

مطالعه آزمایشگاهی و تحلیل آماری ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از روش افت فشار

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

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

چکیده: جداسازی اتان از اتیلن به عنوان یک فراورده مهم صنعتی برای دستیابی به اتیلن خالص، در صنعت از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مطالعه، محاسبه و بررسی آزمایشگاهی ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از داده‌های افت فشار در مدت زمان مشخص ۱۲ ساعت و روش گرافیکی شیخا انجام شده است. با استفاده از ضریب‌های نفوذ مولکولی به دست آمده به بررسی تأثیر دما و فشار بر سامانه پرداخته شد. همچنین برای تایید یافته‌ها از معادله‌های وایلیک-چانگ، دیاز و روش تحلیل آماری استفاده شده است. با توجه به مشاهده‌ها و نمودارهای به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما و فشار، ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در فشارهای پایین با افزایش دما تغییر زیادی نداشته ولی با افزایش فشار، افزایش دما به خوبی اثر خود را بر ضریب نفوذ مولکولی نشان می‌دهد. ضریب‌های نفوذ مولکولی محاسبه شده توسط معادله وایلیک-چانگ همپوشانی قابل قبولی با معادله شیخا نداشته است در حالی که، در معادله تجربی دیاز ضریب‌های نفوذ مولکولی مطابقت بسیار خوبی با معادله شیخا نشان می‌دهند. نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل آماری نشان داد که اگر چه با افزایش دما و فشار ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال افزایش می‌یابد ولی تأثیر افزایش فشار بر نفوذ گاز در حلال از تأثیر دما بیش تر است. همچنین تأثیر متقابل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان اگر چه کم است ولی وجود داشته و بر نفوذ گاز در حلال تأثیر می‌گذارد.

واژگان کلیدی: ضریب نفوذ مولکولی، افت فشار، تحلیل آماری، اتان

KEYWORDS: Molecular diffusion coefficient, Pressure decay, statistical analysis, ethane

مقدمه

طبیعی می‌باشند [۱]. الفین‌های سبک در صنایع شیمیایی و پتروشیمی کاربرد فراوان داشته‌اند به طوری که تولید جهانی اتیلن و پروپیلن به طور مداوم در حال رشد بوده و بیش تر فراورده‌های آن‌ها به تولید پلی اتیلن و پلی پروپیلن اختصاص داشته است [۲]. جداسازی اتیلن از اتان

از ترکیب‌های پر کاربرد صنعت پتروشیمی می‌توان الفین‌ها و پارافین‌ها را نام برد که کاربرد آن‌ها با توجه به تعداد اتم کربن آن‌ها می‌باشد. پارافین‌های سبک از متان تا بوتان به طور عمده به عنوان سوخت و برای مصرف‌های خانگی استفاده می‌گردند. متان و اتان از اجزاء اصلی گاز

*Email: s.azizi.chem@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

عزیزی و همکاران [۱۶] با استفاده از روش افت فشار به مطالعه جذب پروپیلن در حلال نرمال متیل پیرولیدون^۴ پرداختند و به عنوان نتیجه، داده‌های تعادلی، ثابت هنری و داده‌های سینتیکی گزارش شد. در این مطالعه نشان داده شد که حلالیت و نفوذ دو عامل مهم جذب گازها در مایع‌ها هستند. همچنین برای نمودار افت فشار- زمان سه منطقه حاکم بر پدیده جذب تعریف شد.

غلامی و همکاران [۱۷] با استفاده از روش افت فشار در دمای ثابت و در شرایط مرزی تعادلی، شبه تعادلی و غیرتعادلی در سطح مشترک گاز- مایع به بررسی حلالیت گاز CO₂ در آب پرداختند. مقایسه داده‌های شبیه‌سازی شده با داده‌های تجربی به دست آمده از اندازه‌گیری افت فشار نشان داده است که شرایط مرزی غیرتعادلی می‌تواند حلالیت را با تخمین بسیار خوبی پیش بینی نماید. نتیجه‌ها نشان داده است که تا وقتی همرفت، سازوکار فعال سامانه باشد حتی در زمان‌های طولانی و در اواخر زمان آزمایش، حلالیت با اندازه‌گیری نفوذ تداخل پیدا کرده و تفسیر نتیجه‌ها آزمایش نفوذ را چه در زمان‌های نخستین یا انتهای با مشکل روبه‌رو می‌نماید.

غلامی و همکاران [۱۸] به مدل‌سازی و بررسی ضریب نفوذ مولکولی گاز CO₂ در حلال NMP پرداختند. در این مطالعه جذب CO₂ در NMP با استفاده از روش افت فشار در شرایط گوناگون مورد بررسی قرار گرفت و به این نتیجه رسیدند که ضریب نفوذ CO₂ در حلال NMP با افزایش دما و فشار به صورت خطی افزایش می‌یابد. یانگ^۵ و همکاران [۱۹] برای به دست آوردن ضریب نفوذ مولکولی براساس روش افت فشار از مدل شبه تعادلی استفاده نمودند و از مقایسه نتیجه‌های به دست آمده با مدل تعادلی مشخص شد که مدل تعادلی در اصل حالت خاصی از مدل شبه تعادلی می‌باشد. عزیزی و همکاران [۲۰] به بررسی حلالیت و ضریب نفوذ دی‌اکسید کربن در پروپیلن کربنات با استفاده از روش افت فشار پرداختند و نشان داده شد که حلالیت سامانه از قانون هنری تبعیت می‌نماید. برای ارزیابی نفوذ از دو مدل متفاوت ریاضی و با در نظر گرفتن شرایط مرزی گوناگون در سطح مشترک استفاده شد. یک الگوریتم نوین برای حل معادله‌ها ایجاد شد سپس با مقایسه نتیجه‌ها به دست آمده از مدل ریاضی و داده‌های به دست آمده از روش افت فشار، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد مقاومت

به عنوان یک فراورده مهم صنعتی برای دستیابی به اتیلن خالص در صنعت از اهمیت بالایی برخوردار است، برای این منظور روش‌های گوناگون مانند تقطیر برودتی، جذب سطحی، غشایی و ... پیشنهاد شده است که هر کدام معایب خاص خود را دارد و از آن جمله می‌توان به مشکل‌های هزینه و مصرف انرژی اشاره کرد. از دیگر روش‌های با مصرف انرژی کم، می‌توان جذب توسط حلال را نام برد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای این فرایندها باشد. در این روش یافتن حلال مناسب برای جذب گاز به منظور کاهش هزینه و افزایش کارایی فرایند در اولویت قرار دارد. به همین دلیل از حلال‌های نوین گوناگون و گاهی مخلوطی از حلال‌ها استفاده می‌شود [۸-۳]. یکی از پارمترهای مهم در تعیین میزان جذب گاز در حلال تعیین ضریب نفوذ مولکولی گاز می‌باشد. ضریب نفوذ مولکولی گاز که نشان‌دهنده قدرت نفوذ گاز در مایع است نه تنها عامل مهم در درک سازوکار پیچیده پدیده انتقال جرم بوده، بلکه در طراحی انواع ستون‌های جداسازی مانند ستون تقطیر و جذب هم نقش مهمی دارد [۱۱-۹]. روش‌های بسیاری برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی وجود دارد که در این بین روش افت فشار با توجه به سهولت طراحی آزمایش و عملکرد، دقت در پاسخ دهی و صرفه اقتصادی برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۴، ۱۲].

ریاضی^۱ [۹]، ضریب نفوذ مولکولی را از حل هم‌زمان معادله‌های نفوذ گاز در مایع محاسبه نمود. ژانگ^۲ و همکاران [۱۳] با ایجاد معادله بین معادله‌های نفوذ گاز - مایع و فرض تعادل در سطح مشترک آن‌ها، روش محاسبه‌های خود را ارائه نمودند. شیخا^۳ و همکاران [۱۴] روشی گرافیکی برای تعیین ضریب نفوذ ارائه نمودند که در آن با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه ضریب نفوذ در زمان‌های اولیه آزمایش، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. کاووسی و همکاران [۱۵] با استفاده از روش افت فشار به بررسی حلالیت CO₂ در دو نمونه نفت سنگین با گرانشی‌های گوناگون پرداختند و نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش نشان داده‌است که در دمای بالاتر، افزایش فشار اولیه به‌طور کامل بر ضریب نفوذ CO₂- نفت سنگین در هر دو شرایط استاتیک و دینامیک تأثیر دارد و ضریب نفوذ CO₂ در نفت سنگین با افزایش دما و فشار، افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش گرانشی نفت، کاهش می‌یابد.

(۱) Riazi

(۳) Sheikha

(۵) Yang

(۲) Zhang

(۴) N-methyl pyrrolidone (NMP)

است. همچنین برای صحت سنجی نتیجه‌های این مطالعه از معادله‌های تجربی شناخته شده‌ای همچون معادله‌های وایلیک - چانگ^۱ و دیاز^۲ استفاده شده‌است.

بخش تجربی مواد آزمایشگاهی

نرمال متیل پیرولیدون (C_5H_9NO) با خلوص ۹۹/۸ درصد از شرکت پتروشیمی امیرکبیر در ایران و گاز اتان با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت فرافن گاز در تهران - ایران تهیه شد. نرمال متیل پیرولیدون مایعی شفاف با بویی شبیه آمین، یک ترکیب آلی با خاصیت به شدت قطبی می‌باشد که در طیف گسترده‌ای از فرایندهای صنایع پتروشیمی به‌عنوان حلال استفاده می‌شود و از آن جا که دارای فشار بخار پایین (۰/۵ میلی‌متر جیوه در دمای ۲۹۸ درجه کلین در مقایسه با ۲۳/۸ میلی‌متر جیوه برای آب در همان دما) و دمای جوش نرمال بالا (۴۷۵ کلین) در مقایسه با سایر حلال‌های پر مصرف می‌باشد، می‌توان آن را حلالی غیر فرار در نظر گرفت [۴].

دستگاه‌ها و روش انجام آزمایش

طرحواره^۳ دستگاه به کار گرفته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این دستگاه از یک محفظه میانی به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر و یک محفظه جذب با حجم ۳۷۰ میلی‌لیتر تشکیل شده است که توسط یک لوله کشی مناسب با یکدیگر در ارتباط می‌باشند و یک شیر سوزنی به عنوان شیر جداکننده بین این دو مخزن می‌تواند در صورت نیاز ارتباط را قطع یا وصل نماید. حسگر^۴ دما، دمای حلال را با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس نشان می‌دهد و مکان آن در درون محفظه جذب به گونه‌ای طراحی شده که به‌طور کامل در عمق مایع قرار گیرد. حسگر فشار هم، فشار گاز درون محفظه را با دقت ۰/۰۲ بار نمایش می‌دهد و مکان آن به گونه‌ای طراحی شده‌است تا در زمانی که شیر جداکننده^۵ بین دو محفظه بسته باشد بتواند فشار محفظه میانی را نشان دهد. برای تنظیم و کنترل دما، کل محفظه میانی، محفظه جذب و اتصال‌ها آن در یک حمام آب غوطه‌ور می‌باشد. نخست مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از حلال به درون محفظه جذب ریخته و درپوش فلنجی آن بسته می‌شود. در این زمان شیر جداکننده باز شده و توسط یک پمپ خلاء محفظه جذب، محفظه

در مقابل انتقال جرم در سراسر سطح مشترک ناچیز است، همچنین نشان داده‌شد که نفوذ مولکولی با افزایش دما افزایش یافته و با افزایش فشار اولیه کاهش می‌یابد.

در این پژوهش به‌دلیل سادگی روش انجام آزمایش، سهولت کار با دستگاه‌ها و دقت در پاسخ دهی از روش افت فشار و به منظور بررسی اثر متقابل دما و فشار برای مطالعه آزمایشگاهی ضریب نفوذ مولکولی گاز خالص اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون از روش طراحی آزمایش استفاده شده است. با توجه به اهمیت گاز اتان به عنوان یک فراورده جانبی مهم به علت جداسازی گاز اتیلن از گاز اتان و کاربردهای فراوان این گاز در صنایع پتروشیمی و همچنین با توجه به این که مطابق پژوهش‌ها و مطالعه‌های انجام شده تاکنون هیچ پژوهش همانندی در بررسی ضریب نفوذ مولکولی این گاز در حلال NMP به‌عنوان یک حلال صنعتی و پرکاربرد و مهم صورت نگرفته است، لزوم انجام این مطالعه مشخص می‌شود. نتیجه‌های به‌دست آمده از این مطالعه می‌تواند به‌عنوان داده‌های اولیه در طراحی سامانه‌های جداسازی گاز اتیلن از اتان و یا جداسازی الفین‌ها از پارافین‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد. در حال حاضر جداسازی گازهای اتیلن و اتان توسط فرایند تقطیر تبریدی صورت می‌پذیرد که فرایندی پر هزینه و با مصرف انرژی بالاست و ایجاد یک روش جایگزین با صرفه اقتصادی بالا، مهم و لازم به‌نظر می‌رسد و استفاده از روش جذب با استفاده از حلال به‌عنوان یکی از روش‌های کم هزینه و مطمئن می‌تواند جایگزین مناسبی باشد. علت انتخاب حلال نرمال متیل پیرولیدون آن است که این ماده به‌طور سنتی برای جداسازی هیدروکربن‌های الفینی از پارافینی به ویژه در زمینه جداسازی هیدروکربن‌های ۴ کربنه در صنعت پتروشیمی از دیرباز مورد استفاده بوده است از سویی پس از هر بار مصرف، با استفاده از یک سامانه ساده تبخیر، حلال قابلیت بازیابی داشته که این امر ارزش اقتصادی حلال را در صنعت مشخص می‌نماید. این حلال علاوه بر کاربرد بسیار زیادی که در جداسازی هیدروکربن‌ها دارد برای حذف گاز ترش از گاز طبیعی و گازهای سنتزی نیز قابل استفاده می‌باشد [۳۵]. در این پژوهش علاوه بر بررسی دقیق اثر دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی اندازه‌گیری شده، به بررسی اثر متقابل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز در حلال نیز پرداخته شده‌است که در مقاله‌های همانند دیده نشده

(۱) Wilke-Chang

(۳) Schematic

(۵) Isolation valve

(۲) Diaz

(۴) Sensor

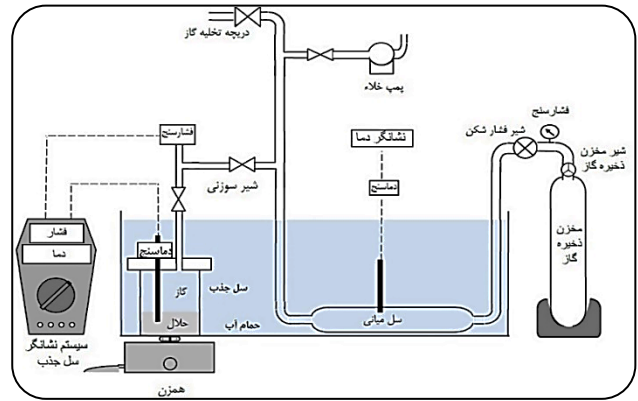
۲۹۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین و سه فشار اولیه ۱۱، ۸ و ۶ بار تکرار شد. آزمایش‌های مربوط به ضریب نفوذ باید در غیاب هم‌زن و هرگونه اغتشاش و حرکتی انجام شود تا ساختار^۱ حاکم بر انتقال جرم صرفاً نفوذ مولکولی باشد. اما به منظور اندازه‌گیری ثابت هنری و فشار تعادلی همه آزمایش‌های بالا یک بار با حضور هم‌زن نیز تکرار شد. پیش از انجام آزمایش‌ها، دستگاه از نظر هر گونه نشتی بررسی شد و صحت و دقت دستگاه‌های اندازه‌گیری بررسی و بازه خطا مشخص شد.

مدل‌سازی

در این مطالعه از معادله ایجاد شده توسط شیخا و همکاران [۱۴] استفاده شد که در زیر به بیان آن می‌پردازیم. در شکل ۲ طرحواره محفظه جذب و مبدأ و برای مثبت محور مختصات نشان داده شده است. با توجه به بالا بودن فشار بخار حلال NMP می‌توان از تبخیر آن در شرایط عملیاتی این پژوهش صرف‌نظر نمود [۱۶] و بنابراین فاز گاز را خالص در نظر گرفت. به دلیل آن که انحلال گاز در حلال باعث کاهش گرادیان دانسیته حلال در جهت گرانش می‌شود در نتیجه، جابه‌جایی طبیعی وجود نخواهد داشت. پس از اولین لحظه تماس بین گاز و مایع، گاز در فصل مشترک مایع حل می‌شود. به دلیل ایجاد گرادیان غلظت، مولکول‌های گاز در ستون مایع نفوذ می‌کنند. بنابراین در هر لحظه بالاترین غلظت گاز در فصل مشترک اتفاق می‌افتد و هر چه به سمت عمق مایع پیش رویم از غلظت گاز کاسته می‌شود. اگر در اثر حل شدن گاز در فاز مایع گرادیان دانسیته شایان توجهی به‌وجود بیاید، در سطوح بالاتر دانسیته کم‌تر و هر چقدر به سمت عمق مایع پیش می‌رویم دانسیته بیش‌تر می‌شود. بنابراین شرایط مناسبی برای جابه‌جایی آزاد درون محفظه به‌وجود نخواهد آمد و مایع درون محفظه را می‌توان به‌طور کامل ساکن در نظر گرفت. البته با توجه به حالیت کم گاز در مایع، می‌توان از تغییر دانسیته و تغییر حجم مایع در طی فرایند جذب صرف‌نظر نمود [۱۶]. با فرض این که ضریب نفوذ مولکولی مستقل از غلظت بوده و هیچ‌گونه واکنش شیمیایی اتفاق نیفتد قانون دوم فیک به صورت زیر بر مسئله حاکم است.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

که در معادله بالا، C غلظت گاز در مایع، D ضریب نفوذ مولکولی، t زمان و x مکان در ستون مایع می‌باشد. لحظه اول، زمانی است که اولین تماس بین فاز گاز و مایع برقرار می‌شود. بنابراین می‌توان



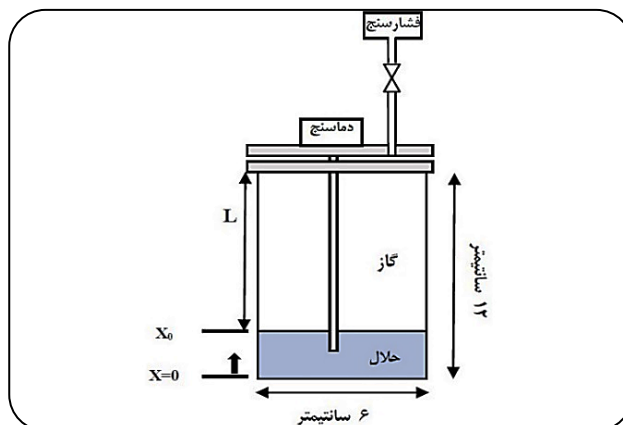
شکل ۱ - طرحواره سامانه آزمایشگاهی

میانی و همه اتصالات‌ها از هوا تخلیه می‌شود. پیش از جدا کردن پمپ خلأ شیر جداکننده بسته می‌شود. سپس مقدار معینی از گاز اتان به محفظه میانی تزریق می‌شود. وقتی فشار محفظه میانی به مقدار مورد نظر رسید اتصال کپسول خوراک قطع شده و مدتی فرصت داده می‌شود تا گاز درون محفظه میانی با حمام هم‌دم شود. حجم گاز ورودی به سامانه محفظه جذب برای انجام عملیات نفوذ مولکولی برابر است با حجم گاز درون محفظه میانی که ۵۰۰ میلی‌لیتر می‌باشد علاوه بر حجم گاز درون شلنگ‌های اتصال. حجم گاز درون شلنگ‌های اتصال با اندازه‌گیری قطر درونی و طول هر شلنگ اتصال محاسبه شد. البته برای محاسبه دقیق حجم شلنگ و اتصالات‌ها کل مسیر با مخلوط آب و صابون پر شد و از حجم آب و صابون مصرفی برای محاسبه حجم استفاده شد. علت استفاده از صابون به خاطر افزایش ترپذیری سطوح می‌باشد. در مجموع، حجم شلنگ‌های اتصال و اتصالات‌ها ۲۷۰ میلی‌لیتر محاسبه شد. به این ترتیب، حجم کل گاز تزریقی به محفظه جذب ۷۷۰ میلی‌لیتر می‌باشد. مقدار فشار گاز تزریقی باید به گونه‌ای باشد که پس از باز کردن شیر جداکننده و ورود گاز به درون محفظه جذب، فشار سامانه با فشار اولیه مورد نظر برابر باشد. در این پژوهش این کار با دقت ± 0.2 بار انجام شده است. یعنی بیش‌ترین یا کم‌ترین فشار اولیه به میزان 0.2 بار بالاتر یا کم‌تر از مقدار مورد اندازه‌گیری شد. علاوه بر تنظیم دمای گاز ورودی به محفظه جذب، محفظه میانی کمک می‌کند که گاز به یکباره وارد محفظه جذب شده و فشار اولیه بالاترین دقت ممکن ثبت شود. از لحظه باز کردن شیر جداکننده و تماس بین گاز و مایع، افت فشار گاز با گذشت زمان به صورت منظم و به مدت ۱۲ ساعت ثبت شد. آزمایش‌ها برای سه دمای ۲۷۸/۱۵،

(۱) Mechanism

جدول ۱ - درصد تغییرهای ضریب تراکم‌پذیری گاز اتان در طول آزمایش

اتان			P (بار)	T (کلوین)
$\Delta Z/Z_e$ (%)	Z_e	Z_i		
۵/۳	۰/۹۵	۰/۹	۶	۲۷۸/۱۵
۷/۵	۰/۹۳	۰/۸۶	۸	
۹/۳	۰/۸۹۳	۰/۸۱	۱۱	
۴/۱	۰/۹۶	۰/۹۲	۶	۲۹۸/۱۵
۵/۳	۰/۹۴	۰/۸۹	۸	
۷/۶	۰/۹۲	۰/۸۵	۱۱	
۲/۰	۰/۹۷	۰/۹۵	۶	۳۲۸/۱۵
۴/۱	۰/۹۶	۰/۹۲	۸	
۴/۲	۰/۹۴	۰/۹	۱۱	



شکل ۲ - طرحواره شرایط مرزی حاکم بر محفظه جذب

بر ضریب نفوذ مولکولی گاز تأثیر گذار باشد. ضریب‌های تراکم‌پذیری مورد استفاده در این مطالعه ضریب‌های تراکم‌پذیری حالت تعادل (حالت نهایی) می‌باشند که با استفاده از معادله حالت پنگ رایبسون و از مطالعه‌های پیشین انجام شده به دست آمده‌اند [۲۱]. جدول ۱ درصد تغییرهای ضریب تراکم‌پذیری گاز اتان در فشارهای مورد آزمایش از زمان آغاز آزمایش تا انتهای آن را نشان می‌دهد. از آن جا که در محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از ضریب تراکم‌پذیری حالت تعادلی استفاده شد برای محاسبه درصد تغییرها نیز از $\Delta Z/Z_e$ استفاده شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان تغییرهای ضریب تراکم‌پذیری کم‌تر از ۱۰٪ در هر آزمایش بوده لذا فرض ثابت بودن ضریب تراکم‌پذیری در معادله روش گرافیکی اول شیخا [۱۴] را می‌توان صحیح در نظر گرفت [۳۴].

حال با ثابت در نظر گرفتن ضریب تراکم‌پذیری، از معادله ۵ خواهیم داشت:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{VM}{ZRT} \frac{dP}{dt} \quad (۶)$$

همچنین نرخ جرمی گاز نفوذ کننده در حلال مایع را می‌توان از قانون اول فیک نیز محاسبه نمود:

$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad (۷)$$

با برابر قرار دادن معادله‌های (۶) و (۷) و در شرایط مرزی سطح مشترک

$$\frac{VM}{ZRT} \frac{dP}{dt} = DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0, t > 0 \quad (۸)$$

با توجه به وجود حالت تعادل در سطح مشترک می‌توان معادله بین غلظت گاز موجود در سطح مشترک و ثابت هنری را به صورت زیر بیان نمود:

$$P = K_H C \quad (۹)$$

گفت غلظت همه جا به جز فصل مشترک صفر است. بنابراین شرط اولیه به صورت زیر نوشته می‌شود

$$C(x, t) = 0, \quad t = 0, \quad 0 < x < x_0 \quad (۲)$$

با صرف نظر نمودن از مقاومت فصل مشترک می‌توان فرض کرد که فصل مشترک در وضعیت تعادل به سر می‌برد. به این معنی که غلظت در فصل مشترک در هر لحظه تابع فشار گاز در آن لحظه بوده و مقدار آن از منحنی تعادلی سامانه مورد مطالعه به دست می‌آید.

$$C(x, t) = C_{eq}, \quad t > 0, \quad x = x_0 \quad (۳)$$

از آن جا که فشار گاز در هر لحظه تغییر می‌کند، مقدار C_{eq} نیز تابع زمان می‌باشد. اما در مواردی که افت فشار گاز در طول زمان کم باشد می‌توان از تغییرهای آن صرف نظر نمود و مقدار آن را ثابت در نظر گرفت.

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

$$\frac{dC}{dx} = 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \quad (۴)$$

با در نظر گرفتن فرض‌های ذکر شده، خواهیم داشت:

$$m_g = \frac{VM}{RT} \left[\frac{P_i}{Z_i} - \frac{P}{Z} \right] \quad (۵)$$

که در آن m_g جرم گاز جذب شده، V حجم گاز، M جرم مولی گاز، Z ضریب تراکم‌پذیری گاز و R ثابت جهانی گازها بوده و پایین نویس i نشان دهنده مقدارهای اولیه می‌باشد.

همان‌گونه که می‌دانیم ضریب تراکم‌پذیری گاز تابع فشار و دما می‌باشد. بنابراین با تغییرهای فشار تغییر نموده که این تغییر می‌تواند

$$D = \left(m \frac{LMK_h}{ZRT}\right)^2 \quad (17)$$

برای محاسبه ثابت هنری از شیب خط نمودار فشار تعادلی بر حسب غلظت گاز حل شده در حلال (معادله (۹) و (۵)) و در حالت تعادلی استفاده می‌شود.

از آن جا که سامانه محفظه جذب، یک سامانه بسته فرض شده است بنابراین حجم کلی سامانه در مدت زمان انجام آزمایش ثابت خواهد بود. تعداد مول‌های اولیه فاز گاز وارد شده به سامانه جذب از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$n_{gi} = \frac{V P_i}{Z RT} \quad (18)$$

که در آن P_i فشار گاز ورودی به سامانه جذب، V حجم فاز گاز، Z ضریب تراکم‌پذیری گاز در فشار گاز تزریقی، R ثابت جهانی گازها و T دما می‌باشد.

به همین ترتیب تعداد مول‌های نهایی گاز موجود در فاز گاز از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$n_{gf} = \frac{V P_f}{Z RT} \quad (19)$$

که در آن f نشان‌دهنده حالت نهایی می‌باشد (حالت تعادل). تعداد مول‌های جذب شده در حلال از تفاوت بین تعداد مول‌های گاز در حالت اولیه (n_{gi}) و تعداد مول‌های گاز در حالت نهایی (n_{gf}) به دست می‌آید:

$$n = n_{gi} - n_{gf} \quad (20)$$

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون
همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از شیب خط رسم شده بر نمودار $-\text{erfc}^{-1}(P(t)/P_i)$ بر حسب ریشه دوم زمان استفاده شد. در شکل ۳ نمودار مورد نظر در دماها و فشارهای گوناگون رسم شده است. از شیب خط به دست آمده، در معادله‌های (۱۶) و (۱۷) برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی گاز استفاده شد. در مطالعه‌های همانند معمولاً پاسخ معادله به محاسبه دقیق فشار تعادلی وابسته بوده، و میزان دقت محاسبه ضریب نفوذ مولکولی به این امر وابسته می‌باشد. نتیجه‌های شکل ۳ نشان می‌دهند که روش نموداری برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی حساسیت چشمگیری به فشار تعادلی ندارد چرا که در همه دماها

با قرار دادن معادله (۹) در معادله (۸) خواهیم داشت:

$$\frac{VMK_h}{ZRT} \frac{dC}{dt} = DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0, t > 0 \quad (10)$$

با استفاده از روش حل لاپلاس معادله (۱۰) به صورت زیر خواهد شد:

$$C(x, t) = \frac{P_i}{K_h} \exp\left[\frac{x}{c_1 D}\right] \exp\left[\left(\frac{1}{c_1 \sqrt{D}}\right)^2 t\right] \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{t}}{c_1 \sqrt{D}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (11)$$

که در آن

$$c_1 = \frac{LMK_h}{ZRTD} \quad (12)$$

معادله (۱۱) غلظت گاز نفوذ کننده را به عنوان تابعی از عمق و زمان ارائه می‌نماید.

عبارت بیان کننده فشار فاز گاز موجود در محفظه جذب به قرار زیر می‌باشد:

$$P(t) = P_i \exp\left(\frac{\sqrt{DZRT}}{LMK_h} \sqrt{t}\right)^2 \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{DZRT}}{LMK_h} \sqrt{t}\right) \quad (13)$$

معادله (۱۳) نشان می‌دهد که فشار گاز موجود در محفظه جذب تابعی از جذر ضریب نفوذ بخش بر ثابت هنری است. بنابراین تجزیه و تحلیل داده‌های افت فشار نسبت به زمان در این نسبت خلاصه می‌شود. به دلیل غیرخطی بودن معادله (۱۳) نمی‌توان یک پاسخ صریح برای آن به دست آورد. عبارت جذر ضریب نفوذ بخش بر ثابت هنری ضریب وابستگی زمانی فشار سامانه بوده و از آن جایی که در زمان‌های نخست آزمایش مقدار عددی جمله نمایی بسیار کوچک می‌باشد، لذا در معادله (۱۳) تغییرهای عامل نمایی^۱ در حد واحد بوده و لذا وابستگی زمانی فشار سامانه توسط تابع خطا مشهود می‌شود. بنابراین با قرار دادن این یافته در معادله (۱۳) می‌توان نوشت:

$$P(t) = P_i \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{DZRT}}{LMK_h} \sqrt{t}\right) \quad (14)$$

و از آن خواهیم داشت:

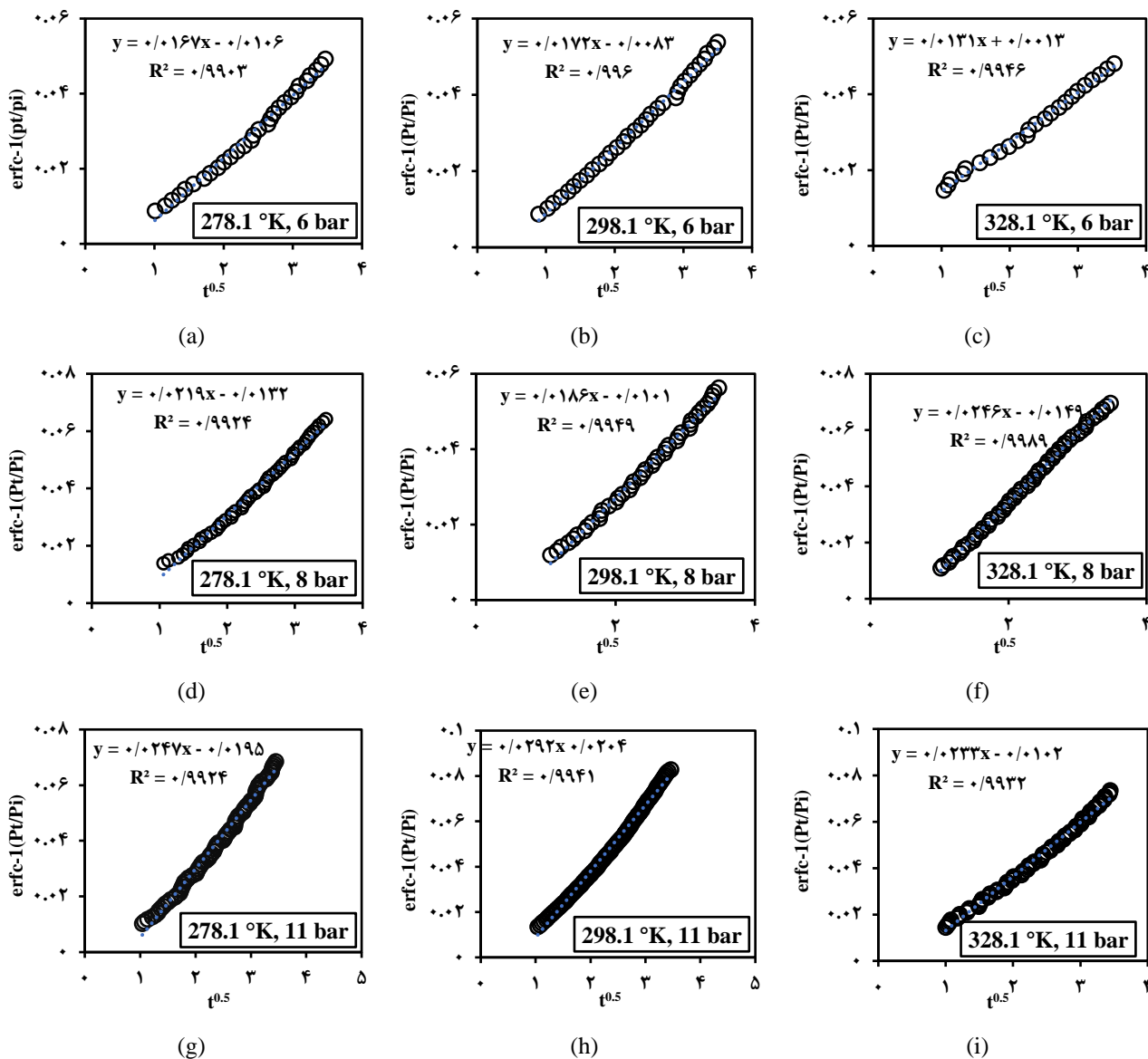
$$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{P(t)}{P_i}\right) = \frac{ZRT\sqrt{D}}{LMK_h} \sqrt{t} \quad (15)$$

می‌توان معادله (۱۵) را به صورت زیر خلاصه نمود:

$$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{P(t)}{P_i}\right) = m\sqrt{t} \quad (16)$$

که در آن m شیب خطی است که از رسم نمودار تغییرهای $\text{erfc}^{-1}(P(t)/P_i)$ بر حسب ریشه دوم زمان به دست می‌آید و با استفاده از این شیب خط و معادله زیر می‌توان ضریب نفوذ مولکولی گاز را محاسبه نمود.

(۱) Exponential



شکل ۳ - نمودار معادله بین $\text{erfc}^{-1}(P(t)/P_i)$ و جذر زمان برای محاسبه شیب خط

همانگونه که مشاهده می‌شود در یک فشار خاص با افزایش دما ضریب نفوذ مولکولی افزایش می‌یابد. افزایش دما باعث افزایش حرکت مولکول‌های گاز و کاهش گرانروی حلال می‌شود که این امر باعث افزایش نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال می‌شود.

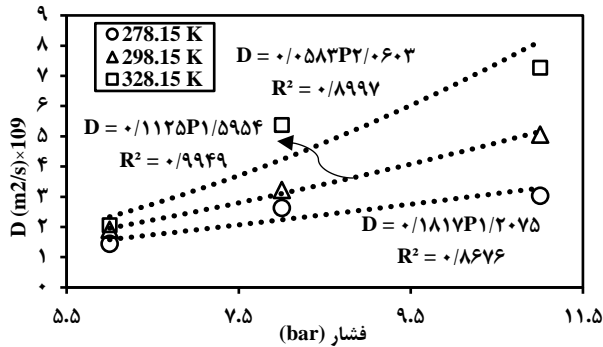
همچنین مشاهده می‌شود که در یک دمای خاص با افزایش فشار، وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی افزایش می‌یابد، بنابراین هرچه فشار اولیه نفوذ مولکولی بالاتر باشد، تأثیر دما بر این فرایند بیش‌تر خواهد بود.

تأثیر فشار بر تغییرهای ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون در شکل ۵ نشان داده شده است. ضریب

و فشارهای مورد مطالعه، داده‌ها به صورت دلخواهی در راستای یک خط قرار گرفته‌اند و همپوشانی رضایت بخشی بین داده‌های مدل برازش وجود دارد. ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان به‌دست آمده در دماها و فشارهای مورد آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. به این ترتیب مقدار عددی ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون برای همه دماها و فشارهای مورد آزمایش محاسبه شد.

تأثیر تغییرهای دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز در حلال

تغییرهای ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون با تغییرهای دما در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۵ - تغییرهای ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال NMP با فشار

$$D_{AB} = \frac{1.17 \times 10^{-13} (\xi_B M_B)^{0.5} T}{V_A^{0.6} \mu} \quad (21)$$

که در این معادله D_{AB} ضریب نفوذ مولکولی در محلول‌های رقیق برحسب مترمربع بر ثانیه، μ گرانروی حلال بر حسب سانتی‌پواز، V_A حجم مولی گاز نفوذ کننده در نقطه جوش نرمال برحسب متر مکعب بر کیلوگرم مول، M_B وزن مولکولی حلال برحسب کیلوگرم بر کیلوگرم مول، T دمای مطلق برحسب کلوین و ξ_B ضریب انباشتگی حلال B می‌باشد که مقدار آن در این پژوهش برابر ۱ همانند دیگر حلال‌های غیر قطبی مانند بنزن، اتر و هیدروکربن‌های آلیفاتیک در نظر گرفته شده است.

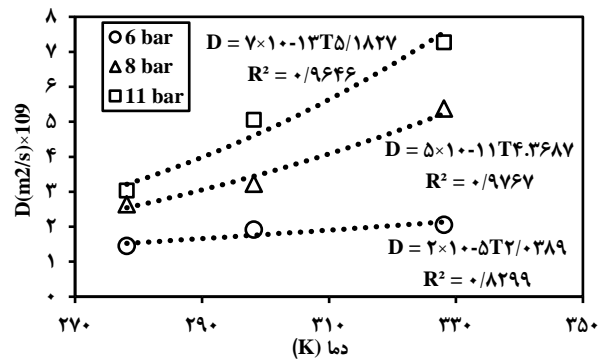
معادله (۲۱) نشان می‌دهد که معادله D_{AB} با دما بر اساس ارتباط μ با دما و همچنین T در صورت کسر می‌باشد. سایر عامل‌های موجود در این معادله با تغییر دما تغییر نخواهند کرد. برای تعیین ارتباط گرانروی با دما، تغییرهای گرانروی NMP با دما مورد بررسی قرار گرفت [۲۲-۲۵]. نتیجه‌ها نشان داد که تغییرهای گرانروی NMP با $T^{-4/65}$ متناسب است. با قرار دادن معادله تغییر گرانروی با دما در معادله (۲۱) می‌توان به معادله‌ای بین ضریب نفوذ مولکولی و دما دست یافت که در آن تغییرهای گرانروی با دما نیز لحاظ شده باشد. از معادله‌های تجربی دیگری که برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی گاز در مایع به دست آمده می‌توان به معادله دیاز [۲۶] اشاره نمود. این معادله بر اساس ۴۴ ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده برای ۱۰ حلال و ۲۰ گاز گوناگون پایه گذاری شده است. در این معادله نخست مقدار ضریب نفوذ مولکولی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین طبق معادله (۲۲) به دست می‌آید:

$$D_{AB} = 6.02E - 5 \left[\frac{V_B^{0.36}}{\mu^{0.61} V_A^{0.64}} \right] \quad (22)$$

از آن جا که براساس نظریه هیدرودینامیک، گرانروی به صورت نمایی با دما تغییر می‌کند و کوچک‌ترین تغییر در دما می‌تواند

جدول ۲ - ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در دماها و فشارهای مورد آزمایش با مدل شیخا

دما (کلوین)	فشار (بار)	$D \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$
۲۷۸/۱	۶	۱/۴۵
۲۹۸/۱	۶	۱/۹۲
۳۲۸/۱	۶	۲/۰۶
۲۷۸/۱	۸	۲/۶۴
۲۹۸/۱	۸	۳/۲۳
۳۲۸/۱	۸	۵/۳۸
۲۷۸/۱	۱۱	۳/۰۴
۲۹۸/۱	۱۱	۵/۰۶
۳۲۸/۱	۱۱	۷/۲۷



شکل ۴ - تغییرهای ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال NMP با دما

نفوذ مولکولی گاز اتان در فشارهای پایین با افزایش دما تغییر زیادی نداشته ولی با افزایش فشار، افزایش دما به خوبی اثر خود را بر ضریب نفوذ مولکولی نشان می‌دهد. هرچه دما بالاتر باشد وابستگی فشاری ضریب نفوذ مولکولی بیش‌تر خواهد بود بنابراین هرچه دمای آزمایش بالاتر باشد تأثیر فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال بیش‌تر خواهد بود

از آن چه در مورد شکل ۴ و شکل ۵ گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که باید اثری متقابل بین دو عامل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز در حلال وجود داشته باشد که با روش‌های معمول نمی‌توان میزان تأثیر هر عامل بر عامل دیگر را یافت. به همین منظور از روش طراحی آزمایش استفاده شد.

به منظور بررسی دقیق‌تر صحت نتیجه‌ها، از معادله‌های تجربی شناخته شده برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی گازها در مایع‌ها استفاده می‌شود. از جمله معادله‌هایی که برای پیش‌بینی ضریب نفوذ گازها در فاز مایع و همچنین تعیین وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد معادله وایلیک-چانگ می‌باشد.

جدول ۳ - ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال در مدل شیخا (نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش)، وایلیک - چانگ و دیاز.

دما (K)	شیخا		وایلیک - چانگ		دیاز	
	$D_{AB} \times 10^9$ (m ² /s)	$D_{AB} \times 10^9$ (m ² /s)	درصد انحراف	$D_{AB} \times 10^9$ (m ² /s)	$D_{AB} \times 10^9$ (m ² /s)	درصد انحراف
۲۷۸/۱۵	۱/۴۵	۰/۷۹۷	۸۱/۹	۱/۰۹	۳۳/۰	
۲۹۸/۱۵	۱/۹۲	۱/۲۳	۵۶/۰	۲/۰۱	۴/۴	
۳۲۸/۱۵	۲/۰۶	۲/۰۵	۰/۴۸	۲/۳۸	۱۳/۴۴	

از این معادله تنها برای بررسی روند تغییرهای نفوذ مولکولی با دما استفاده شود [۵]. همپوشانی خوبی بین نتیجه‌های به دست آمده از مدل شیخا و دیاز وجود داشته است به طوری که این معادله نیز با افزایش دما کاهش میزان انحراف را نشان داده و دارای انحراف به مراتب کم‌تری می‌باشد.

برای تعیین کمی تأثیر تغییرهای فشار و دما بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان، براساس روش طراحی آزمایش (DOE) اقدام شد. در این روش که به روش تاگوچی نیز معروف است، با توجه به وجود دو عامل مؤثر دما و فشار، به بررسی تأثیر این دو عامل بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون پرداخته شد. مقدار متغیرهای عملیاتی دما به عنوان عامل A، فشار به عنوان عامل B و ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان به دست آمده از این مطالعه در نرم افزار Design Expert برای بررسی طراحی آزمایش قرار داده شد. مقدار متغیرهای گاز اتان به عنوان ورودی نرم افزار در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول آنالیز واریانس^۱ خروجی نرم افزار در جدول ۵ نشان داده شده است. در این جدول مدل و اثر هر یک از عامل‌های A (دما) و B (فشار) و توان ۲‌های هر عامل و همچنین اثر متقابل آن‌ها با عنوان AB بررسی شده است. همان‌گونه که در جدول مشخص است به دلیل این که مقدار p-value برای گاز اتان از ۰/۰۵ کوچک‌تر است، مدل با اهمیت و قابل اطمینان^۲ شده است همچنین مقدار F-value، ۵۵/۶۲ می‌باشد که نشان‌دهنده امکان کم بروز خطا در پاسخ پیش‌بینی شده بوده و نشان از قابل اطمینان بودن داده‌ها می‌باشد. مقدار ضریب تبیین (R²) برابر ۰/۹۷۸۹ است و نشان می‌دهد که مدل برای بیان معادله واقعی بین متغیرها و پاسخ، مناسب است. همچنین در ستون آخر جدول ۵ میزان سهم تأثیر هر کدام از عامل‌ها بر ضریب نفوذ گاز اتان به صورت جداگانه نشان داده شده است. این جدول نشان می‌دهد که دما و فشار به تقریب سهم یکسانی (در حدود ۵۳-۳۴٪) در مقدار ضریب نفوذ گاز اتان در حلال دارند.

تغییری بزرگ در گرانیروی ایجاد نماید [۲۶] بنابراین با در نظر گرفتن موارد گفته شده، معادله (۲۲) برای دماهای گوناگون به صورت معادله (۲۳) تعمیم داده شده است.

$$D_{AB} = 4.996E3(D_{AB,298.15}) \exp \left[\frac{-2539}{T} \right] \quad (23)$$

که در این معادله‌ها D_{AB} ضریب نفوذ مولکولی در محلول‌های رقیق برحسب سانتی‌متر مربع بر ثانیه، μ گرانیروی حلال بر حسب سانتی‌پواز، V_A حجم مولی گاز نفوذ کننده در نقطه جوش نرمال برحسب سانتی‌متر مکعب بر گرم مول، V_B حجم مولی حلال در نقطه جوش نرمال برحسب سانتی‌متر مکعب بر گرم مول، T دمای مطلق برحسب کلوین می‌باشند. با توجه به این که معادله‌های وایلیک چانگ و دیاز برای محلول‌های رقیق غیرالکترولیت بوده و رقیق‌ترین حالت در کم‌ترین فشار مورد آزمایش اتفاق می‌افتد، لذا برای مقایسه، مقدارهای ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده در فشار ۶ بار در نظر گرفته شده است. با وارد نمودن مقدار عددی گرانیروی نرمال متیل پیرولیدون در دمای ۲۹۸/۱۵ در معادله (۲۲) و به دست آوردن ضریب نفوذ مولکولی در آن دما و سپس وارد نمودن آن در معادله (۲۳)، ضریب نفوذ مولکولی در سه دمای ۲۷۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین محاسبه می‌شود. جدول ۳ مقایسه بین مقدارهای ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده از مدل شیخا، مدل وایلیک - چانگ و مدل دیاز را نشان می‌دهد. درصد انحراف معادله‌های وایلیک چانگ و دیاز از مدل شیخا توسط معادله (۲۴) محاسبه می‌شود.

$$dev(\%) = 100 \times \frac{|D_{AB}^{WC} - D_{AB}|}{D_{AB}^{WC}} \quad (24)$$

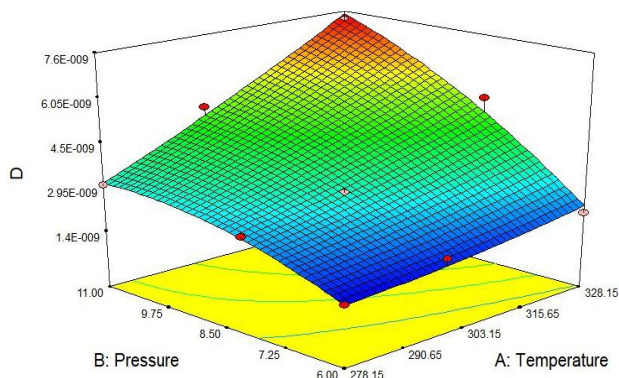
همان‌گونه که مشاهده می‌شود معادله وایلیک چانگ افزایش ضریب نفوذ مولکولی با افزایش دما را به صورت کاهش در میزان انحراف به خوبی نشان می‌دهد ولی از آن جایی که این معادله برای محلول‌های رقیق غیر الکترولیت استفاده می‌شود و بالاترین میزان رقیق بودن در کم‌ترین فشار می‌باشد بنابراین انحراف ۸۱/۹ درصد قابل قبول نمی‌باشد. عدم همپوشانی در معادله وایلیک - چانگ را می‌توان به علت در نظر نگرفتن حجم مولکولی حلال به عنوان یک عامل اساسی در پدیده نفوذ [۲۶]، عدم تأثیر فشار اولیه بر نفوذ گاز در حلال مایع [۲۱]، عدم کارایی آن برای همه حلال‌ها و گازها و موارد بسیار دیگر مربوط دانست که این از نقطه‌های ضعف معادله بوده و در برخی منابع ذکر شده است [۲۶-۳۳] و موجب شده است

(۱) Anova

(۲) Significant

جدول ۵ - جدول آنالیز واریانس (ANOVA) گاز اتان

منبع	مجموع مربعها	میانگین مربعها	F-Value	P-Value	Contribution
مدل	$2/95 \times 10^{-17}$	$5/91 \times 10^{-18}$	55/62	< 0/0001	-
A	$1/04 \times 10^{-17}$	$1/04 \times 10^{-17}$	97/98	< 0/0001	34%
B	$1/75 \times 10^{-17}$	$1/75 \times 10^{-17}$	164/98	< 0/0001	53%
AB	$3/13 \times 10^{-18}$	$3/13 \times 10^{-18}$	29/53	0/0016	10%
A ²	$4/13 \times 10^{-20}$	$4/13 \times 10^{-20}$	0/39	0/5556	1%
B ²	$5/86 \times 10^{-19}$	$5/86 \times 10^{-19}$	5/52	0/0572	2%



شکل ۶ - اثر پارامترهای دما و فشار بر روی ضریب نفوذ مولکولی در گاز اتان

می‌شود برای گاز اتان در یک فشار ثابت با افزایش مقادیر دما مقدار پاسخ افزایش می‌یابد و بیانگر اثر مستقیم دما بر پاسخ است همچنین در یک دمای ثابت با افزایش فشار مقدار پاسخ افزایش می‌یابد که بیانگر اثر مستقیم فشار بر پاسخ است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که شیب نمودار با تغییرهای فشار نسبت به تغییرها دما، بیش‌تر افزایش یا کاهش می‌یابد و نشان می‌دهد که فشار نسبت به دما تأثیر بیش‌تری بر پاسخ دارد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، محاسبه و بررسی آزمایشگاهی ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از داده‌های افت فشار در مدت زمان مشخص (۱۲ ساعت) و روش گرافیکی شیخا انجام شد. با استفاده از ضریب‌های نفوذ مولکولی به‌دست آمده به بررسی تأثیر دما و فشار بر سامانه پرداخته شد، برای تایید یافته‌ها از معادله وایلیک-چانگ، دیاز و روش طراحی آزمایش (تحلیل آماری) استفاده شد. با توجه به مشاهده‌ها و نمودارهای به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما و فشار، ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال افزایش می‌یابد. در یک فشار خاص با افزایش دما ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان افزایش می‌یابد. افزایش دما

جدول ۴ - مقادیرهای دما، فشار و ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان

ردیف	عامل A دما (کلوین)	عامل B فشار (بار)	پاسخ اتان D m ² /s
۱	۲۷۸/۱	۶	$1/45 \times 10^{-9}$
۲	۲۹۸/۱	۶	$1/92 \times 10^{-9}$
۳	۳۲۸/۱	۶	$2/06 \times 10^{-9}$
۴	۲۷۸/۱	۸	$2/64 \times 10^{-9}$
۵	۲۹۸/۱	۸	$3/22 \times 10^{-9}$
۶	۳۲۸/۱	۸	$5/38 \times 10^{-9}$
۷	۲۷۸/۱	۱۱	$3/04 \times 10^{-9}$
۸	۲۹۸/۱	۱۱	$5/06 \times 10^{-9}$
۹	۳۲۸/۱	۱۱	$7/27 \times 10^{-9}$
۱۰	۲۹۸/۱	۸	$2/64 \times 10^{-9}$
۱۱	۲۹۸/۱	۸	$3/22 \times 10^{-9}$
۱۲	۲۹۸/۱	۸	$5/38 \times 10^{-9}$

نقش فشار در گاز اتان در حدود ۵۳ درصد بوده و کمی بیش‌تر از بقیه موارد می‌باشد. نکته دیگری که در جدول ۵ مشخص است بزرگی نقش اثر متقابل دما و فشار است که مقدار تأثیر آن در حدود ۱۰ درصد می‌باشد. این مسئله نشان می‌دهد که در این پژوهش تأثیر دما بر ضریب نفوذ به مقدار فشار بستگی دارد و در مقابل تأثیر فشار بر ضریب نفوذ تابعی از دمای عملیاتی می‌باشد.

در ادامه مدل ریاضی پیش‌بینی شده برای گاز اتان معادله (۲۵) بر اساس داده‌های کد شده که بیانگر اثر هر عامل، توان دوم آن و اثر متقابل آن‌ها می‌باشد قابل ملاحظه است. به‌دلیل این که مقدار عددی p-value برای دو مقدار A² و B² از 0/05 بزرگ‌تر می‌شود لذا می‌توان از این دو مقدار در معادله صرف‌نظر نمود. ضریب‌های منفی بیانگر اثر وارون عامل بر مقدار پاسخ و ضریب مثبت بیانگر اثر مستقیم بر پاسخ می‌باشد. با توجه به اندازه ضریب‌ها، بیش‌ترین اثر برای اتان مربوط به عامل B یعنی فشار می‌باشد.

$$D = 3.95 \times 10^{-9} + 1.32 \times 10^{-9} \times A + 1.71 \times 10^{-9} \times B + 8.74 \times 10^{-10} \times AB \quad (25)$$

همان‌گونه که از ضریب‌های معادله بالا مشاهده می‌شود تأثیر فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان بیش از تأثیر دما بر ضریب نفوذ این گاز می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود اثر متقابل دو عامل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان اگر چه کم است ولی وجود داشته و بر نفوذ گاز در حلال تأثیر گذار می‌باشد.

اثر عامل‌های A (دما) و B (فشار) بر مقدار پاسخ را به صورت سه بعدی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده

نمادها

C	غلظت گاز
D	ضریب نفوذ مولکولی
V	حجم گاز
R	ثابت جهانی گازها
T	دما
Z	ضریب تراکم‌پذیری
A	جذب سطح تماس گاز-مایع در محفظه
L	ارتفاع فضای اشغال شده توسط گاز در بالای سطح حلال
t	زمان
P	فشار
X	ارتفاع حلال در محفظه جذب
m_g	جرم گاز جذب شده
n_g	مولهای گاز جذب شده
M	جرم مولی گاز
K_h	ثابت هنری
m	شیب خط
V_A	حجم مولی گاز نفوذ کننده
V_B	حجم مولی حلال
μ	گرانروی حلال
M_B	وزن مولکولی حلال
ξ_B	ضریب انباشتگی حلال
i	مقدار اولیه
f	مقدار نهایی
eq	در حالت تعادل

باعث افزایش حرکت مولکول‌های گاز و کاهش گرانروی حلال می‌شود و این امر باعث افزایش نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال می‌شود. مشاهده شد در یک دمای خاص با افزایش فشار، وابستگی دمایی ضریب نفوذ مولکولی از T^2 تا $T^{5/4}$ افزایش می‌یابد، بنابراین هر چه فشار اولیه فرایند نفوذ مولکولی بالاتر باشد تأثیر دما بر این فرایند بیش‌تر خواهد بود. مشاهده شد که ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در فشارهای پایین با افزایش دما تغییر زیادی نداشته ولی با افزایش فشار، افزایش دما به خوبی اثر خود را بر ضریب نفوذ مولکولی نشان می‌دهد. هرچه دما بالاتر باشد وابستگی فشاری ضریب نفوذ مولکولی بیش‌تر خواهد بود این تغییر از $P^{1/2}$ تا $P^{2/6}$ بود. بنابراین هرچه دمای آزمایش بالاتر باشد تأثیر فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال بیش‌تر خواهد بود. از مطالب گفته شده نتیجه شد که اثر متقابل دما و فشار وجود داشته و بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اثر گذار است. با استفاده از دو معادله تجربی وایلیک-چانگ و دیاز و در نظر گرفتن تغییرهای گرانروی فاز مایع با تغییر دما، ضریب نفوذ مولکولی محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از مطالعه‌ها نشان داد که تغییرهای گرانروی NMP با $T^{-4/65}$ متناسب است. ضریب‌های نفوذ مولکولی محاسبه شده توسط معادله وایلیک-چانگ همپوشانی قابل قبولی با معادله شیخا نداشته و ۸۱/۹ درصد انحراف نشان داد در حالی که، در معادله تجربی دیاز ضریب‌های نفوذ مولکولی همپوشانی بهتری با معادله شیخا داشته و انحراف ۳۳ درصد را نشان دادند. عدم همپوشانی در معادله وایلیک - چانگ را می‌توان به علت در نظر نگرفتن حجم مولکولی حلال به عنوان یک عامل اساسی در پدیده نفوذ، عدم تأثیر فشار اولیه بر نفوذ گاز در حلال مایع، عدم کارایی آن برای همه حلال‌ها و گازها و موارد بسیار دیگر مربوط دانست که این از نقطه‌های ضعف معادله بوده و در برخی منابع ذکر شده است. برای بررسی اثر متقابل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز از روش تحلیل آماری استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که اگر چه با افزایش دما و فشار ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال افزایش می‌یابد ولی تأثیر افزایش فشار بر نفوذ گاز در حلال از تأثیر دما بیش‌تر بوده همچنین اثر متقابل دما و فشار بر ضریب نفوذ مولکولی گاز اتان در حلال حدود ۱۰ درصد می‌باشد که اگر چه کم است ولی وجود داشته و بر نفوذ گاز در حلال اثر گذار است.

مراجع

- [1] Düren T., Sarkisov L., Yaghi O.M., Snurr R.Q., [Design of New Materials for Methane Storage](#), *Langmuir*, **20**: 2683–2689 (2004).

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۹

- [2] Wagner H., Luther R., Mang T., [Lubricant base Fluids based on Renewable Raw Materials: Their Catalytic Manufacture and Modification](#), *Applied Catalysis A: General*, **221**: 429–442 (2001).
- [3] Harifi-Mood A.R., [Solubility of Carbon Dioxide in Binary Mixtures of Dimethyl Sulfoxide and Ethylene Glycol: LFER Analysis](#), *J. Chem. Thermodynamic (JCT)*, **141**: 105968 (2020).
- [4] Azizi S., Dezfuli H.T., Kargari A., Peyghambarzadeh S.M., [Experimental Measurement and thermodynamic Modeling of Propylene and Propane Solubility in N-Methyl Pyrrolidone \(NMP\)](#), *Fluid Phase Equilib*, 387:190–197 (2015) .
- [5] Bohloul M., Sadeghabadi M.A., Peyghambarzadeh S.M., Dehghani M., [CO₂ Absorption using Aqueous Solution of Potassium Carbonate: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling](#), *Fluid Phase Equilib*, **447**: 132–141 (2017).
- [6] Bohloul M., Vatani A., Peyghambarzadeh S.M., [Experimental and Theoretical Study of CO₂ Solubility in N-Methyl-2-Pyrrolidone \(NMP\)](#), *Fluid Phase Equilib*, **365**: 106–111 (2014).
- [7] Behrouz M., Aghajani M., [Solubility of Methane, Ethane, and Propane in Pure Water using New Binary Interaction Parameters](#), *Iran. J. Oil Gas Sci. Technol*, **4(3)**: 51–59 (2015).
- [8] Cancelas A.J., Plata M.A., Bashir M.A., Bartke M., Monteil V., McKenna T.F., [Solubility and Diffusivity of Propylene, Ethylene, and Propylene–Ethylene Mixtures in Polypropylene](#), *Macromol Chem. Phys*, **21(8)**: 1700565 (2018) .
- [9] Riazi M., [A New Method for Experimental Measurement of Diffusion Coefficients in Reservoir Fluids](#), *J. Pet. Sci. Eng*, **14**: 235-250 (1996).
- [10] Sanders D., Freeman B., [Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review](#), *Polymer*, **54**: 4729-4761 (2013).
- [11] Buonomenna M.G., [Membrane Processes for a Sustainable Industrial Growth](#), *RSC Advances*, **3**: 5694-5740 (2013).
- [12] Etminan R., Maini B., Chen Z., Hassanzadeh H., [Constant-Pressure Technique for Gas Diffusivity and Solubility Measurements in Heavy Oil and Bitumen](#), *Energy & Fuels*, **24**: 533-549 (2010).
- [13] Zhang Y., Hyndman C., Maini B., [Measurement of Gas Diffusivity in Heavy Oils](#), *J. Pet. Sci. Eng*, **25**: 37-47 (2000).
- [14] Sheikha H., Pooladi-Darvish M., Mehrotra A., [Development of Graphical Methods for Estimating the Diffusivity Coefficient of Gases in Bitumen from Pressure-Decay Data](#), *Energy & Fuels*, **19(5)**: 2041–2049 (2005).
- [15] Kavousi A., Torabi F., Chan Ch.W., Shirif E., [Experimental Measurement and Parametric Study of CO₂ Solubility and Molecular Diffusivity in Heavy Crude Oil Systems](#), *Fluid Phase Equilibria*, **371**: 57–66 (2014).
- [16] Azizi S., Kargari A., Kaghazchi T., [Experimental and Theoretical Investigation of Molecular Diffusion Coefficient of Propylene in NMP](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **92**: 1201–1209 (2014).

- [17] Gholami Y., Azin R., Fatehi R., Osfoury Sh., Bahadori A., [Prediction of Carbon Dioxide Dissolution in Bulk Water under Isothermal Pressure Decay at Different Boundary Conditions](#), *Journal of Molecular Liquids*, **202**: 23–33 (2015).
- [18] Gholami F., Azizi S., Peyghambarzadeh S.M., Bohloul M.R., [The Modelling and Experimental Study on Molecular Diffusion Coefficient of CO₂ in N-Methyl Pyrrolidone](#), *Separation Science and Technology*, **52**: 2435-2442 (2017).
- [19] Yang Z., Bryant S., Dong M., Hassanzadeh H., [An Analytical Method of Estimating Diffusion Coefficients of Gases in Liquids from Pressure Decay Tests](#), *AIChE Journal*, **65**: 434-445 (2019).
- [20] Azizi S., [Evaluation of Mass Transfer Resistance Across the Interface for CO₂-Propylene Carbonate System: Experimental and Mathematical Modeling](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **149**: 34-44 (2019).
- [21] Yousefi M., Azizi S., Peyghambarzadeh S.M., Azizi Z., [Intensification of Ethylene and Ethane Absorption in N-Methyl-2-Pyrrolidone \(NMP\) by Adding Silver Nanoparticles](#), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **158**: 108184 (2020).
- [22] Afanasenko L.D., Yarym Agaev N.L., Korotkova E.V., [Viscosimetric Properties of the System Diethylene Glycol - n-Methylpyrrolidone –Water](#), *Zh. Prikl. Khim*, **58**: 2291-2296 (1985).
- [23] Langan J.R., Salmon G.A., [Physical Properties of N-Methylpyrrolidinone as Functions of Temperature](#), *J. Chem. Eng. Data*, **32**: 420-422 (1987).
- [24] Vodolazhskii S.V., Yakushkin M.I., Golobacheva O.I., Gaile A.A., [Production and Application of p-Dioxan-2-one, 3-Morpholinone, n-Methyl-3-Morpholinone](#), *Khim. Prom*, 434-435 (1994).
- [25] Ambrosone L., D'Errico G., Sartorio R., Vitagliano V., [Analysis of Velocity Cross-correlation and Preferential Solvation for the System N-Methylpyrrolidone-Water at 20 °C](#), *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **91**: 1339-1344 (1995).
- [26] Diaz M., Vega A., Coca J., [Correlation for the Estimation of Gas-Liquid Diffusivity](#), *Chemical Engineering Communications*, **52**: 271-281 (1987).
- [27] Saltzman E.S., King D.B., Holmen K., Leck C., [Experimental Determination of the Diffusion Coefficient of Dimethylsulfide in Water](#), *Journal of Geophysical Research*, **98(C9)**: 16481-16486 (1993).
- [28] Hayduk W., Cheng S.C., [Review of Relation between Diffusivity and Solvent Viscosity in Dilute Liquid Solutions](#), *Chemical Engineering Science*, **26**: 635-646 (1971).
- [29] Miyabe K., Isogai R., [Estimation of Molecular Diffusivity in Liquid Phase Systems by the Wilke–Chang Equation](#), *Journal of Chromatography A*, **1218**: 6639-6645 (2011).
- [30] Li J., Carr P.W., [Accuracy of Empirical Correlations for Estimating Diffusion Coefficients in Aqueous Organic Mixtures](#), *Anal. Chem*, **69(13)**: 2530-2536 (1997).
- [31] Young M.E., Carroad P.A., Bell R.L., [Estimation of Diffusion Coefficients of Proteins](#), *Biotechnology and Bioengineering*, **22(5)**: 947-955 (1980).

- [32] Akgerman A., Gainer J.L., [Diffusion of Gases in Liquids](#), *Ind. Eng. Chem. Fund*, **11(3)**: 373-379 (1972).
- [33] Sitaraman R., Ibrahim S.H., Kuloor N.R., [A Generalized Equation for Diffusion in Liquids](#), *J. Chem. Eng. Data*, **8(2)**: 198-201(1963).
- [34] Azin R., Mahmoudy M., Raad S.M.J., Osfouri S., [Measurement and Modeling of CO₂ Diffusion coefficient in Saline Aquifer at Reservoir Conditions](#), *Cent. Eur. J. Eng*, **3(4)**: 585-594 (2013).
- [35] Shokouhi M., Koolivand Salooki M., Sadeghzadeh Ahari J., Esfandyari M., [Thermodynamical and Artificial Intelligence Approaches of H₂S Solubility in N-Methylpyrrolidone](#), *Chem. Phys. Letters*, **707**: 22–30 (2018).