

بررسی اثر افزایش سولفولان در آنتالپی جذب و دفع H_2S در محلول‌های آبی متیل دی اتانول آمین با استفاده از داده‌های حلالیت

سولماز علی وردی پور

گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

محمد شکوهی*

پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

حسین سخانی‌نیا

گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: فناوری محلول‌های آبی الکانول آمین در زمره روش‌های بسیار مهم در تصفیه گاز طبیعی می‌باشند. آب با قطبیت و ثابت دی‌الکتریک بالا محیطی را برای واکنش شیمیایی الکانول آمین‌ها با گازهای اسیدی به وجود می‌آورد. این‌گونه محلول‌ها در کنار برتری‌هایشان به طورعموم دارای دو عیب اساسی نیز می‌باشند. آن‌ها حلال‌های مناسبی برای جذب مرکاپتان‌ها نیستند و به علت گرمایی واکنش گازهای اسیدی با محلول الکانول آمین گرمای زیادی برای بازیافت محلول در برج دفع نیاز است و در نتیجه آن به علت دمای بالای برج دفع احتمال اثرهای جانبی مانند تخریب و تجزیه محلول بالاتر می‌رود. امروزه افزودن حلال فیزیکی (سولفولان یا N متیل پیرولیدون) و تشکیل یک حلال هیبریدی (آب + الکانول آمین + حلال فیزیکی) به منظور جذب هم‌زمان گازهای اسیدی و مرکاپتان‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در کار حاضر حلالیت گاز اسیدی H_2S را در حلال هیبریدی (H_2O -MDEA-SFL) و غیرهیبریدی (H_2O -MDEA) با استفاده از مدل e-Pitzer و داده‌های موجود در مقاله‌ها مدلسازی شد و با بهره‌گیری از معادله گیبس-هلمهولتز، آنتالپی جذب H_2S در هر دو حلال هیبریدی و غیر هیبریدی محاسبه شد و اثر افزایش سولفولان در میزان تغییر آنتالپی جذب گازهای اسیدی در بازه فشارهای کم تا متوسط مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد مدل مورد نظر با دقت خوبی (متوسط خطای نسبی % ۵/۴) توانایی پیشگویی داده‌های حلالیت برای سامانه‌های حلال هیبریدی را دارد و همچنین در بازه فشارهای پایین تا متوسط، افزایش سولفولان به عنوان حلال فیزیکی نمی‌تواند اثر چشمگیری در میزان آنتالپی انحلال گاز هیدروژن سولفید در حلال آب-متیل دی اتانول آمین داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: الکانول آمین؛ سولفولان، حلال هیبریدی؛ مدل الکترولیت پیتزر؛ معادله گیبس-هلمهولتز؛ آنتالپی.

KEYWORDS: Alkanolamine solution; Sulfolane; Hybrid solvent; e-Pitzer modeling; Gibbs Helmholtz equation; Enthalpy.

+E-mail: shokouhi110@gmail.com ; shokouhim@ripi.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

گاز طبیعی همواره شامل ناخالصی‌هایی مانند بخار آب، گازهای اسیدی (CO_2 و H_2S) و مقدارهای اندکی از گازهای CS_2 ، COS و مرکاپتان‌ها می‌باشد. گاز طبیعی خام به دلیل خاصیت خوردگی گازهای CO_2 و H_2S در حضور آب، سمی بودن گاز H_2S و انرژی گرمایی نبود گاز CO_2 نیازمند فرایند شیرین سازی است، بنابراین برای فروش و استفاده از آن در فرایندهای شیمیایی، نخست باید ناخالصی‌های یادشده از آن جدا شود. [۱]

اصلی‌ترین فرایند برای شیرین سازی گاز طبیعی، جذب فیزیکی و شیمیایی گازهای اسیدی توسط محلول آلکانول‌آمین‌ها می‌باشد. آلکانول‌آمین‌ها حلال‌های شیمیایی هستند که غلظت گازهای اسیدی (H_2S و CO_2) موجود در جریان گاز را تا حد زیادی کاهش می‌دهند. به عنوان نمونه آلکانول‌آمین‌های نوع سوم به ویژه متیل‌دی‌اتانول‌آمین^(۱) (MDEA) به دلیل خاصیت جذب انتخابی H_2S ، گرمای بازیابی پایین نسبت به آمین‌های نوع اول و دوم، اثرهای خوردگی کم (به دلیل عدم تشکیل کربامیدها)، کف زایی کم و هدررفت پایین به دلیل فشار بخار کم، بسیار رایج است. [۱]

با این حال، در کنار برتری‌های حلال‌های شیمیایی می‌توان به عیب‌های آن‌ها از جمله مصرف بالای انرژی برای بازیابی حلال، تخریب آمین، خوردگی تجهیزات، جداسازی نکردن ترکیب‌های گوگردی مانند کربونیل‌سولفید و مرکاپتان‌ها و سرعت کم واکنش MDEA (حلال پرمصرف در فرایند شیرین سازی) با CO_2 که مانع از جداسازی هم‌زمان CO_2 و H_2S می‌شود، اشاره کرد. [۲] به همین دلیل در سال‌های اخیر برای بهبود سرعت جذب گاز CO_2 و حفظ ویژگی گرمای بازیابی پایین در جریان گاز از فعال‌کننده‌ها^(۲) یا شتاب‌دهنده‌هایی^(۳) مانند پپرازین^(۴) (PZ) به همراه آلکانول‌آمین‌ها استفاده می‌شود، که به این آمین‌ها آمین‌های فعال شده می‌گویند. و همچنین برای جذب ترکیب‌های گوگردی مانند مرکاپتان‌ها از حلال فیزیکی مانند سولفولان به همراه آلکانول‌آمین‌ها استفاده می‌شود که به این نوع حلال‌ها، حلال‌های هیبریدی گفته می‌شود. تغییر غلظت فعال‌کننده‌ها و حلال فیزیکی می‌تواند سرانجام به سود اقتصاد فرایند، مصرف کم‌تر انرژی و خوردگی کم‌تر تمام شود.

فرایندهایی که از مخلوط حلال‌های فیزیکی و شیمیایی

استفاده می‌کنند به فرایندهای ترکیبی یا هیبریدی معروف هستند که فرایند سولفینول یکی از آن‌ها است. این فرایند را شرکت شل در دهه ۱۹۶۰ میلادی عرضه کرد و تاکنون واحد‌های سولفینول زیادی در جهان راه‌اندازی شده‌اند. [۳]

با افزودن سولفولان^(۵) (SFL) به حلال شیمیایی بارگذاری هر دو گاز اسیدی (H_2S و CO_2) اندکی کاهش می‌یابد، چون آب هم به عنوان حلال فیزیکی عمل می‌کند و هم با این دو گاز واکنش شیمیایی می‌دهد، در نتیجه تا فشارهای میانی با استفاده از سولفولان به جای آب بارگذاری گازهای اسیدی در این مخلوط کاهش می‌یابد. ولی در فشارهای بالاتر سولفولان نقش خود را بازی می‌کند و باعث افزایش بارگذاری می‌شود، با این تفاوت که افزایش جذب، از نوع جذب فیزیکی است [۴].

حلال‌های هیبریدی سولفینول عملکرد بسیار خوبی در جذب ترکیب‌های گوگردی موجود در گاز مانند کربونیل‌سولفید و مرکاپتان‌ها دارند. نتیجه‌های یک واحد عملیاتی نشان داده‌اند که اگر در گاز ترش بیش‌ترین 1350 ppmv کربونیل‌سولفید، 120 ppmv مرکاپتان وجود داشته باشد، در گاز شیرین مقدار هر یک به کم‌تر 15 ppmv از 15 رسیده و در فشار 70 بار مقدار متیل‌مرکاپتان از 270 به 10 ppmv کاهش می‌یابد. [۱]

در حلال‌های ترکیبی، حذف کربونیل‌سولفید و مرکاپتان با جذب هم‌زمان هیدروکربن‌ها همراه است. در نتیجه مقدار هیدروکربن‌ها نیز بسیار کاهش خواهد یافت. چون حلالیت هیدروکربن‌ها در حلال‌های فیزیکی بیش از آب است، به ویژه وقتی مقدار هیدروکربن‌های سنگین‌تر از هگزان در گاز ترش بالا باشد، کاهش مقدار آب در حلال موجب افزایش جذب هیدروکربن‌ها خواهد شد. با تنظیم فرمولاسیون و کاهش مقدار حلال فیزیکی و با افزایش مقدار آب در مخلوط، مقدار هیدروکربنی که جذب حلال خواهد شد کاهش می‌یابد، بنابراین فرمولاسیون حلال‌های ترکیبی چنان تنظیم می‌شود تا از برتری‌های هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی بهره‌گیری [۵، ۶].

در شرایطی که فرایند تصفیه گاز با حلال‌های شیمیایی (آلکانول‌آمین‌ها) انجام شود به دلیل چگونگی فرایند جذب شیمیایی و واکنش‌های گرمایی که در زمان فرایند جذب صورت می‌گیرد،

(۱) Methyldiethanolamine

(۲) Activator

(۳) Accelerator

(۴) Piperazine

(۵) Sulfolane

$$K_{mj} = \prod_i (m_i \cdot \gamma_{m,i})^{v_{ij}} = \quad (6)$$

$$\left(\prod_i m_i^{v_{ij}} \right) \cdot \left(\prod_i \gamma_{m,i}^{v_{ij}} \right) = Q_{mj} \cdot Q_{\gamma_{mj}}$$

که در آن m_i مولالیته گونه i ام و $\gamma_{m,i}$ ضریب فعالیت گونه i ام در مقیاس مولالیته می‌باشد. و v_{ij} ضریب استوکیومتری واکنش برای ماده i در واکنش j است [۸]. برای تبدیل ثابت‌های تعادلی و همچنین ضریب‌های فعالیت از مبنای مولالیته به مبنای کسر مولی به ترتیب از معادله‌های (۷) و (۸) استفاده می‌شود:

$$K_{mj} = K_{xj} \cdot (M_S)^{-\Delta v_{ij}} \quad (7)$$

$$\gamma_{mj} = \gamma_{xj} \cdot x_s \quad (8)$$

M_S جرم مولی حلال بر حسب کیلو گرم بر مول، Δv_{ij} تغییرهای ضریب‌های استوکیومتری فرآورده‌ها نسبت به واکنش دهنده‌ها (به غیر از حلال) برای واکنش j ام و x_s کسر مولی حلال می‌باشد. لازم به توضیح است که ضریب فعالیت حلال نسبت به قانون راولت و در مقیاس کسر مولی است و ضریب فعالیت گونه‌های حل شونده نسبت به قانون هنری و می‌تواند در مقیاس مولالیته یا کسر مولی باشد. مقدار ثابت تعادلی با توجه به واکنش‌های کلی بر اساس تابعی برحسب دمای کلین به صورت زیر تعریف می‌شود [۹]:

$$\ln K_{x,i} = \frac{A}{T^r} + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D + E \cdot T \quad (9)$$

برای محاسبه‌های تعادل‌های فازی و شیمیایی نیاز به داشتن این ثابت‌ها است. ضریب‌های معادله‌های ثابت‌های تعادلی این واکنش‌ها در جدول ۱ آورده شده است:

فاز مایع دارای سه گونه مولکولی H₂O، MDEA، H₂S و یون‌های H⁺، OH⁻، HS⁻، S²⁻ و MDEAH⁺ می‌باشد. معادله‌های بالا در مجموع شامل ۸ مجهول می‌باشند. به‌دست آوردن مقدار این مجهول‌های نیازمند ۸ معادله است که ۷ معادله از آن می‌تواند شامل ۴ ثابت واکنش برای واکنش‌های (۱) تا (۴)، دو معادله موازنه جرم برای MDEA و H₂S و رابطه موازنه بار باشد. معادله‌های موازنه جرم و بار الکتریکی برای این سامانه به شکل زیر هستند:

$$[MDEAH^+] + [MDEA] = [MDEA]_0 \quad (10) \text{ موازنه جرم آمین}$$

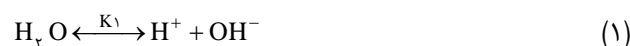
$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = \alpha_{H_2S} \cdot [MDEA]_0 \quad (11) \text{ موازنه جرم هیدروژن سولفید}$$

احیای حلال نیاز به صرف همان مقدار انرژی آزاد شده زمان واکنش‌های جذب خواهد داشت. بنابراین برای احیای حلال بایستی دما را تا ۱۴۰ درجه سلسیوس در جوش آور بالا برد و این دمای بالا منجر به تخریب آمین و تولید فرآورده‌های مخربی می‌شود که باعث خوردگی در تجهیزات و آلودگی زیستی خواهد شد [۷]. یکی از هدف‌های افزایش حلال فیزیکی به ترکیب حلال، کاهش مصرف انرژی و جذب برای احیای حلال می‌باشد. در این پژوهش به منظور بررسی تأثیر سولفولان بر فرایند جذب گازهای اسیدی و انرژی احیای حلال، مدل‌سازی حلالیت و آنتالپی جذب گاز اسیدی هیدروژن سولفید در حلال هیبریدی (H₂O-MDEA-SFL) و غیر هیبریدی (H₂O-MDEA) با استفاده از مدل ترمودینامیکی e-Pitzer و بهره‌گیری از نرم‌افزار MATLAB انجام شده و نتیجه‌های مدل‌سازی با مقادارهای تجربی ارایه شده مقایسه شده است.

مدل سازی

تعادل شیمیایی

سامانه H₂S-MDEA-H₂O شامل واکنش‌های شیمیایی در فاز مایع و تعادل فاز بخار-مایع است. واکنش‌های مهم این بخش به صورت زیر می‌باشند:



غلظت اجزای حاضر در واکنش‌ها به کمک روابط ثابت تعادلی ترمودینامیکی K_{xj} ، که بر اساس غلظت جزء i بر حسب کسر مولی (x_i) و ضریب فعالیت جزء i در مقیاس کسر مولی می‌باشد ($\gamma_{x,i}$)، به‌دست می‌آید:

$$K_{xj} = \prod_i (x_i \cdot \gamma_{x,i})^{v_{ij}} = \quad (5)$$

$$\left(\prod_i x_i^{v_{ij}} \right) \cdot \left(\prod_i \gamma_{x,i}^{v_{ij}} \right) = Q_{xj} \cdot Q_{\gamma_{xj}}$$

که در آن Q_{xj} ثابت تعادل مربوط به ترکیب گونه‌ها و $Q_{\gamma_{xj}}$ ثابت تعادل مربوط به ضریب فعالیت گونه‌های درگیر در واکنش است. و همچنین رابطه ثابت تعادل در مقیاس مولالیته به صورت زیر می‌باشد:

جدول ۱- وابستگی دمایی ثابت تعادلی واکنش های مورد نظر [۹].

ثابت ها	A/K ²	B/K	C	D	E/K ⁻¹	T/K
K ₁	۰	-۱۳۴۴۵/۹	-۲۲/۴۷۷۳	۱۴۰/۹۳۲	۰	۴۹۸-۲۷۳
K ₂	۰	-۱۸۰۳۴/۷۲	-۷۸/۰۷۱۸۶	۴۶۱/۷۱۶۲	۰/۰۹۱۹۸۲۴	۵۴۸-۲۷۳
K ₃	۰	-۴۰۶/۰۰۳۵	۳۳/۸۸۸۹۸	-۲۱۴/۵۵۹۲	-۰/۰۵۴۱۱۰	۴۹۸-۲۷۳
K ₄	۰	-۸۱۹/۷	۱۰/۹۷۵۶	-۷۹/۴۷۴	۰	۴۲۲-۲۷۳

$$m_{s^-} = \frac{Q_{m,r} \cdot m_{HS^-}}{m_{H^+}} \quad (18)$$

کسر مولی حلال در هر سیکل تکرار از معادله ۱۹ محاسبه می‌شود.

$$x_s = \frac{1000/M_S}{1000/M_S + \sum_{Solute} m_{solute}} \quad (19)$$

شایان ذکر است، مقدارهای $Q_{\gamma_{m,j}}$ با محاسبه ضریب‌های فعالیت گونه‌های موجود در سامانه همزمان با روش کمینه سازی تابع هدف (مجموع خطای غلظت همه گونه‌های در سامانه در روش تکرار کم‌تر از مقدار تعریف شده خیلی کوچک باشد) به دست می‌آید و با داشتن ثابت تعادل ترمودینامیکی، ثابت تعادل ترکیبی هر واکنش، $Q_{m,j}$ محاسبه می‌شود. برای سامانه‌هایی که حلال، شامل مخلوط آب + حلال فیزیکی است، چگونگی تعیین غلظت اجزاء به مانند روش توضیح داده شده است با این تفاوت که ضریب‌های فعالیت براساس سامانه حلال مخلوط محاسبه می‌شود (که در بخش مدل ترمودینامیکی به تفصیل توضیح داده شده است)

تعادل فیزیکی (بخار-مایع)

در مدل سازی تعادلی بخار-مایع، برای تعیین میزان حلالیت گازهای اسیدی در مخلوط آمین‌ها، نیازمند محاسبه‌های همزمان تعادل شیمیایی و فیزیکی هستیم. بدین منظور معادله‌های زیر به طور همزمان حل می‌شوند:

$$\phi_i \cdot y_i \cdot P_t = a_i \left(\phi_i^s \cdot P_i^s \right) \exp \left[\frac{V_i}{RT} (P_t - P_i^s) \right] \quad \text{حلال} \quad (20)$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2 \cdot [\text{S}^{2-}] = \text{موازنه بار} \quad (12)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{MDEAH}^+]$$

α_{H_2S} در معادله ۱۱ مقدار بارگذاری H_2S در محلول می باشد. مجموعه ۷ معادله را باهم ترکیب کرده، معادله درجه ۶ (معادله ۱۳) به دست می‌آید:

$$A [\text{H}^+]^6 + B [\text{H}^+]^5 + C [\text{H}^+]^4 + \quad (12)$$

$D [\text{H}^+]^3 + E [\text{H}^+]^2 + F [\text{H}^+] + G = 0$
 که در آن A تا G توابعی بر حسب غلظت اولیه $[\text{MDEA}]_0$ می‌باشد (در صورتی که غلظت‌های اولیه بر حسب مولالیت باشد با نماد (m_{MDEA}^0) نشان داده شده است). با داشتن غلظت اولیه MDEA و حل معادله درجه ۶ (معادله ۱۳) غلظت یون هیدرونیوم (m_{H^+}) به دست می‌آید و با به دست آوردن غلظت یون هیدرونیوم، غلظت تمامی اجزا در محلول (اعم از گونه‌های یونی و مولکولی) بر طبق روابط ارائه شده در معادله‌های (۱۴) تا (۱۹) قابل محاسبه می‌باشد.

$$m_{\text{MDEA}} = \frac{m_{\text{MDEA}}^0}{1 + \frac{m_{\text{H}^+}}{Q_{m,r}}} \quad (14)$$

$$m_{\text{MDEAH}^+} = m_{\text{MDEA}}^0 - m_{\text{MDEA}} \quad (15)$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{S}} \cdot m_{\text{MDEA}}^0}{1 + \frac{Q_{m,r}}{m_{\text{H}^+}}} \quad (16)$$

$$m_{\text{HS}^-} = \frac{Q_{m,r} \cdot m_{\text{H}_2\text{S}}}{m_{\text{H}^+}} \quad (17)$$

جدول ۲- ثوابت معادله آنتوان برای اجزاء حاضر در سامانه [۸].

گونه	H ₂ O	MDEA	SFL
A	۶۵/۶۴۲۲	۲۴۶/۱۶۲	۱۴۳/۷۵۲
B	-۷۲۰۶/۷	-۱۸۳۷۸	-۱۳۲۸۳
C	.	.	.
D	.	.	.
E	-۷/۱۳۸۵	-۳۳/۹۷۲	-۱۹/۴۲۹
F	۴/۰۵ e ⁻⁶	۲۳/۳۴۸ e ⁻⁶	۰/۰۱۳۴۴۱
G	۲	۲	۱

جدول ۳- حجم جزئی مولی هیدروژن سولفید در رقت بی‌نهایت در آب و سولفولان خالص.

حلال	معادله همبستگی	مرجع
H ₂ O	$V_{H_2S,H_2O}^\infty = (5,99631 \times 10^{-4}) \times (T - 273,15)^2 + (2,899997 \times 10^{-3}) \times (T - 273,15) + 34,825$	[۱۰]
SFL	$V_{H_2S,SFL}^\infty = - 40,844 + 0,35336 \cdot (T / K) - 0,003706 \cdot (T / K)^2$	[۱۱]

محاسبه حجم جزئی مولی مواد حل‌شونده در رقت بی‌نهایت در مخلوط حلال‌های آب و سولفولان از معادله‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

$$V_{H_2S}^\infty = \tilde{x}_1 \cdot V_{H_2S,H_2O}^\infty + \tilde{x}_2 \cdot V_{H_2S,SFL}^\infty \quad (23)$$

در معادله‌ی بالا \tilde{x}_1 و \tilde{x}_2 به ترتیب جزء مولی آب و سولفولان در مخلوط حلال (عاری از گاز حل‌شده) می‌باشد. V_{H_2S,H_2O}^∞ و $V_{H_2S,SFL}^\infty$ به ترتیب حجم مولار جزئی در رقت بی‌نهایت گاز H₂S در حلال آب خالص و سولفولان خالص می‌باشد. ثابت‌های هنری گاز H₂S در آب و سولفولان خالص در دماهای گوناگون بر اساس معادله‌ی زیر به دست می‌آید و ضریب‌های معادله‌های مربوط به این مقادیر نیز در جدول ۴ به صورت تابعی از دما گزارش شده‌است.

$$\ln H_i^{(0)} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad (24)$$

اندیس بالاوند صفر بر روی ثابت هنری نشانگر مقدار ثابت هنری در حد فشار جزئی صفر (فشار بخار حلال) می‌باشد. ضریب‌های معادله (۲۴) در جدول ۴، ثابت هنری را در مقیاس مولالیت بیان می‌کند برای تبدیل ثابت هنری به مقیاس کسر مولی از معادله (۲۵) استفاده می‌شود.

$$\Phi_{H_2S} \cdot y_{H_2S} \cdot P_t = \text{حل شونده} \quad (21)$$

$$\gamma_{H_2S} \cdot m_{H_2S} \cdot H_{m,H_2S}^{(0)} \exp\left[\frac{V_{H_2S}^\infty}{RT} (P_t - P_w^s)\right]$$

که در آن x_i و y_i غلظت جزء i در فاز مایع و بخار، P_t فشار کل، Φ_i ضریب فوگاسیته جزء i در فاز بخار، γ_i ضریب فعالیت جزء i در فاز مایع، P_i^s فشار بخار اشباع جزء i ، v_i^∞ حجم جزئی مولی جزء حل‌شونده i در رقت بی‌نهایت و $H_{m,H_2S}^{(0)}$ ثابت قانون هنری در مقیاس مولالیت برای جزء حل‌شونده H₂S در ترکیب حلال می‌باشد.

در جدول ۲ ثوابت معادله آنتوان هر کدام از مواد برای محاسبه فشار بخار اشباع آن‌ها ذکر شده‌است. فشار بخار اشباع مواد موجود در سامانه از معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A + \frac{B}{T+C} + D \cdot (T) + E \cdot \ln(T) + F \cdot (T)^G \quad (22)$$

حجم جزئی مولی گاز اسیدی هیدروژن سولفید در رقت بی‌نهایت در آب و سولفولان خالص در مقاله‌های پیشین به صورت معادله‌های وابسته به دما گزارش شده‌است و در جدول ۳ آورده شده. برای

جدول ۴- وابستگی دمایی ثابت‌های هنری هیدروژن سولفید در آب و سولفولان خالص (ثابت‌های هنری در مقیاس مولالیتیه بیان شده است MPa.kg/mol).

مرجع	T	D	C	B	A
					در آب
[۱۲]	۲۷۳-۴۷۳	۰/۰۵۹۵۶۵۱	-۵۵/۰۵۵۱	-۱۳۲۳۶/۸	۳۴۰/۳۰۵
					در سولفولان
[۱۱]	۲۷۳-۴۷۳	-۴/۳۵۵۳e ⁻⁵	-	۱۹۹۶/۳	۵/۱۰۵۲

جدول ۵- مقدارهای عددی $A_{n,0}$ و $A_{n,1}$ برای H_2S مربوط به معادله‌های (۲۶) و (۲۷).

A_{ij}	$j=0$	$j=1$
$i=0$	-۴/۴۹۳	-۴۲۸/۱۹۵
$i=1$	۴/۵۴	-۷۴۴/۰۷
$i=2$	-۶/۰۷۱	۲۱۲۷/۸۲۲
$i=3$	-۵/۷۳۹	۱۴۹۵/۲۸۵
$i=4$	۱/۴۱۱	-۷۹۱/۳۰۹
$i=5$		

مقدارهای $A_{n,0}$ و $A_{n,1}$ در جدول ۵ برای H_2S آورده شده است [۱۱]. در معادله‌های تعادلی ۲۰ و ۲۱ مقدار ضریب فوگاسیته اجزاء در فاز بخار (ϕ_i) با استفاده از معادله حالت SRK و مقدار ضریب فعالیت اجزای حاضر در فاز مایع از مدل ترمودینامیکی e-Pitzer محاسبه می‌شود.

مدل ترمودینامیکی

کمپس^(۲) و همکاران در سال ۲۰۰۵ میلادی [۱۳]، مقاله ای منتشر کردند که در آن ضریب‌های فعالیت اجزاء حلال و حل‌شونده را با استفاده از یک نمونه جدید از معادله پیتزر برای محلول‌های الکترولیتی آبی که دارای مخلوط حلال است، به‌دست آوردند. این مدل قادر است به طور هم‌زمان ویژگی‌هایی مانند ضریب فعالیت یونی و حلالیت نمک‌های موجود در یک مخلوط حلال دوتایی را توصیف کند، نتیجه‌های تاثیرهای «افزودن نمک» و «استخراج نمک» در مخلوط مایع حلال‌های فرار را توضیح می‌دهد و نیز می‌تواند برای توصیف حلالیت گاز در حلال‌های ترکیبی در حضور الکترولیت‌ها استفاده شود.

انرژی گیس یک محلول مایع دارای مخلوط حلال به طور معمول می‌تواند به دو بخش انرژی گیس محلول ایده آل و انرژی فزونی گیس تقسیم شود:

$$G = G^{\text{Ideal solution}} + G^E \quad (28)$$

که $G^{\text{Ideal solution}}$ انرژی آزاد گیس مولی ایده آل سامانه و انرژی فزونی گیس می‌باشد. انرژی آزاد گیس مولی برای آب و سولفولان بر اساس قانون رائولت نرمال می‌شوند (حالت مرجع برای آب و سولفولان خالص حالت خالص آن‌ها در همان دما و فشار مخلوط می‌باشد) و برای دیگر گونه‌ها به عنوان حل‌شونده

$$H_m^{(c)}(T)/\text{MPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = H_x^{(c)}(T)/\text{MPa} \cdot M_s^* \quad (25)$$

نتیجه‌های تجربی برای ثابت هنری H_2S در مخلوط حلال (آب + سولفولان) با معادله‌های همانند ریدلیچ - کیستر^(۱) به صورت معادله (۲۶) ارائه شده است [۱۱]:

$$\ln(H_x^{(c)}) = \ln(H_x^{(c)})^{\text{id}} + \ln(H_x^{(c)})^{\text{ex}} = \quad (26)$$

$$\tilde{x}_1 \cdot \ln(H_{x,W}^{(c)}) + \tilde{x}_v \cdot \ln(H_{x,SFL}^{(c)}) + \tilde{x}_1 \cdot \tilde{x}_v \sum_{n=1} A_n (\tilde{x}_v - \tilde{x}_1)^{n-1}$$

که در آن $H_{x,SFL}^{(c)}$ و $H_{x,W}^{(c)}$ ثابت هنری H_2S در آب و سولفولان خالص می‌باشند که در جدول ۴ آورده شده است. A_n پارامتر تنظیم‌پذیر می‌باشد و به صورت تابعی خطی از دما ارائه می‌شود:

$$A_n = A_{n,0} + A_{n,1} \cdot T \quad (27)$$

(۱) Redlich-Kister

(۲) Kamps

برای سولفولان می‌باشند. در معادله‌های (۳۲) و (۳۳)، عبارت M_S^* متوسط جرم مولی نسبی حلال عاری از حل شونده می‌باشد.

$$M_S^* = M_W^* + \tilde{x}_{SFL} \cdot (M_{SFL}^* - M_W^*) \quad (34)$$

لازم است به این نکته توجه شود که، با توجه به این که آب و سولفولان در سامانه مخلوط حلال نقش حلال را بازی می‌کنند و پتانسیل شیمیایی مرجع حلال در حالت خالص تعریف می‌شود، جمله‌های سوم در معادله‌های (۳۲) و (۳۳)، در ضریب فعالیت نهایی اجزای حلال وارد می‌شود.

همان گونه که از معادله (۳۱) مشخص است پتانسیل شیمیایی ایده ال گونه‌های حل شده از طریق پتانسیل شیمیایی حالت استاندارد گونه‌های حل شده به ترکیب حلال، \tilde{x}_{SFL} وابسته هستند و همچنین از معادله‌های (۳۲) و (۳۳) مشخص است که پتانسیل شیمیایی ایده ال اجزای حلال مخلوط (یعنی آب و سولفولان) از طریق جمع مشتق پتانسیل انتقالی گونه‌های حل شونده، نسبت به \tilde{x}_{SFL} به ترکیب حلال وابسته هستند، ولی با توجه به این که حالت مرجع اجزای حلال در حالت خالصشان تعریف می‌شوند جمله‌های سوم در معادله‌های (۳۲) و (۳۳) به عنوان جمله‌های مرجع در ضریب فعالیت اجزای حلال وارد می‌شوند. این موضوع در قسمت‌های جلوتر در همین بخش بیش‌تر توضیح داده خواهد شد.

مقدار عددی $\Delta_t G_k^x(T, P, \tilde{x}_{SFL})$ برای H₂S از داده‌های حلالیت گاز H₂S در مخلوط حلال (سولفولان + آب) به دست می‌آید [۱۱] و با توجه به این که مقدار انرژی انتقالی برای بقیه گونه‌های موجود در سامانه به طور تجربی اندازه‌گیری نشده است و در مقاله‌های علمی موجود نمی‌باشد، مقدار عددی آن‌ها از معادله بورن^(۱) (معادله (۳۵)) تخمین زده شده است [۱۳].

$$\Delta_t G_k^m(T, P, \tilde{x}_{SFL}) = \frac{N_A \cdot e^{\gamma}}{\lambda \pi \epsilon_0} \cdot \left[\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_W} \right] \cdot \frac{z_k^{\gamma}}{r_k} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{M_S^* \cdot d_W}{M_W^* \cdot d_S} \right) \quad (35)$$

N_A عدد آووگادرو، e بار الکترون، ϵ_0 نفوذپذیری در خلاء، z_k و r_k به ترتیب عدد بار الکتریکی و شعاع یونی گونه k ام است. d_S دانسیته محلول و d_W دانسیته آب خالص است و مقدار عددی آن‌ها در بخش بعدی ارائه شده است.

در حلال مخلوط (آب + سولفولان) بر اساس قانون هنری نرمال می‌شوند. بنابراین انرژی آزاد گیبس مولی ایده‌ال سامانه برابر خواهد بود با:

$$G^{Ideal\ solution} = n_W \cdot \mu_W^{Pure}(T, P) + n_{SFL} \cdot \mu_{SFL}^{Pure}(T, P) + \sum_{k \neq W, SFL} n_k \cdot \mu_k^{\infty, x}(T, P, \tilde{x}_{SFL}) + R \cdot T \cdot \left[n_W \cdot \ln x_W + n_{SFL} \cdot \ln x_{SFL} + \sum_{k \neq W, SFL} n_k \cdot \ln x_k \right] \quad (29)$$

$\mu_W^{Pure}(T, P)$ ، $\mu_{SFL}^{Pure}(T, P)$ و $\mu_k^{\infty, x}(T, P, \tilde{x}_{SFL})$ به ترتیب پتانسیل شیمیایی آب خالص، سولفولان خالص و گونه‌های حل شده در رقت بی‌نهایت در مخلوط حلال با ترکیب \tilde{x}_{SFL} می‌باشند. با استفاده از معادله (۳۰)، پتانسیل شیمیایی گونه‌های حل شده در رقت بی‌نهایت مخلوط حلال را می‌توان به پتانسیل شیمیایی انتقال گونه‌های حل شونده در رقت بی‌نهایت آب خالص، $\mu_{k,W}^{\infty, x}(T, P)$ به رقت بی‌نهایت مخلوط حلال نوشت:

$$\mu_k^{\infty, x}(T, P, \tilde{x}_{SFL}) = \Delta_t G_k^x(T, P, \tilde{x}_{SFL}) - \mu_{k,W}^{\infty, x}(T, P) \quad (30)$$

که در آن $\Delta_t G_k^x(T, P, \tilde{x}_{SFL})$ انرژی آزاد گیبس مولی انتقال گونه k ام از حلال آب خالص به مخلوط حلال (سولفولان + آب) با ترکیب \tilde{x}_{SFL} می‌باشد. با توجه به تعریف ترمودینامیکی پتانسیل شیمیایی گونه‌های موجود در سامانه $(\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{i \neq j}})$ ، پتانسیل شیمیایی ایده‌ال آب، سولفولان و گونه‌های حل شونده به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\mu_i^{Ideal\ solution} = \mu_k^{\infty, x}(T, P, \tilde{x}_{SFL}) + R \cdot T \cdot \ln(x_i) \quad (31)$$

برای گونه‌های حل شده

$$\mu_W^{Ideal\ solution} = \mu_W^{Pure, x}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_W) - \tilde{x}_{SFL} \cdot M_S^* \cdot \sum_{k \neq W, SFL} \left(\frac{m_K}{m'} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t G_k^x}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)_{T, P} \quad (32)$$

برای آب

$$\mu_{SFL}^{Ideal\ solution} = \mu_{SFL}^{Pure, x}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_{SFL}) + \tilde{x}_{SFL} \cdot M_S^* \cdot \sum_{k \neq W, SFL} \left(\frac{m_K}{m'} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t G_k^x}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)_{T, P} \quad (33)$$

(۱) Born Equation

انرژی فزونی گیبس، معادله ۲۸، به دو بخش تقسیم می‌شود:

$$G^E = G_I^E + G_{II}^E \quad (36)$$

بخش اول این رابطه، تنها مربوط به انرژی فزونی گیبس اجزای مخلوط حلال (آب و سولفولان) عاری از بخش دوم هر گونه تغییر در انرژی فزونی گیبس را در نتیجه افزودن محلول های خنثی یا یونی به مخلوط حلال را توصیف می‌کند. این بخش شامل پارامترهایی است که برهمکنش بین اجزای حل‌شونده درون مخلوط حلال را مورد بررسی قرار می‌دهد. این پارامترها وابسته به دما و ترکیب مخلوط حلال می‌باشد. حل‌شونده می‌باشد. در واقع این بخش تنها برهمکنش های اجزای موجود در حلال را در نظر می‌گیرد.

در کار حاضر، انرژی فزونی گیبس برای اختلاط دو حلال آب و سولفولان، G_I^E ، از معادله NRTL (با پارامترهای برهمکنش وابسته به دما) استفاده می‌شود [۱۴] و در بخش مربوط به سامانه های دو جزئی پارامترهای معادله NRTL برای سامانه دو جزئی مخلوط حلال (آب + سولفولان) گزارش شده است. ولی برای عبارت G_{II}^E ، مطابق روش کمپس [۱۳] به دلیل دقت و سادگی، از مدل پیترز استفاده می‌شود. معادله G^E پیترز یک ابزار رایج برای توصیف ویژگی های ترمودینامیکی سامانه های الکترولیت آبی است و یکی از قدرتمندترین معادله های برای محاسبه ضریب فعالیت در محلول های الکترولیت دارای گونه های سبک مانند گازها می‌باشد. بنابراین این معادله برای محاسبه بخش دوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به این که مدل NRTL بر اساس کسر مولی اجزای تشکیل دهنده محلول و مدل پیترز بر اساس مولالیته حل‌شونده های سامانه فرموله شده اند لازم است به روشی انرژی فزونی هر کدام را بر حسب دیگری بنویسیم. کمپس در مقاله خود با تعریف عبارت G_{Conv}^E ، عبارت انرژی فزونی گیبس را به کسر مولی تبدیل کرد و چگونگی محاسبه نتیجه های انرژی فزونی گیبس از معادله پیترز را به صورت معادله (۳۷) بیان کرد:

$$G_{II}^E = G_{Pitzer}^E + G_{Conv}^E \quad (37)$$

در این جا G_{Pitzer}^E بر اساس حالت بسط داده شده ی معادله انرژی فزونی گیبس پیترز برای هر حاللی (شامل حلال ساده یا حلال مخلوط) بر مبنای مولالیته می‌باشد.

$$\frac{G_{Pitzer}^E}{(n_W + n_{SFL})RTM_S^*} = f(I, d, \epsilon, \bar{x}_{SFL}) + \quad (38)$$

$$\sum_{i,j \neq W,SFL} \sum \frac{m_i}{m} \cdot \frac{m_j}{m} \cdot \lambda_{i,j}(I, \bar{x}_{SFL}) + \sum_{i,j,k \neq W,SFL} \sum \sum m_i m_j m_k \mu_{i,j,k}(\bar{x}_{SFL})$$

I قدرت یونی است و برابر است با:

$$I = \frac{1}{\nu} \sum_j \frac{m_j}{m} z_j^2 \quad (39)$$

که در آن z_j بار هر یون و m_i مولالیته گونه حل‌شونده i می‌باشد. $f(I, d, \epsilon, \bar{x}_{SFL})$ جمله دیبای هوکل است که توسط پیترز تصحیح شده است و وابسته به ترکیب حلال \bar{x}_{SFL} ، ثابت دی الکتریک مخلوط حلال ϵ ، دانسیته حلال d و قدرت یونی محلول I می‌باشد.

$$f(I, d, \epsilon, \bar{x}_{SFL}) = -A_\phi \frac{\nu I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (40)$$

در معادله (۴۰)، عبارت A_ϕ پارامتر دیبای هوکل است و طبق معادله (۴۱) دارای وابستگی دما، دانسیته حلال و ثابت دی الکتریک حلال است. پارامتر b نیز وابستگی ضعیفی به ترکیب حلال و دما دارد.

$$A_\phi = \frac{1}{\nu} \cdot \left(\nu \pi N_A d_S m^\circ \right)^{\nu/2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k_B T} \right) \quad (41)$$

پارامترهای $\lambda_{i,j}(I, \bar{x}_{SFL})$ و $\mu_{i,j,k}(\bar{x}_{SFL})$ به ترتیب ضریب های دوم و سوم ویریل اسمزی برای برهم کنش های بین اجزای حل‌شونده که متقارن ($\lambda_{i,j} = \lambda_{j,i}$ و $\mu_{i,j,k} = \mu_{k,i,j} = \mu_{j,k,i} = \mu_{i,k,j} = \mu_{j,i,k} = \mu_{k,i,j}$) نیز هستند.

$$\lambda_{i,j}(I, \bar{x}_{SFL}) = \beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \cdot g(\alpha_{i,j}^{(1)} \sqrt{I}) + \quad (41)$$

$$\beta_{i,j}^{(2)} \cdot g(\alpha_{i,j}^{(2)} \sqrt{I})$$

که در آن عبارت $g(\alpha_{i,j} \sqrt{I})$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1-x) \cdot \exp(-x)] \quad (43)$$

پارامتر α نیز وابستگی ضعیفی به ترکیب حلال و دما دارد. همانند کاری که کمپس انجام داد [۱۳]، در این کار برای سادگی

$$f' = \left(\frac{\partial f}{\partial I} \right)_{\bar{x}_{SFL}} = -2A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (48)$$

$$\lambda'_{ij} = \left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial I} \right)_{\bar{x}_{SFL}} = \beta_{i,j}^{(1)} \cdot g'(\alpha_{i,j}^{(1)} \sqrt{I}) + \beta_{i,j}^{(2)} \cdot g'(\alpha_{i,j}^{(2)} \sqrt{I}) \quad (49)$$

در معادله (۴۹)، g' مشتق تابع g ، معادله (۴۳)، نسبت به قدرت یونی محلول است و برابر است با:

$$g'(x) = \left(\frac{\partial g(x)}{\partial I} \right)_{\bar{x}_{SFL}} = -\frac{2}{I x^2} \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \cdot \exp(-x) \right] \quad (50)$$

برای آب و سولفولان که به عنوان حلال در نظر گرفته می‌شوند برای محاسبه جمله اول در معادله (۴۶)، پتانسیل شیمیایی اجزای حلال در محلول واقعی را با پتانسیل شیمیایی شان در محلول ایده‌ال، معادله‌های (۳۲) و (۳۳) مقایسه می‌کنیم. با توجه به این که پتانسیل شیمیایی اجزای حلال در محلول واقعی به صورت معادله (۵۱) تعریف می‌شود،

$$\mu_i(T, P, \{x_k\}) = \mu_i^{\text{Ideal solution}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (51)$$

بنابراین جمله اول در معادله (۴۶) به ترتیب برای آب و سولفولان به صورت معادله‌های (۵۲) و (۵۳) به دست می‌آید:

$$\ln \gamma_{W, \text{Ref}} = -\frac{\bar{x}_{SFL} \cdot M_S^*}{RT} \cdot \sum_{k \neq W, SFL} \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t G_k^x}{\partial \bar{x}_{SFL}} \right)_{T, P} \quad (52)$$

$$\ln \gamma_{SFL, \text{Ref}} = \frac{\bar{x}_{SFL} \cdot M_S^*}{RT} \cdot \sum_{k \neq W, SFL} \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t G_k^x}{\partial \bar{x}_{SFL}} \right)_{T, P} \quad (53)$$

برای دو جزء حلال، جمله دوم در معادله (۴۶)، از مدل NRTL استفاده شده است و پارامترهای آن را در بخش بعدی ارائه می‌شود. جمله سوم، که مربوط به تبدیل مقیاس ضریب فعالیت است برای اجزای حلال برابر $\ln \gamma_{i, \text{Conv}} = 1 - \sqrt{(x_W + x_{SFL})} - \ln(x_W + x_{SFL})$ می‌باشد و جمله مربوط به عبارت پیترز برای آب و سولفولان به ترتیب برابر است با:

مقدار پارامتر α را برای همه زوج‌ها ثابت و برابر ۲ و همچنین مقدار پارامتر b در معادله ۴۰ را برابر ۱/۲ که همان مقدار حلال آب خالص است، قرار می‌دهیم.

در معادله اصلاح شده پیترز، جمله دیبای هوکل و عبارت ویريال برای اجزای حل‌شونده در مقیاس مولالیت اضافه شده است که هر دو وابسته به دما، قدرت یونی و ترکیب مخلوط حلال هستند. همان‌گونه که گفته شد در معادله ۳۷، G_{Conv}^E برای هماهنگ‌سازی مقیاس‌های محاسباتی G_I^E و G_{II}^E به کار برده شده و به کمک رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{G_{\text{Conv}}^E}{n_T RT} = - \left[1 - \left(\frac{1 - (x_W + x_{SFL})}{1 + \ln(x_W + x_{SFL})} \right) \right] \quad (44)$$

ضریب فعالیت برای هر دو جزء حلال و حل‌شونده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$RT \ln(\gamma_{x,i}) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (45)$$

با توجه به اینکه انرژی فزونی گیبس به دست آمده در مقیاس کسر مولی است، ضریب فعالیت حاصل از معادله (۴۵) نیز در مقیاس کسر مولی است. معادله (۴۵) یک معادله کلی است که هم برای آب و سولفولان و هم همه گونه‌های حل شده برقرار است. بنابراین ضریب فعالیت گونه‌های موجود در سامانه به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln(\gamma_{x,i}) = \ln \gamma_{i, \text{Ref}} + \ln \gamma_{i, I} + \ln \gamma_{i, II} = \ln \gamma_{i, \text{Ref}} + \ln \gamma_{i, \text{NRTL}} + \ln \gamma_{i, \text{Pitzer}} + \ln \gamma_{i, \text{Conv}} \quad (46)$$

برای گونه‌های حل شده در معادله ۴۶ جمله اول، و جمله دوم $\ln \gamma_{i, \text{NRTL}}$ ، صفر هستند و جمله چهارم، که مربوط به تبدیل مقیاس ضریب فعالیت است برابر، $\ln \gamma_{i, \text{Conv}} = -\ln(x_W + x_{SFL})$ می‌باشد و جمله مربوط به عبارت پیترز برای حل‌شونده‌ها برابر است با:

$$\ln \gamma_{i, \text{Pitzer}} = \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_{j \neq W, SFL} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda'_{ij} + \quad (47)$$

$$\frac{z_i^2}{2} \cdot \sum_{j, k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m^\circ m^\circ} \lambda'_{jk} + 3 \cdot \sum_{j, k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m^\circ m^\circ} \mu_{ijk}$$

در معادله (۴۷)، f' و λ'_{jk} مشتق توابع f و λ_{jk} نسبت به قدرت یونی محلول (I) می‌باشد و برابر است با:

آورده شده است. ثابت دی الکتریک مخلوط حلال (آب + سولفولان) به طور تجربی در رنج دمایی ۲۷۸/۱۵ تا ۳۲۳/۱۵ درجه کلوین گزارش شده است [۱۶] و در این کار با برون یابی این داده های گزارش شده در دماهای بالاتر استفاده شده است.

همچنین در این پژوهش دانسیته مخلوط حلال (آب + سولفولان) با استفاده از رابطه اصلاح شده سچنو^(۱) که به کمک برازش گیری از داده های موجود در منابع [۱۹-۱۷] برازش شده است، محاسبه می شود:

$$\ln \frac{d_s}{d_0} = k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4 \quad (56)$$

که در آن d_s ، دانسیته حلال مخلوط سولفولان+آب که عاری از گاز می باشد و d_0 دانسیته آب خالص می باشد و عبارت وابسته به دمای آن در معادله (۵۷) [۱۵] داده شده است.

$$d_0 = 0.999382 + (7.208 \times 10^{-5}) \cdot t - (7.28491 \times 10^{-6}) \cdot t^2 + (2.65177 \times 10^{-8}) \cdot t^3$$

$$t = T / K - 273.15 \quad (57)$$

k_i در معادله (۵۶)، ضریب های خطی وابسته به دما می باشند که به صورت $k_i = k_{i0} + k_{i1} T$ تعریف می شود. شکوهی و همکاران [۲۰] پارامترهای k_{i0} و k_{i1} با کمینه کردن درصد خطای نسبی (ARD%) به دست آوردند و در جدول ۸ نمایش داده شده است.

مقدارهای دانسیته به دست آمده از این رابطه ها با مقدارهای تجربی [۱۸] مقایسه شده است و میانگین درصد خطای نسبی ۰/۴۶٪ و بیشینه درصد خطای نسبی ۱/۱۴٪ می باشد [۲۰].

نتیجه های مدل سازی

پارامترهای مدل ضریب فعالیت برای سامانه های دو جزئی (MDEA-SFL و H₂S-SFL، MDEA-H₂O، H₂S-H₂O، SFL-H₂O)، سه جزئی (H₂S-MDEA-H₂O) و چهار جزئی (H₂S-MDEA-H₂O-SFL) با استفاده از داده های تجربی این سامانه ها برازش شده است و نتیجه های آن به شرح ذیل است. شایان ذکر است در مورد سامانه دو جزئی آب و سولفولان به عنوان حلال مخلوط از معادله NRTL استفاده شده است و برای سایر از معادله پیترز استفاده شده است

$$\ln \gamma_{W, Pitzer} = \quad (54)$$

$$-M_W^* \left[\left(If' - f \right) + \sum_{j,k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m' m'} (\lambda_{ij} + I \lambda'_{jk}) \right] + 2 \sum_{j,j,k \neq W, SFL} \sum \sum \frac{m_i m_j m_k}{m' m' m'} \mu_{ijk}$$

$$-M^* \cdot \tilde{x}_{SFL} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right) + \sum_{j,k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m' m'} \left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)_I \right] + \sum_{j,j,k \neq W, SFL} \sum \sum \frac{m_i m_j m_k}{m' m' m'} \left(\frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)$$

$$\ln \gamma_{SFL, Pitzer} = \quad (55)$$

$$-M_{SFL}^* \left[\left(If' - f \right) + \sum_{j,k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m' m'} (\lambda_{ij} + I \lambda'_{jk}) \right] + 2 \sum_{j,j,k \neq W, SFL} \sum \sum \frac{m_i m_j m_k}{m' m' m'} \mu_{ijk}$$

$$-M^* \cdot \tilde{x}_W \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right) + \sum_{j,k \neq W, SFL} \sum \frac{m_j m_k}{m' m'} \left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)_I \right] + \sum_{j,j,k \neq W, SFL} \sum \sum \frac{m_i m_j m_k}{m' m' m'} \left(\frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_{SFL}} \right)$$

پارامترهای مدل

انجام محاسبه های تعادلی حلالیت گازهای اسیدی در محلول آلکانول آمین نیازمند داشتن مقدارهای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی شامل ثوابت هنری، ثابت دی الکتریک حلال ها، ثوابت تعادل واکنش های شیمیایی و ... می باشد. در بخش پیشین ثابت های تعادلی واکنش های سامانه مورد نظر در جدول ۱ [۹]، ثابت های معادله آنتوان برای اجزاء حاضر در سامانه در جدول ۲ [۸، ۱۱]، حجم جزئی مولی H₂S در رقت بی نهایت در حلال خالص آب و سولفولان در جدول ۳ [۱۰، ۱۱] و ضریب های ثوابت هنری H₂S در آب و سولفولان خالص و مقدارهای عددی ضریب های مورد نیاز برای محاسبه ثابت های هنری این گاز در مخلوط حلال در جدول ۴ و ۵ [۱۱، ۱۲] آورده شده است. در ادامه ویژگی های فیزیکی اجزاء موجود در سامانه مورد نظر در جدول ۶ [۸] ارایه شده است. در جدول ۷ ثابت دی الکتریک آب و سولفولان خالص به صورت تابعی از دما

(۱) Modified Setchnow

جدول ۶ - ویژگی‌های فیزیکی اجزاء موجود در سامانه مورد نظر [۸ و ۱۱].

کمیت های مولکولی	H ₂ O [۱۱]	H ₂ S [۱۱]	MDEA [۸]	SFL [۱۱]
وزن مولکولی M_w	۱۸/۰۱۵	۳۴/۰۸۱	۱۱۹/۱۶	۱۲۰/۱۷
دمای بحرانی $T_c(K)$	۶۴۷/۰۹۶	۳۷۳/۱	۶۷۵	۸۶۸/۲
فشار بحرانی $P_c(kPa)$	۲۲۰۴۸	۹۰۰۰	۳۸۸۰	۶۰۶۰
فاکتور بی مرکزی ω	۰/۳۴۴	۰/۱	۱/۱۶۴۹	۰/۴۰۴

جدول ۷ - وابستگی دمایی ثابت دی الکتریک حلال های خالص.

حلال خالص	معادله همبستگی ثابت دی الکتریک	مرجع
H ₂ O	$\epsilon = 75,54 \cdot \left[\begin{aligned} &1 - (4,579 \times 10^{-2}) \cdot t \\ &- (1,19 \times 10^{-3}) \cdot t^2 \\ &+ (2,8 \times 10^{-8}) \cdot t^3 \end{aligned} \right], \quad t = T / K - 273,15$	[۱۵]
SFL	$\epsilon = 44,1283 + 127,379 \cdot \left[\frac{1}{T / K} - \frac{1}{273,15} \right]$	[۸]

جدول ۸ - مقدارهای پارامترهای تنظیم پذیر رابطه سچنو اصلاح شده برای دانسیته مخلوط آب+سولفولان.

k_{10}	۱/۳۰۳۱۴	k_{30}	$-2,7208 \times 10^{-1}$
k_{11}	$-7,114 \times 10^{-2}$	k_{31}	$7,6966 \times 10^{-2}$
k_{20}	-۱/۴۵۳۷	k_{40}	۷/۲۹۰۲
k_{21}	$-2,4646 \times 10^{-2}$	k_{41}	$-4,7751 \times 10^{-2}$

به دست آمده اند. جزئیات منبع‌های استفاده شده و درصد خطاهای به دست آمده در جدول ۹ آورده شده است.

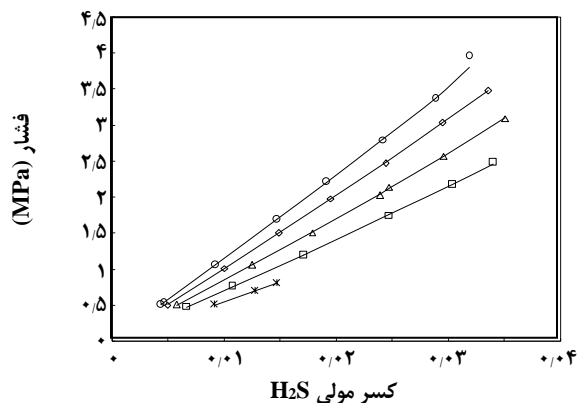
در ادامه مقدارهای تمام پارامترهای برازش شده برای سامانه های دو جزئی ذکر شده در جدول ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. همچنین شکل های ۱ تا ۴ مقدارهای برازش شده با استفاده از مدل ضریب فعالیت پیتزر و معادله حالت SRK^(۱) و مقایسه با مقدارهای آزمایشگاهی منبع‌ها مشخص شده را نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود

همچنین مقدارهای ضریب‌های پارامترهای سامانه دو جزئی برای سامانه های سه جزئی و از هر دوی آن‌ها برای سامانه چهارجزئی استفاده می‌شود.

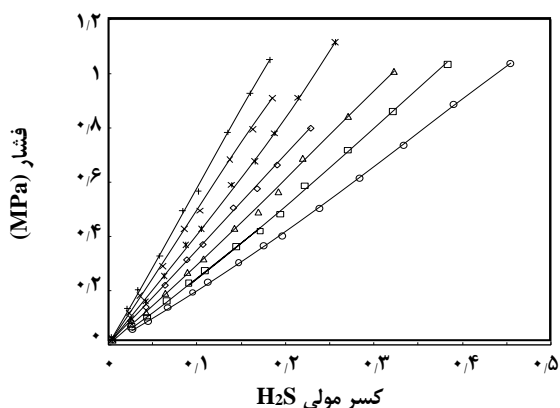
سامانه های دو جزئی

برای هر سامانه دو جزئی حاضر در سامانه مورد نظر، پارامترهای مدل ضریب فعالیت به وسیله برازش داده های تجربی تعادلی بخار مایع که در بازه های گسترده‌ای از دما از منبع‌های گوناگون اخذ شده،

(۱) Soave - Redlich - Kwong



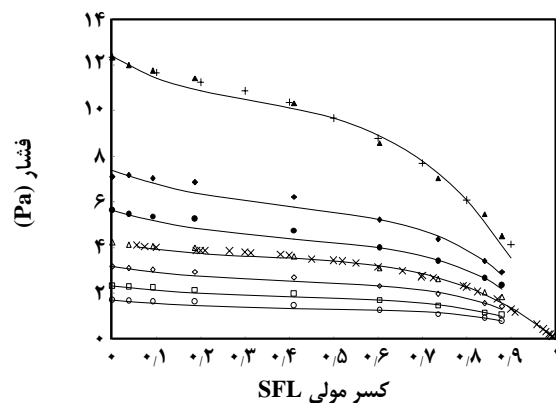
شکل ۳ - نمودار تعادلی فشار بر حسب کسر مولی H_2S برای سامانه دو جزئی H_2S-H_2O با استفاده از داده‌های تجربی [۲۶] و مقادیر مدل شده. (نقاط داده‌های تجربی هستند و خطوط داده‌های محاسبه شده از مدل). * دمای ۲۹۸/۱۶ کلوین، □ دمای ۳۰۸/۲ کلوین، △ دمای ۳۱۸/۲ کلوین، ◇ دمای ۳۲۸/۲۸ کلوین، ○ دمای ۳۳۸/۳۴ کلوین.



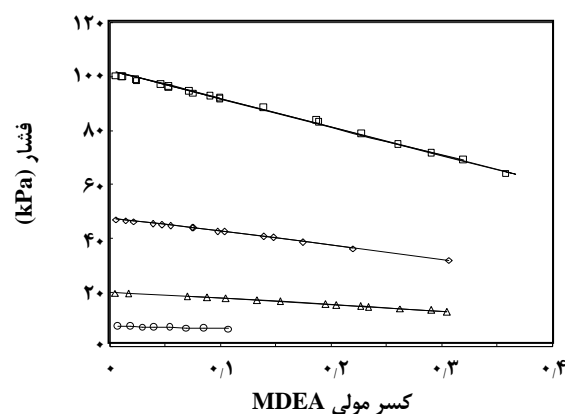
شکل ۴ - نمودار تعادلی فشار بر حسب کسر مولی سولفولان برای سامانه H_2S-SFL با استفاده از داده‌های تجربی [۲۷] و مقادیر مدل شده. (نقاط داده‌های تجربی هستند و خطوط داده‌های محاسبه شده از مدل). ○ دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین، □ دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین، △ دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین، ◇ دمای ۳۳۳/۱۶ کلوین، * دمای ۳۴۳/۱۵ کلوین، × دمای ۳۵۳/۱۵ کلوین، + دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین.

با استفاده از تمام داده‌های جدول ۱۳ در بارگذاری‌های کم و زیاد برآزش شده است. پارامترهای برهمکنش به‌دست آمده از مدل‌سازی و درصد خطای داده‌های برآزش و پیش‌بینی شده در جدول‌های ۱۲ و ۱۳ گزارش شده‌اند.

شکل ۵ مقادیرهای برآزش شده با استفاده از مدل ضریب فعالیت پیترز



شکل ۱ - نمودار تعادلی فشار بر حسب کسر مولی سولفولان برای سامانه $SFL-H_2O$ با استفاده از داده‌های تجربی (نقاط) [۲۱ و ۲۲] و مقادیرهای مدل شده (خط). خط. ○ دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین [۲۲]، □ دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین [۲۲]، ◇ دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین [۲۲]، △ دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین [۲۲]، ● دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین [۲۲]، ◆ دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین [۲۲]، ▲ دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین [۲۲]، × دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین [۲۱]، + دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین [۲۱].



شکل ۲ - نمودار تعادلی فشار بر حسب کسر مولی $MDEA$ برای سامانه $MDEA-H_2O$ با استفاده از داده‌های تجربی [۲۵] و مقادیرهای مدل شده. (نقاط داده‌های تجربی هستند و خطوط داده‌های محاسبه شده از مدل). □ دمای متوسط ۳۷۳ کلوین، ◇ دمای متوسط ۳۵۳ کلوین، △ دمای متوسط ۳۳۳ کلوین، ○ دمای ۳۱۳ کلوین.

نتیجه‌های به‌دست آمده تطابق بسیار خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی برای مدل پیترز دارد.

سامانه سه جزئی ($H_2S-MDEA-H_2O$)

پارامترهای برهمکنش مدل ضریب فعالیت در این سامانه

جدول ۹- درصد خطای متوسط (فشار بخار) برازش داده های تجربی سامانه های دو جزئی با استفاده از مدل ضریب فعالیت پیترز و معادله حالت SRK.

سامانه	T(K) دما	x _s کسر مولی گونه S	ARD%	تعداد داده ها	مرجع
SFL (s) - H ₂ O	۳۰۳/۱۵ - ۳۲۳/۱۵	۰ - ۱	۵/۰۳	۳۳	[۲۱]
	۲۸۸/۱۵ - ۳۲۳/۱۵	۰/۱۲ - ۰/۹۶۳۷	۳/۲۲	۳۰	[۲۲]
	۳۷۳/۱۵ - ۵۶۰/۱۵	۰ - ۱	۱/۶۲	۱۴	[۲۳]
MDEA (s) - H ₂ O	۳۲۹/۸ - ۳۸۱/۲	۰/۰۱ - ۰/۳۶	۲/۸۹	۳۴	[۲۴]
	۳۱۳/۰۲ - ۳۸۱/۲	۰/۰۲ - ۰/۱	۱/۱۴	۶۱	[۲۵]
H ₂ S (s) - H ₂ O	۲۹۸/۱۶ - ۳۳۸/۲۴	۰/۰۰۵ - ۰/۰۳	۰/۹۳	۳۱	[۲۶]
H ₂ S (s) - SFL	۳۰۳/۱۵ - ۳۶۳/۱۵	۰/۰۲ - ۰/۴۵	۲/۵۷	۷۱	[۲۷]
	۳۱۳/۲ - ۳۷۳/۲	۰/۰۴ - ۰/۷	۳/۳۲	۱۶	[۲۸]
	۳۰۳/۱۵ - ۳۷۳/۱۵	۰/۰۳ - ۰/۲۳	۴/۲۸	۱۴	[۲۹]
	۲۹۸/۱۵ - ۴۰۳/۱۵	۰/۰۰۱ - ۰/۹۷	۲/۴۸	۴۶	[۳۰]

جدول ۱۰- پارامتر انرژی برهم کنش معادله NRTL برای دو جزء i و j (H₂O-SFL) به عنوان حلال که با معادله $g_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij}T$ برازش شده اند.

پارامتر معادله NRTL	g _{H₂O-SFL}
a _{ij}	۳۹۹۳/۹۸۳
a _{ji}	۴۰۳۴/۶۲۱
b _{ij}	-۴۳۹/۷۷۲
b _{ji}	۶۵۶۹۸/۳
c _{ij}	۶/۰۶۳۵
c _{ji}	-۱۵/۱۰۹۶

$$F(\tilde{x}_s) = \tilde{x}_w \cdot F_w + \tilde{x}_s \cdot F_s + \quad (58)$$

$$\tilde{x}_w \cdot \tilde{x}_s \sum_{n=1}^{\infty} A_{F,n} (\tilde{x}_w - \tilde{x}_s)^n$$

جمله اول در سمت راست معادله مقدار متوسط پارامتر F را بر اساس مقدارهای مواد خالص آب و سولفولان (F_S و F_w) در حلال ارایه می دهد. در حالی که جمله دوم نمایش دهنده مشتق از آن مقدار متوسط با استفاده از بسط ریدلیج - کیستر می باشد در این پژوهش پارامترهای این بخش که مربوط به مخلوط حلال است به کمک رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\beta_{ij}^{\circ} = \tilde{x}_w \cdot \beta_{ij,w}^{\circ} + \tilde{x}_s \cdot \beta_{ij,s}^{\circ} + \tilde{x}_w \cdot \tilde{x}_s \cdot \beta_{ij,ex}^{\circ} \quad (59)$$

و معادله حالت SRK و مقایسه با مقدارهای آزمایشگاهی منابع مشخص شده را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود نتیجه های به دست آمده تطابق بسیار خوبی با نتیجه های آزمایشگاهی برای مدل پیترز دارد.

سامانه چهار جزئی (H₂S-MDEA-H₂O-SFL)

پارامترهای دوتایی β و پارامترهای سه تایی μ ، به ترکیب مخلوط حلال بدون حل شونده بستگی دارند. همه این پارامترها بایستی به صورت تجربی مشخص شوند. کمپس [۱۳] رابطه کلی که در زیر آمده را برای توصیف وابستگی پارامترهای $[F(\tilde{x}_s) = \beta \cdot \mu]$ به ترکیب مخلوط دوتایی حلال، انتخاب کرده است.

جدول ۱۱ - پارامترهای برازش شده معادله پیتزر برای سامانه‌های دو جزئی حل شونده‌ها در حلال آب و سولفولان که

با معادله $(\beta_{ij} \cdot \mu_{ijk} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T})$ برازش شده‌اند.

i	j	a_{ij}	b_{ij}	a_{ij}	b_{ij}
MDEA	H ₂ O	-۰/۰۸۹۱	۲۹/۵۰۵	۰	۰
H ₂ S	H ₂ O	۰/۰۴۴۸	-۳۰/۳۲۷۸	$-۹/۵۱۵۴ \times 10^{-۲}$	۲۹/۹۳۰۷
H ₂ S	SFL	-۰/۱۷۸۹	۴۳/۰۶۰۲	$۳/۱۹ \times 10^{-۳}$	-۰/۹۳۰۹

جدول ۱۲ - درصد خطای متوسط (فشار بخار) برازش داده‌های آزمایشگاهی سامانه H₂S-MDEA-H₂O با استفاده از مدل ضریب فعالیت Pitzer و معادله حالت SRK.

مرجع	تعداد داده‌ها	ARD%	غلظت اولیه MDEA	دما (K)
[۳۱]	۲۰	۵/۵	۲۳٪	۳۱۳/۱۵
[۳۲]	۲۷	۵/۷	۴۶٪	۳۱۳/۱۶ - ۳۷۳/۰۱
[۳۳]	۲۶	۳/۵	۴۸٪	۳۱۳/۱۱ - ۳۹۳/۱۵
[۱۲]	۷۱	۴/۸	۳۲/۲۱٪ و ۱۸/٪	۳۱۳/۱۶ - ۴۱۳/۱۵

جدول ۱۳ - پارامترهای برازش شده مدل Pitzer برای سامانه H₂S-MDEA-H₂O $(\beta_{ij} \cdot \mu_{ijk} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T})$.

پارامتر	a_{ij}	b_{ij}
$\beta_{\text{MDEA-HS}^-}^{\circ} = \beta_{\text{HS}^- \text{-MDEA}}^{\circ}$	-۱/۴۶۹۷	۳۸۳/۰۴۱۷
$\beta_{\text{MDEA-H}_2\text{S}}^{\circ} = \beta_{\text{H}_2\text{S-MDEA}}^{\circ}$	۰/۷۳۱۹	-۲۲۵/۷۳۳
$\beta_{\text{MDEAH}^+ \text{-HS}^-}^{\circ} = \beta_{\text{HS}^- \text{-MDEAH}^+}^{\circ}$	-۱/۸۳۷۷	-۵۳۶/۹۵۴۵
$\beta_{\text{MDEAH}^+ \text{-HS}^-}^{\prime} = \beta_{\text{HS}^- \text{-MDEAH}^+}^{\prime}$	-۶۷/۸۰۳۹	۲۰۶۶/۸۱۴
$\mu_{\text{HS}^- \text{-MDEAH}^+ \text{-HS}^-} = \mu_{\text{HS}^- \text{-HS}^- \text{-MDEAH}^+} = \mu_{\text{MDEAH}^+ \text{-HS}^- \text{-HS}^-}$	$۱/۵۱۸۲ \times 10^{-۴}$	۹۷/۴۶۶۸

در جدول‌های ۱۴ و ۱۵ گزارش شده‌اند. شایان ذکر است، با توجه به اینکه داده‌های تجربی برای سامانه دو تایی SFL-MDEA و همچنین سامانه سه تایی H₂S - SFL - MDEA در منبع علمی گزارش نشده‌اند پارامترهای مربوط به این سامانه‌ها صفر در نظر گرفته شدند.

شکل ۶ مقادیرهای برازش شده و مقایسه با مقادیرهای آزمایشگاهی منابع مشخص شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود نتیجه‌های به دست آمده تطابق بسیار خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی برای مدل Pitzer دارد.

$$\beta_{ij,ex} = a + b \cdot (\bar{x}_w - \bar{x}_s) \quad (۶۰)$$

در رابطه بالا a و b پارامترهای تنظیم پذیر این بخش هستند که به با استفاده از داده‌های تجربی و روابط موجود در برنامه برازش می‌شوند.

پارامترهای برهمکنش مدل ضریب فعالیت Pitzer در این سامانه برای داده‌های گزارش شده در مقاله‌ها در بارگذاری‌های کم و زیاد برازش شد [۳۱]. پارامترهای برهمکنش به دست آمده از مدل‌سازی و درصد خطای داده‌های برازش و پیش بینی شده

جدول ۱۴- پارامترهای برازش شده مدل Pitzer برای سامانه H₂S-MDEA-H₂O-SFL

پارامتر	a	b
$\beta_{ex}^0 (MDEA-MDEA)$	۰/۵۹۱۸	-۶/۸۴۰۳
$\beta_{ex}^0 (H_2S-H_2S)$	-۲۱/۴۵۱۳	۱۰۶/۶۹۹۰
$\beta_{ex}^0 (MDEA-HS^-)$	۰/۶۴۹۵	-۱۲۵/۳۵۳۱
$\beta_{ex}^0 (H_2S-HS^-)$	۰/۰۹۷۸۸	۲/۳۲۷۸
$\beta_{ex}^0 (HS^- - MDEAH^+)$	۰/۲۳۵۱	۱۳۳/۶۹۰۱
$\beta_{ex}^1 (MDEAH^+ - HS^-)$	-۶/۳۸۵۸	-۸/۸۸۰۴
$\mu_{ex}^1 (HS^- - HS^- - MDEAH^+)$	-۰/۲۵۳۸	-۳۹۵۱/۵۷۸۴
$\mu_{ex}^2 (H_2S - HS^- - MDEAH^+)$	-۰/۱۳۲۴	-۰/۱۰۸۵

جدول ۱۵- درصد متوسط خطای نسبی^(۱) برازش داده های آزمایشگاهی سامانه H₂S-MDEA-H₂O-SFL با استفاده از مدل ضریب فعالیت Pitzer و معادله حالت SRK

مرجع	تعداد داده ها	ARD%	دما T(K)
[۳۱]	۳۹	۵/۱	۳۱۳-۳۷۳

(1) Average relative deviation. ARD%

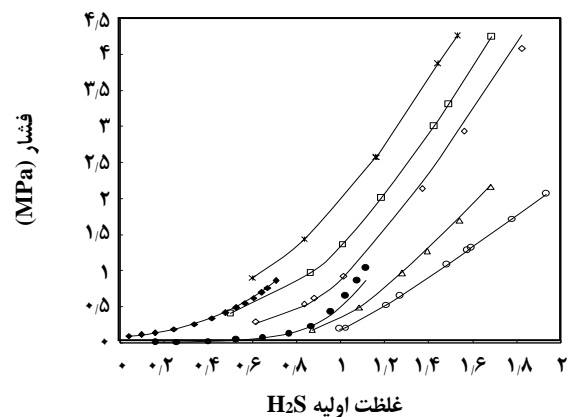
آنتالپی

در این قسمت آنتالپی جذب گاز اسیدی در محلول های MDEA-H₂S-H₂O و H₂S-MDEA-H₂O-SFL که دارای مخلوط حلال H₂O - SFL می باشد به کمک روش دیفرانسیلی گیس هلمهولتز و با استفاده از رابطه زیر در هر نقطه محاسبه می شود و نتیجه های این بخش را با یکدیگر مقایسه کردیم تا مقدار تأثیر این حلال فیزیکی در کاهش آنتالپی فرایند مشخص شود.

$$\left(\frac{\partial \ln f_{H_2S}}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\Delta H_{abs}(GH)}{RT^2} \quad (۶۱)$$

با مقایسه مقدارهای به دست آمده (در شرایطی که مقدار جذب پایین است ($\alpha \rightarrow 0$) و مقدارهای تجربی گزارش شده در منابع [۳۴] مشخص می شود که این دو در یک مرتبه عددی بوده و عدد های به دست آمده قابل قبول می باشند.

در شکل های ۷ تا ۹ نمودار آنتالپی بر حسب بارگذاری گاز اسیدی در محلول های هیبریدی و غیر هیبریدی و در چند دمای گوناگون رسم شده است. همان گونه که دیده می شود گرمای انحلال به شدت



شکل ۵- نمودار تعادلی فشار بر حسب بارگذاری برای سامانه MDEA-H₂O با استفاده از داده های تجربی برای دو مرجع [۳۲] و [۱۲] که در آن ها غلظت اولیه MDEA به ترتیب برابر ۴۶/۷۸٪ و ۱۸/۶۹٪ می باشد و مقدارهای محاسبه شده از مدل. (نقاط داده های تجربی و خطوط داده های محاسبه شده از مدل هستند). دمای ۳۱۳/۱۶ کلین [۳۲]، دمای ۳۱۳/۱۵ کلین [۳۲]، دمای ۳۷۳/۰۱ کلین [۳۲]، دمای ۳۱۳/۱۵ کلین [۱۲]، دمای ۳۳۳/۱۶ کلین [۱۲]، دمای ۳۷۳/۱۵ کلین [۱۲]، دمای ۳۹۳/۱۵ کلین [۱۲]، دمای ۴۱۳/۱۵ کلین [۱۲].

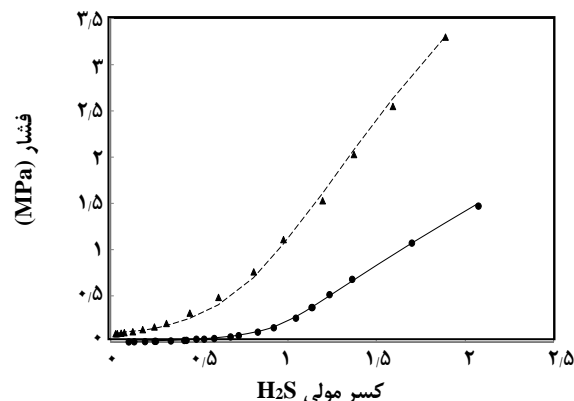
بالا می‌باشد. هرچه مقدار جذب افزایش یافته و بارگذاری زیادت می‌شود فرایند جذب شیمیایی کاهش می‌یابد و در نقطه اکی والان (نقطه خنثی سازی) افت شدیدی در میزان آنتالپی دیفرانسیلی انحلال مشاهده می‌شود. بعد از نقطه اکی والان با افزایش فشار گاز H_2S ، میزان جذب با شیب ملایمی زیادت می‌شود و به تبع آن آنتالپی انحلال با شیب ملایمی کاهش می‌یابد که نشان دهنده این موضوع است که مکانیسم جذب بعد از نقطه اکی والان تغییر می‌کند و جذب فیزیکی صورت می‌گیرد و با توجه به این که آنتالپی جذب فیزیکی به مراتب کمتر از جذب شیمیایی است، مقدار آنتالپی در روند جذب کاهشی است.

گرمای جذب گاز اسیدی H_2S در مخلوط حلال (H_2O+SFL) در حضور MDEA، با توجه به داده های تجربی مک گریگور [۳۱] در دمای ۳۱۳ و ۳۷۳ کلوین و MDEA در درصد وزنی ۲۰ محاسبه شد، مقایسه ای بین آنتالپی محاسبه شده برای این سامانه چهارجزئی و آنتالپی به دست آمده در همین شرایط برای سامانه سه جزئی $H_2S-MDEA-H_2O$ انجام دادیم تا تاثیر حضور SFL در ترکیب حلال بر روی آنتالپی مشخص شود. این مقایسه در شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است.

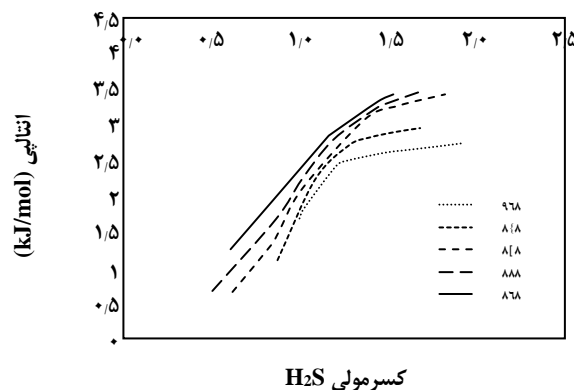
نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی حلالیت گاز اسیدی H_2S در محلول آبی و هیبریدی آمین در بازه گسترده ای از دما، فشار و غلظت ها پرداخته شد. به منظور بررسی قابلیت پیش بینی مدل یادشده پارامترهای سامانه های دو جزئی، سه جزئی و چهار جزئی از طریق روش کمینه سازی روی فشار بخار سامانه استخراج شد. در پایان برای سامانه سه جزئی ($H_2O - MDEA - H_2S$) و چهار جزئی ($H_2O - MDEA - SFL - H_2S$) گرمای جذب محاسبه شده و در نمودار ها با یکدیگر مقایسه شد. نتیجه های به دست آمده از انجام این پژوهش به شرح ذیل می باشد:

- فعالیت های اجزای حلال و حل شونده با استفاده از یک رویکرد نوین از معادله پیترز برای محلول های الکترولیتی آبی که دارای مخلوط حلال است محاسبه می شود. توانایی مدل جدید برای محاسبه حلالیت یک گاز در مخلوط حلال به وسیله حلالیت گاز H_2S در محلول $H_2O - MDEA - SFL$ (حلال: آب+سولفولان) مورد بررسی قرار گرفته است. این مدل توانایی بالایی برای پیش بینی حلالیت گازهای اسیدی در حلال های ترکیبی و مخلوط حلال ها دارد

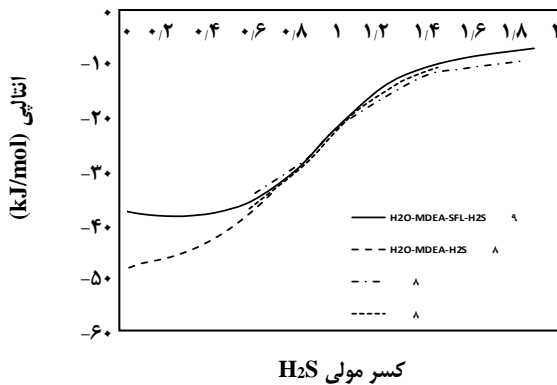
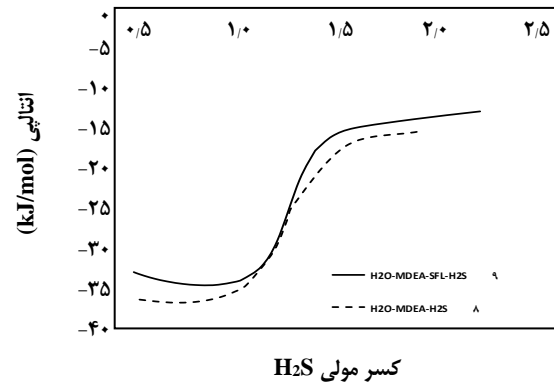


شکل ۶ - نمودار تعادلی فشار بر حسب بارگذاری هیدروژن سولفید برای سامانه $H_2S-MDEA-H_2O-SFL$ با استفاده از داده های تجربی و مقدارهای محاسبه شده. (نقطه های دایره توپر مربوط به دمای ۳۱۳/۱۵ درجه کلوین و نقطه های توپر مربوط به دمای ۳۷۳/۱۵ درجه کلوین است).



شکل ۷- نمودار آنتالپی گیبس هلمهولتز بر حسب بارگذاری گاز H_2S (α) برای سامانه سه جزئی $H_2S-MDEA-H_2O$ [۱۲].

تابع بارگذاری است. با دقت بیشتر بر روی رفتار آنتالپی نسبت به بارگذاری می توان گفت روند این تغییرهای شباهت زیادی با منحنی های تیتراسیون های اسید و باز ضعیف دارد. هرچه مقدار بارگذاری در محلول افزایش می باید مقدار گرمای جذب کمتر می شود و این مسئله را می توان به این صورت توجیه کرد که در ابتدای فرایند، میزان غلظت آمین اولیه زیاد است و مکانیسم جذب H_2S در محلول MDEA از نوع جذب شیمیایی است و حلال شیمیایی با انجام واکنش شیمیایی گاز اسیدی را به نسبت یک به یک جذب می کند. در حقیقت یک نوع واکنش خنثی سازی اسید و باز ضعیف در حال انجام است و به دلیل گرمازا بودن این واکنش ها آنتالپی جذب در این بخش

کسر مولی H₂Sکسر مولی H₂S

شکل ۹ - مقایسه آنتالپی جذب سامانه‌ی سه جزئی و چهار جزئی گاز هیدروژن سولفید در دمای ۳۷۳ کلون و غلظت ۲۰ درصد MDEA (خط توپر سامانه‌ی چهار جزئی و خط منقطع برای سامانه‌ی سه جزئی) از مرجع‌های گوناگون [۳۳-۳۱، ۱۲].

شکل ۸ - مقایسه آنتالپی جذب سامانه سه جزئی و چهار جزئی گاز هیدروژن سولفید در دمای ۳۱۳K و غلظت ۲۰ درصد MDEA (خط توپر سامانه‌ی چهار جزئی و خط منقطع سامانه‌ی سه جزئی) [۳۱].

مخلوط حلال هیبریدی، آنتالپی جذب گاز اسیدی در حلال نسبت به حضورنداشتن حلال فیزیکی در ترکیب کاهش یافته و این به معنای مصرف انرژی کم‌تر برای احیای حلال و صرفه جویی در انرژی می‌باشد. اما بایستی توجه داشت که این مقدار کاهش آنتالپی به قدری چشمگیر نمی‌باشد که انتظار داشته باشیم برج احیای واحدهای شیرین سازی را بتوان به میزان چشمگیری کاهش داد تا از احتمال تخریب حلال و خوردگی تجهیزهای واحدهای عملیاتی به واسطه دماهای بالا (حدود ۱۳۰ درجه سلسیوس) جلوگیری کرد.

و با خطای کمی تمامی داده‌های تجربی را پوشش می‌دهد. - آنتالپی جذب گازهای اسیدی در محلول‌های آبی و هیبریدی آمین به بارگذاری این گاز در حلال وابسته است، به طوری که هرچقدر بارگذاری گاز اسیدی در حلال بیشتر شود، آنتالپی جذب کاهش می‌یابد زیرا جذب از حالت شیمیایی به جذب فیزیکی تغییر می‌کند.

- حضور حلال فیزیکی در فرمولاسیون‌های گوناگون به واسطه توانایی جذب بالای کربونیل سولفید و انواع مرکپتان‌ها در نفت و گاز ترش می‌باشد و به‌عنوان بررسی یک اثر ثانویه در آنتالپی انحلال گاز H₂S در حلال‌های هیبریدی در کار حاضر دیده شد که افزایش سولفولان در محلول آبی متیل دی اتانول آمین و ایجاد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۴

مراجع

- [۱] حسینی جناب، مسیح، "تصفیه و فرآورش گاز طبیعی"، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران (۱۳۹۲).
- [2] Isaacs E.E., Otto F.D., Mather A.E., [Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Sulfinol Solution](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **22**(3): 317-319 (1977).
- [3] Rajani J.B., [Treating Technologies of Shell Global Solutions for Natural Gas and Refinery Gas Streams](#), In "Research Institute of Petroleum Industry Congress", **12**: 1-19 (2004).
- [4] Papadopoulos, Michael N., Carl H. Deal. "Method of Separating Acidic Gases from Gaseous Mixtures", *U.S. Patent* 3,347,621, October 17 (1967).

- [5] Ghanbarabadi H., Khoshandam B., [Simulation and Comparison of Sulfolane Solvent Performance with Amine Solvents In Removing Sulfur Compounds and Acid Gases From Natural Sour Gas](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **22**: 415-420 (2015).
- [6] Zong L., Chen C.-C., [Thermodynamic Modeling of CO₂ and H₂S Solubilities in Aqueous DIPA Solution, Aqueous Sulfolane–DIPA Solution, and Aqueous Sulfolane–MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model](#), *Fluid Phase Equilib.*, **306**: 190-203 (2011).
- [7] Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.-L., [Amine Degradation in CO₂ Capture. I. A Review](#). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **(10)**: 244-270 (2012).
- [8] Dash S.K., Bandyopadhyay S.S., [Studies on the Effect of Addition of Piperazine and Sulfolane into Aqueous Solution of N-Methyldiethanolamine for CO₂ Capture and VLE Modelling Using eNRTL Equation](#). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **44**: 227-237 (2016).
- [9] Dicko M., Coquelet C., Jarne C., Northrop S., Richon D., [Acid Gases Partial Pressures Above a 50 wt% Aqueous Methyldiethanolamine Solution: Experimental Work and Modeling](#), *Fluid Phase Equilibria*, **289(2)**: 99-109 (2010).
- [10] Shokouhi M., Ahmadi R., [Measuring the Density and Viscosity of H₂S-Loaded Aqueous Methyldiethanolamine Solution](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **102**: 228-236 (2016).
- [11] Shokouhi M., Jalili A.H., Zoghi A.T., [Experimental Investigation of Hydrogen Sulfide Solubility in Aqueous Sulfolane Solution](#). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **106**: 232-242 (2017).
- [12] Kuranov G., Rumpf R., Smirnova N.A., Maurer G., [Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Temperature Range 313– 413 K at Pressures up to 5 MPa](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35(6)**: 1959-1966 (1996).
- [13] Kamps P.-S.Á., [Model for the Gibbs Excess Energy of Mixed-Solvent \(Chemical-Reacting and Gas-containing\) Electrolyte Systems](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(1)**: 201-225 (2005).
- [14] Prausnitz J.N., Lichtenhaler R.N., Agevedo E.G., [“Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”](#), 3th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1999).
- [15] Aroua M.K., Salleh R.M., [Solubility of CO₂ in Aqueous Piperazine and Its Modeling Using the Kent-Eisenberg Approach](#), *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, **27(1)**: 65-70 (2004).
- [16] Goncharov V.V., Verstakov E.S., Kessler Y.M., [Dielectric and Viscous Properties of Water-Tetramethyl Sulfone Mixtures](#), *J. Structure Chemistry*, **24(6)**: 869-872 (1984).
- [17] Saleh M.A., Ahmed M.S., Begum S.K., [Density, Viscosity and Thermodynamic Activation for Viscous Flow of Water + Sulfolane](#). *Physics and Chemistry of Liquids*, **44(2)**: 153-165 (2006).
- [18] Wang Y.-W., Otto F.D., Mather A.E., Xu S., [Solubilities and Diffusivities of N₂O and CO₂ in Aqueous Sulfolane Solutions](#), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **51(2)**: 197-208 (1991).

- [19] Shokouhi M., Jalili A.H., Mohammadian A.H., Hosseini-Jenab M., Sadraei-Nouri S., [Heat Capacity, Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Aqueous Sulfolane Solutions](#), *Thermochimica Acta*, **560**: 63-70 (2013).
- [20] Shokouhi M., Jalili A.H., Zoghi A.T., [Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Sulfolane Solution](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **132**: 62-72 (2019).
- [21] Benoit R.L., Choux G., [Réactions dans le Sulfolane. III. Etude des Interactions Eau–Sulfolane](#). *Canadian Journal of Chemistry* 46(20): 3215-3219 (1968).
- [22] Dortmund Data Bank Software and Separation Technology
<http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Water%3BSulfolane.php> (Accessed: Dec. 2018).
- [23] Yu Y.-X., Liu J.-G., Gao G.-H., [Isobaric Vapor-Liquid Equilibria and Excess Volumes for the Binary Mixtures Water + Sulfolane, Water + Tetraethylene Glycol, and Benzene+ Tetraethylene Glycol](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **45(4)**: 570-574 (2000).
- [24] Xu S., Qing S. Zhen Z., Zhang C., Carroll J.J., [Vapor Pressure Measurements of Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions](#), *Fluid Phase Equilibria*, **67**: 197-201 (1991).
- [25] Kim I., Svendsen, H.F., Børresen E., [Ebulliometric Determination of Vapor-Liquid Equilibria for Pure Water, Monoethanolamine, n-methyldiethanolamine, 3-\(methylamino\)-propylamine, and their Binary and Ternary Solutions](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53(11)**: 2521-2531 (2008).
- [26] Chapoy A., Mohammadi A.H., Tohidi B., [Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sulfide– Water Binary System](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(19)**: 7567-7574 (2005).
- [27] Jalili A.H., Shokouhi M., Samani F., Hosseini-Jenab M., [Measuring the Solubility of CO₂ and H₂S in sulfolane and the Density and Viscosity of Saturated Liquid Binary Mixtures of \(Sulfolane + CO₂\) and \(Sulfolane + H₂S\)](#). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **85**: 13-25 (2015).
- [28] Roberts B.E., Mather A.E., [Solubility of H₂S and CO₂ in Sulfolane](#). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **66(3)**: 519-520 (1988).
- [29] Murrieta-Guevara F., Romero-Martinez A., Trejo A., [Solubilities of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Propylene Carbonate, N-Methylpyrrolidone and Sulfolane](#), *Fluid Phase Equilibria*, **44(1)**: 105-115 (1988).
- [30] Jou F.-Y., Deshmukh, R.D., Otto, F.D., Mather A.E., [Solubility of H₂S, CO₂, CH₄ and C₂H₆ in Sulfolane at Elevated Pressures](#), *Fluid Phase Equilibria*, **56**: 313-324 (1990).
- [31] Macgregor R.J., Mather A.E., [Equilibrium Solubility of H₂S and CO₂ and Their Mixtures in a Mixed Solvent](#), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69(6)**: 1357-1366 (1991).
- [32] Sidi-Boumedine R., Horstmann S., Fischer K., Provost E., Fürst W., Gmehling J., [Experimental Determination of Hydrogen Sulfide Solubility Data in Aqueous Alkanolamine Solutions](#), *Fluid Phase Equilibria*, **218(1)**: 149-155 (2004).

- [33] Kamps P.-S., Balaban A., Jodecke M., Koranov J., Smirnova N.A., Maurer G., [Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of *N*-Methyldiethanolamine at Temperatures from 313 to 393 K and Pressures up to 7.6 MPa: New Experimental Data and Model Extension](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40(2)**: 696-706 (2001).
- [34] Mathonat C., Majer V., Mather A.E., Grolier J.-P.E., [Enthalpies of Absorption and Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine](#), *Fluid Phase Equilibria*, 140(1-2): 171-182 (1997).