

# مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت کربن دی اکسید در محلول آبی متیل دی اتانول آمین با استفاده از معادله حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA)

سید حمید حسینی، امیرعباس ایزدپناه\*<sup>+</sup>، حسین رهیده

بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، گروه مهندسی شیمی

**چکیده:** در این کار، تعادل بخار مایع (VLE) سامانه سه تایی کربن دی اکسید (۱)-آب (۲)-متیل دی اتانول آمین (۳) در بازه‌ی گسترده دما (۳۱۳-۴۳۳ K)، فشار (۰.۷۷۵-۴۹۳۰ kPa) و درصد وزنی متیل دی اتانول آمین (۵-۷۵) با استفاده از معادله‌ی حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA) مدل‌سازی شد. مدل سازی سامانه سه تایی کربن دی اکسید - آب - متیل دی اتانول آمین با دو روش متفاوت صورت پذیرفت. روش اول: بهینه سازی پارامترهای انرژی و حجم تجمعی با فرض این که مقدار پارامتر برهم‌کنش دوتایی ( $k_{ij}$ ) بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین برابر با صفر باشد. روش دوم: متوسط گیری از مقدارهای انرژی تجمعی به دست آمده در دماهای گوناگون و در درصد‌های وزنی متفاوت متیل دی اتانول آمین و استفاده از آن برای بهینه سازی پارامتر حجم تجمعی و نیز پارامتر برهم‌کنش دوتایی بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین. در هر دو روش کربن دی اکسید با دو حالت گوناگون در نظر گرفته شد: (۱) به عنوان یک مولکول تجمعی با طرح تجمعی 4C و 3B (۲) به عنوان یک مولکول غیرتجمعی. نتیجه‌های به دست آمده در این کار هم‌خوانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برای سامانه سه تایی دارد. مقایسه‌ی نتیجه‌های به دست آمده از مدل Clegg-Pitzer و مدل N-Wilson-NRF نشان می‌دهد که نتیجه‌های به دست آمده از مدل CPA نسبت به هر دو مدل رضایت بخش‌تر است. هم چنین نتیجه‌های به دست آمده از به کار بردن طرح تجمعی 4C برای کربن دی اکسید در معادله حالت CPA خطای کمتری را نسبت به طرح تجمعی 3B و بدون طرح تجمعی برای کربن دی اکسید، نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** مواد تجمعی؛ کربن دی اکسید؛ تعادل فازی؛ معادله‌ی حالت CPA؛ متیل دی اتانول آمین.

**KEY WORDS:** Molybdenum; Molybdenite concentrate; Electrooxidation; Energy consumption, Electrolysis.

## مقدمه

با استفاده از محلول‌های آبی آلکانول آمین به صورت گسترده در مقیاس صنعتی در حال انجام است. برای توسعه فرایندهای به دست آمده از سوختن، اولین گام مدل سازی ترمودینامیکی تعادل

گاز طبیعی دارای ناخالصی‌هایی مانند کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید می‌باشد. یکی از روش‌های جداسازی این ناخالصی‌ها استفاده از محلول‌های آلکانول آمین‌ها می‌باشد. جذب کربن دی اکسید

\*E-mail: izadpanah@pgu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

جذب گازهای اسیدی با محلول‌های آمین استفاده کردند [۱۶]. در این رویکرد هیچ واکنش شیمیایی خاصی گنجانده نشده و برای مدل‌سازی از این واکنش‌ها استفاده نمی‌شود و به نظر می‌رسد که به جای واکنش‌های شیمیایی از تجمع بین مولکول‌های آمین و کربن دی‌اکسید و آب استفاده شده است. نصری‌فر و تفضل تعادل بخار - مایع گازهای اسیدی به وسیله محلول‌های آمین را با استفاده از تئوری آماری سیال تجمعی با زنجیره نامنظم (PC-SAFT) ارائه کردند [۱۷].

یکی از معادله‌های حالتی که در دهه گذشته برای مدل‌سازی تعادل‌های فاز گوناگون (و در بسیاری از زمینه‌ها) ارائه شده، معادله حالت CPA می‌باشد. تسی وینت زلیس و همکاران تعادل‌های فاز مخلوط‌های شامل کربن دی‌اکسید را با استفاده از معادله حالت تجمعی مکعبی (CPA) مدل‌سازی کردند. آن‌ها با استفاده از معادله حالت CPA مخلوط‌های دوتایی شامل کربن دی‌اکسید را با آب، الکل و گلیکول مدل‌سازی کردند [۱۸]. ماریانا و همکاران معادله CPA را برای مدل‌سازی سامانه‌های شامل  $\text{CO}_2$  و آلکان‌ها، الکل‌ها، اسیدها و استرها به کار گرفتند [۱۹].

کارشولم و همکاران [۲۰] پارامترهای معادله‌ای حالت CPA را برای آمین‌ها ارائه کردند. آن‌ها پارامترهای معادله حالت CPA را از برازش داده‌های فشار بخار و دانسیته مایع اشباع به دست آوردند. آن‌ها پارامترهای معادله‌ای حالت CPA را برای اتیل آمین، دی‌اتیل آمین و متیل آمین با در نظر گرفتن طرح تجمعی ۲B برای این آمین‌ها به دست آوردند. آن‌ها برای اتیل آمین طرح ۲B را در نظر گرفته و برای دی‌اتیل آمین و متیل آمین، هم طرح ۲B و هم طرح ۳B را در نظر گرفته که با توجه به نتیجه‌های بسیار خوب طرح ۲B برای ۲ آمین یاد شده، طرح ۲B را نسبت به طرح ۳B در نظر گرفتند.

آولاند و همکاران [۲۱] پارامترهای معادله حالت CPA را برای ۳ آمین MEA، DEA و MEDA ارائه کردند. این پارامترها با استفاده از داده‌های فشار بخار و دانسیته مایع اشباع به دست آمده‌اند. در این کار برای MEA دو طرح تجمعی ۲B و ۴C در نظر گرفته شد. تفاوت بین طرح ۲B و ۴C بزرگ بودن پارامترهای مدل شده در این سامانه برای طرح ۲B است، که این نشان‌دهنده‌ی کیفیت بهتر طرح ۴C در برابر طرح ۲B است. با توجه به این که طرح ۴C نسبت به طرح ۲B بهتر بود، بنابراین برای هر سه آلکانول آمین، طرح ۴C در نظر گرفته شده است.

بخار - مایع (VLE) سامانه‌های شامل این گازها و محلول‌های آبی آلکانول آمین می‌باشد. مدل‌سازی ترمودینامیکی برای توصیف فشار جزئی  $\text{CO}_2$  در محلول‌های آبی آلکانول آمین لازم است و می‌تواند به تعیین انرژی لازم برای بازیابی آلکانول آمین‌ها کمک کند. طی چند دهه‌ی اخیر مطالعه‌های فراوانی در مورد مدل‌سازی جذب گازهای اسیدی در آمین‌ها صورت گرفته است. دانکورس و همکاران از اولین کسانی بودند که یک مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول‌های آبی آلکانول آمین را توسعه دادند. آن‌ها از ثابت شبه تعادلی برای واکنش جذب با در نظر گرفتن ضریب فعالیت برابر با یک، استفاده کردند [۱]. یکی از اولین مدل‌های گسترده توسط کنت و یزنبرگ منتشر شد. آن‌ها فشار جزئی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در محلول‌های آبی آمین را با فرض ضریب فعالیت و فوگاسیته برابر با یک و برازش ثابت تعادل واکنش برای آمین‌ها گسترش دادند [۲]. جو و همکاران حلالیت کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید را در محلول آبی متیل دی‌اتانول آمین و مونو اتانول آمین بررسی کردند [۳]. دشماخ و مثر مدلی را با توجه به محاسبه ضریب فعالیت و فوگاسیته بر اساس نظریه دبای - هوکل و معادله‌های گوگنهام گسترش دادند [۴]. اوستگن و همکاران [۵] و پوسی و روجل [۶] یک چهارچوب ترمودینامیکی برای پیش‌بینی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آبی آمین بر پایه معادله الکترولیتی NRTL را گسترش دادند. گابریلسون و همکاران با ترکیب ثابت واکنش شیمیایی و ثابت هنری یک معادله‌ی مناسب برای تخمین فشار جزئی  $\text{CO}_2$  در محلول‌های آبی آمین ارائه کردند [۷]. حق‌طلب و شجاعیان با استفاده از فاکتور غیرتصادفی و غیرالکترولیتی ویلسون (N-Wilson-NRF) مدلی برای پیش‌بینی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آبی آمین ارائه کردند [۸]. هم‌چنین حق‌طلب و تفتی حلالیت گازهای اسیدی را در محلول‌های آلکانول آمین به وسیله مدل غیر تصادفی و الکترولیتی UNIQUAC مورد مطالعه قرار دادند [۹]. گوهرخی و همکاران نیز مدلی را برای تخمین حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول‌های آبی آمین ارائه نمودند [۱۰].

آردوندو و مدیروز [۱۱]، نوقی و همکاران [۱۲]، حق‌طلب و مظلومی [۱۳]، والی و همکاران [۱۴] و چانکسی و فورست [۱۵] سامانه جذب  $\text{CO}_2$  در محلول‌های آبی آمین را بر اساس معادله‌های حالت الکترولیتی مورد بررسی قرار دادند. هم‌چنین باتون و همکاران از نظریه آماری سیال تجمعی (SAFT) برای توصیف سامانه

g تابع توزیع شعاعی است که به صورت معادله (۶) تعریف می شود.

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

و دو پارامتر  $\epsilon^{AiBj}$  و  $\beta^{AiB}$  به ترتیب پارامترهای انرژی تجمعی و حجم تجمعی می باشند.

توسعه معادله ی حالت CPA برای مخلوطها، به قوانین اختلاط برای پارامترهای a و b در بخش فیزیکی معادله حالت CPA یعنی معادله حالت SRK نیاز دارد و به طور معمول، قانونهای اختلاط کلاسیک وان دروالس به صورت زیر به کار می رود:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad , \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad , \quad b = \sum x_i b_i \quad (7)$$

همچنین توسعه معادله ی حالت CPA برای مخلوط نیازمند قانونهای ترکیب برای بخش تجمعی است که برخی از این قانونها به صورت زیر است [۱۷]:

$$\text{The Elliott rule:} \quad \Delta^{AiBj} = \sqrt{\Delta^{AiBi} \Delta^{AjBj}} \quad (8)$$

$$\text{CR-1:} \quad \epsilon^{AiBj} = \frac{\epsilon^{AiBi} + \epsilon^{AjBj}}{2} \quad , \quad \beta^{AiBj} = \sqrt{\beta^{AiBi} \beta^{AjBj}} \quad (9)$$

## نتیجه ها و بحث

### پارامترهای جزء خالص

مطابق با مدل CPA، برای ترکیبهای خالص تجمعی به سه پارامتر  $a_0$ ،  $b$ ،  $c_1$  برای بخش فیزیکی (SRK) و دو پارامتر  $\epsilon^{AiBi}$ ،  $\beta^{AiBi}$  برای بخش تجمعی مورد نیاز است. پارامترهای ترکیبهای خالص، استفاده شده در این کار در جدول ۱ گزارش شده است که این مقادارها از مرجعهای [۲۱-۲۳] اقتباس شده است.

### روش اول

برای سامانه سه تایی کربن دی اکسید، آب و متیل دی اتانول آمین احتیاج به دو پارامتر انرژی و حجم تجمعی مربوط به همه سامانههای دوتایی شامل آن مواد خالص می باشد. پارامترهای مربوط به انرژی و حجم تجمعی بین کربن دی اکسید و آب از مرجع [۱۸] برگرفته شده است که این دادهها در جدول ۲ آورده شدهاند. این پارامترها بین آب و متیل دی اتانول آمین با استفاده از معادله (۹) محاسبه شدهاند. چون دادههای تعادلی برای سامانه دو جزیی کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین وجود ندارد

با توجه به این که معادله ی حالت CPA نتیجههای رضایت بخشی برای پیش بینی ویژگیهای مواد تجمعی و مخلوطهای آنها از خود نشان داده و کاربرد این معادله حالت برای مخلوطهایی شامل کربن دی اکسید، آب و آلکانول آمینها، در این کار تلاش می شود با استفاده از این معادله حالت، حلالیت کربن دی اکسید در محلولهای آبی متیل دی اتانول آمین مورد بررسی قرار گرفته و نتیجههای به دست آمده از این کار با نتیجههای تجربی مورد مقایسه قرار گیرد تا دقت این مدل برای این نوع سامانهها مشخص شود.

## بخش نظری

معادله حالت CPA ترکیبی از معادله حالت SRK و بخش تجمعی است که به شرح زیر است:

ضریب تراکم پذیری Z برای این معادله به صورت معادله (۱) نوشته می شود.

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{assoc} \quad (1)$$

که در آن ضریب تراکم پذیری معادله ی حالت SRK به شکل زیر می باشد.

$$Z^{SRK} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)} \quad (2)$$

و ضریب تراکم پذیری مربوط به بخش تجمعی به شکل زیر می باشد:

$$Z^{assoc} = -\frac{1}{v} (1+v) \frac{\partial \ln g}{\partial v} \sum_i x_i \sum_{Ai} (1 - X_{Ai}) \quad (3)$$

که v حجم مولی،  $x_i$  کسر مولی جزء i و  $X_{Ai}$  کسری از سایتهای تجمعی A روی مولکول i است که با سایتهای دیگر پیوند بر قرار نکردهاند و با استفاده از رابطه زیر به دست می آید:

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{Bj} X_{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad (4)$$

در معادله فوق قدرت تجمعی یعنی  $(\Delta^{AiBj})$  با استفاده از معادله ی زیر تعریف می شود:

$$\Delta^{AiBj} = g(\rho) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AiBj}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad (5)$$

جدول ۱- مقادارهای پارامترهای معادله حالت CPA.

$\beta^{A_i B_j}$	$\varepsilon^{A_i B_j}$ (bar · L / mol)	Cl	b (L/mol)	$a_0$ (bar.L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Tc (K)	طرح تجمعی	سیل
۰٫۰۶۹۲	۱۶۶٫۵۵	۰٫۶۷۳۶	۰٫۰۱۴۵	۱٫۲۲۷۷	۶۴۷٫۳	۴C	آب
۰٫۰۳۳۲	۱۶۱٫۵۹	۱٫۳۳۷۱	۰٫۱۱۱۴	۲۱٫۶۵۹	۷۴۱٫۹	۴C	متیل دی اتانول آمین
-	-	۰٫۷۶۰۲	۰٫۰۲۷۲	۳٫۵۰۷۹	۳۰۴٫۲	-	کربن دی اکسید
۰٫۰۴۱۱	۵۱٫۶۸	۰٫۶۷۰۳	۰٫۰۲۸۱	۳٫۰۵۵۸		۳B	
۰٫۰۲۹۷	۳۹٫۲۳	۰٫۶۹۱۴	۰٫۰۲۸۴	۳٫۱۴۰۴		۴C	

جدول ۲- پارامترهای انرژی، حجم تجمعی و برهم کنش دوتایی بین آب و کربن دی اکسید [۱۸].

$k_{ij}$	$\beta^{CO_2-H_2O}$	$\varepsilon^{CO_2-H_2O}$ (bar.L/mol)	طرح تجمعی کربن دی اکسید
۰٫۱۲۵۲	۰٫۰۰۷۹	۱۴۲	-
۰٫۰۱۷۳	۰٫۰۰۴	۱۴۲	۳B
۰٫۰۳۰۰	۰٫۰۰۳	۱۴۲	۴C

مقدارهای بهینه‌سازی شده پارامترهای انرژی و حجم تجمعی بین  $CO_2$  و متیل دی اتانول آمین در دماهای گوناگون و در درصدهای وزنی متفاوت آمین با طرح‌های تجمعی متفاوت برای  $CO_2$ ، در جدول‌های ۳ تا ۵ گزارش شده است.

مقدارهای محاسبه شده فشار جزئی کربن دی اکسید با مقدارهای آزمایشگاهی، در شکل‌های ۱ تا ۴ مقایسه شده‌اند. با توجه به جدول‌های ۳ تا ۵ و شکل‌های ۱ تا ۴، با افزایش دما میزان انحراف از مقدارهای تجربی در همه حالت‌ها بیش‌تر شده است که این امر نشان دهنده حساسیت معادله حالت CPA نسبت به تغییر دمایی می‌باشد. هم چنین طرح تجمعی ۴C کم‌ترین میزان خطا را نسبت به دو طرح تجمعی دیگر نشان می‌دهد. بنابراین، نتیجه‌های به دست آمده از طرح تجمعی ۴C با مدل‌های N-Wilson-NRF و Clegg-Pitzer در جدول ۶ مقایسه شده است.

### روش دوم

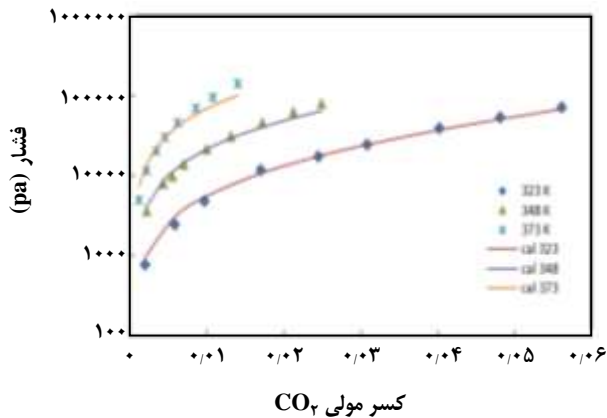
در این روش از مقدارهای پارامتر انرژی تجمعی در هر درصد وزنی آمین در دماهای متفاوت متوسط گیری شده است و با استفاده از این مقادارها، پارامتر حجم تجمعی و نیز پارامتر برهم‌کنش دوتایی بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین بهینه سازی شده است. مقدارهای پارامترهای حجم تجمعی و پارامتر برهم‌کنش دوتایی به‌دست آمده از این روش در جدول ۷ گزارش شده است.

بنابراین پارامترهای انرژی و حجم تجمعی بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین با استفاده از سامانه سه جزئی و با بهینه‌سازی به دست آمده است. افزون بر این، برای مدل‌سازی این سامانه سه تایی، پارامتر برهم‌کنش دوتایی ( $k_{ij}$ ) مربوط به سامانه‌های دوتایی شامل این مواد خالص مورد نیاز می‌باشد. در این روش پارامتر برهم‌کنش دوتایی بین آب و متیل دی اتانول آمین را برابر با  $-۰٫۰۸۷$  در نظر گرفته که این مقدار از مرجع [۲۱] اقتباس شده است. هم چنین این پارامتر بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین برابر با صفر در نظر گرفته شده است. پارامتر برهم‌کنش دوتایی بین کربن دی اکسید و آب در جدول ۲ گزارش شده است.

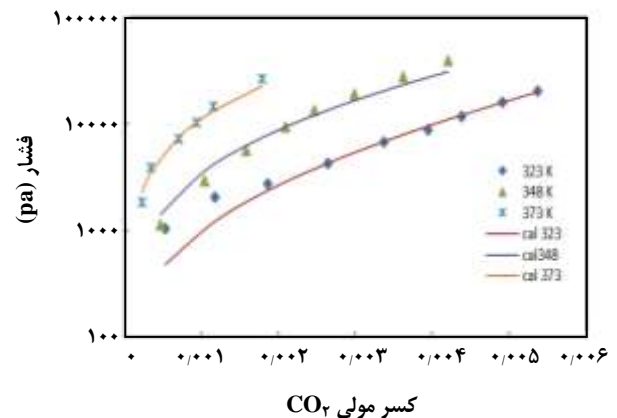
در این کار برای بهینه‌سازی پارامترهای انرژی و حجم تجمعی بین کربن دی اکسید و متیل دی اتانول آمین از سامانه سه تایی کربن دی اکسید، آب و متیل دی اتانول آمین استفاده شده و تابع هدف زیر به کار برده شده است.

$$OF = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{(P_{CO_2})_{Cal} - (P_{CO_2})_{exp}}{(P_{CO_2})_{exp}} \right| \quad (10)$$

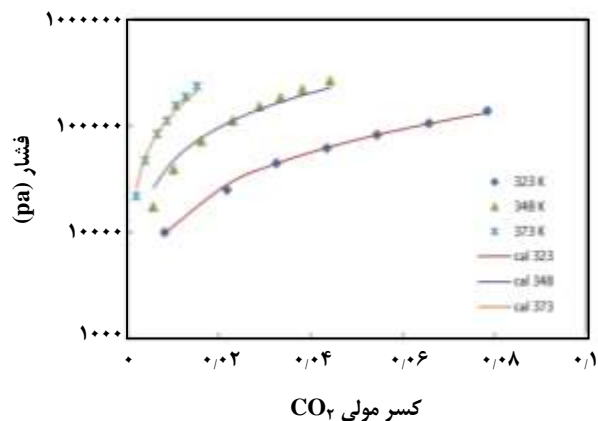
که n تعداد نقاط آزمایشگاهی،  $(P_{CO_2})_{exp}$  و  $(P_{CO_2})_{cal}$  به ترتیب مقدار محاسبه شده و آزمایشگاهی فشار جزئی  $CO_2$  در فاز گاز می‌باشند. برای محاسبه فشار جزئی کربن دی اکسید در این سامانه سه جزئی از محاسبه‌های نقطه حباب استفاده شده است.



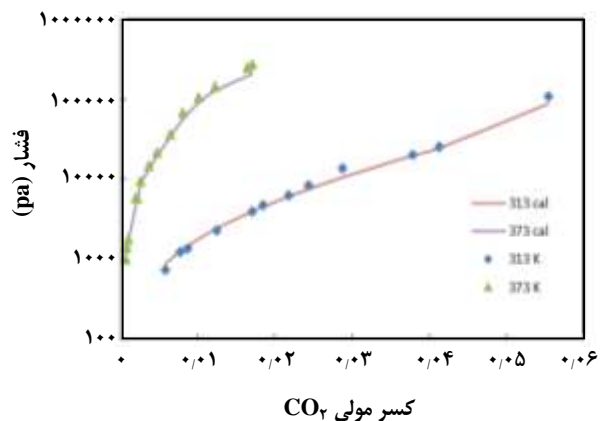
شکل ۳- مقادارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با طرح ۴C در محلول آبی حاوی ۵۰ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].



شکل ۱- مقادارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با طرح تجمعی ۴C در محلول آبی حاوی ۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].



شکل ۴- مقادارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با طرح تجمعی ۴C در محلول آبی حاوی ۷۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].



شکل ۲- مقادارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با طرح تجمعی ۴C در محلول آبی حاوی ۳۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۵].

هر چند از لحاظ ترمودینامیکی در کل انرژی تجمعی بین دو ماده تجمعی تابعی از دما می‌باشد. چون تجمع نیز در دماهای بالا ضعیف شده و با شدت کمتری رخ می‌دهد. با توجه به جدول ۷ می‌توان دید که بیش‌تر تغییرهای انرژی تجمعی بین  $\text{CO}_2$  و متیل در اتانول آمین با غلظت آمین دیده می‌شود. این رفتار در شکل ۹ نشان داده شده است.

در روش به کار برده شده در این کار برای محاسبه حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی متیل دی‌اتانول آمین تنها فرض شده است که کربن دی‌اکسید با آب و متیل دی‌اتانول آمین تجمع جانبی (پیوند هیدروژنی) برقرار می‌کند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد

در این روش نیز استفاده از طرح تجمعی ۴C نسبت به طرح‌های تجمعی دیگر به کمترین میزان خطا منجر می‌شود به همین دلیل در این کار نتیجه‌های به دست آمده از این طرح آورده شده است. مقادارهای محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با روش دوم

با مقادارهای آزمایشگاهی، در شکل‌های ۵ تا ۸ مقایسه شده‌اند. مقادارهای به دست آمده برای انرژی تجمعی در روش اول نشان می‌دهد که با دقت خوبی برای بازه دمایی به کار رفته در این کار می‌توان انرژی تجمعی بین  $\text{CO}_2$  و متیل دی‌اتانول آمین را مستقل از دما در نظر گرفت. کما این‌که در روش دوم هم این کار صورت گرفته و نتیجه‌ها با روش اول تفاوت چندانی ندارد.

جدول ۳- مقادارهای بهینه شده پارامترهای انرژی و حجم تجمعی بین کربن دی اکسید با طرح تجمعی ۴C و متیل دی اتانول آمین.

درصد وزنی MDEA	دما (کلوین)	$\varepsilon^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$ (bar.L/mol)	$\beta^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$	درصد خطای متوسط مطلق
۵	۳۲۳	۲۸۳٫۳	۰٫۰۲۷۳۲	۱۳٫۷۵
	۳۴۸	۲۸۸٫۰۷	۰٫۰۲۷۳۲	۱۴٫۸۳
	۳۷۳	۲۹۰٫۱۸	۰٫۰۲۷۳۲	۱۰٫۶۶
۱۶٫۸	۳۷۳	۲۴۸٫۰۱	۰٫۰۲۷۳۲	۲۴٫۲۵
	۴۱۳	۲۴۳٫۹۹	۰٫۰۲۷۳۲	۳۱٫۸۹
	۴۳۳	۲۳۹٫۳۷	۰٫۰۲۷۳۲	۳۲٫۱۶
۲۰٫۵	۳۲۳	۲۵۷٫۹۰	۰٫۰۱۵۷۰	۱۵٫۲۱
	۳۴۸	۲۵۹٫۷۰	۰٫۰۱۵۷۰	۱۲٫۴۰
	۳۷۳	۲۶۱٫۶۰	۰٫۰۱۵۷۰	۲۶٫۳۸
۳۰	۳۱۳	۲۳۲٫۹۵	۰٫۰۲۷۳۲	۱۲٫۵۶
	۳۵۳	۲۳۶٫۲۹	۰٫۰۲۷۳۲	۲۳٫۲۸
۳۵	۳۱۳	۲۲۷٫۵۲	۰٫۰۲۷۳۲	۸٫۲۳
	۳۷۳	۲۳۲٫۹۵	۰٫۰۲۷۳۲	۱۲٫۱۳
۵۰	۳۲۳	۲۰۴٫۳۳	۰٫۰۲۷۳۲	۹٫۰۷
	۳۴۸	۲۰۱٫۸۲	۰٫۰۲۷۳۲	۱۰٫۸۲
	۳۷۳	۱۹۶٫۷۹	۰٫۰۲۷۳۲	۱۹٫۰۱
۷۵	۳۲۳	۱۶۷٫۱۷	۰٫۰۲۷۳۲	۳٫۰۹
	۳۴۸	۱۵۸٫۹۴	۰٫۰۲۷۳۲	۱۴٫۷۲
	۳۷۳	۱۴۹٫۱۰	۰٫۰۲۷۳۲	۹٫۳۲

جدول ۴- مقادارهای بهینه شده پارامترهای انرژی و حجم تجمع بین کربن دی‌اکسید با طرح تجمع ۳B و متیل دی اتانول آمین.

درصد وزنی MDEA	دما (کلوین)	$\varepsilon^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$ (bar.L/mol)	$\beta^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$	درصد خطای متوسط مطلق
۵	۳۲۳	۳۵۰٫۵۹	۰٫۰۰۴	۱۲٫۲۷
	۳۴۸	۳۵۹٫۸۷	۰٫۰۰۴	۱۸٫۰۷
	۳۷۳	۳۶۵٫۸۰	۰٫۰۰۴	۱۱٫۰۶
۱۶٫۸	۳۷۳	۳۲۲٫۱۲	۰٫۰۰۴	۲۵٫۶۲
	۴۱۳	۳۲۴٫۸۹	۰٫۰۰۴	۳۲٫۱۵
	۴۳۳	۳۲۲٫۶۲	۰٫۰۰۴	۳۲٫۲۷
۲۰٫۵	۳۲۳	۳۱۰٫۲۰	۰٫۰۰۴	۱۶٫۲۶
	۳۴۸	۳۱۵٫۷۵	۰٫۰۰۴	۱۵٫۱۷
	۳۷۳	۳۱۹٫۵۳	۰٫۰۰۴	۲۷٫۵۳
۳۰	۳۱۳	۲۹۴٫۷۷	۰٫۰۰۵	۱۵٫۲۳
	۳۵۳	۳۰۳٫۶۰	۰٫۰۰۵	۲۶٫۳۶
۳۵	۳۱۳	۲۹۴٫۸۰	۰٫۰۰۴	۱۲٫۴۹
	۳۷۳	۳۰۹٫۰۳	۰٫۰۰۴	۱۴٫۲۶
۵۰	۳۲۳	۲۶۵٫۷۲	۰٫۰۰۵	۱۱٫۷۷
	۳۴۸	۲۶۶٫۳۱	۰٫۰۰۵	۱۱٫۲۴
	۳۷۳	۲۶۳٫۹۰	۰٫۰۰۵	۱۹٫۰۹
۷۵	۳۲۳	۲۲۶٫۴۰	۰٫۰۰۵	۳٫۰۵
	۳۴۸	۲۲۰٫۹۱	۰٫۰۰۵	۱۴٫۲۹
	۳۷۳	۲۱۳٫۸۰	۰٫۰۰۵	۹٫۱۹

جدول ۵ - مقدارهای بهینه شده پارامترهای انرژی و حجم تجمعی بین کربن دی اکسید بدون طرح تجمعی و متیل دی اتانول آمین.

درصد وزنی MDEA	دما (کلوین)	$\varepsilon^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$ (bar.L/mol)	$\beta^{\text{CO}_2\text{-MDEA}}$	درصد خطای متوسط مطلق
۵	۳۲۳	۳۶۶٫۱۰	۰٫۱۰۰۵	۱۱٫۷۷
	۳۴۸	۳۷۵٫۷۰	۰٫۱۰۰۵	۱۷٫۹۹
	۳۷۳	۳۷۶٫۵۰	۰٫۱۰۰۵	۱۱٫۰۷
۱۶٫۸	۳۷۳	۳۴۰٫۶۲	۰٫۱۰۰۴	۲۲٫۵۲
	۴۱۳	۳۳۷٫۵۹	۰٫۱۰۰۴	۳۱٫۶۳
	۴۳۳	۳۳۱٫۷۲	۰٫۱۰۰۴	۳۲٫۴۵
۲۰٫۵	۳۲۳	۳۳۴٫۴۰	۰٫۱۰۰۴	۱۲٫۸۸
	۳۴۸	۳۳۶٫۷۰	۰٫۱۰۰۴	۱۲٫۰۱
	۳۷۳	۳۳۹٫۴۴	۰٫۱۰۰۴	۳۶٫۰۱
۳۰	۳۱۳	۳۲۰٫۱۱	۰٫۱۰۰۵	۱۳٫۱۶
	۳۵۳	۳۲۶٫۴۰	۰٫۱۰۰۵	۲۴٫۸۹
۳۵	۳۱۳	۳۱۵٫۰۸	۰٫۱۰۰۵	۸٫۳۶
	۳۷۳	۳۲۵٫۲۰	۰٫۱۰۰۵	۱۴٫۳۴
۵۰	۳۲۳	۲۸۷٫۷۵	۰٫۱۰۰۵	۵٫۰۱
	۳۴۸	۲۸۴٫۶۰	۰٫۱۰۰۵	۹٫۰۱
	۳۷۳	۲۷۹٫۲۵	۰٫۱۰۰۵	۱۸٫۰۳
۷۵	۳۲۳	۲۴۳٫۸۸	۰٫۱۰۰۵	۵٫۰۲
	۳۴۸	۲۳۲٫۷۰	۰٫۱۰۰۵	۱۱٫۹۶
	۳۷۳	۲۲۱٫۶۰	۰٫۱۰۰۵	۸٫۹۲

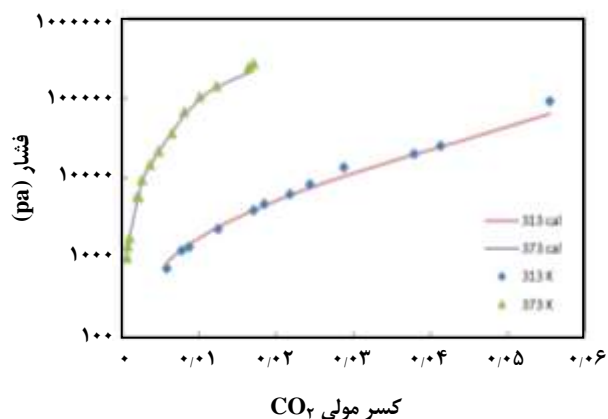
جدول ۶ - مقایسه بین نتیجه‌های به دست آمده از مدل CPA با طرح تجمعی ۴C برای CO<sub>2</sub> با سایر مدل‌ها در دماهای ۳۱۳ و ۳۷۳ کلوین در محلول آبی حاوی ۳۵ درصد آمین.

مدل	مرجع	تعداد پارامترها	درصد خطای میانگین در دماهای گوناگون
Clegg-Pitzer	[۲۶]	۵	۱۹٫۴
N-Wilson-NRF	[۸]	۶	۲۵٫۷
CPA	این کار	۲	۱۰٫۲

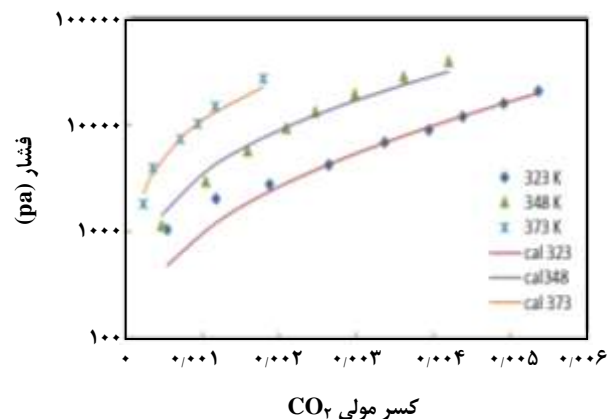


جدول ۷ - مقادیرهای بهینه شده پارامترهای حجم تجمعی ( $\beta^{AB}$ ) و ضریب اثر متقابل ( $k_{ij}$ ) بین کربن دی اکسید با طرح تجمعی ۴C و متیل دی اتانول آمین.

درصد وزنی MDEA	دما (کلوین)	$\epsilon^{CO_2-MDEA}$ (bar.L/mol)	$\beta^{CO_2-MDEA}$	$k_{CO_2-MDEA}$	درصد خطای متوسط مطلق
۵	۳۲۳	۲۸۷،۱۸	۰،۲۳۶۴	۰،۰۰۱۸۰	۱۳،۷۲
	۳۴۸		۰،۲۸۱۳	۰،۰۰۱۱۰	۱۴،۸۱
	۳۷۳		۰،۳۰۲۰	۰،۰۰۲۱۰	۱۰،۵۷
۱۶،۸	۳۷۳	۲۴۳،۷۹	۰،۳۱۳۲	۰،۰۰۳۰۰	۲۴،۲۳
	۴۱۳		۰،۲۷۴۶	۰،۰۰۲۰۰	۳۱،۸۹
	۴۳۳		۰،۲۴۲۲	۰،۰۰۴۰۰	۳۲،۱۵
۲۰،۵	۳۲۳	۲۵۹،۷۳	۰،۱۴۷۸	۰،۰۰۰۶۰	۱۵،۲۵
	۳۴۸		۰،۱۵۷۲	۰،۰۰۰۸۰	۱۲،۳۹
	۳۷۳		۰،۱۶۵۰	۰،۰۰۰۹۰	۲۶،۲۹
۳۰	۳۱۳	۲۳۴،۶۲	۰،۲۵۶۷	-۰،۰۰۲۰۰	۱۲،۵۱
	۳۵۳		۰،۲۸۶۸	-۰،۰۰۱۰۰	۲۲،۹
۳۵	۳۱۳	۲۳۰،۷۴	۰،۲۴۱۲	۰،۰۰۲۱۰	۸،۲۱
	۳۷۳		۰،۲۹۰۹	۰،۰۰۱۰۰	۷،۵
۵۰	۳۲۳	۲۰۰،۹۸	۰،۳۱۰۰	۰،۰۰۱۰۰	۹،۰۶
	۳۴۸		۰،۲۸۷۴	۰،۰۰۱۰۰	۱۰،۵۶
	۳۷۳		۰،۲۳۸۷	۰،۰۰۱۳۰	۱۹،۰۳
۷۵	۳۲۳	۱۵۸،۴۰	۰،۳۷۹۰	-۰،۰۰۰۱۰	۳،۰۸
	۳۴۸		۰،۲۷۸۸	-۰،۰۰۰۲۰	۱۴،۷۶
	۳۷۳		۰،۲۰۱۴	-۰،۰۰۰۳۱	۹،۳۲



شکل ۶ - مقادیرهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی اکسید با استفاده از روش دوم و طرح تجمعی ۴C در محلول آبی دارای ۳۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۵].



شکل ۷ - مقادیرهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی اکسید با استفاده از روش دوم و طرح تجمعی ۴C در محلول آبی دارای ۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].

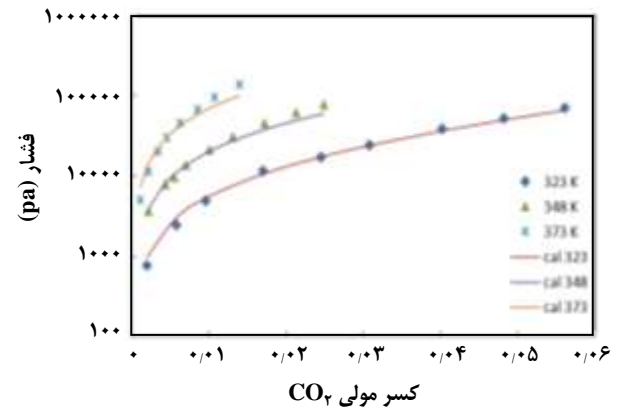
که در غلظت‌های بالای آمین این تجمع کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از این موضوع باشد که یا سازوکار جذب کربن دی‌اکسید در آمین در غلظت‌های بالاتر تغییر می‌کند یا تجمع جانبی بین کربن دی‌اکسید و متیل دی‌اتانول آمین در غلظت‌های بالاتر آمین کم می‌شود و چون طرح انتخاب شده برای کربن دی‌اکسید طرح تجمعی ۴C است که در این طرح تجمعی کربن دی‌اکسید می‌تواند با چهار سایت با مولکول‌های دیگر ایجاد پیوند تجمعی کند بنابراین برای این که تجمع کم شود مقدار انرژی تجمعی کم شده است.

### نتیجه‌گیری

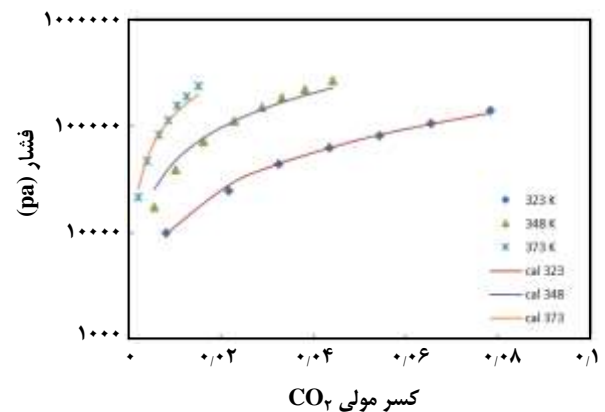
در این کار، تعادل بخار - مایع (VLE) سامانه سه تایی کربن دی‌اکسید - آب - متیل دی‌اتانول آمین در دماهای گوناگون و در درصدهای وزنی متفاوت متیل دی‌اتانول آمین به منظور محاسبه حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول متیل دی‌اتانول آمین با استفاده از معادله‌ی حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA) مدل‌سازی شده است. نتیجه‌های به دست آمده از هر دو روش بسیار همانند می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده با استفاده از معادله‌ی حالت CPA هم خوانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برای سامانه سه تایی دارد. نتیجه‌های به دست آمده از طرح تجمعی ۴C نسبت به طرح تجمعی ۳B و بدون طرح تجمعی خطای کمتری را نشان می‌دهد. مقایسه‌ی نتیجه‌های به دست آمده از این کار با مدل‌های (Clegg-Pitzer) و (N-Wilson-NRF) در ۳۵ درصد وزنی متیل دی‌اتانول آمین نشان می‌دهد که نتیجه‌های به دست آمده از مدل CPA و طرح تجمعی ۴C برای  $\text{CO}_2$  نسبت به دو مدل دیگر رضایت بخش‌تر است. با توجه به نتیجه‌ها، با افزایش دما میزان انحراف از مقدارهای تجربی در همه حالاتها بیشتر شده است که این امر نشان دهنده حساسیت معادله حالت CPA نسبت به تغییرهای دمایی می‌باشد.

### فهرست نمادها

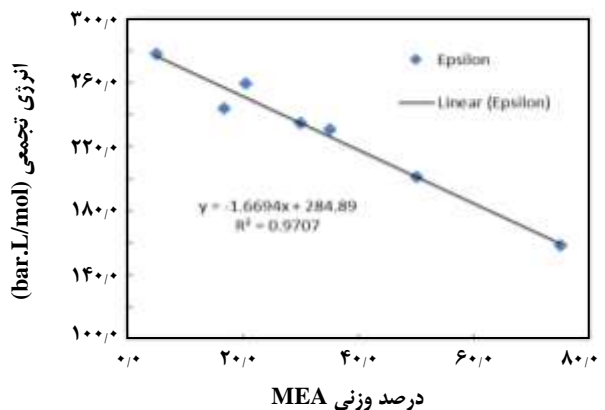
$a_0$	پارامتر انرژی، $\text{bar}\cdot\text{dm}^6/\text{mol}^2$
$A_i$	سایت A در مولکول i
$B_j$	سایت B در مولکول j
B	پارامتر حجم، $\text{dm}^3/\text{mol}$
c1	پارامتر انرژی
G	تابع توزیع شعاعی
$k_{ij}$	ارامتر برهم کنش دوجزیبی



شکل ۷- مقدارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با استفاده از طرح ۴C در محلول آبی دارای ۵۰ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].



شکل ۸- مقدارهای تجربی و محاسبه شده فشار جزئی کربن دی‌اکسید با استفاده از روش دوم و طرح تجمعی ۴C در محلول آبی دارای ۷۵ درصد وزنی آمین، داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴].



شکل ۹- تغییر انرژی تجمعی به دست آمده بین  $\text{CO}_2$  و متیل دی‌اتانول آمین با تغییر درصد وزنی آمین.

$\beta^{AiBj}$	پارامتر حجم تجمعی	P	فشار
$\varepsilon^{AiBj}$	پارامتر انرژی تجمعی، $\text{bar}\cdot\text{dm}^3/\text{mol}$	T	دما
$\rho_i$	دانسیته مولی	R	ثابت گازها
$\Delta^{AiBj}$	قدرت تجمعی	U	حجم مولی
		$x_i$	جزء مولی ماده i در فاز مایع
		$X_{Ai}$	کسری از سایت‌های تجمعی A روی مولکول i
			که پیوند برقرار نکرده‌اند
		Z	ضریب تراکم پذیری
	تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۶		

## مراجع

- [1] Danckwerts P.V., McNeil K.M., [The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis](#), *Trans. Inst. Chemical Engineers*, **45**: 32-49 (1967).
- [2] Kent R.L., Eisenberg B., [Better Data for Amine Treating](#), *Hydrocarbon Process*, **55**: 87-90 (1976).
- [3] Jou F.Y., Mather A.E., Otto F.D., [Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **21**: 539-544 (1982).
- [4] Deshmukh R.D., Mather A.E., [A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions](#), *Chemical Engineering Science*, **36**: 355-362 (1981).
- [5] Austgen D.M., Rochelle G.T., Chen C.C., [Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous MDEA and CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**: 543-555 (1991).
- [6] Posey M.L., Rochelle G.T., [A thermodynamic Model of Methyldiethanolamine-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Water](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**: 3944-3953 (1997).
- [7] Gabrielsen J., Michelsen M.L., Stenby E.H., Kontogeorgis G.M., [A Model for Estimating CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Alkanolamines](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**: 3348-3354 (2005).
- [8] Haghtalab A., Shojaeian A., [Modeling Solubility of Acid gases in Alkanolamines Using the Nonelectrolyte Wilson-Nonrandom Factor Model](#), *Fluid Phase Equilibria*, **289**: 6-14 (2010).
- [9] Haghtalab A., Dehghani Tafti M., [Electrolyte Uniquac-NRF Model to Study the Solubility of Acid Gases in Alkanolamines](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**: 6053-6060 (2007).
- [10] Goharrokhi M., Taghikhani V., Ghotbi C., Safekordi A.A., Najibi H., [Correlation and Prediction of Solubility of CO<sub>2</sub> in Amine Aqueous Solutions](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29**(1): 111-124 (2010).

- [11] Téllez-Arredondo P., Medeiros M., [Modeling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Solubilities in Aqueous Alkanolamine Solutions via an Extension of the Cubic-Two-State Equation of State](#), *Fluid Phase Equilibria*, **344**: 45-58 (2013).
- [12] Zoghi A.T., Feyzi F., Dehghani M.R., [Modeling CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous N-Methyldiethanolamine Solution by Electrolyte Modified Peng-Robinson Plus Association Equation of State](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**: 9875-9885 (2012).
- [13] Haghtalab A., Mazloumi S.H., [Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State for Computation of the Solubility CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in Aqueous MDEA Solutions](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**: 6221-6230 (2010).
- [14] Vallée, G., Mougin, P., Jullian, S., Fürst, W., [Representation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Absorption by Aqueous Solutions of Diethanolamine Using an Electrolyte Equation of State](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**: 3473-3480 (1999).
- [15] Chunxi L., Fürst W., [Representation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in Aqueous MDEA Solutions Using an Electrolyte Equation of State](#), *Chemical Engineering Science*, **55**: 2975-2988 (2000).
- [16] Button J.K., Gubbins K.E., [SAFT Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine or Diethanolamine](#), *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**: 175-181 (1999).
- [17] Nasrifar Kh., Tafazzol A.H., [Vapor-Liquid Equilibria of Acid Gas-Aqueous Ethanolamine Solutions Using the PC-SAFT Equation of State](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49**: 7620-7630 (2010).
- [18] Tsvintzelis 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 CO<sub>2</sub>](#), *Fluid Phase Equilibria*, **306**: 38-56 (2011).
- [19] Oliveira M.B., Queimada A.J., Kontogeorgis G.M., Coutinho J.A.P., [Evaluation of the CO<sub>2</sub> Behavior in Binary Mixtures with Alkanes, Alcohols, Acids and Esters Using the Cubic-Plus-Association Equation of State](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **55**: 876-892 (2011).
- [20] Kaarsholm M., Derawi S.O., Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M., [Extension of the Cubic-plus-Association \(CPA\) Equation of State to Amines](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**: 4406-4413 (2005).
- [21] Avlund A.S., Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., [Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **47**: 7441-7446 (2008).
- [22] Kontogeorgis G.M., Yakoumis I.V., Meijer H., Hendriks E., Moorwood T., [Multicomponent Phase Equilibrium Calculations for Water-Methanol-Alkane Mixtures](#), *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**: 201-209 (1999).
- [23] Breil M.P., Tsvintzelis I., Kontogeorgis G.M., [Modeling of Phase Equilibria with CPA Using the Homomorph Approach](#), *Fluid Phase Equilibria*, **301**: 1-12 (2011).

- [24] Rho S-W., Yoo K-P., Lee J.S., Nam S.C., Son J.E., Min B.M., [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **42**: 1161-1164 (1997).
- [25] Chakma A. and Meisen A., [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine and N,N-Bis\(hydroxyethyl\) Piperazine Solutions](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **26**: 2461-2466 (1987).
- [26] Li Y.G., Mather A.E., [Correlation and Prediction of the Solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**: 2760-2765 (1997).