تجربی داشته باشد و منجر به تولید داده‌های تجربی غیرقابل اعتماد شود. لذا استفاده از داده‌های تجربی که تحت آزمایش ارزیابی ترمودینامیکی قرار گرفته‌اند، در تنظیم مدل‌های ترمودینامیکی بسیار حائز اهمیت است. باید توجه داشت که TEG ترکیب قطبی تری نسبت به EG است و بنابراین پارامتر برهمکنش دوتایی به دست آمده از بهینه‌سازی سامانه (CO₂-TEG) باید بزرگتر از سامانه (CO₂-EG) باشد. این نکته در مطالعات سیوینترلیس و همکاران [۳۲]، [۳۴] مورد توجه قرار نگرفته است. برای نمایش پراکندگی داده‌های تجربی و بررسی پیش‌بینی معادله حالت CPA در حلالیت TEG در CO₂، از پارامتر برهم‌کنش دوتایی گزارش شده توسط سیوینترلیس و همکاران [۳۴] استفاده شد. نتایج به دست آمده از به کارگیری داده‌های ترمودینامیکی ارزیابی نشده و پارامتر برهم‌کنش دوتایی سیوینترلیس و همکاران [۳۴]، که با داده‌های VLE فاز بخار-مایع با مقدار $k_{ij} = 0.0373$ برازش شده بودند، در شکل ۶ برای سامانه (CO₂-TEG) ارائه شده است. با توجه به اینکه پارامترهای set2 پیش‌تر برای مدل‌سازی سامانه (CO₂-TEG) به کار نرفته بودند، در این بررسی تنها از پارامترهای set1 برای TEG استفاده شد و همان‌طور که قبلاً بیان شده بود

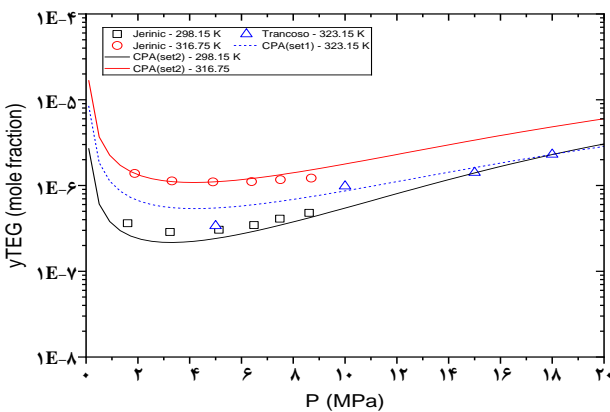
جدول ۵ - خطای پیش‌بینی‌های معادله حالت CPA با پارامترهای set1 و مقدار $k_{ij} = 0.0373$ نسبت به داده‌های تجربی کامینیشی و همکاران [۲۷] و یونموتو و همکاران [۲۸] و برای حلالت TEG در CO₂

مرجع داده‌ها	T (K)	(%) میانگین انحراف نسبی مطلق
* [۲۷]	۳۱۳/۱۵	۸۳/۵۱
	۳۳۳/۱۵	۸۰/۳۶
** [۲۸]	۳۱۳/۱۵	۸۰/۶۰
	۳۳۳/۱۵	۹۸/۴۷
	۳۳۳/۱۵	۹۰/۷۴
کل (%)		۸۶/۷۴

* داده‌های تجربی کامینیشی و همکاران [۲۷] که ارزیابی نشده‌اند.
** داده‌های تجربی یونموتو و همکاران [۲۸] که ارزیابی نشده‌اند.



شکل ۶ - نمودار بررسی حلالت TEG در CO₂ با استفاده از معادله حالت CPA. نقاط نشان‌دهنده داده‌های تجربی کامینیشی و همکاران [۲۷] و یونموتو و همکاران [۲۸]؛ خطوط نمایشگر پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set1 و مقدار $k_{ij} = 0.0373$ هستند.



شکل ۷ - نمودار بهینه‌سازی حلالت TEG در CH₄ با استفاده از معادله حالت CPA. نقاط نشان‌دهنده داده‌های تجربی ارزیابی شده جرنیک و همکاران [۲] و داده‌های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸]؛ خطوط ممتد پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set1 و خطوط خط‌چین پیش‌بینی‌های مدل با پارامترهای set2 هستند.

همان‌طور که در شکل ۷ و جدول ۶ مشاهده می‌شود، استفاده از پارامترهای set2 و داده‌های تجربی ارزیابی شده VLE فاز بخار جرنیک و همکاران [۲] برای بهینه‌سازی سامانه (CH₄-TEG)،

به‌عنوان جزئی که پیوند هیدروژنی برقرار نمی‌کند در نظر گرفته شد. جدول ۵ میزان خطای پیش‌بینی مدل در مقایسه با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد.

بر اساس شکل ۶، پیش‌بینی‌های معادله حالت CPA الگوی خاص خط شبنم به شکل "کاسه" را به نمایش می‌گذارد که با نتایج مطالعات پیشین [۳۱]، [۳۵]، [۳۶]، [۳۸]، [۴۳]، [۴۶] تطابق دارد. این در حالی است که الگوی مشاهده شده در شکل (a1) از پژوهش سیوینتزیس و همکاران [۳۴] با این روند تفاوت دارد و این اختلاف یکی از دلایل اصلی برای بررسی مدل‌سازی مجدد این سامانه در پژوهش حاضر به‌شمار می‌رود. علاوه بر این، طبق جدول ۵، خطای کلی پیش‌بینی‌های مدل در این پژوهش، با استفاده از پارامترهای یکسان، به‌طور معناداری با خطای گزارش شده در کار سیوینتزیس و همکاران [۳۴] تفاوت دارد. مقدار خطای محاسبه شده در این پژوهش برابر با ۸۶/۷۴٪ است، در حالی که در کار سیوینتزیس و همکاران [۳۴] این مقدار با داده‌ها و پارامترهای مشابه ۷۵/۴٪ گزارش شده است. با توجه به تطابق پیش‌بینی‌های این پژوهش با الگوی "کاسه‌ای" برای خط شبنم، می‌توان نتیجه گرفت که مدل‌سازی‌های قبلی برای حلالت TEG در CO₂ و پارامتر برهمکنش دوتایی گزارش شده ممکن است از دقت و اعتبار کافی برخوردار نباشند.

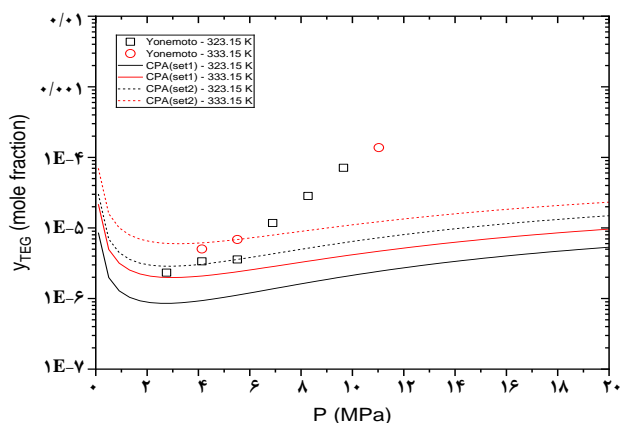
بهینه‌سازی حلالت TEG در CH₄ و CO₂

برای بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی سامانه‌های (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG) جهت استفاده در شبیه‌سازی واحد نم‌زدایی گاز طبیعی نیاز به استفاده از پارامتر ماده خالص یکسان برای TEG در هر دو سامانه است. در انتخاب این پارامتر، با توجه به اهمیت داده‌های تجربی معتبر، از داده‌های تجربی که تحت آزمون ارزیابی ترمودینامیکی قرار گرفته بودند، استفاده شد. در بررسی سامانه (CH₄-TEG) با استفاده از پارامترهای برهمکنش دوتایی ارائه شده در مطالعات پیشین، نتایج جدول ۴ نشان داد که پارامترهای set2 برای استفاده در بهینه‌سازی داده‌های تجربی ارزیابی شده جرنیک و همکاران [۲] و پارامترهای set1 برای استفاده در بهینه‌سازی داده‌های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] عملکرد بهتری خواهند داشت. با اینکه آزمون ارزیابی ترمودینامیکی برای داده‌های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] انجام نشده بود، با این حال با توجه به نتایج مطلوب پارامترهای set1 در بررسی این داده‌ها تصمیم گرفته شد که این داده‌ها نیز در بهینه‌سازی سامانه (CH₄-TEG) مورد استفاده قرار گیرند. نتایج بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی بر اساس معادله ۱۰ برای سامانه (CH₄-TEG) در شکل ۷ و جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶ - پیش بینی های معادله حالت CPA برای بهینه سازی پارامتر بهمکنش دوتایی مطابق با معادله (۱۰) با پارامترهای set2 و set1 برای طرح 4C نسبت به داده های تجربی ارزیابی شده جرنیک و همکاران [۲] و داده های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] برای حلالیت TEG در CH₄

مرجع داده ها	T (K)	P (MPa)	y ^{exp}	k _{ij,1}	k _{ij,2}	y ^{cal,set1}	k _{ij,1}	k _{ij,2}	y ^{cal,set2}
* [۲]	۲۹۸/۱۵	۱/۶۰۶	۰/۳۶۳	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۲۶۰
		۳/۲۴۳	۰/۲۸۷	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۲۰۶
		۵/۱۳۲	۰/۳۰۵	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۲۲۶
		۶/۴۸۵	۰/۳۴۵	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۲۶۵
		۷/۴۸۵	۰/۴۱	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۳۰۶
		۸/۶۱۲	۰/۴۷۹	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۰/۳۶۶
	۳۱۶/۷۵	۱/۸۸	۱/۳۸	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۳۸۱
		۳/۳۱۳	۱/۱۳	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۱۰۹
		۴/۹۰۳	۱/۱	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۱۰۰
		۶/۳۹۲	۱/۱۱	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۲۰۵
		۷/۵۰۵	۱/۱۷	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۳۳۶
		۸/۶۹۷	۱/۲۲	-	-	-	-/۰۶۷۵	-/۰۹۱۲	۱/۵۲۲
** [۳۸]	۳۲۳/۱۵	۵	۰/۳۳۸	۰/۰۵۴۱	۰/۱۱۶۳	۰/۵۴۶	-	-	-
		۱۰	۰/۹۸۰۹	۰/۰۵۴۱	۰/۱۱۶۳	۰/۸۶۴	-	-	-
		۱۵	۱/۴۱۲۸	۰/۰۵۴۱	۰/۱۱۶۳	۱/۶۱۶	-	-	-
		۱۸	۲/۳۰۲۸	۰/۰۵۴۱	۰/۱۱۶۳	۲/۳۰۲	-	-	-
میانگین انحراف نسبی مطلق				۲۲			۱۷		

* داده های تجربی جرنیک و همکاران [۲] که توسط محمدی و همکاران [۱۰] و قره قیزی و همکاران [۳۳] ارزیابی شده اند.
 ** داده های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] که ارزیابی نشده اند.



شکل ۸ - نمودار بهینه سازی حلالیت TEG در CO₂ با استفاده از معادله حالت CPA. نقاط نشان دهنده داده های تجربی ارزیابی شده یونموتو و همکاران [۲۸]؛ خطوط ممتد پیش بینی های مدل با پارامترهای set1 و خطوط خط چین پیش بینی های مدل با پارامترهای set2 هستند.

که معادل ۸۶/۷۴ درصد بوده، بهبود یافته است. پارامترهای set2 در مورد داده های تجربی ارزیابی شده ترمودینامیکی برای حلالیت TEG در CO₂ عملکرد بهتری نشان داده و خطای پیش بینی مدل برابر با ۴۳/۱ درصد بوده است، که این مقدار نسبت به پارامترهای set1 بهبود قابل توجهی را نشان می دهد. با اینکه در بهینه سازی پارامترهای set2 اشاره شده بود که برای انجام محاسبات دقیق تر، داده های تجربی جرنیک و همکاران [۲] نیز در نظر گرفته شده است، اما این پارامترها در سامانه (CO₂-TEG) نیز عملکرد مطلوبی نشان دادند.

موجب کاهش خطای پیش بینی مدل از ۱۸/۷۹ درصد به ۱۷ درصد در مقایسه با پارامتر بهمکنش دوتایی گزارش شده در پژوهش های پیشین شده است که با برآزش داده های تجربی VLE فاز بخار-مایع به دست آمده است. علاوه بر این، استفاده از پارامترهای set1 و داده های تجربی VLE فاز بخار ترنکسو و همکاران [۳۸] برای بهینه سازی سامانه (CH₄-TEG) باعث کاهش خطای پیش بینی مدل از ۲۶/۴۳ درصد به ۲۲ درصد شده است، که این نیز نسبت به پارامتر بهمکنش دوتایی موجود در پژوهش های قبلی که حاصل برآزش داده های تجربی VLE فاز مایع است، بهبود قابل توجهی را نشان می دهد.

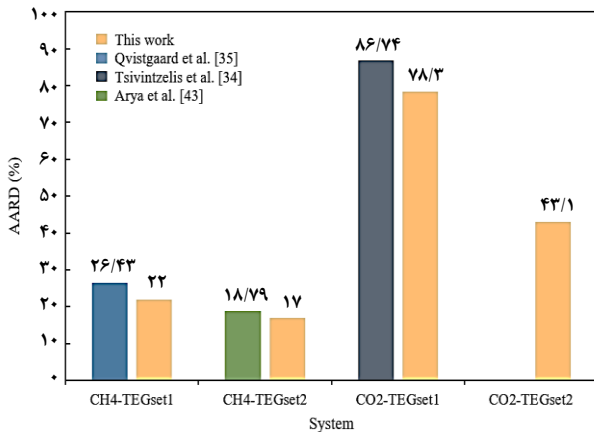
پس از آن، بهینه سازی سامانه (TEG-CO₂) با هدف انتخاب مناسب ترین پارامترهای ماده خالص TEG با استفاده از پارامترهای set1 و set2 و داده های تجربی ارزیابی شده ترمودینامیکی انجام گرفت. سامانه (TEG-CO₂) تاکنون با استفاده از پارامترهای set2 مورد بررسی قرار نگرفته است و بهینه سازی آن با این پارامترها و مقایسه با set1 می تواند مفید باشد. نتایج بهینه سازی پارامتر بهمکنش دوتایی بر اساس معادله ۱۰ برای سامانه (TEG-CO₂) در شکل ۸ و جدول ۷ ارائه شده است.

نتایج ارائه شده در شکل ۸ و جدول ۷ نشان می دهد که خطای پیش بینی مدل با استفاده از پارامترهای set1 برای داده های تجربی ارزیابی شده برابر با ۷۸/۳ درصد است. این مقدار به طور قابل توجهی نسبت به خطای ناشی از استفاده از پارامتر بهمکنش دوتایی گزارش شده در پژوهش های پیشین [۳۴] برای داده های تجربی ارزیابی شده،

جدول ۷ - پیش‌بینی‌های معادله حالت CPA برای بهینه‌سازی پارامتر برهمکنش دوتایی مطابق با معادله (۱۰) با پارامترهای set1 و set2 برای طرح 4C نسبت به داده‌های تجربی ارزیابی شده یونموتو و همکاران [۲۸] برای حلالیت TEG در CO₂

مرجع داده‌ها	T (K)	P (MPa)	y^{exp}	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	$y^{cal,set1}$	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	$y^{cal,set2}$
* [۲۸]	۳۲۳/۱۵	۲/۷۵۸	۲/۳۲۶	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۰/۸۵۲	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۲/۸۱۸
		۴/۱۳۷	۳/۳۶۶	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۰/۹۳۳	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۲/۹۸۷
		۵/۵۱۶	۳/۵۷۹	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۱/۱۱۳	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۳/۴۵۹
		۶/۸۹۵	۱۱/۷۶	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۱/۳۶۵	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۴/۱۲۴
		۸/۲۷۴	۲۸/۳۷	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۱/۶۷۳	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۴/۹۳۱
		۹/۶۵۳	۷۱/۰۹	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۲/۰۲۸	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۵/۸۴۳
	۳۳۳/۱۵	۴/۱۳۷	۵/۰۳۵	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۲/۰۸۱	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۶/۱۵۰
		۵/۵۱۶	۶/۸۶۵	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۲/۳۸۷	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۶/۸۶۵
		۱۱/۰۳۲	۱۳۷/۳	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۴/۶۵۱	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۱۲/۲۶۰
	میانگین انحراف نسبی مطلق (%)				۷۸/۳			۴۳/۱	

* داده‌های تجربی یونموتو و همکاران [۲۸] که توسط محمدی و همکاران [۱۰] و قره‌قیزی و همکاران [۳۳] ارزیابی شده‌اند.



شکل ۹ - میانگین انحراف نسبی مطلق بهینه‌سازی‌های پژوهش حاضر در مقایسه با نتایج مدل‌های پیشین

نتیجه‌گیری

در این کار، به مدل‌سازی و بهینه‌سازی حلالیت TEG در گازهای فوق‌بحرانی CH₄ و CO₂ به منظور به‌دست‌آوردن پارامتر برهمکنش دوتایی با استفاده از معادله حالت CPA پرداخته شده است. در مدل‌سازی‌ها از طرح 4C برای TEG استفاده شده است که شامل پارامترهای set1 و set2 است. در این مدل‌سازی‌ها، CH₄ و CO₂ به‌عنوان جزئی که پیوند هیدروژنی برقرار نمی‌کند در نظر گرفته شده‌اند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که داده‌های تجربی سرودان و همکاران [۳۷] در مورد حلالیت TEG در CH₄ قابل اعتماد نبوده و در تحلیل‌های بیشتر، مشخص شد که پارامترهای set2 عملکرد بهتری در مورد داده‌های تجربی و همکاران [۲] دارند، در حالی که پارامترهای set1 برای داده‌های ترنسکو و همکاران [۳۸] مناسب‌تر است. پارامترهای set2 پیش‌تر در مدل‌سازی سامانه (CO₂-TEG) به‌کار گرفته نشده است و به‌دلیل چالش‌های موجود در مدل‌سازی این سامانه با استفاده از پارامترهای set1، بررسی مجددی با این پارامترها انجام شد.

جدول ۸ - نتایج بهینه‌سازی پارامتر برهم‌کنش دوتایی بر اساس معادله ۱۰ برای سامانه‌های (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG)

سامانه	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	AARD (%)
CH ₄ -TEG _{set1}	۰/۰۵۴۱	۰/۱۱۶۳	۲۲
CH ₄ -TEG _{set2}	۰/۰۶۷۵	۰/۰۹۱۲	۱۷
CO ₂ -TEG _{set1}	۰/۰۳۳۱	۰/۰۱۱۶	۷۸/۳
CO ₂ -TEG _{set2}	۰/۰۱۸۵	۰/۰۲۸۳	۴۳/۱

در شکل ۹، میانگین انحراف نسبی مطلق حاصل از بهینه‌سازی‌های انجام‌شده در این پژوهش با استفاده از پارامترهای set1 و set2 برای سامانه‌های (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG) در مقایسه با نتایج مدل‌های پیشین نمایش داده شده است. همچنین، جدول ۸ نتایج بهینه‌سازی پارامتر برهم‌کنش دوتایی برای این سامانه‌ها را، همراه با مقادیر میانگین انحراف نسبی مطلق، ارائه می‌دهد. درنهایت، با توجه به استفاده از داده‌های تجربی ارزیابی‌شده ترمودینامیکی فاز بخار در بهینه‌سازی پارامتر برهم‌کنش دوتایی، مشخص شد که در هر دو سامانه (CH₄-TEG) و (CO₂-TEG)، پارامترهای set2 برای حلالیت TEG در CH₄ و CO₂ نتایج بهتری نسبت به پارامترهای برهم‌کنش دوتایی گزارش‌شده در پژوهش‌های پیشین که با داده‌های VLE ارزیابی‌نشده فاز مایع یا فاز بخار-مایع تنظیم شده بودند، ارائه می‌دهند. بنابراین، پارامترهای set2 برای TEG خالص، با توجه به ارائه نتایج بهتر در سامانه‌های دوتایی، به‌عنوان گزینه مناسب در مدل‌سازی‌ها پیشنهاد می‌شود.

مدل ارائه‌شده در پژوهش حاضر می‌تواند در کاربرد معادله حالت CPA در نرم‌افزار هایسیس برای شبیه‌سازی و بهینه‌سازی و ارزیابی دقیق‌تر ائتلاف گلایکول در واحد نم‌زدایی گاز طبیعی مورد استفاده قرار گیرد و گزینه بهتری نسبت به موارد گزارش‌شده در پژوهش‌های پیشین باشد. با این حال، همچنان نیاز به داده‌های تجربی معتبر بیشتری جهت بهینه‌سازی دقیق‌تر این سامانه‌ها مشاهده می‌شود.

در TEG برای CH_4 و CO_2 با استفاده از پارامترهای set2 این مدل با پارامترهای بهینه شده برهمکنش دوتایی برای شبیه سازی، بهینه سازی و ارزیابی دقیق تر ائتلاف گلیکول در واحدهای نهمزدایی گاز طبیعی پیشنهاد می شود.

برای پژوهش های آینده، پیشنهاد می شود که از معادلات حالت دیگری نظیر معادله حالت PC-SAFT [۴۹] و همچنین مدل های نیمه تجربی که اخیراً توسط صدیقیان و همکاران [۱۷]، [۵۰]، [۵۱] ارائه شده اند، استفاده شود. مقایسه نتایج حاصل از این روش ها با یافته های پژوهش حاضر می تواند به درک دقیق تر رفتار سامانه مورد مطالعه و بهبود مدل سازی های مرتبط کمک کند.

در بهینه سازی ها از پارامترهای set1 و set2 و داده های تجربی معتبر و ارزیابی شده ترمودینامیکی برای سامانه های (CH_4-TEG) و (CO_2-TEG) استفاده شده است. همچنین داده های تجربی ترنکسو و همکاران [۳۸] نیز در بهینه سازی سامانه (CH_4-TEG) با استفاده از پارامترهای set1 مورد استفاده قرار گرفته است. تابع هدف برای بهینه سازی این سامانه ها بر اساس حلالیت گلیکول در فاز گازی تعریف شده است.

میزان خطای مدل در پیش بینی داده های تجربی سامانه های (CH_4-TEG_{set1}) ، (CH_4-TEG_{set2}) ، (CO_2-TEG_{set1}) و (CO_2-TEG_{set2}) به ترتیب ۲۲٪ و ۱۷٪، ۷۸/۳٪ و ۴۳/۱٪ به منظور بهینه سازی پارامتر برهمکنش دوتایی محاسبه شده است. با توجه به نتایج بهتر حلالیت

فهرست نمادها

w	ضریب بی مرکزی	x_i	کسر مولی در فاز مایع
k_{ij}	پارامتر برهمکنش دوتایی	y_i	کسر مولی در فاز بخار
f_i	فوغاسیته	T	دما
φ_i	ضریب فوغاسیته	P	فشار
N_p	تعداد کل نقاط	$a(T)$	پارامتر انرژی
y_i^{cal}	کسر مولی محاسبه شده در فاز بخار	b	پارامتر مربوط به حجم فیزیکی
y_i^{exp}	کسر مولی تجربی در فاز بخار	V_m	حجم مولی
		R	ثابت جهانی گازها
		g	تابع توزیع شعاعی
		X_{A_i}	کسر جایگاه های A در مولکول i که با جایگاه های دیگر پیوند تشکیل نمی دهند
		$\Delta^{A_i B_j}$	استحکام تجمع بین مکان A روی مولکول i و مکان B روی مولکول j
		$\varepsilon^{A_i B_j}$	انرژی تجمعی بین مکان A روی مولکول i و مکان B روی مولکول j
		$\beta^{A_i B_j}$	حجم فعل و انفعال بین مکان A روی مولکول i و مکان B روی مولکول j
		η	جرم حجمی سیال کاهش یافته
		T_r	دمای کاهیده
		T_c	دمای بحرانی

فهرست کلمات اختصاری

Cubic Plus Association	CPA
Soave Redlich Kwong	SRK
Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory	PC-SAFT
Peng Robinson	PR
Vapor Liquid Equilibrium	VLE
Ethylene Glycol	EG
Diethylene Glycol	DEG
Triethylene Glycol	TEG
Tetraethylene Glycol	TREG

مراجع

- [1] Gas P.Q.N., *Natural Gas Processing: The Crucial Link Between Natural Gas Production and Its Transportation to Market*, Los Alamos, 20-22 (2006).
- [2] Jerinić D., Schmidt J., Fischer K., Friedel L., *Measurement of the Triethylene Glycol Solubility in Supercritical Methane at Pressures up to 9 MPa*, *Fluid Phase Equilibria*, **264**: 253-258 (2008).
- [3] Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Yazdizadeh M., Richon D., *Chrastil-Type Approach for Representation of Glycol Loss in Gaseous System*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**: 10373-10379 (2011).

- [4] Pahlavanzadeh H., Sadeghnejad S.M., Mohammadi A.H., [Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Hydrate Stability Conditions in the Methane + Cyclopentane + Tetra-N-Butyl Ammonium Chloride \(TBAC\) Aqueous Solution System](#), *Fluid Phase Equilibria*, **582**: 114079 (2024).
- [5] Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D., Naidoo P., Ramjugernath D., [Application of Gas Hydrate Formation in Separation Processes: A Review of Experimental Studies](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **46**: 62-71 (2012).
- [6] Valadan Zoj A.M., Javanmardi J., Rasoolzadeh A., Mohammadi A.H., [Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Methane Hydrate Dissociation Conditions in the Presence of Diglycolamine Aqueous Solution](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**: 13683-13693 (2022).
- [7] Rasoolzadeh A., Bakhtyari A., Sedghamiz M.R., Javanmardi J., Nasrifar K., Mohammadi A.H., [A Thermodynamic Framework for Determination of Gas Hydrate Stability Conditions and Water Activity in Ionic Liquid Aqueous Solution](#), *Journal of Molecular Liquids*, **347**: 118358 (2022).
- [8] Azimi A., Javanmardi J., Mohammadi A.H., [Development of Thermodynamic Frameworks for Modeling of Clathrate Hydrates Stability Conditions in Porous Media](#), *Journal of Molecular Liquids*, **329**: 115463 (2021).
- [9] Ghiasi M.M., Mohammadi A.H., Zendehboudi S., [Modeling Stability Conditions of Methane Clathrate Hydrate in Ionic Liquid Aqueous Solutions](#), *Journal of Molecular Liquids*, **325**: 114804 (2021).
- [10] Mohammadi A.H., Eslamimanesh A., Yazdizadeh M., Richon D., [Glycol Loss in a Gaseous System: Thermodynamic Assessment Test of Experimental Solubility Data](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**: 4012-4016 (2011).
- [11] Sodeifian G., Sajadian S.A., [Investigation of Essential Oil Extraction and Antioxidant Activity of Echinophora Platyloba DC. Using Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **121**: 52-62 (2017).
- [12] Sodeifian G., Azizi J., Ghoreishi S.M., [Response Surface Optimization of Smyrnum Cordifolium Boiss \(SCB\) Oil Extraction Via Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **95**: 1-7 (2014).
- [13] Sodeifian G., Saadati Ardestani N., Sajadian S.A., Ghorbandoost S., [Application of Supercritical Carbon Dioxide to Extract Essential Oil from Cleome Coluteoides Boiss: Experimental, Response Surface and Grey Wolf Optimization Methodology](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **114**: 55-63 (2016).
- [14] Sodeifian G., Sajadian S.A., Saadati Ardestani N., [Supercritical Fluid Extraction of Omega-3 from Dracocephalum Kotschyi Seed Oil: Process Optimization and Oil Properties](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **119**: 139-149 (2017).
- [15] Sodeifian G., Ghorbandoost S., Sajadian S.A., Saadati Ardestani N., [Extraction of Oil from Pistacia Khinjuk Using Supercritical Carbon Dioxide: Experimental and Modeling](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **110**: 265-274 (2016).

- [16] Sodeifian G., Ardestani N.S., Sajadian S.A., Moghadamian K., [Properties of Portulaca Oleracea Seed Oil Via Supercritical Fluid Extraction: Experimental and Optimization](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **135**: 34-44 (2018).
- [17] Sodeifian G., Nateghi H., Razmimanesh F., [Measurement and Modeling of Dapagliflozin Propanediol Monohydrate \(an Anti-Diabetes Medicine\) Solubility in Supercritical CO₂: Evaluation of New Model](#), *Journal of CO₂ Utilization*, **80**: 102687 (2024)
- [18] Sodeifian G., Sajadian S.A., Razmimanesh F., Ardestani N.S., [A Comprehensive Comparison Among Four Different Approaches for Predicting the Solubility of Pharmaceutical Solid Compounds in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**: 2097-2116 (2018).
- [19] Sodeifian G., Sajadian S.A., [Solubility Measurement and Preparation of Nanoparticles of an Anticancer Drug \(Letrozole\) Using Rapid Expansion of Supercritical Solutions with Solid Cosolvent \(RESS-SC\)](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **133**: 239-252 (2018).
- [20] Saadati Ardestani N., Sodeifian G., Sajadian S.A., [Preparation of Phthalocyanine Green Nano Pigment Using Supercritical CO₂ Gas Antisolvent \(Gas\): Experimental and Modeling](#), *Heliyon*, **6**: e04947 (2020).
- [21] Razmimanesh F., Sodeifian G., Sajadian S.A., [An Investigation into Sunitinib Malate Nanoparticle Production by US-Resolv Method: Effect of Type of Polymer on Dissolution Rate and Particle Size Distribution](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **170**: 105163 (2021).
- [22] Ameri A., Sodeifian G., Sajadian S.A., [Lansoprazole Loading of Polymers by Supercritical Carbon Dioxide Impregnation: Impacts of Process Parameters](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **164**: 104892 (2020).
- [23] Fathi M., Sodeifian G., Sajadian S.A., [Experimental Study of Ketoconazole Impregnation into Polyvinyl Pyrrolidone and Hydroxyl Propyl Methyl Cellulose Using Supercritical Carbon Dioxide: Process Optimization](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **188**: 105674 (2022).
- [24] Sodeifian G., Sajadian S.A., Honarvar B., [Mathematical Modelling for Extraction of Oil from Dracocephalum Kotschyi Seeds in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Natural Product Research*, **32**: 795-803 (2018).
- [25] Sodeifian G., Sajadian S.A., Saadati Ardestani N., [Experimental Optimization and Mathematical Modeling of the Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from Eryngium Billardieri: Application of Simulated Annealing \(SA\) Algorithm](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **127**: 146-157 (2017).
- [26] Daneshyan S., Sodeifian G., [Synthesis of Cyclic Polystyrene in Supercritical Carbon Dioxide Green Solvent](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **188**: 105679 (2022).
- [27] Kaminishi G.-I., Takano S., Yokoyama C., Takahashi S., Takeuchi K., [Concentration of Triethylene Glycol, Diethylene Glycol and Ethylene Glycol in Supercritical Carbon Dioxide up to 16 MPa at 313.15 and 333.15 K](#), *Fluid Phase Equilibria*, **52**: 365-372 (1989).
- [28] Yonemoto T., Charoensombut-Amon T., Kobayashi R., [Solubility of Triethylene Glycol in Supercritical CO₂](#), *Fluid Phase Equilibria*, **55**: 217-229 (1990).

- [29] Jerinić D., Schmidt J., Fischer K., Friedel L., [Measurement of the Triethylene Glycol Solubility in Supercritical Methane at Pressures up to 9 MPa](#), *Fluid Phase Equilibria*, **264**: 253-258 (2008).
- [30] Derawi S.O., Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M., Stenby E.H., [Application of the Cpa Equation of State to Glycol/Hydrocarbons Liquid-Liquid Equilibria](#), *Fluid Phase Equilibria*, **209**: 163-184 (2003).
- [31] Breil M.P., Kontogeorgis G.M., [Thermodynamics of Triethylene Glycol and Tetraethylene Glycol Containing Systems Described by the Cubic-Plus-Association Equation of State](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 5472-5480 (2009).
- [32] Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Stenby E.H., [Modeling Phase Equilibria for Acid Gas Mixtures Using the CPA Equation of State. Part II: Binary Mixtures with CO₂](#), *Fluid Phase Equilibria*, **306**: 38-56 (2011).
- [33] Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Eskandari S., Richon D., [Assessment test for Glycol Loss in Gaseous System](#), *Fuel Processing Technology*, **115**: 254-260 (2013).
- [34] Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., [Modelling Phase Equilibria for Acid Gas Mixtures Using the CPA Equation of State. Part VI. Multicomponent Mixtures with Glycols Relevant to Oil and Gas and to Liquid or Supercritical CO₂ Transport Applications](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **93**: 305-319 (2016).
- [35] Qvistgaard D., Kruger F., Liang X., Kontogeorgis G.M., von Solms N., [New Association Schemes for Tri-Ethylene Glycol: Cubic-Plus-Association Parameterization and Uncertainty Analysis](#), *Fluid Phase Equilibria*, **551**: 113254 (2022).
- [36] Qvistgaard D., Trancoso J., Solbraa E., Vikre Danielsen M., Panteli E., Kontogeorgis G.M., von Solms N., [Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling of Triethylene Glycol, Water, and Natural Gas Mixtures at 6.0, 9.0 and 12.5 MPa](#), *Fluid Phase Equilibria*, **565**: 113660 (2023).
- [37] Soroodan E., El-Okazy M.A., Macario E., Kentish S.E., [Triethylene Glycol Solubility in High-Pressure Methane: New Experimental Data at 40 to 60° C](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **63**: 2895-2900, (2024).
- [38] Trancoso J., Solbraa E., Kontogeorgis G.M., Liang X., von Solms N., [Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Cubic-Plus-Association Modeling of Triethylene Glycol Systems](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **68**: 127-137 (2024).
- [39] Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Yakoumis I.V., Tassios D.P., [An Equation of State for Associating Fluids](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**: 4310-4318 (1996).
- [40] Michelsen M.L., Hendriks E.M., [Physical Properties from Association Models](#), *Fluid Phase Equilibria*, **180**: 165-174 (2001).
- [41] Folas G.K., [Modeling of Complex Mixtures Containing Hydrogen Bonding Molecules](#), Technical University of Denmark (2006).
- [42] Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Stenby E.H., [Modeling Phase Equilibria for Acid Gas Mixtures Using the Cpa Equation of State. I. Mixtures with H₂S](#), *AIChE Journal*, **56**: 2965-2982 (2010).

- [43] Arya A., Maribo-Mogensen B., Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., [Process Design of Industrial Triethylene Glycol Processes Using the Cubic-Plus-Association \(Cpa\) Equation of State](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**: 11766-11778 (2014).
- [44] Wilson G.M., [Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing](#), *Journal of the American Chemical Society*, **86**: 127-130 (1964).
- [۴۵] خوش آرای، ش.، نیک سیرت، م.، رضاخانی، ن.، کاربرد نرم افزار متلب در محاسبات ترمودینامیکی، انتشارات سازمان جهاد دانشگاهی تهران (۱۴۰۲).
- [46] Trancoso J., Qvistgaard D., Danielsen M.V., Panteli E., Solbraa E., Kontogeorgis G.M., von Solms N., [Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Cubic-Plus-Association Modeling of Triethylene Glycol+ Water+ Methane Systems at 6.0 and 12.5 MPa](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **68**: 127-137 (2022).
- [47] Jou F.-Y., Deshmukh R.D., Otto F.D., Mather A.E., [Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gases and Lower Alkanes in Triethylene Glycol](#), *Fluid Phase Equilibria*, **36**: 121-140 (1987).
- [48] Wilson G.M.W.L.C., Wilding W.V., [Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on Four Binary Mixtures](#), *AIChE Symp*, **85**: 25-43 (1989).
- [49] Gross J., Sadowski G., [Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**: 1244-1260 (2001).
- [50] Sodeifian G., Bagheri H., Masihpour F., Rajaei N., Arbab Nooshabadi M., [Niclosamide Piperazine Solubility in Supercritical CO₂ Green Solvent: A Comprehensive Experimental and Modeling Investigation](#), *Journal of CO₂ Utilization*, **91**: 102995 (2025).
- [51] Sodeifian G., Razmimanesh F., Sajadian S.A., [Solubility Measurement of a Chemotherapeutic Agent \(Imatinib Mesylate\) in Supercritical Carbon Dioxide: Assessment of New Empirical Model](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **146**: 89-99 (2019).