

## مطالعه آزمایشگاهی و ترموسینتیکی جذب گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون

محمد یوسفی، شیما عزیزی، سید محسن پیغمبرزاده\*، ضحی عزیزی

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

### چکیده

ارزیابی حلالیت گازها در حلال‌های مختلف و بررسی غیرایده‌ال بودن در شرایط عملیاتی مختلف برای طراحی یک فرایند جذب اقتصادی و با مصرف کم انرژی ضروری می‌باشد. در این مطالعه، با استفاده از یک سامانه آزمایشگاهی به روش کاهش فشار، حلالیت گاز اتان خالص در حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) در دماهای مختلف (۲۷۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین) و فشار تا ۱۴ بار بررسی شد و نتایج سینتیکی و تعادلی به دست آمد. در نتیجه، مقادیر ثابت‌های قانون هنری و همچنین گرمای جذب در دماهای مختلف محاسبه شد. سپس، با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون (PR-EOS) و مدل ضریب فعالیت ویلسون، پارامترهای برهمکنش دو تایی این سیستم تخمین زده شد. با مدل‌سازی ترمودینامیکی، انحراف مثبت از حالت ایده‌ال در مورد این سیستم به وضوح مشاهده شد. به دلیل انحراف متوسط مطلق کمتر از ۱۲/۳ درصد، مدل ترمودینامیکی حاصل می‌تواند حلالیت اتان در نرمال متیل پیرولیدون را با دقت قابل اعتمادی پیش‌بینی نماید.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴ فروردین ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۲۳ تیر ۱۳۹۹

پذیرش نهایی: ۹ شهریور ۱۳۹۹

### کلمات کلیدی:

حلالیت

اتان

نرمال متیل پیرولیدون

جذب

پنگ رابینسون

\* عهده دار مکاتبات

peyghambarzadeh@gmail.com

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

ارزیابی حلالیت گازها در حلال‌های مختلف و بررسی گیرنده‌ال بودن در شرایط عملیاتی مختلف برای طراحی یک تجهیز جذب گاز-مایع اقتصادی و با مصرف کم انرژی ضروری می‌باشد [۱، ۲]. یکی از حلال‌های قطبی مناسب در جذب گازهایی مثل اتان، اتیلن، دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن و غیره، نرمال متیل پیرولیدون<sup>۱</sup> می‌باشد. این حلال از زمره حلال‌های فیزیکی است که انرژی کمتری جهت احیا نیاز دارد [۳]. مطالعه حلالیت هیدروکربن‌های سبک در حلال‌های فیزیکی اهمیت زیادی در انتخاب حلال و طراحی فرایندهای جداسازی گازهای اسیدی از جریان‌های گاز دارد [۴]. معمولاً اتان در حین انحلال و جذب گازهایی مثل دی‌اکسید کربن و یا سولفید هیدروژن در شیرین‌سازی گازها [۳، ۵-۷] و یا در فرایند جداسازی اولفین‌ها از پارافین‌ها در حلال جذب می‌شود [۸، ۹]. چون اندازه‌گیری دقیق حلالیت گازها مشکل است، بسیار مفید است که بتوان با استفاده از تعداد محدودی از داده‌های آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده برای ارائه مدل‌های ترمودینامیکی مناسب جهت استخراج داده‌های حلالیت در دماها و فشارهای مختلف استفاده نمود [۱]. همچنین یافتن ضرایب برهمکنش دوتایی بهینه توسط این مدل‌سازی‌ها کاری متداول است. با مطالعه مراجع مختلف ضرایب برهمکنش دوتایی معادله ضریب فعالیت ویلسون برای سیستم اتان-نرمال متیل پیرولیدون یافت نشد که در نرم‌افزارهای تجاری به طور معمول مقادیر صفر برای این پارامترها در نظر گرفته می‌شود که این کار خطای زیادی در نتایج ایجاد می‌نماید. با استفاده از داده‌های حلالیت و جذب گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون علاوه بر محاسبه ثابت هنری، گرمای جذب و . . . می‌توان با کمک مدل‌سازی، این پارامترهای برهمکنش دوتایی را نیز پیش‌بینی و برآورد کرد.

هایدوک و چنگ [۱] حلالیت گاز اتان در حلال‌های نرمال پارافینی (هگزان، هپتان، اکتان و . . .) را در فشار اتمسفر در یک دستگاه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. در محدوده دمایی ۱۵ الی ۴۰ درجه سانتی‌گراد معادله‌ای تجربی از نتایج آزمایشگاهی جهت پیش‌بینی حلالیت گاز در این حلال‌ها برآزش شد.

ریواس و پروونیتز [۷] حلالیت اتان، دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن را در محدوده دمایی ۱۰- تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در کربنات پروپیلن، نرمال متیل پیرولیدون و تترا متیلن

سولفون (سولفولان) و همچنین در مخلوطی از این حلال‌های فیزیکی با مونو اتانول آمین و دی‌گلیکول آمین اندازه‌گیری کردند. معادلات پایدار ترمودینامیکی برای جذب گاز با واکنش شیمیایی در حالت تعادل، تعادل فیزیکی بین گاز اسیدی در فاز بخار و حل‌شونده آزاد اسیدی در فاز مایع توسط قانون هنری، تعادل شیمیایی گاز جذب شده و حلال شیمیایی توسط ثابت‌های تعادل به دست آمد.

هنی و همکارانش [۴] حلالیت اتان در نرمال متیل پیرولیدون را در محدوده دمایی ۱۰- الی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در فشار تا ۷/۱ مگاپاسکال اندازه‌گیری کردند. همبستگی نتایج با معادله حالت پنگ-رابینسون (۱۹۷۶) بررسی شده و پارامترهای برهمکنش دوتایی بهینه در قانون اختلاط معادله حالت توسط حداقل رساندن خطا در فشار نقطه حباب و ثابت‌های هنری از جمله دستاوردهای آنها بود.

سانگ و همکارانش [۱۰] حلالیت فشار ثابت گازهای خالص متان و اتان در آب مایع را تحت شرایط مختلف (برای متان در فشار ۳/۴۵ مگاپاسکال و برای اتان در فشار ۰/۶۶ مگاپاسکال و در بازه دمایی ۲۷۳/۲ الی ۲۹۰/۲ کلوین) اندازه‌گیری کردند، که شامل نقاط تشکیل هیدرات و اندازه‌گیری‌های کامل و پیوسته با روش رمپینگ در دوره تشکیل و شکستن هیدرات بود. با کاهش دما، حلالیت‌های فشار ثابت به دست آمده، انحراف فاحشی از حلالیت قانون هنری (نرمال) را نشان داد. آنها یافتند افزایش حلالیت احتمالاً نتیجه شروع فرایند جذب بود که مولکول‌های گازی را در ساختار آب به دام می‌انداخت.

جو و همکارانش [۶] داده‌هایی برای حلالیت متان و اتان در محلول ۳۴/۷ درصد جرمی متیل دی اتانول آمین، در فشار تا ۱۳ مگاپاسکال و محدوده دمایی ۲۵ الی ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد ارائه کردند. این داده‌ها در یک مدل ترمودینامیکی دقیق (ترکیب قانون هنری-قانون راولت) که برای سایر سیستم‌های مشابه اعمال شده بود، به کار رفتند. آنها نشان دادند که با افزایش اندازه آلکان، نسبت سالتینگ این<sup>۲</sup> نیز افزایش یافت.

رین و همکارانش [۱۱] مطالعه سینتیکی و تعادلی جذب واکنشی گازهای اتان و اتیلن را در یک حلال جدید (کلرید مس+آنیلین+نرمال متیل پیرولیدون) به همراه حلالیت انتخاب‌پذیری آنها مورد بررسی قرار دادند. آنها یافتند حلالیت اتیلن از اتان بیشتر می‌باشد اما حلالیت هر دو این گازها در این حلال جدید از مقادیر حلالیت فیزیکی بیشتر بود.

<sup>2</sup> Salting in<sup>1</sup> N-methyl-2-pyrrolidone

جو و مدر [۵] حلالیت اتان در محلول‌های آبی مونو اتانول آمین و دی اتانول آمین را در محدوده دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلون و فشار تا ۱۳/۲ مگاپاسکال تعیین کردند. نتایج آزمایشگاهی با استفاده از روش قانون هنری مدل‌سازی شد و این نتایج بر اساس عبارات ضرایب سالتینگ این و ضرایب ستچینو<sup>۳</sup> خلاصه شدند.

هتی و همکارانش [۳] داده‌های جدیدی برای حلالیت متان و اتان در شش حلال فیزیکی مختلف از خانواده اتیلن گلیکول اترها را با بیان ثابت‌های قانون هنری در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار پایین گزارش کردند. حلالیت بیشتر اتان نسبت به متان در این حلال‌ها گزارش شد.

مورا و همکارانش [۸] تأثیر پیوندهای غیراشباع کاتیونی در جذب و حلالیت اتان و اتیلن در سه مایع یونی با پایه ایمیدازول را مورد آزمایش قرار دادند و تحلیل خود را براساس موازنه و مقایسه مقادیر آنتالپی و آنتروپی بیان کردند. همچنین مورا و همکارانش [۱۲] دانسیته، گرانی و تأثیر اختلاف ساختار مولکولی مایعات یونی، شناسایی تأثیر افزایش زنجیره جانبی آلکالین از کاتیون و... را در جذب انتخابی اتان و اتیلن در فشار اتمسفری به عنوان تابعی از دما در مایعات یونی با پایه ایمیدازول مختلف تعیین کردند. آنها نتیجه گرفتند که حلالیت اتیلن در مایعات یونی بیشتر از اتان است.

برمجو و همکارانش [۱۳] حلالیت گازهای مختلف (متان، اتان، دی اکسید کربن، منو اکسید کربن و هیدروژن) را در مایعات یونی با یک آنیون سولفات آلکیل با استفاده از معادله حالت مشارکت گروهی<sup>۴</sup> توسعه یافته توسط اسکجولد-یورگنسون به خوبی مدل کردند. جهت یافتن پارامترهای معادلات حالت از داده‌های جدید آزمایشگاهی هر گاز در بازه دما و فشار خاص استفاده کردند.

بهروز و آقاجانی [۱۴] یک مدل ترمودینامیکی مبتنی بر اصلاح ماتریاس معادله حالت SRK با استفاده از قوانین اختلاط کلاسیک با پارامترهای جدید برهمکنش دوتایی که برای سیستم‌های دوجزئی هیدروکربن‌ها و آب قابل استفاده است پیشنهاد دادند. در نهایت، نتایج مدل و انحراف آنها در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی، ۵/۲۷ و ۶/۰۶ و ۴/۱ درصد به ترتیب برای متان، اتان و پروپان گزارش شد.

سامانی و همکارانش [۲] مدل‌های جدیدی را برای پیش‌بینی حلالیت هم گازهای هیدروکربنی (متان، اتان، پروپان و بوتان) و هم گازهای غیرهیدروکربنی (دی اکسید کربن و

هیدروژن) در محلول‌های آبی الکترولیتی قوی با استفاده از یک مدل‌سازی ترکیبی توسعه دادند. ضرایب همبستگی کلی ۰/۹۹۸ برای گازهای هیدروکربنی و ۰/۹۹۱ برای گازهای غیرهیدروکربنی شد.

تانانا و همکارانش [۱۵] حلالیت و انتخاب‌پذیری و ثابت هنری گازهای هیدروکربنی سبک (متان و اتان) و گازهای اسیدی (دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن) را به روش آزمایشگاهی جهت مطالعه حلال آبگریز در فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۵۳ کلون بررسی کردند که برتری این نوع حلال در مقایسه با حلال‌های فیزیکی رایج تجاری در جذب بهتر متان و اتان و انتخاب‌پذیری کمتر گازهای اسیدی را اثبات کردند.

می و همکارانش [۹] با ادغام روش فراصوت و میکرو راکتور مشخصات جذب شیمیایی گازهای اتان و اتیلن در محلول  $AgNO_3$  تحت یک جریان تیلور و با بررسی پارامترهایی مثل توان فراصوت، کاهش غلظت محلول، اندازه ذرات و... مورد مطالعه قرار دادند. آنها یافتند که وجود توان زیاد فراصوت در میکرو راکتور اثرات مثبتی در انتقال جرم و جذب گاز دارد و این تأثیر در جذب گاز اتیلن بیشتر از اتان است.

نبی‌پور و همکارانش [۱۶] حلالیت ترکیبات هیدروکربنی گازهای طبیعی (متان، اتان، پروپان و بوتان) را در محلول‌های الکترولیتی با یک ابزار جدید مبتنی بر الگوریتم ماشین یادگیری نهایی محاسبه و برآورد کردند. با مقایسه خروجی‌های این مدل با بانک اطلاعاتی واقعی که دارای ۱۱۷۵ نقطه انحلال است، مقادیر  $R^2$  برابر ۰/۹۸۵ و ۰/۹۸۷ برای فازهای آموزش و آزمایش به دست آمد.

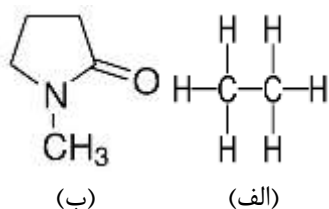
کورنیا و همکارانش [۱۷] حلالیت اتان در ۱۶ مایع یونی تجاری را اندازه‌گیری کرده و مقدار آن را با استفاده از مدل غربال‌گیری هدایت‌گر در چهار دمای مختلف و فشار تا ۲ مگاپاسکال پیش‌بینی کردند. سپس ثابت قانون هنری از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده، محاسبه شد. آنها یافتند که افزایش فشار، کاهش دما، افزایش مشخصه غیرقطبی مایعات یونی (مثل طول زنجیره آلکیل هم در کاتیون و هم در آنیون) باعث افزایش حلالیت می‌شود.

وانگ و همکارانش [۱۸] حلالیت مخلوط پروپان/پروپیلن را با استفاده از پلی اورتان ترموپلاستیک و چندین نمک نقره به همراه مایعات یونی جداسازی کردند. آنها یافتند که مایعات یونی به عنوان افزودنی برای غشا، گزینش‌پذیری را برای افزایش

<sup>4</sup> Group Contribution EOS

<sup>3</sup> Setchenow

جداکننده، سابقه جداسازی آن در واحدهای صنعتی تولید ۳۱ بوتادیان در جداسازی بوتن از بوتادیان و از طرفی دارا بودن حلالیت و قطبیت بالا، می‌توان آن را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای جداسازی اولفین‌ها از پارافین‌هایی مانند اتان و پروپان به حساب آورد. یکی از مهم‌ترین خواص این حلال آن است که هیدروکربن‌های غیراشباع را بیشتر از هیدروکربن‌های اشباع در خود حل می‌کند [۲۰]. همچنین این حلال جزء حلال‌های فیزیکی بوده که به خاطر نیاز به انرژی کمتری برای احیا، غیر خورنده بودن، سهولت حمل و نقل آن و نیز در دسترس و ارزان بودن آن و همچنین رضایت شاغلین فرایندی و بهره‌برداری در صنعت به خصوص واحدهای اولفینی مناسب می‌باشد. چون حلال نرمال متیل پیرولیدون فشار بخار کم (۰/۰۷ کیلوپاسکال در ۲۹۸ کلوین در مقایسه با ۳/۱۷ کیلوپاسکال آب) و نقطه جوش نرمال بالا (۴۷۵ کلوین) در مقایسه با دیگر حلال‌های معمول مورد استفاده دارد، اتلاف آن در طول عملیات قابل صرف‌نظر و ناچیز است. در شکل (۱) ساختار شیمیایی این مواد آورده شده است. لازم به تذکر است که هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی برای این مواد شیمیایی نیاز نیست.



شکل (۱) ساختار شیمیایی ملکول (الف) نرمال متیل پیرولیدون و (ب) اتان

همچنین در جدول (۱) برخی از خواص ضروری برای مواد استفاده شده در این مطالعه ارائه شده است. رابطه آنتوان ( $\log P^* [mmHg] = \frac{A}{B+T[^\circ C]}$ ) جهت محاسبه فشار بخار مواد مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. خلوص مواد، خواص بحرانی، جرم مولکولی، ضریب بی مرکزی و ثابت‌های معادله آنتوان برای مواد شیمیایی استفاده شده در این جدول ارائه شده است.

تسهیل کردن پیوندهای اولفین با یون‌های نقره در پلیمرهای کامپوزیتی مترام افزایش داد.

چوان و همکارانش [۱۹] با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی که منافذ و سطح زیادی را در دسترس قرار می‌دهد در ساخت غشای ماتریسی مخلوط به منظور بهبود عملکرد انحلال و جداسازی اتان/اتیلن استفاده کردند. استفاده از چارچوب آلی-فلزی با غلظت ۲۰ درصد وزنی، نفوذپذیری و حلالیت را افزایش داده اما بر روی انتخاب‌پذیری تأثیر چندانی مشاهده نکردند.

در این کار، مطالعه دقیقی در خصوص سینتیک و تعادل جذب اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون در محدوده دمایی ۲۷۸/۱۵ تا ۳۲۸/۱۵ کلوین و فشار ۴ الی ۱۴ بار در یک سیستم آزمایشگاهی افت فشار انجام شد. سپس مدل‌سازی ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون و مدل ضریب فعالیت ویلسون انجام شد و ضرایب برهمکنش دو تایی  $\Lambda_{ij}$  تنظیم شدند. در نهایت با مقایسه نتایج مدل‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی، دقت محاسبات تعیین شد.

## ۲- روش آزمایشگاهی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

گاز اتان ( $C_2H_6$ ) از شرکت فرافن گاز تهران خریداری شد. طبق آنالیز آزمایشگاهی شرکت مذکور، این گاز شامل ۹۹/۵ درصد مولی اتان و کمتر از ۲۵ ppm اکسیژن، ۱۰۰ ppm نیتروژن، ۳۰ ppm مونوکسید و دی‌اکسیدکربن، ۳۰ ppm پروپان، ۴۰۰۰ ppm از دیگر هیدروکربن‌ها، ۱۰ ppm آب و ۱ ppm گوگرد می‌باشد.

حلال خالص نرمال متیل پیرولیدون ( $C_5H_9NO$ ) از محصولات شرکت BASF آلمان نیز از شرکت پتروشیمی امیرکبیر واقع در منطقه ویژه بندر امام تهیه شد. خلوص این حلال حدود ۹۹/۷ درصد وزنی بوده و حاوی مقادیر جزئی دی‌متیل پیرولیدون، آب، مونو متیل آمین، بوتیرولاکتون می‌باشد. حلال نرمال متیل پیرولیدون مایعی بی‌رنگ با بوی نزدیک به آمین می‌باشد. این حلال بسیار آب‌دوست بوده و به هر نسبتی در آب حل می‌شود. دلیل انتخاب این ماده به عنوان محیط

جدول (۱) برخی خواص ضروری مواد استفاده شده در این مورد مطالعه [۲۱-۲۳]

مواد	خلوص	دمای بحرانی [کلوین]	فشار بحرانی [بار]	ضریب بی مرکزی	جرم مولی [گرم بر مول]	A	B	C
اتان	۹۹/۵mol.%	۳۰۵/۳۳	۴۸/۷۱۸	۰/۰۹۹۳	۳۰/۰۷	۶/۹۵۳۳۵	۶۹۹/۱۰۶	۲۶۰/۲۶۴
نرمال متیل پیرولیدون	۹۹/۷wt.%	۷۲۴	۴۷/۲	۰/۳۶۱	۹۹/۱۳	۷/۳۶۱	۱۸۶۹/۶۲	۲۱۵/۲۹

## ۲-۲- سامانه آزمایشگاهی

به منظور اندازه‌گیری انحلال‌پذیری گاز در حلال‌های مختلف، دستگاه‌های متفاوتی به کار گرفته شده است که براساس روش‌های مختلفی میزان انحلال‌پذیری را اندازه‌گیری می‌کنند. وجه اشتراک تمامی دستگاه‌های مورد استفاده در مراجع مختلف این است که زمان انجام آزمایش وابسته به مدت زمانی است که حلال از گاز اشباع شود و به نقطه تعادل برسد. در طی انجام فرآیند جذب، دما را با روش‌های متفاوت ثابت نگه می‌دارند. دستگاه استفاده شده در این تحقیق نیز از این قاعده مستثنی نمی‌باشد.

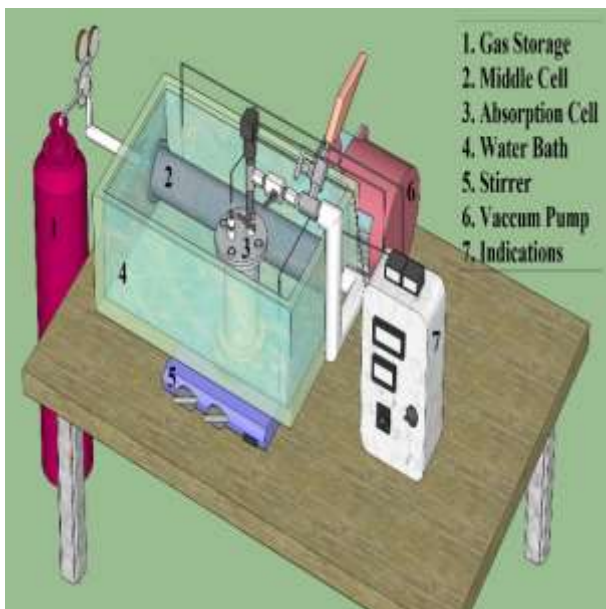
در سامانه آزمایشگاهی (دستگاه جذب ناپیوسته) مورد استفاده در این تحقیق داده‌های سینتیکی و تعادلی جذب با استفاده از یک محفظه تعادلی جذب مجهز به همزن به دست می‌آید. سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه در شکل (۲) نشان داده شده است. این تجهیز شامل مخزن ذخیره گاز، تنظیم‌کننده جریان گاز ورودی، محفظه میانی، محفظه جذب، همزن مغناطیسی (به منظور افزایش میزان انتقال جرم و حرارت و کاهش زمان رسیدن به تعادل)، پمپ خلأ، حمام آب جهت تنظیم دما، حسگرهای اندازه‌گیری دما و فشار و تعدادی نمایشگر دیجیتال می‌باشد.

قبل از هر آزمایش از تمیز و خشک بودن کلیه تجهیزات و ظروف آزمایشگاهی اطمینان حاصل شود. در ابتدا مقدار لازم از حلال خالص نرمال متیل پیرولیدون (۱۰۰ میلی‌لیتر) توسط بالن ژوژه اندازه‌گیری و در محفظه جذب ریخته شده و با قرار دادن واشر مناسب، درب آن با بستن پیچ‌های تعبیه شده محکم می‌شود. سپس با استفاده از پمپ خلأ (JB Industries DV-200N, USA) هوای اضافی محفظه میانی، محفظه جذب و همه اتصالات و لوله‌ها خالی شده و خلأ گرفته می‌شود. در حالی که با بستن شیر سوزنی اتصال به سل جذب مسیر مسدود است، در ابتدا گاز اتان به سل میانی هدایت می‌شود. محفظه میانی از جنس فولاد زنگ نزن با تحمل فشار ۲۰۰ بار و به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر بوده که مجهز به یک حسگر دمای PT-100Ω می‌باشد. محفظه میانی جهت تنظیم دما و فشار گاز قبل از ورود به محفظه جذب تعبیه شده است. در این مرحله با توجه به فشار و دمای نمایشگرها و همچنین با معلوم بودن حجم محفظه میانی، می‌توان تعداد مول‌های اولیه را توسط یک معادله حالت مناسب محاسبه نمود. بعد از مدتی، شیر سوزنی بین محفظه میانی و محفظه جذب باز شده و گاز به سمت سل جذب هدایت می‌شود. به علت افزایش ناگهانی حجم به یک باره افت فشار سریع اتفاق

افتاده و سپس افت فشار تدریجی در حین فرایند جذب گاز اتفاق می‌افتد. تمام داده‌های تغییرات فشار بر حسب زمان باید ثبت گردد تا زمانی که دیگر افت فشاری مشاهده نشود.

محفظه تعادلی با تحمل فشار ۲۵ بار و حجم ۳۷۰ میلی‌لیتر از جنس فولاد زنگ نزن ساخته شده و با یک همزن مغناطیسی تجهیز شد. باید دقت شود که سرعت همزن مغناطیسی طوری تنظیم شود که هیچ جریان گردابی در سطح مایع در حالی که اختلاط کامل رخ می‌دهد ظاهر نشود. دما و فشار محفظه جذب به ترتیب با حسگر RTD (PT-100Ω) با دقت  $\pm 0.2$  و اندازه‌گیر فشار مطلق (model PSCH0025BCIJ of Sensys Co.) با دقت  $\pm 0.1$  bar اندازه‌گیری شد. دما و فشار محفظه جذب تعادلی با نمایشگرهای دیجیتال نمایش داده می‌شود. جهت حفظ و ثابت نگه داشتن دمای جذب در مقدار مطلوب، از حمام آب استفاده شد. علت استفاده از آب ارزان و در دسترس بودن، سمی نبودن، ظرفیت گرمایی بالا، دمای جوش مناسب طبق محدوده دماهای انجام آزمایش بود.

باید از عدم نشتی در حین آزمایش جذب گاز اطمینان داشت. همچنین از دقت و عملکرد صحیح تجهیزات ابزار دقیق (RTD و اندازه‌گیر فشار) باید مطمئن بود. حجم دقیق کل دستگاه شامل محفظه جذب، محفظه میانی، اتصالات و لوله‌ها با دقت  $\pm 3$  میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد.



شکل ۲) سامانه آزمایشگاهی جذب ناپیوسته به کار رفته در این تحقیق

باید متذکر شد که این سامانه آزمایشگاهی حداکثر دمای ۳۳۳ کلوین و حداکثر فشار ۱۶ بار را در محفظه جذب تحمل

$$-\frac{dP_A}{dt} = K_P P_A^2 \quad (3)$$

همچنین به منظور محاسبه تعداد مول‌های گاز جذب شده یا حلالیت در هر حالت از آزمایش‌ها در ابتدا حجم گاز در محفظه جذب از تفاضل بین حجم کل محفظه و حجم حلال طبق معادله زیر تعیین شد [۲۷]:

$$V_{g,f} = V_t - V_s \quad (4)$$

که  $V_s$  حجم اولیه حلال،  $V_t$  حجم کل محفظه و  $V_{g,f}$  حجم نهایی گاز می‌باشد. سپس در دما و حجم ثابت حلال، یک موازنه جرم از فشار اولیه تا فشار تعادلی برای ارتباط مول‌های اولیه گاز در محفظه پر شده با مول‌های گاز در فضای بخار در هر زمان داده شده در طول آزمایش انجام شد تا میزان حلالیت گاز اتان در حلال براساس نسبت تعداد مول گاز حل شده در حلال به تعداد کل مول‌های موجود در محلول محاسبه گردد [۲۸].

$$n_g = \frac{1}{RT} \left[ \frac{P_1 V_{g,1}}{Z_1} - \frac{P_{eq} V_{g,f}}{Z_{eq}} \right] \quad (5)$$

که در این معادله  $V_{g,1}$  حجم اولیه گاز (حجم محفظه میانی)،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای عملیاتی (K)،  $P_1$  فشار اولیه (bar)،  $P_{eq}$  فشار تعادلی یا نهایی (bar)،  $Z_1$  ضریب تراکم‌پذیری در شرایط اولیه و  $Z_{eq}$  ضریب تراکم‌پذیری در شرایط نهایی می‌باشد. ضرایب تراکم‌پذیری با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون محاسبه شد [۳۱، ۳۲].

تعداد مول‌های حلال از معادله (۶) به دست آمد:

$$n_s = \frac{\rho_s V_s}{M_s} \quad (6)$$

که در این رابطه  $\rho_s$  دانسیته حلال (گرم بر سانتی‌متر مکعب)،  $V_s$  حجم حلال نرمال متیل پیرولیدون (میلی‌لیتر) و  $M_s$  جرم مولکولی حلال می‌باشد. در نهایت حلالیت گازها به صورت کسر مولی بر طبق معادله (۷) تعریف شد [۲۵، ۲۷، ۲۸]:

$$x = \frac{n_g}{n_g + n_s} \quad (7)$$

می‌کند. همچنین بایستی دقت شود که در حین آزمایش حتماً گاز تحت آزمایش در حالت گازی باقی بماند. بر اساس این محدودیت‌های طراحی سامانه آزمایشگاهی و همچنین با مطالعه تحقیقات دیگران [۱، ۳، ۱۳، ۲۴-۲۷] که سه محدوده دمای پایین، دمای محیط و دمای بالا را انتخاب می‌کردند، محدوده دما ۲۷۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ کلون و فشار تا ۱۴ بار جهت آزمایش‌ها تعیین شد.

مشابه این تجهیز در مطالعات قبلی [۲۵-۲۹] استفاده شده و نتایج حاصل توسط محققان مختلف منتشر شده است، به همین دلیل یافته‌های حاصل از این سامانه قابلیت اطمینان خوبی دارد.

## ۲-۳- فرض‌ها و محاسبات ضروری

جهت محاسبه مقدار گاز جذب شده در تعادل یا در هر زمان در حین آزمایش، فرض‌های زیر در نظر گرفته شد:

۱. چون نرمال متیل پیرولیدون در شرایط آزمایش‌های جذب غیرفرار است، هیچ حلالی وارد فاز گاز در حین آزمایش نمی‌شود و بنابراین فرض می‌شود که فاز گاز خالص است.  
۲. مقدار باقیمانده هوا در محفظه جذب بعد از مرحله خلاگیری ناچیز است.

۳. فاز گاز چون خالص فرض می‌شود پس هیچ مقاومت انتقال جرم در فاز گاز موجود نیست.

۴. حلال ابتدا خالص است.

۵. هیچ تغییر حجمی در فاز مایع در طول جذب مشاهده نمی‌شود. چون حجم فاز گاز نزدیک به ۸ برابر بزرگ‌تر از فاز مایع است، انبساط حجمی مایع که بخشی از حجم مایع است حجم گاز را به طور قابل توجه تغییر نمی‌دهد. به علاوه، حلالیت این گاز در حلال نرمال متیل پیرولیدون به اندازه کافی کم است (کسر مولی کمتر از یک دهم) تا بتواند تغییر قابل ملاحظه‌ای در حجم حلال ایجاد نماید.

یکی از موارد مورد بررسی در سینتیک جذب، تعیین درجه سیستم (n) و همچنین ثابت سینتیکی ( $K_P$ ) فرایند مورد بحث می‌باشد. به همین منظور سه نوع مدل درجه صفر، درجه اول و درجه دوم به ترتیب توسط معادلات (۱) تا (۳) مورد بررسی قرار گرفت [۳۰].

$$-\frac{dP_A}{dt} = K_P \quad (1)$$

$$-\frac{dP_A}{dt} = K_P P_A \quad (2)$$

در فاز گازی،  $\gamma_1$  ضریب فعالیت اتان در فاز مایع و  $P_1^{sat}$  فشار بخار (فشار اشباع) اتان می‌باشد.

با استفاده از معادله (۱۲) الی (۱۹)، مقدار ضریب تراکم‌پذیری و ضریب فوگاسیته توسط معادله حالت پنگ رابینسون [۳۶, ۳۵, ۳۲, ۳۱] محاسبه شد. باید متذکر شد که بر اساس فرض‌های بیان شده در بالا، فاز گازی را می‌توان خالص فرض کرد ( $\gamma_1 = 1$ )، چون فراریت حلال قابل صرفنظر بود [۲۷, ۲۸]. با این فرض، نیاز به استفاده از قوانین اختلاط معادله حالت PR نبود. مقدار ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله (۱۲) محاسبه شد [۳۷, ۳۴]:

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (12)$$

که  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری بوده که از معادله حالت PR طبق معادله (۱۳) قابل محاسبه است:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (13)$$

ضرایب  $A$  و  $B$  و دیگر ضرایب مرتبط به آن نیز طبق روابط زیر قابل محاسبه می‌باشد [۳۲, ۳۱]:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (14)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (15)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (17)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (18)$$

$$a = 0.457235 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha \quad (19)$$

که در این روابط  $P_c$  فشار بحرانی (bar)،  $T_c$  دمای بحرانی (K)،  $\omega$  ضریب بی‌مرکزی،  $T_r$  دمای نقصانی،  $\Phi$  ضریب فوگاسیته و  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری است.

در این مطالعه، پارامتر ضریب فعالیت ( $\gamma$ ) با استفاده از مدل ضریب فعالیت ویلسون محاسبه شده که در معادله (۲۰) ارائه شده است. دو پارامتر برهمکنش دو تایی  $\Lambda_{12}$  و  $\Lambda_{21}$  در معادله

که در این رابطه  $x$  کسر مولی گاز در حلال (حلالیت)،  $n_g$  تعداد مول‌های گاز حل شده در حلال و  $n_s$  تعداد مول‌های حلال می‌باشد.

در ادامه از روی داده‌های حلالیت و شیب خط فشار تعادلی بر حسب حلالیت در هر دمایی باید مقدار ثابت‌های هنری محاسبه گردد. با فرض خطی بودن تغییرات فشار تعادلی بر حسب حلالیت، شیب این خط را ثابت قانون هنری می‌نامند. بر طبق معادله (۸) ارتباط فشار تعادلی و حلالیت محلول رقیق چنین بیان می‌گردد [۲۷, ۲۵]:

$$P_{eq} = K_H \times x \quad (8)$$

که  $K_H$  ثابت قانون هنری است. ثابت قانون هنری را مطابق رابطه (۹) می‌توان با یک مدل آرنیوسی به دما مرتبط کرد [۲۷, ۲۵]:

$$K_H = H_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (9)$$

با رسم  $\ln K_H$  بر حسب معکوس دما یک خط راست حاصل می‌شود که شیب و عرض از مبدأ آن مقادیر تغییر آنتالپی ( $\Delta H$ ) (شیب  $\times R$  و تغییر آنتروپی (عرض از مبدأ  $\times R$ )  $\Delta S$ ) و پارامتر معادله آرنیوس ( $\exp$  (عرض از مبدأ))  $H_0$  را فراهم می‌کند. مقادیر تغییر آنتالپی براساس گرماگیر یا گرمازا بودن، حالت جذب فیزیکی و شیمیایی را تعیین کرده و تغییر آنتروپی در حقیقت پیکربندی احتمالی مولکول‌ها و تغییر ساختار مولکولی در جاذب و جذب‌شونده و در نتیجه برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب را مشخص می‌کند [۱۲, ۳۳].

در نهایت، انرژی آزاد گیبس طبق معادله (۱۰) محاسبه شد [۳۴, ۲۱]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

### ۳- مدل‌سازی ترمودینامیکی

مدل‌سازی تعادل فازی بخار-مایع توسط روش فی-گاما محاسبه شد [۲۱]:

$$\gamma_1 \Phi_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \quad (11)$$

که  $\gamma_1$  کسر مولی اتان در فاز گازی،  $x_1$  کسر مولی اتان در فاز مایع،  $P$  فشار کل یا فشار تعادلی،  $\Phi_1$  ضریب فوگاسیته اتان

ضروری به عنوان ورودی داده شد. سپس، یک دسته از پارامترهای برهمکنش دو تایی انتخاب شد. با انتخاب هر فشار آزمایشگاهی، محاسبات تعادل مایع-بخار بر اساس روش فی-گاما انجام شد. حدس اولیه برای  $\alpha$  مقدار ۰/۵ در نظر گرفته شده است چون این پارامتر عددی بین صفر تا یک می باشد. در نتیجه، مقدار حلالیت مدل ( $x_{model}$ ) به دست آمد. وقتی مقادیر  $x$  با هر دسته از پارامترهای برهمکنش دو تایی و همه فشارها در دمای ثابت محاسبه شد، سپس خطای متوسط مطلق (AAD) طبق معادله (۲۱) با توجه به حلالیت محاسبه شد تا دو پارامتر برهمکنش دو تایی  $\Lambda_{12}$  و  $\Lambda_{21}$  بهینه شود.

$$\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_{exp} - x_{mod}|}{x_{exp}} \quad (21)$$

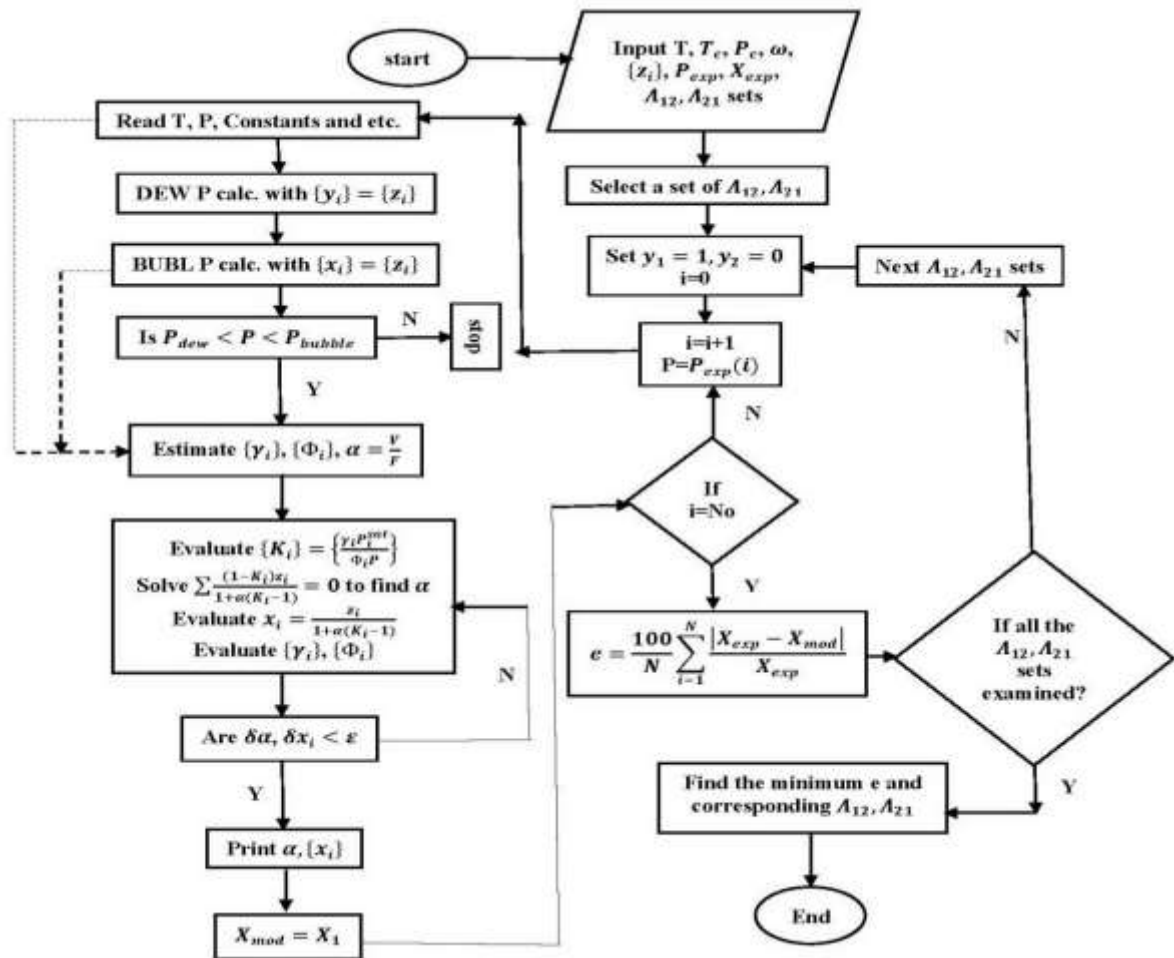
که  $x_{exp}$  کسر مولی آزمایشگاهی و  $x_{mod}$  کسر مولی حاصل از پیش‌بینی مدل می باشد

(۲۰) وجود دارد. این پارامترها تابعی از دما بوده و همیشه باید بزرگ‌تر از صفر باشد. بر طبق معادله ویلسون، ضریب فعالیت تابعی از کسر مولی مایع و دما است [۳۹, ۳۸, ۲۱].

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left( \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right) \quad (20)$$

یکی از دلایل انتخاب معادله ویلسون را می توان این مورد در نظر گرفت که برای سیستم اتان-نرمال متیل پیرولیدون، پارامترهای برهمکنش دو تایی مدل ضریب فعالیت ویلسون در مراجع موجود نبوده و در مدل سازی حاضر این پارامترها بهینه شد.

الگوریتم محاسبه کسر مولی مایع و بهینه سازی ضرایب برهمکنش دو تایی از داده های آزمایشگاهی در شکل (۳) نشان داده شد. بر طبق این فلوجارت، پارامترهای برهمکنش دو تایی با کمینه کردن خطای مدل تنظیم می شود. داده ها و ثوابت



شکل ۳) الگوریتم مورد استفاده در محاسبه حلالیت اتان در نرمال متیل پیرولیدون بر اساس معادله حالت پنگ رایبنسون و مدل ضریب فعالیت ویلسون



#### ۴- نتایج و بحث

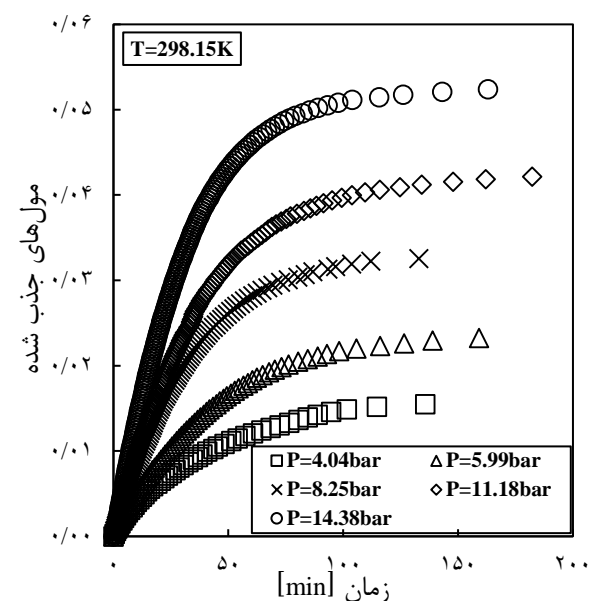
##### ۴-۱- سینتیک جذب

تغییرات فشار برحسب زمان برای جذب گاز اتان در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال نرمال متیل پیرولیدون در ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشارهای اولیه مختلف در شکل (۴) نشان داده شد. نمودارهای مشابه برای دماهای دیگر (۲۷۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین) نیز به دست آمد اما در اینجا ارائه نشد. مدت زمان کل این آزمایش‌ها برای این سیستم از ۱۰۴ تا ۲۰۰ دقیقه برای همه فشارها و دماها تا رسیدن به تعادل ثبت شده است.

باید متذکر شد افت فشار تا زمانی که حلال از گاز اتان اشباع شود ادامه یافت، سپس فشار با زمان تغییر نکرد و فشار نهایی یا تعادلی به دست آمد. در این آزمایش‌ها از ابتدا فرض شد که هرگاه تا ۲۰ دقیقه فشار تغییر نکرد، فشار تعادلی به دست آمد.

شکل (۴) نشان می‌دهد که هر چقدر فشار اولیه بالاتر باشد در نتیجه افت فشار در حین جذب بیشتر و سرعت جذب بهتر می‌باشد. با افزایش فشار، حرکات‌های نامنظم ملکول‌های فاز گاز بیشتر شده و افزایش این حرکات منجر به افزایش میزان جذب گاز در مایع می‌شود.

شکل (۵) مقدار مول‌های جذب شده اتان در طول زمان در فشارهای اولیه مختلف را نشان می‌دهد. روشن است که وقتی جذب در فشار بالاتر اتفاق می‌افتد، زمان بیشتری برای رسیدن به تعادل نیاز دارد و در نتیجه مقدار بیشتر گاز اتان در حلال جذب می‌شود.

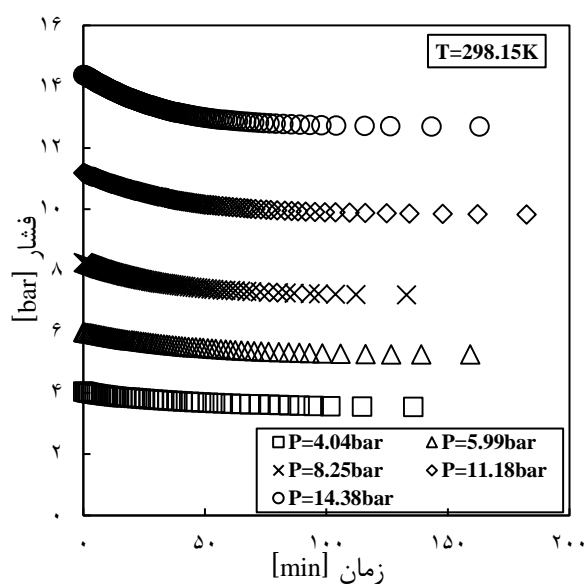


شکل ۵) مول‌های جذب شده برحسب زمان در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشارهای اولیه مختلف

شکل‌های (۶) و (۷) به ترتیب تغییرات فشار و مول‌های جذب شده را بر حسب زمان در فشار ثابت (حدود ۱۱ بار) و در دماهای مختلف نشان می‌دهد. نمودارهای مشابه نیز برای فشارهای اولیه دیگر (۴، ۶، ۸ و ۱۴ بار) و دماهای مختلف رسم شد. از این نمودارها نتیجه شد که در فشار ثابت و دماهای کمتر، جذب بیشتری مشاهده شد و زمان بیشتری برای رسیدن به تعادل نیاز بود.

باید متذکر شد که در دماهای بالاتر، سرعت جذب بیشتر شد. این نکته از شیب اولیه نمودارهای شکل (۶) و (۷) به وضوح قابل تشخیص می‌باشد. با افزایش دما فعالیت و حرکت مولکول‌های گاز افزایش یافته و جذب گاز با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. مطابق شکل (۶)، شیب اولیه نمودارها در دماهای ۲۷۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین به ترتیب حدود ۰/۰۰۰۹، ۰/۰۰۱۱ و ۰/۰۰۱۳۲ است، که این نکته را تأیید می‌کند.

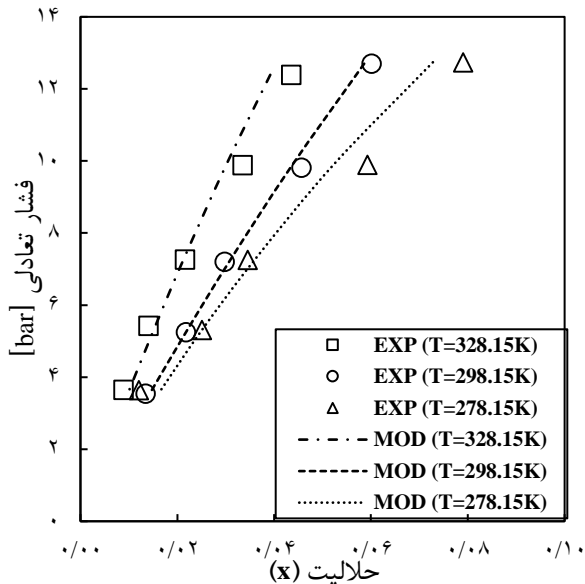
همچنین در شکل (۷) شیب اولیه نمودارها با افزایش دما افزایش یافته و اثبات می‌کند که در دماهای بالاتر جذب بیشتر قابل مشاهده است. مقادیر این شیب‌های اولیه به ترتیب ۰/۰۰۰۳۱۳، ۰/۰۰۰۳۹۳ و ۰/۰۰۰۴۱۱ می‌باشد.



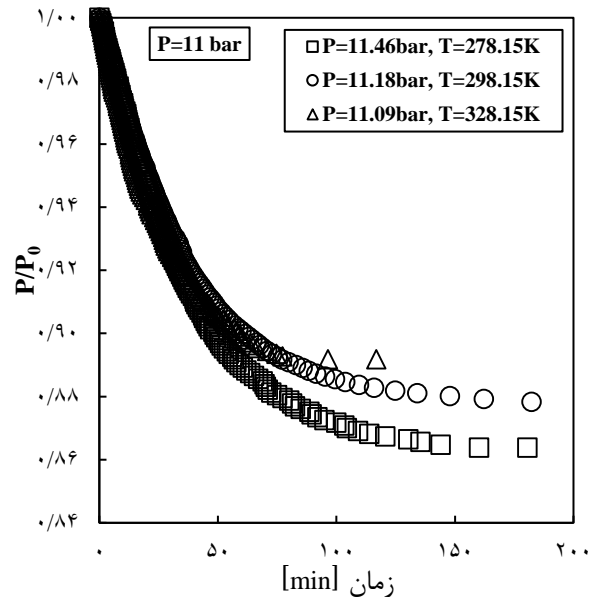
شکل ۴) افت فشار برحسب زمان در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اولیه مختلف

نشان می‌دهد. باید متذکر شد که در این شکل، نتایج پیش‌بینی مدل حلالیت تعادلی نیز ارائه شده که اختلاف کمی بین نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. نتایج مدل‌سازی در بخش بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. شکل (۸) نشان می‌دهد که افزایش دما باعث کاهش حلالیت تعادلی اتان می‌شود. در فشارهای بالاتر، این اثر دما روی حلالیت بیشتر مشهود خواهد بود.

بر طبق معادلات (۸) و (۹)، شیب نمودار خطی فشار تعادلی برحسب حلالیت، ثابت قانون هنری  $K_H$  را در هر دما خواهد داد. بر طبق شکل (۹)، با رسم  $\ln K_H$  برحسب معکوس دما، ثوابت مدل آرنیوس با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمد. این داده‌ها نیز در جدول (۳) نشان داده شد. در حقیقت، انرژی فعالیت  $(\Delta H = -E)$  وابستگی جذب نسبت به دما را نشان می‌دهد. انرژی فعالیت بیشتر توانایی جذب بیشتر حلال با افزایش دما را نشان می‌دهد. بر طبق یافته‌های اسونسون و همکارانش [۴۰]، آنتالپی جذب کمتر از ۱۴ تا ۱۶ کیلوژول بر مول نشان‌گر جذب فیزیکی می‌باشد. بر اساس گرمای جذب ارائه شده در جدول (۲)، حلالیت اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون به طور ذاتی فیزیکی بوده و تغییرات کم انرژی در حین جذب اتفاق می‌افتد که نشان‌دهنده برهمکنش ضعیف میان جذب‌شونده و جذب می‌باشد.

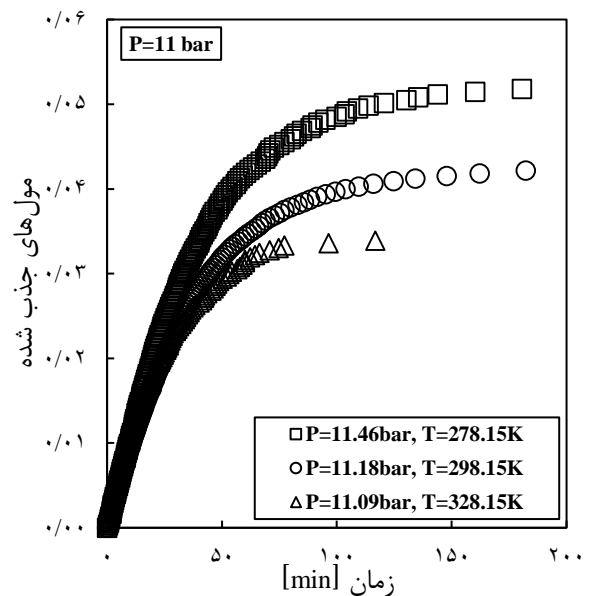


شکل ۸) داده‌های تعادلی و پیش‌بینی‌های مدل در دماهای مختلف



شکل ۶) افت فشار برحسب زمان در فشار حدود ۱۱ بار و دماهای مختلف

در جدول (۲) نتایج حاصل از معادلات (۱) تا (۳) ارائه شده است. مقادیری چون  $K_p$  و  $R^2$  در این جدول برای سیستم‌های درجه صفر، درجه اول و درجه دوم آورده شده است.



شکل ۷) مول‌های جذب شده برحسب زمان در فشار حدود ۱۱ بار و دماهای مختلف

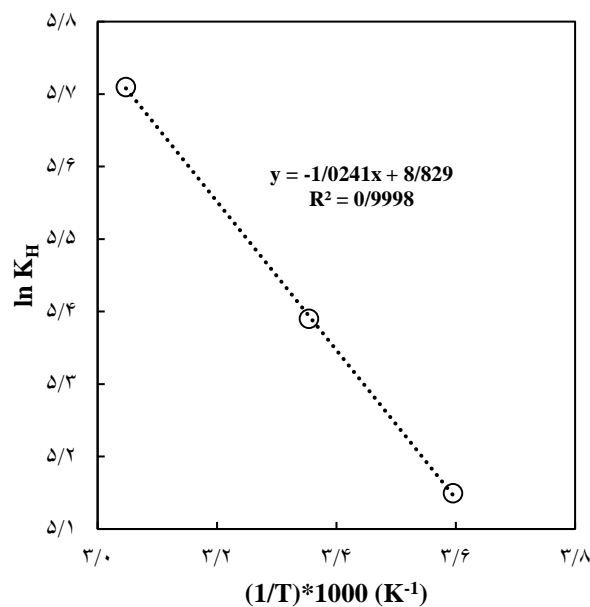
#### ۲-۴- تعادل جذب

کسر مولی تعادلی گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون طبق معادله (۷) محاسبه می‌شود. شکل (۸) داده‌های تعادلی این سیستم را در دماهای ثابت ۲۷۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین

مطالعه آزمایشگاهی و ترموسینتیکی جذب گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون

ثوابت قانون هنری و همچنین ثابت‌های معادله آرنیوس محاسبه شده برای سیستم اتان و نرمال متیل پیرولیدون با کارهای محدود قبلی در جدول (۳) مقایسه شد. با مقایسه نتایج دیگر محققین با این کار نشان داده شد که نتایج این مطالعه به آن‌ها نزدیک بود.

بر طبق نتایج جدول (۳) واضح است که افزایش دما باعث افزایش ثابت قانون هنری می‌شود. همچنین نتایج این جدول نشان می‌دهد که چون گرمای جذب مقداری منفی است پس فرایند جذب گرمازا می‌باشد. مقادیر منفی تغییرات آنتروپی نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک گاز-حلال در طی عمل جذب و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده و در نتیجه برگشت‌پذیر بودن عمل جذب است.



شکل ۹) مدل نوع آرنیوسی برای محاسبه ثابت قانون هنری به عنوان تابعی از دما

جدول ۲) نتایج حاصل از بررسی سینتیکی فرایند جذب اتان-نرمال متیل پیرولیدون

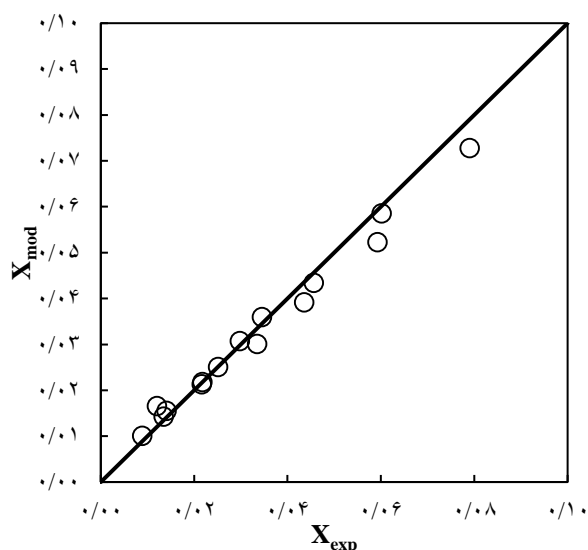
درجه دوم		درجه اول		درجه صفر		فشار (بار)	دما (کلوین)
$R^2$	$K_p$	$R^2$	$K_p$	$R^2$	$K_p$		
۰/۹۱۲	۰/۰۰۰۲۱۹	۰/۹۰۶	۰/۰۰۰۳۶۴	۰/۸۹۹	۰/۰۰۳۲۱	۴/۰۵	۲۷۸/۱۵
۰/۹۰۶	۰/۰۰۰۱۳۹	۰/۸۹۷	۰/۰۰۰۳۴	۰/۸۸۷	۰/۰۰۴۴۲	۶/۰۷	
۰/۸۷۱	۰/۰۰۰۱۱۲	۰/۸۶۲	۰/۰۰۰۳۷۵	۰/۸۵۲	۰/۰۰۶۶۵	۸/۲۴	
۰/۸۲۲	۰/۰۰۰۱۰۷	۰/۸۱۱	۰/۰۰۰۴۸۹	۰/۷۹۹	۰/۰۱۱۹	۱۱/۴۶	
۰/۸۵۰	۰/۰۰۰۶۸۴	۰/۸۳۹	۰/۰۰۰۴۰۲	۰/۸۲۸	۰/۰۱۲۶	۱۴/۶۱	
۰/۹۰۶	۰/۰۰۰۲۹۶	۰/۸۹۶	۰/۰۰۰۴۸۳	۰/۸۸۶	۰/۰۰۴۱۹	۴/۰۴	
۰/۸۶۱	۰/۰۰۰۱۸۶	۰/۸۵۱	۰/۰۰۰۴۵	۰/۸۴۰	۰/۰۰۵۷۸	۵/۹۹	
۰/۸۵۸	۰/۰۰۰۱۷۴	۰/۸۴۷	۰/۰۰۰۵۷۹	۰/۸۳۶	۰/۰۱۰۲	۸/۲۵	
۰/۷۹۹	۰/۰۰۰۹۳۲	۰/۷۸۹	۰/۰۰۰۴۲۱	۰/۷۷۸	۰/۰۱۰۲	۱۱/۱۸	
۰/۷۸۷	۰/۰۰۰۸۴۹	۰/۷۷۷	۰/۰۰۰۴۵۹	۰/۷۶۷	۰/۰۱۵۳	۱۴/۳۸	۳۲۸/۱۵
۰/۸۰۷	۰/۰۰۰۳۱	۰/۷۹۹	۰/۰۰۰۵۱۳	۰/۷۹۱	۰/۰۰۴۵۱	۴/۰۴	
۰/۸۳۳	۰/۰۰۰۲۱۳	۰/۸۲۵	۰/۰۰۰۵۲۴	۰/۸۱۷	۰/۰۰۶۸۶	۶/۰۱	
۰/۷۸۷	۰/۰۰۰۱۷۱	۰/۷۷۷	۰/۰۰۰۵۶۷	۰/۷۶۷	۰/۰۹۹۹	۸/۱۵	
۰/۸۵۷	۰/۰۰۰۱۳۵	۰/۸۴۸	۰/۰۰۰۶۱۲	۰/۸۳۹	۰/۰۱۴۸	۱۱/۰۹	
۰/۷۹۳	۰/۰۰۰۷۸۹	۰/۷۸۳	۰/۰۰۰۴۴۷	۰/۷۷۳	۰/۰۱۳۴	۱۳/۸۹	

جدول ۳) ثابت‌های قانون هنری و ثابت‌های معادله آرنیوس برای جذب اتان در نرمال متیل پیرولیدون

مراجع	$\Delta G \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$-T\Delta S \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta H = -E \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$H_0 [bar]$	$H [bar]$	دما (کلوین)
در این تحقیق	۱۱/۹	۲۰/۴۲	-۸/۵۲	۶۸۲۹/۵۰	۱۷۲/۳۳	۲۷۸/۱۵
	۱۳/۳۷	۲۱/۸۹			۲۱۹/۱۷	۲۹۸/۱۵
	۱۵/۵۷	۲۴/۰۹			۳۰۱/۸۴	۳۲۸/۱۵
[۴]	۱۰/۸۷	۱۸/۱۶	-۷/۲۹	۳۹۲۴/۵۲	۱۳۹	۲۶۳/۲
	۱۳/۲۹	۲۰/۵۸			۲۱۴	۲۹۸/۲
	۱۴/۳۲	۲۱/۶۱			۲۳۹	۳۱۳/۲
	۱۵/۰۱	۲۲/۳۰			۲۷۴	۳۲۳/۲
	۱۶/۳۹	۲۳/۶۸			۲۹۱	۳۴۳/۲
	۱۸/۴۶	۲۵/۷۵			۳۸۵	۳۷۳/۲
	۱۹/۸۴	۲۷/۱۳			۴۱۴	۳۹۳/۲
[۴۱]	---	---	---	---	۱۵۰/۹۷	۲۹۸/۱۵
[۷]	۱۰/۶۲	۱۷/۸۹	-۷/۲۷	۳۴۳۵/۷۸	۱۲۹/۹	۲۶۳/۱۵
	۱۳	۲۰/۲۷			۱۹۰/۰	۲۹۸/۱۵
	۱۴/۷۰	۲۱/۹۷			۲۳۶/۴	۳۲۳/۱۵
	۱۶/۴۰	۲۳/۶۷			۲۷۹/۹	۳۴۸/۱۵
	۱۸/۱۰	۲۵/۳۷			۳۲۰/۴	۳۷۳/۱۵

است. مطابق نتایج حاصل، خطای متوسط مطلق (AAD%) حدود ۳/۴ تا ۱۲/۳ درصد بود.

در شکل (۱۰) حلالیت محاسبه شده اتان در نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون و مدل ضریب فعالیت ویلسون در دماهای مختلف با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. واضح است که توافق بسیار خوبی حاصل شد.



شکل ۱۰) پیش‌بینی حلالیت اتان در نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از معادله حالت PR و معادله ویلسون

مطابق نتایج، در هر دمای آزمایش، مقدار  $|T\Delta S|$  بیشتر از مقدار  $|\Delta H|$  بوده، یعنی جذب به وسیله کاهش بی‌نظمی و کاهش تعداد پیکربندی احتمالی مولکول‌ها بیشتر از انرژی جذب متأثر می‌شود. وقتی دما افزایش می‌یابد،  $\frac{|T\Delta S|}{|\Delta H|}$  نیز افزایش می‌یابد. این مورد نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر، تأثیر آنتروپی از تأثیر آنتالپی بر انرژی آزاد گیبس و فرایند جذب بیشتر می‌باشد. هر چقدر دما بالاتر رود در نتیجه بی‌نظمی و تغییر ساختار مولکولی سیستم کمتر می‌شود. انرژی آزاد گیبس مثبت نیز نشان‌دهنده فرایند جذب غیر خود به خودی می‌باشد. وقتی دما افزایش می‌یابد، انرژی آزاد گیبس بیشتر افزایش می‌یابد (مقدار آن خیلی مثبت می‌شود). در حقیقت در این حالت در دماهای بالا واکنش غیرخود به خودی و در دماهای پایین خود به خودی خواهد شد. این نتیجه به خاطر تأثیر بیشتر مقدار قدر مطلق آنتروپی روی انرژی آزاد گیبس با افزایش دما دور از انتظار نبود [۴۲].

#### ۴-۳- نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، در این تحقیق از روش فی-گاما برای مدل‌سازی ترمودینامیکی استفاده شد. برای فاز گازی از معادله حالت پنگ رابینسون و برای فاز مایع از مدل ضریب فعالیت ویلسون استفاده شد. نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی و پارامترهای برهمکنش دو تایی بهینه در جدول (۴) ارائه شده

### مطالعه آزمایشگاهی و ترموسیتیکی جذب گاز اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون

مولکولی و پیوندهای شیمیایی بیشتر باشد رفتار سیستم به سمت غیرایده‌الی پیش می‌رود. در سیستم‌های غیرایده‌ال با انحراف مثبت که ضریب فعالیت بزرگ‌تر از ۱ است نیروهای جاذبه بین مولکول‌های مشابه از مولکول‌های غیرمشابه قوی‌تر است. اما در سیستم با انحراف منفی که ضریب فعالیت کوچک‌تر از یک است نیروهای جاذبه بین مولکول‌های غیرمشابه از مولکول‌های مشابه بیشتر می‌باشد [۲۱]

همان‌طور که انتظار می‌رفت، به دلیل اختلاف زیاد در طبیعت شیمیایی حلال و حل‌شونده، یک انحراف مثبت از قانون ایده‌ال مشاهده می‌شود (ضریب فعالیت بزرگتر از یک). این بدان معنا است که نیروی برهمکنش مولکول‌های مشابه بیش از مولکول‌ها غیر یکسان است. اگر حلال و حل‌شونده از نظر ساختار مولکولی و پیوندهای بین مولکولی به هم شباهت داشته باشند رفتار سیستم شبیه سیستم ایده‌ال می‌باشد. هر چقدر اختلاف ساختار

جدول ۴) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدل‌سازی شامل پارامترهای برهمکنش دوتایی بهینه شده معادله ویلسون

دما (کلوین)	فشار تعادلی (بار)	$x_{exp}$	$x_{mod}$	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	%AAD
۳۲۸/۱۵	۱۲/۳۹	۰/۰۴۳۶	۰/۰۳۹۲	۰/۲۲۳	۰/۸۷	۸/۹
	۹/۸۹	۰/۰۳۳۵	۰/۰۳۰۱			
	۷/۲۷	۰/۰۲۱۷	۰/۰۲۱۳			
	۵/۴۳	۰/۰۱۴۱	۰/۰۱۵۵			
	۳/۶۵	۰/۰۰۸۹۳	۰/۰۱۰۱			
۲۹۸/۱۵	۱۲/۷	۰/۰۶۰۲	۰/۰۵۸۶	۰/۳۱	۰/۳۷	۳/۴
	۹/۸۲	۰/۰۴۵۷	۰/۰۴۳۴			
	۷/۲۰	۰/۰۲۹۸	۰/۰۳۰۷			
	۵/۲۵	۰/۰۲۱۸	۰/۰۲۱۸			
	۳/۵۴	۰/۰۱۳۵	۰/۰۱۴۳			
۲۷۸/۱۵	۱۲/۷۴	۰/۰۷۹۱	۰/۰۷۲۸	۰/۲۵	۰/۲۵	۱۲/۳
	۹/۹۰	۰/۰۵۹۳	۰/۰۵۲۳			
	۷/۲۶	۰/۰۳۶۴	۰/۰۳۶			
	۵/۳۱	۰/۰۲۵۱	۰/۰۲۵۱			
	۳/۶۴	۰/۰۱۲۱	۰/۰۱۶۶			
---	---	---	---	---	---	---

## ۵- جمع بندی

جذب اتان در یک ظرف همزن دار ناپیوسته با استفاده از حلال نرمال متیل پیرولیدون انجام شد و نتایج مهم زیر به دست آمد:

- جذب فیزیکی در این آزمایش ها اتفاق افتاد.  
- در دماهای بالاتر جذب سریع تر بوده و این نتیجه در فشارهای بالاتر بیشتر مشهود است.

- دمای پایین و فشار بالا شرایط مطلوب برای حلالیت اتان در حلال نرمال متیل پیرولیدون بود.

- مدل نوع آرنیوسی به همراه داده های آزمایشگاهی برای محاسبه ثابت قانون هنری جهت نشان دادن وابستگی آن به دما مناسب بود.

- افزایش دما باعث افزایش ثابت قانون هنری می شود.  
- معادله حالت پنگ رابینسون و مدل ضریب فعالیت ویلسون برای پیش بینی حلالیت اتان در نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از روش فی-گاما انجام شد.

- مقادیر بهینه برهمکنش دو تایی در مدل ضریب فعالیت ویلسون ( $\Lambda_{ij}$ ) با استفاده از الگوریتم سعی و خطا محاسبه شد.  
- داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل سازی ترمودینامیکی یک تطابق قابل قبولی (خطای کمتر از ۱۲ درصد) دارد وقتی مقادیر مناسب پارامترهای برهمکنش دو تایی استفاده شد.

Z: ضریب تراکم پذیری

علائم یونانی:

$\omega$ : ضریب بی مرکزی (بی بعد)

$p$ : دانسیته (گرم بر لیتر)

$\Phi$ : ضریب فوگاسیته (بی بعد)

$\gamma$ : ضریب فعالیت (بی بعد)

$\Lambda$ : پارامتر برهمکنش دوتایی معادله ضریب فعالیت ویلسون

زیر نویس ها و بالانویس ها:

i: شرایط اولیه

c: بحرانی

e:q: تعادل

exp: آزمایش

f: نهایی

g: گاز

i و j: اجزای i و j

mod: مدل سازی

r: نقصانی

s: حلال

sat: اشباع

t: کل

## مراجع

- [1] W. Hayduk, S. Cheng (1970) "Solubilities of ethane and other gases in normal paraffin solvents", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 48, no. 1, 93-99.
- [2] N. N. Samani, S.M. Miforughy, H. Safari, O. Mohammadzadeh, M.H. Panahbar, S. Zendejboudi (2019) "Solubility of hydrocarbon and non-hydrocarbon gases in aqueous electrolyte solutions: A reliable computational strategy", *Fuel*, 241, 1026-1035.
- [3] A. Henni, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma (2006) "Solubility study of methane and ethane in promising physical solvents for natural gas sweetening operations", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, no. 1, 64-67.
- [4] A. Henni, D. Lal, A.E. Mather (1996) "The solubility of ethane in n- methylpyrrolidinone", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, no. 3, 423-425.
- [5] F.-Y. Jou, A.E. Mather (2006) "Solubility of ethane in aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, no. 3, 1141-1143.
- [6] F.-Y. Jou, J.J. Carroll, A.E. Mather, F.D. Otto (1998) "Solubility of methane and ethane in aqueous

## علائم اختصاری و نمادها

علائم اختصاری:

AAD: خطای متوسط مطلق (بی بعد)

E: انرژی فعالیت (کیلوژول بر مول)

EOS: معادله حالت

$K_H$ : ثابت قانون هنری

M: جرم مولکولی (گرم بر مول)

n: مول (بی بعد)

NMP: نرمال متیل پیرولیدون

P: فشار (بار)

PR: پنگ-رابینسون

R: ثابت گازها ( $\frac{Cm^3 bar}{mol.K}$ )

T: دما (کلوین)

V: حجم (میلی لیتر)

x: حلالیت یا کسر مولی فاز مایع (بی بعد)

y: کسر مولی فاز گاز (بی بعد)

- the impact of chemical structures of ionic liquids on the solubility of ethane", *New Journal of Chemistry*.
- [18] Y. Wang, T.Y. Goh, P. Goodrich, M. Atilhan, M. Khraisheh, D. Rooney, J. Thompson, J. Jacquemin (2020) "Impact of ionic liquids on silver thermoplastic polyurethane composite membranes for propane/propylene separation", *Arabian Journal of Chemistry*, 13, no. 1, 404-415.
- [19] C. Y. Chuah, S. Samarasinghe, W. Li, K. Goh, T.-H. Bae (2020) "Leveraging Nanocrystal HKUST-1 in Mixed-Matrix Membranes for Ethylene/Ethane Separation", *Membranes*, 10, no. 4, p. 74.
- [20] R. B. Eldridge (1993) "Olefin/paraffin separation technology: a review", *Industrial & engineering chemistry research*, 32, no. 10, 2208-2212.
- [21] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott (2005) *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed. Boston: Mc-GrawHill.
- [22] E.W. Washburn (2003) "International Critical Tables of Numerical Data, Physics", *Chemistry and Technology. Knovel, New York*.
- [23] I. C. E. Website. [www.irche.com](http://www.irche.com) (accessed.)
- [24] O.A. Al-Rashed, S.H. Ali (2012) "Modeling the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in DEA–MDEA alkanolamine solutions using the electrolyte–UNIQUAC model", *Separation and purification technology*, 94, 71-83.
- [25] M. Bohloul, M.A. Sadeghabadi, S.M. Peyghambarzadeh, M. Dehghani (2017) "CO<sub>2</sub> absorption using aqueous solution of potassium carbonate: Experimental measurement and thermodynamic modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 447, 132-141.
- [26] M. Bohloul, A. Vatani, S.M. Peyghambarzadeh (2014) "Experimental and theoretical study of CO<sub>2</sub> solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)", *Fluid Phase Equilibria*, 365, 106-111.
- [27] H. Roentan, S. Azizi, G. Bakeri, S.M. Peyghambarzadeh (2017) "Experimental measurement of propane and propylene absorption in NMP/AgNO<sub>3</sub> solvent", *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 240-249.
- [28] S. Azizi, H.T. Dezfuli, A. Kargari, S.M. Peyghambarzadeh (2015) "Experimental measurement and thermodynamic modeling of propylene and propane solubility in N-methyl pyrrolidone (NMP)", *Fluid Phase Equilibria*, 387, 190-197.
- [29] S. Azizi, S.M. Peyghambarzadeh, M. Saremi, H. Tahmasebi (2014) "Gas absorption using a nanofluid solvent: kinetic and equilibrium study", *Heat and Mass Transfer*, 50, no. 12, 1699-1706.
- [30] O. Levenspiel (1999) "Chemical reaction engineering", *Industrial & engineering chemistry research*, 38, no. 11, 4140-4143.
- [7] O. Rivas, J. Prausnitz (1979) "Sweetening of sour natural gases by mixed- solvent absorption: Solubilities of ethane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide in mixtures of physical and chemical solvents", *AIChE Journal*, 25, no. 6, 975-984.
- [8] L. Moura, M. Mishra, V. Bernales, P. Fuentealba, A.A. Padua, C.C. Santini, M.F. Costa Gomes (2013) "Effect of unsaturation on the absorption of ethane and ethylene in imidazolium-based ionic liquids", *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, no. 24, 7416-7425.
- [9] Y. Mi, C. Yao, S. Zhao, G. Chen (2019) "Ethylene/ethane absorption with AgNO<sub>3</sub> solutions in ultrasonic microreactors", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 137, 137-147.
- [10] K. Song, G. Feneyrou, F. Fleyfel, R. Martin, J. Lievois, R. Kobayashi (1997) "Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions", *Fluid phase equilibria*, 128, no. 1-2, 249-259.
- [11] T.A. Reine, R.B. Eldridge (2005) "Absorption equilibrium and kinetics for ethylene– ethane separation with a novel solvent", *Industrial & engineering chemistry research*, 44, no. 19, 7505-7510.
- [12] L. Moura, W. Darwich, C.C. Santini, M.F.C. Gomes (2015) "Imidazolium-based ionic liquids with cyano groups for the selective absorption of ethane and ethylene", *Chemical Engineering Journal*, 280, 755-762.
- [13] M.D. Bermejo, T.M. Fieback, Á. Martín (2013) "Solubility of gases in 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate ionic liquids: Experimental determination and modeling", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 58, 237-244.
- [14] M. Behrouz, M. Aghajani (2015) "Solubility of methane, ethane, and propane in pure water using new binary interaction parameters", *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 4, no. 3, 51-59.
- [15] J. Tanthana, A.V. Rayer, V. Gupta, P.D. Mobley, M. Soukri, J. Zhou, M. Lail (2019) "Experimental Study of a Hydrophobic Solvent for Natural Gas Sweetening Based on the Solubility and Selectivity for Light Hydrocarbons (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and Acid Gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) at 298–353 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, no. 2, 545-556.
- [16] N. Nabipour, A. Mosavi, A. Baghban, S. Shamshirband, I. Felde (2020) "Extreme learning machine-based model for Solubility estimation of hydrocarbon gases in electrolyte solutions", *Processes*, 8, no. 1, p. 92.
- [17] K. A. Kurnia, P. Matheswaran, C.J. How, M.H. Noh, Y. Kusumawati (2020) "Comprehensive study on

- [38] M. Hristova, T. Donchev, D. Kolev, I. Baloch, H. Georgiev (2015) "PARAMETER'S ESTIMATE IN WILSON EQUATION", *International Electronic Journal of Pure and Applied Mathematics*, 9, no. 1, 29-35.
- [39] Q. Sun, X. Ma, X. Guo, J. Zhang (2013) "Separation of polypropylene exhaust gas by alcohol absorption method", *Fluid Phase Equilibria*, 346, 1-7.
- [40] H. Svensson, C. Hulteberg, H.T. Karlsson (2013) "Heat of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 89-98.
- [41] H. Renon, J.Y. Lenoir, P. Renault (1971) "Gas chromatographic determination of Henry's constants of 12 gases in 19 solvents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 16, no. 3, 340-342.
- [42] ا. مباشرپور، ا. صلاحی، ه. برزگر بفرویی، م. ابراهیمی (۱۳۹۱) "اندازه‌گیری ظرفیت جذب و پارامترهای ترمودینامیکی حذف مس دو ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا- نانو لوله کربنی"، علوم و مهندسی جداسازی، دوره چهارم، شماره اول، ۵۷-۶۸.
- [31] S. OBA, S. SUZUKI, H. TANAKA, K. NAGAHAMA, M. HIRATA (1985) "Generalization of Binary Interaction Parameters of The Peng-Robinson Equation of State; Binary Systems Containing Methane and n-Paraffins", *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 28, no. 3, 202-209.
- [32] J.-N. Jaubert, F. Mutelet (2004) "VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method", *Fluid Phase Equilibria*, 224, no. 2, 285-304.
- [33] I.H. Cho, H.K. Yasuda, T.R. Marrero (1995) "Solubility of Ethylene in Aqueous Silver Nitrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40, no. 1, 107-111, doi: 10.1021/je00017a024.
- [34] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'connell (2001) *The properties of gases and liquids*. Mcgraw-hill New York.
- [35] X. Pu, L. Wu, Y. Liu (2017) "Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Properties for the Mixture of Propylene+ Propane from the Combined Use of Peng-Robinson Equation of State and COSMO-RS Model", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8, no. 2, p. 92.
- [36] G. Wibawa, M.F. Nafi, A. Permatasari, A. Mustain (2015) "Application of Peng-Robinson Equation of State for Calculating Solid-Vapor and Solid-Liquid Equilibrium of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> System", *Modern Applied Science*, 9, no. 7, 177-182.
- [37] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo (1999) *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, second edition ed.



## Experimental and Thermo-kinetic Study of Ethane Absorption in N-methyl-2-pyrrolidone Solvent

Mohammad Yousefi, Shima Azizi, Seyed Mohsen Peyghambarzadeh\*, Zoha Azizi

Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

---

### ABSTRACT

Determining the solubility of gases in solvents and considering non-ideality at different operating conditions are essential to design a cost-effective and energy-efficient absorption process. In this study, using a pressure decaying set-up, the solubility of pure ethane in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was measured at different temperatures (278.15, 298.15, and 328.15 K) and pressures up to 14 bar, and kinetic and equilibrium results were obtained. Accordingly, the values of Henry's law constants and also the heat of absorption were calculated at various temperatures. Then, thermodynamic modeling was accomplished by applying the Peng Robinson equation of state (PR-EOS) and the Wilson activity coefficient model, and the binary interaction parameters for this system were estimated. By the thermodynamic modeling, positive deviation from ideal behavior is apparently observed for this system. Due to low absolute average deviation of less than 12.3%, the correlated thermodynamic model is able to predict the ethane solubility in NMP with a reliable accuracy.

All right reserved.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 2, 2020

Received in revised form: July 13, 2020

Accepted: August 30, 2020

---

Key words:

Solubility

Ethane

N-methyl-2-pyrrolidone

Absorption

Peng Robinson

\* Corresponding author

peyghambarzadeh@gmail.com

---