

# اندازه گیری حلالیت و ضریب نفوذ پروپان در سولفولان

محمد شکوهی<sup>۱\*</sup>، کیان دوخت نشاطی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>تهران- پژوهشگاه صنعت نفت- پژوهشکده گاز- آزمایشگاه تصفیه و ترمودینامیک

<sup>۲</sup>تهران- دانشگاه تهران- دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

[\\*shokouhi110@gmail.com](mailto:shokouhi110@gmail.com); [shokouhim@ripi.ir](mailto:shokouhim@ripi.ir)

## چکیده

مخلوط حلال های فیزیکی و آلکانول آمین ها با عنوان حلال های هیبریدی، کلاس جدیدی از حلال هایی هستند که در صنعت شیرین سازی گازهای طبیعی (C1 و C2) و گاز چگال (C3 و C4) مورد استفاده قرار گرفته اند. برای اینکه یک حلال فیزیکی با کارایی خیلی بالا در یک محیط هیبریدی برای جداسازی گازها داشته باشیم، نیاز به اطلاعات دقیقی از میزان حلالیت و ضریب نفوذ گازها می باشیم. در این مقاله روش تجربی اندازه گیری حلالیت و ضریب نفوذ گاز چگال پروپان در حلال سولفولان به تفصیل بررسی و بر اساس بضاعت موجود روش های هم حجم - اشباع برای اندازه گیری حلالیت و روش حجم بی نهایت برای اندازه گیری ضریب نفوذ که به ترتیب بر اساس اندازه گیری دما و فشار و سرعت افت فشار می باشند، انتخاب شدند. نتایج بدست آمده نشان می دهند که حلالیت و نفوذ گاز پروپان در سولفولان با افزایش دما به ترتیب کاهش و افزایش می یابند. سپس داده های حلالیت با معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرچیک-ویرا با قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید مدل سازی و همبسته شدند. نتایج همبستگی داده های فشار تجربی با مدل فوق، ۲/۳۰ درصد خطای میانگین و ۷/۰۷ درصد خطای بیشینه را نشان می دهد

**کلمات کلیدی:** ضریب نفوذ، حلالیت، حلال فیزیکی، سولفولان، پروپان.

## مقدمه

محلول های آمین در مصارف صنعتی این عیب را دارند که در مرحله بازیافت، انتقال بخارات آب به محیط گازی اجتناب ناپذیر است و همچنین آلکیل آمین ها ممکن است در اثر تخریب و تجزیه تبدیل به محصولات جانبی خورنده شوند که این مساله باعث می شود از نظر صنعتی و اقتصادی گران تمام شوند [1]. لذا در مطالعه فرایندهای ترمودینامیکی و انتقالی مثل حلالیت و نفوذ، استفاده از حلال های فیزیکی و حلال های هیبریدی می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب مورد ارزیابی قرار گیرد. رستمی و تاوان [۲] برای واحد شیرین سازی گاز صنعتی NIGC با موفقیت محلول هیبریدی (سولفولان/پایپیرازین/متیل دی اتانول آمین) را با محلول آبی (پایپیرازین/متیل دی اتانول آمین) جایگزین کردند. آنها به طور تجربی نشان دادند که افزودن سولفولان در محلول آبی (پایپیرازین/متیل دی اتانول آمین) تأثیر قابل توجهی بر کیفیت فرآیند دارد از جمله: (۱) هنگامی که غلظت سولفولان به ۱۲ درصد وزنی افزایش می یابد، غلظت مرکاپتان در جریان گاز طبیعی از ۱۳۰۰ ppm به ۷۷۶ ppm کاهش می یابد. (۲) افزودن سولفولان باعث می شود

حلالیت هیدروکربن ها بیشتر شود که در تایید کار گزارش شده توسط بدل و میلر [۳] می باشد و همچنین اهمیت اندازه گیری حلالیت و نفوذ هیدرو کربن های گاز طبیعی و گاز چگال را در جاذب های شیمیایی، فیزیکی و هیبریدی به عنوان یک عامل جذب شونده رقابتی با گاز اسیدی پر رنگ می کند. (۴) با افزایش سولفولان میزان کف و خوردگی افزایش می یابد که این نتیجه نیز در توافق با نتایج کار زونگ و چن [۴] می باشد.

برای مطالعه خواص ساختاری و ترمودینامیکی و خواص انتقالی گاز ها در محلول های مایع سه رویکرد در مقالات علمی وجود دارد [5] که عبارتند از:

۱- روش های محاسباتی و شبیه سازی رایانه ای که شامل روش دینامیک مولکولی و روش مونت کارلو می باشد.

۲- مدل سازی با استفاده از معادلات حالت و معادلات همبستگی.

۳- رویکردهای تجربی

روش های محاسباتی به طور فزاینده ای در حال تبدیل شدن به یک روش تکمیلی ارزشمند برای روش های تجربی می باشد و می تواند برای فهم و درک مکانیسم واکنش های آلکانول آمین و گازهای اسیدی و طراحی بهتر و قابل قبول فرمولاسیون حلال کمک کند [۶].

مدل سازی حلالیت گازها در مایعات با استفاده از معادلات حالت ترمودینامیکی به خصوص معادلات درجه سه (پینگ-رابینسون، ریدلیچ-کوانگ...) [7] و معادلات بر پایه ضریب فعالیت مثل معادله پیترز [8] و همچنین معادلاتی که از رویکرد مکانیک آماری و از نظریه های اختلال ترمودینامیکی بدست آمده اند [9و10] به وفور در مقالات علمی یافت می شود.

بر خلاف مدل های ترمودینامیکی حلالیت، مدل های ارائه شده برای نفوذ گازها در حلال های فیزیکی اغلب از نوع همبستگی های تجربی و نیمه تجربی هستند که بین ضریب نفوذ و ویسکوزیته، دما، حجم مولی حلال و جرم مولی گاز حل شونده ارتباط بر قرار می کنند [11]. نمونه هایی از معادلات تجربی و نیمه تجربی که برای اندازه گیری ضریب نفوذ گازها در مایعات ارائه شده است در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱) معادلات همبستگی تجربی برای ضریب نفوذ گازها در حلال های مایع

توضیح	مقادیر ثابت ها برای مایعات یونی	شکل معادله	معادله
برای مولکولهای حل شونده بزرگ در حلال هایی با مولکول های کوچک		$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi R_1 \mu_2}$	[۱۲] استوکس - انیشتین <sup>۱</sup>

<sup>1</sup> Stokes-Einstein

[۱۳] والک - چانگ <sup>۲</sup>	$D_{12} = (7.48 \times 10^{-8}) \frac{T(\alpha M_2)^{1/2}}{\mu_2 \nu_1^{0.6}}$	$\alpha = 0.15$	فاکتور $(\alpha M_2)^{1/2}$ مبین تجمع و اندازه حلال می باشد
[۱۴] شیبیل <sup>۳</sup>	$D_{12} = (C) \frac{T \left( 1 + \left( 3 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{2/3} \right)}{\mu_2 \nu_1^{1/3}}$ $C = 8.2 \times 10^{-8}$	$C = 2.7 \times 10^{-7}$	در این معادله فاکتور تجمع حلال در معادله والک - چانگ حذف شده است و حجم مولار حلال به عنوان یک عامل تعیین کننده نفوذ وارد شده است
[۱۵] آرنولد <sup>۴</sup>	$D_{12} = \left( \frac{0.010}{A_1 A_2} \right) \frac{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2}}{\mu_2 (\nu_1^{1/3} + \nu_2^{1/3})}$	$A_1 A_2 = 0.714$	ترکیب نظریه جنبشی و هیدرودینامیک و $A_i$ فاکتوری است که اثرات غیر ایده الی را در بر دارد

مهمترین رویکرد در مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی سامانه های دو جزئی گاز - حلال مایع، رویکرد روش های تجربی می باشد. برای اندازه گیری حلالیت گاز ها در محلول های مایع روش های تجربی متنوع و متفاوتی در مقالات علمی گزارش شده که چند نمونه از آنها عبارتند از:

- ۱- روش فشار نقطه حباب<sup>۵</sup> ۲- روش اسپکتروسکوپی NMR<sup>۶</sup> ۳- روش هم حجم - اشباع<sup>۷</sup> ۴- روش اشباع هم فشار<sup>۸</sup> ۵- روش توازن تعلیقی مغناطیسی<sup>۹</sup> ۶- روش های حجم سنجی<sup>۱۰</sup> ۷- روش میکرو بالانس گراویمتری<sup>۱۱</sup> ۸- روش های استخراج<sup>۱۲</sup> ۹- روش های واجذب ۱۰- روش جداسازی و اندازه گیری شیمیایی و پتانسیومتری و ....

<sup>2</sup> Wilk - Chang

<sup>3</sup> Scheibel

<sup>4</sup> Arnold

<sup>5</sup> Bubble point pressure

<sup>6</sup> Medium-pressure NMR spectroscopy

<sup>7</sup> Isochoric saturation technique

<sup>8</sup> Isobaric saturation technique

<sup>9</sup> Magnetic suspension balance

<sup>10</sup> Volumetric method

<sup>11</sup> Gravimetric microbalance

<sup>12</sup> Extraction technique

روش واجذب و روش جداسازی و پتانسیومتری در آزمایشگاه ترمودینامیک پژوهشگاه صنعت نفت توسط گروه تحقیقاتی تصفیه گاز طراحی و توسعه داده شده است و در حال تهیه مقاله برای ارسال به مجلات بین المللی می باشد. باید به این نکته توجه داشت که بسته به نوع گاز و حلال، روش اندازه گیری می تواند مختلف باشد برای مثال برای بررسی حلالیت گازهای کم محلول در حلال مایع مثل متان در محلول های آمین بهتر است از روش واجذب استفاده شود و یا برای اندازه گیری گاز های سولفور دار کم محلول از روش جداسازی و پتانسیومتری استفاده شود و برای گازهای با حلالیت در محدوده زیاد تا متوسط که فشار بخار بالایی دارند، روش هم حجم - اشباع مطلوب است.

برای تعیین ضریب نفوذ گازها در محلول های مایع به روش های تجربی عموماً دو تقسیم بندی وجود دارد اول روش مستقیم است که در آن غلظت گاز حل شده در طول راستای نفوذ در زمانهای مختلف مستقیماً اندازه گیری می شود که نیاز به آنالیز دقیق دارد [۱۶] و همچنین یک روشی وقت گیر و گران است و بعضاً باعث برهم خوردن ترکیب سیستم مورد مطالعه می شود. روش دوم، روش غیر مستقیم است که در این روش تغییرات کمیتی که با نفوذ تغییر می کند اندازه گیری می شود و با توجه به روابطی که بین نفوذ و کمیت مورد اندازه گیری وجود دارد می توان ضریب نفوذ را اندازه گرفت. از ویژگی های مثبت این روش این است که مشکلات ناشی از اندازه گیری مستقیم ترکیب درصد سیستم یا همان غلظت گونه های موجود در سیستم را ندارد. چنین کمیت هایی می تواند فشار، سرعت فصل مشترک، قدرت میدان مغناطیس و یا حجم حل شونده باشد. آقای گروگان و همکاران [۱۷] ضریب نفوذ دی اکسید کربن در روغن های مختلف را با بررسی حرکت فصل مشترک اندازه گیری کردند. آقای رنر و همکاران ضریب نفوذ را با اندازه گیری حجم گاز حل شونده در فاز مایع در فشار ثابت اندازه گیری کردند [۱۸]. روش های تجربی دیگری از اندازه گیری ضریب نفوذ گازها در مایعات عبارتند از:

۱- روش حجم بی نهایت<sup>۱۳</sup> [19] ۲- روش میکرو بالانس گراویمتری [۲۰] ۳- روش فیلم لایه نازک<sup>۱۴</sup> [۲۱] ۴- روش تاخیر زمان<sup>۱۵</sup> [۲۲] ۵- روش گرافیکی<sup>۱۶</sup> [۲۳ و ۲۴] ۶- روش آنالیز قطره اویزان دینامیکی<sup>۱۷</sup> [۲۵]. ۷- اسپکتروسکوپی NMR [۲۶] ۸- سرعت تبخیر حل شونده [۲۷] ۹- انکسار تشعشعات الکترو مغناطیس<sup>۱۸</sup> [۲۸].

با توجه به اینکه در آزمایشگاههای شیمی اندازه گیری دما و فشار و همچنین سرعت افت فشار روش نسبتاً راحتتر و ساده تری می باشد بنا داریم در این گزارش از روش اشباع هم حجم برای اندازه گیری حلالیت و روش حجم بی نهایت برای اندازه گیری ضریب نفوذ گاز چگال پروپان در حلال فیزیکی سولفولان استفاده کنیم. لازم به ذکر است که در روش های تجربی اندازه گیری نفوذ که در بالا ذکر شد، روش های حجم بی نهایت، گرافیکی، میکروبالانس گراویمتری و روش تاخیر زمانی بر اساس داده های سرعت افت فشار می باشند، اگرچه در حل روابط ریاضی معادلات قویک از فرضیات متفاوتی استفاده می کنند.

## مرور کارهای قبلی در خصوص حلالیت و ضریب نفوذ پروپان

<sup>13</sup> Semi-infinite volume

<sup>14</sup> Transient thin-liquid film

<sup>15</sup> Lag time method

<sup>16</sup> Graphical method

<sup>17</sup> Dynamic pendent drop shape analysis (DPDSA)

<sup>18</sup> Refraction of electromagnetic radiation

مرور مقالات علمی در مورد حلالیت و نفوذ پروپان در حلال های فیزیکی نشان می دهد که در حوزه مطالعات نفوذ کاری گزارش نشده است ولی در مورد حلالیت پروپان در حلال های آلی، بیشتر گزارش های علمی در دهه نود میلادی بر روی الکل هایی شامل متانول [۲۹ و ۳۰]، اتانول [۳۱]، پروپانول [۳۲]، بوتانول [۳۳] و اتیلن گلیکول [۳۴] به چاپ رسیده است که به صورت سامانه های دو جزئی، رفتار تعادل فازی آنها با پروپان بررسی شده است. در فرآیندهای فرآوری گاز طبیعی، الکل ها به ویژه متانول و گلیکول ها، مانند ۱،۲-اتاندیول (اتیلن گلیکول)، پروپیلن گلیکول برای مهار هیدرات گازی مورد استفاده قرار می گیرند و لذا بررسی حلالیت گازهای طبیعی و همچنین گاز های چگال در این گونه حلال ها می تواند اطلاعات مفیدی از کیفیت جداسازی بخارات آب در این جریان ها در اختیار محققین قرار دهد. با توجه به اینکه حلالیت و نفوذ پروپان در سولفولان تا کنون در مقالات علمی گزارش نشده است، کار حاضر دارای نوآوری تولید این داده ها به همراه مدلسازی آنها می باشد.

### اندازه گیری تجربی

#### مواد مورد استفاده

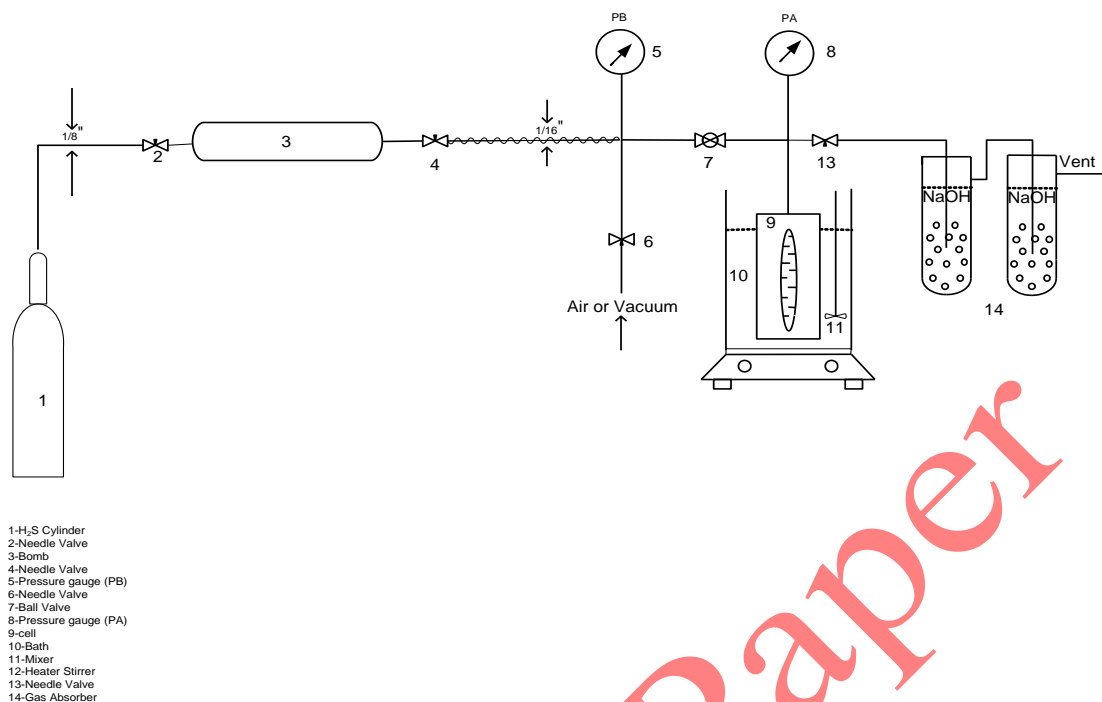
سولفولان با شماره مشخصه شیمیایی<sup>۱۹</sup> [۱۲۶-۳۳-۰] و خلوص ۹۹٪ وزنی از شرکت سیگما آلدریج<sup>۲۰</sup> خریداری شد. مقدار آب موجود در سولفولان توسط شرکت تولید کننده ۰/۲ درصد گزارش شده است. این مقدار با روش تیتراسیون دستگاه کارل فیشر حجم سنجی مورد تایید قرار گرفت. پروپان با شماره مشخصه شیمیایی [۶-۹۸-۷۴] و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت روهم خریداری شد.

#### طرح دستگاه مورد استفاده برای حلالیت (روش اشباع هم حجم)

طرح کلی دستگاه در اندازه گیری حلالیت به روش اشباع هم حجم توسط محققین پژوهشگاه صنعت نفت طراحی و توسعه داده شد و به صورت شکل (۱) می باشد [۳۵].

<sup>19</sup> Chemical Abstract Service (CAS) number

<sup>20</sup> SIGMA-ALDRICH Company



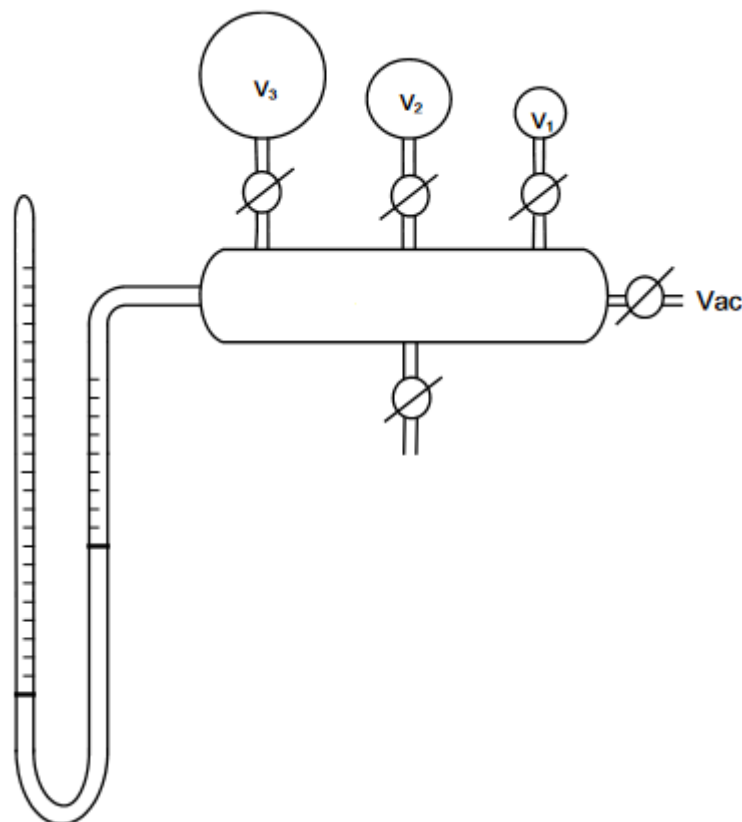
شکل (۱): طرح شمایی ابزار اندازه گیری نفوذ و حلالیت [۳۵].

دستگاه شامل قسمت های زیر است ۱-سیلندر گاز ۲- شیر سوزنی که اتصال سیلندر و بمب را برقرار می کند ۳-بمب ۴- شیر سوزنی که اتصال بمب و حجم نمونه گازی را برقرار می کند ۵-فشار سنج که فشار مخزن نمونه گازی را نسبت به فشار هوا تعیین می کند ۶- شیر سوزنی برای برقراری ارتباط مخزن نمونه گازی با هوا و یا دستگاه پمپ خلاء که هم برای حجم سنجی و هم برای تخلیه گاز استفاده می شود ۷- شیری که اتصال مخزن نمونه گازی و سل تعادلی (آتوکلاو) را برقرار می کند ۸- فشار سنج که فشار سل تعادلی را نسبت به فشار هوا تعیین می کند ۹- سل تعادلی یا آتوکلاو ۱۰- حمام آب گرم ۱۱- همزن ۱۲- همزن گرمایی برای اینکه گرمای تولید شده در حمام یکنواخت شود ۱۳- شیر سوزنی که اتصال سل تعادلی با تله گاز را برقرار می کند (در اغلب موارد که با گاز سمی سرو کار داریم اهمیت تله پررنگ تر می شود) ۱۴- جاذب گاذب اسیدی که عموماً یک نوع باز مثل نمک های بی کربنات، نمک های آمونیوم و یا هیدروکسیدهای فلزات قلیایی هستند.

برای حجم سنجی یا تعیین حجم قسمت های مختلف سیستم، از یک وسیله شیشه ای متشکل از یک منیفولد (چند راهه) و سه حباب با حجم های کاملاً مشخص،  $V_1, V_2, V_3$ ، که دارای دو اتصال می باشد استفاده می کنیم. شکل (۲) [۳۶] نشان دهنده یک سامانه تعیین حجم است که از طریق اتصال ۶ به دستگاه اندازه گیری متصل می شود و اتصال دیگر آن به پمپ خلاء می باشد. کل سیستم، یعنی وسیله شیشه ای با حجم معلوم و محفظه با حجم نامعلوم را خلاء کرده و سپس شیر اتصال ۶ بسته می شود. با قطع ارتباط وسیله شیشه ای با پمپ خلاء و ارتباط آن با هوا، درون حجم شیشه ای با فشار اتمسفری پر می شود و با بستن شیر هوای حجم شیشه ای و بسته بودن شیر های ۴ و ۷ و بعد با باز کردن شیر ۶، فشار اتمسفری درون حجم شیشه ای کاهش می یابد و بعد از به تعادل رسیدن فشار و دانستن حجم

<sup>21</sup> Gas sample

وسیله شیشه ای، با استفاده از قانون گاز کامل، حجم قسمت مجهول، یعنی حجم مخزن نمونه گازی،  $V_{gs}$ ، را محاسبه می کنیم. به همین طرق با داشتن  $V_1$  و  $V_{gs}$  می توان حجم سل تعادلی را محاسبه کرد.



شکل (۲): منیفولد (چند راهه) با قطعات حجمی مشخص برای اندازه گیری حجم قسمت های مختلف دستگاه.  $V_1$ ،  $V_2$  و  $V_3$  حجم شناخته شده حباب هایی هستند که به عنوان حجم مرجع برای اندازه گیری حجم بخش های مختلف شکل (۱) استفاده می شوند [۳۶].

روش کاربرد دستگاه طراحی شده در شکل (۱) به این صورت است که در ابتدا محلول مورد آزمایش (در این کار سولفولان) به درون سل تعادلی تزریق می شود. باید توجه داشت که قبل از تزریق حلال، کل سل تعادلی خلاء شود. سپس حمام آب گرم را در دمای مورد نظر تنظیم کرده و مقدار مشخصی از پروپان به سل تعادلی تزریق می شود. می توان مقدار کل مول های تزریق شده به سل را از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$n_{C3} = \frac{V_{gc}}{RT_{gs}} \left( \frac{p_1}{Z_1} - \frac{p_2}{Z_2} \right) \quad (1)$$

$V_{gc}$  حجم مخزن متصل به سل تعادلی یا همان محفظه نمونه گازی است،  $Z_1$  و  $Z_2$  به ترتیب فاکتور تراکم پذیری گاز C3 متناظر با حالت اولیه با فشار  $p_1$  و حالت نهایی با فشار  $p_2$  می باشد.  $T_{gs}$  دمای محفظه نمونه گازی و  $R$  ثابت جهانی گاز است. فاکتور تراکم پذیری با استفاده از معادله همبستگی موجود در سایت NIST [۳۷] قابل دسترسی

است. فشار تعادلی حدود ۳ ساعت بعد از تزریق و با کمک یک همزن مغناطیسی بدست آورده می شود. تعداد مول های گاز پروپان در فاز گازی از رابطه زیر بدست می آید:

$$n_{C_3}^g = \frac{V_g p_{C_3}^e}{Z_{C_3} RT} \quad (2)$$

در رابطه بالا  $V_g$  حجم فاز گاز در درون اتوکلاو و  $T$  دمای اتوکلاو و  $Z_{C_3}$  فاکتور تراکم پذیری گاز پروپان در فشار تعادلی می باشد. تعداد مول های گاز در فاز مایع از رابطه زیر بدست می آید:

$$n_{C_3}^l = n_{C_3} - n_{C_3}^g \quad (3)$$

در نهایت مقدار حلالیت گاز در حلال بر حسب کسر مولی به صورت معادله زیر تعریف می شود:

$$x_{C_3} = \frac{n_{C_3}}{n_{C_3} + n_{SFL}} \quad (4)$$

### روش حجم بی نهایت برای اندازه گیری نفوذ

یک روش موثر و تکرار پذیر برای تعیین ضریب نفوذ گازها در مایعات روش حجم بی نهایت است که توسط آقای کمپر ارائه و فرمول بندی شده است [۱۹].

به طور کلی نمای شمایی این روش در شکل قسمت قبل، شکل (۱)، آورده شده است [۳۵]. اندازه گیری نفوذ گازها با اندازه گیری کاهش فشار و با همان سیستمی که حلالیت اندازه گیری می شود انجام می گیرد. مقدار گازی که در زمان  $t$  جذب حلال می شود با اندازه گیری سرعت افت فشار در سل تعادلی محاسبه می شود. از آنجائیکه یک تغییر کوچک در ویسکوزیته در مقادیر ضرایب نفوذ محاسبه شده اثر می گذارد، کنترل دمایی دقیقی برای محلول نمونه لازم است.

محاسبه روابط ریاضی روش حجم بی نهایت به طور کامل توسط آقای کمپر شرح داده شده است. در این قسمت ما روابطی را که نیاز داریم تا ضریب نفوذ را با استفاده از روش حجم بی نهایت محاسبه کنیم خواهیم آورد.

فرایند کلی نفوذ گاز در مایع تحت تاثیر دو کمیت است - حلالیت گاز، زیرا همانطور که در ادامه خواهد آمد حلالیت به صورت ثابت هنری گاز در مایع برای محاسبه غلظت سطحی شبه تعادلی گاز ظاهر می شود و (۲) سرعت انتقال جرم از سطح مایع به درون توده مایع.

فرض اصلی این روش این است که، تغییرات غلظت سطح با معادله (۵) محاسبه می شود:

$$C_{x=0} = C_{x=l=0} + k\sqrt{t} \quad (5)$$

با استفاده از قوانین اول و دوم فیک که به ترتیب در معادلات (۶) و (۷) آورده شده است فرایند نفوذ را می توان فرمول بندی کرد.

$$\frac{1}{A} \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right) = -D \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (6)$$



که در آن  $A$  مساحت فصل مشترک،  $C$  غلظت مولاریته،  $n$  مول فاز گاز و  $t$  و  $x$  به ترتیب زمان و راستای نفوذ گاز در سل تعادلی است.

$$\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}\right) = D\left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right) \quad (7)$$

و با توجه به شرایط مرزی و شرایط اولیه و با توجه به شرط برقراری معادله (۵) می توان غلظت در هر نقطه درون مایع و در هر زمانی را بدست می آید،

$$C = C_{x=t=0} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k\sqrt{\pi t} \left[ \operatorname{ierf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (8)$$

شرایط مرزی و اولیه به ترتیب به صورت زیر است:

$$\begin{array}{l} \text{شرایط اولیه} \quad C = 0, \quad x > 0, \quad t = 0 \\ \text{شرایط مرزی} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1) C = C_0, \quad x = 0, \quad t > 0 \\ 2) C = 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0 \end{array} \right. \end{array}$$

شرط مرزی ۲ به این معناست که ارتفاع ظرف، یا حجم ظرف، بی نهایت است به عبارت دیگر در مدت اندازه گیری سرعت افت فشار، غلظت در ته سل صفر است. شرط مرزی ۱ نیز نشان می دهد غلظت سطح،  $C_0$  یک مقدار مشخصی است که با توجه به شرایط شبه تعادلی از معادله (۵) بدست می آید. شرط مرزی و همچنین معادله (۵) برای حل معادلات نفوذ از فرضیات اساسی روش حجم بی نهایت است

سرعت نفوذ گاز در حجم بی نهایت در سطح مایع با معادله (۹) محاسبه می شود،

$$\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = C_{x=t=0} \frac{1}{\sqrt{Dt\pi}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D}} k \quad (9)$$

پارامتر  $k$  در معادله (۹) ثابتی است که از شیب خط معادله (۵) بدست می آید. با استفاده از معادله (۹) می توان مقدار کل گازی که در زمان  $t$  به درون حجم بی نهایت مایع نفوذ کرده است را محاسبه نمود،

$$M_t = \int_0^t \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) dt = \sqrt{D} \left[ 2C_{x=t=0} \sqrt{\frac{t}{\pi}} - kt\sqrt{\pi} \right] = \sqrt{D} \varepsilon \quad (10)$$

$\varepsilon$  در معادله (۱۰) همان مقدار عددی داخل کروشه است و مقادیر ثابت  $k$  و  $C_{x=t=0}$  از معادله (۵) بدست می آیند. معادله (۱۰) نشان می دهد که شیب خط منحنی  $M_t$  بر حسب  $\varepsilon$  ریشه دوم ضریب نفوذ است. روش حجم بی نهایت بر اساس فرضیات زیر بنا نهاده شده است: ۱- غلظت به صورت شعاعی تغییر نمی کند. ۲- در جهت  $x > 0$ ، و فاصله زمانی که ضریب نفوذ تعیین می شود حجم مایع بی نهایت در نظر گرفته می شود، لازم به توضیح است که سطح مایع در  $x = 0$  می باشد. این فرض توسط آقای کمپر به طور ریاضی با بررسی معادله (۸) در ته ظرف سل مورد بررسی قرار

گرفته است. ۳- اثر ژول-تامسول برای فاصله زمانی که ضریب نفوذ اندازه گیری می شود قابل صرفنظر کردن است. برای اینکه اعتبار این فرض بررسی شود آقای کمپر، سیستمی شامل حجم مرجع محتوی فشار بالای گاز و حجم سل خشک خلاء شده را تنظیم و افت فشار ناشی از باز و بسته کردن آنی شیر رابط دو حجم را ثبت کرد و مشخص کرد که تغییر فشار ناشی از تغییر جزئی دما قابل صرفنظر کردن است. ۴- غلظت تعادلی گاز بر روی سطح در زمانهای بزرگتر از ۱۲۰ ثانیه برقرار است. این مقدار ۱۲۰ ثانیه برای سیستم اندازه گیری نفوذ اتان در مایع یونی توسط آقای کمپر بدست آورده شد و در حالت کلی می تواند متغیر باشد. فرض ما برای این مقدار زمانی به گونه ای بدست آمد که شرط معادله (۵) برقرار باشد. علاوه بر فرضیات ذکر شده، شرایط دیگری برای محاسبه ضریب نفوذ لازم است که عبارتند از: واکنش ناپذیر بودن گاز با حلال، وجود شرایط همدمای در کل آزمایش، غیر فرار بودن حلال و ثابت بودن ضریب نفوذ.

اندازه گیری نفوذ در فاصله زمانی مشخصی انجام می گیرد که از شروع وضعیت شبه تعادلی گاز جذب شده بر روی سطح مایع شروع شده و تا مدت زمان  $t$  طول می کشد که در این مدت زمان گاز نفوذ کننده درون توده مایع در حال نفوذ است و به سطح پایینی سل تعادلی نرسیده است یا به عبارتی سل در حکم یک ظرفی با حجم بی نهایت عمل می کند. برای مثال کمپر برای اندازه گیری ضریب نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی این اندازه گیری را در زمان ۲ تا ۲۵ دقیقه آغازین آزمایش انجام داد. در طول این مدتی که آزمون نفوذ انجام می شود، همزن خاموش است و بعد از گذشت این مدت از آنجاییکه زمان لازم برای رسیدن به تعادل طولانی است همزن را روشن کرده و از اختلاف فشار اولیه و فشار تعادلی حلالیت محاسبه می شود.

با استفاده از شروط اعمال شده و قوانین اول و دوم فیک و همچنین ثابت هنری می توان غلظت گاز در سطح مشترک را محاسبه کرد. ثابت هنری حلالیت گاز در حلال، بین فشار فاز گاز و غلظت سطحی گاز حل شده در مایع ارتباط برقرار می کند و با استفاده از آن می توان غلظت سطح مشترک گاز و مایع را بدست آورد. برای اینکه غلظت سطح مشترک را در هر زمان بدانیم از قانون اول فیک به عنوان یک معادله موازنه جرم در سطح مشترک یعنی  $x=0$  استفاده می کنیم [38].

$$-V_g \frac{\partial \rho_g(t)}{\partial t} = -AD \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (11)$$

که در آن  $\rho_g$  دانسیته فاز گازی و  $V_g$  حجم فاز گازی است و همانطور که قبلاً گفته شد  $A$  مساحت فصل مشترک مایع-بخار می باشد که به شکل هندسی آتو کلاو بستگی دارد.

ثابت هنری در فصل مشترک مایع-بخار بر اساس فرض جذب سطحی تعادلی به صورت زیر تعریف می شود،

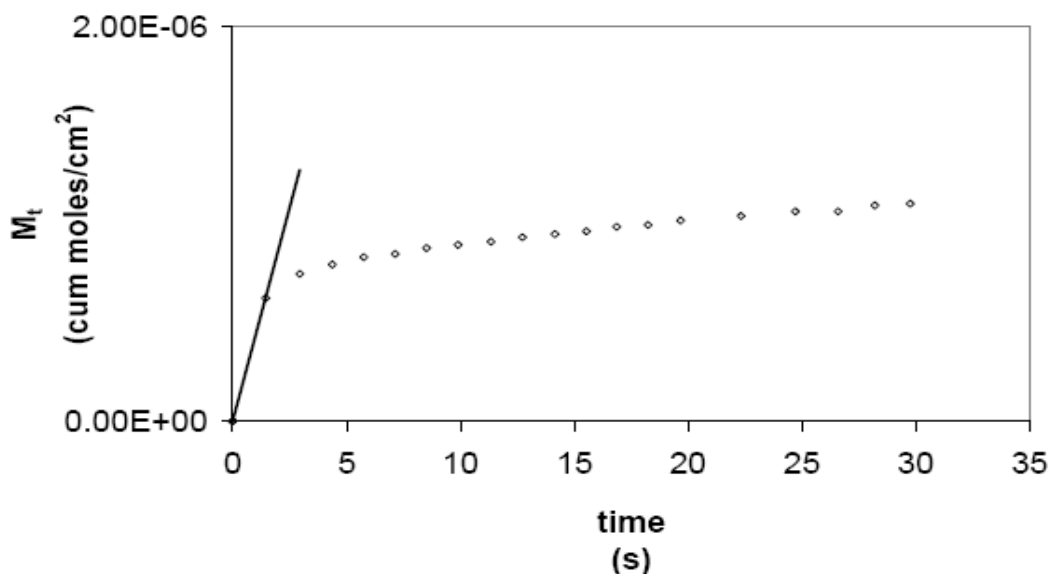
$$H = \frac{p(t)}{v.C(0,t)} \quad (12)$$

که در آن  $U$  حجم مولی فاز مایع است و فرض می شود که معادل حجم مولی حلال است و از تغییرات حجم بواسطه حل شدن گاز صرفنظر می شود و  $p(t)$  فشار فاز گازی در هر لحظه و  $C(0,t)$  غلظت سطح مشترک در هر زمان  $t$  است. با داشتن ثابت هنری و تغییرات زمانی فشار و با استفاده از معادله (۱۲) می توان غلظت جذب سطحی تعادلی را محاسبه کرد. با محاسبه  $C(0,t)$  از طریق معادله (۱۲) و برازش این داده ها با معادله (۵) می توان مقدار ثابت  $k$  و  $C_{x=t=0}$  را از شیب و عرض از مبدا خط حاصل بدست آورد و با جایگذاری  $k$  و  $C_{x=t=0}$  در معادله (۱۰) ضریب نفوذ گاز را با استفاده از داده های افت فشار اندازه گیری کرد. باید توجه کرد که استخراج داده هایی که بلافاصله بعد از باز کردن شیر دنبال می شود خطای بزرگی به همراه دارد زیرا مقدار جذب سطحی غیر تعادلی،  $C_{x=0}^{eq} - C_{x=0}$ ، بیشترین اثر را این فاصله زمانی خواهد داشت. زمان دقیق مورد نیاز برای آنکه  $C_{x=0}$  در تعادل با گاز باشد نا مشخص است زیرا سرعت جذب نا مشخص است. کمپر برای آنکه تخمین درستی از سرعت جذب گاز بدست بیاورد در میان گازهای  $CO_2$ ، اتان، اتیلن، پروپان و پروپیلن کم حلالترین آنها در مایع یونی  $[Tf_2N][emim]$ ، یعنی اتان، را انتخاب کرد و زمان لازم برای آنکه  $C_{x=0}$  به تعادل با گاز می رسد را تعیین کرد. کم حلالترین گاز به این دلیل بود که به عنوان یک قاعده تقریبی جامع، نه الزاماً، سرعت جذب می تواند با افزایش حلالیت افزایش یابد بنابراین او به طور تقریبی استدلال کرد که سرعت جذب اتان کمتر از سرعت جذب بقیه گازهایی است که او استفاده کرده بود. سرعت جذب برای اتان از شیب منحنی تعداد کل مول های گازی که وارد مایع می شود به واحد سطح،  $M_t$ ، نسبت به زمان بدست می آید،

$$\frac{dM_t}{dt} = \alpha(C_{x=0}^{eq} - C_{x=0}) \quad (13)$$

در زمانهای اولیه فرض می شود که  $C_{x=0} = 0$  و برطبق معادله (۱۳) و شکل (۳) داریم،

$$\alpha = \frac{dM_t}{dt} \left( \frac{1}{C_{x=0}^{eq}} \right) \quad (14)$$



شکل (۳): منحنی تغییرات  $M_t$  بر حسب زمان برای تخمین سرعت جذب [۱۹].

اگر چه مقدار بدست آمده  $\alpha$  از این روش ممکن است دقیق نباشد ولی می تواند مقدار بیشینه  $\alpha$  باشد. با استفاده از  $\alpha$  بدست آمده و ضریب نفوذ یک مقدار تخمینی از مقدار  $h = \alpha/D$  می توان بدست آورد. از این مقدار  $h$  بدست آمده می توان در معادله زیر (۱۵) که توسط کرانک برای حالاتی که جذب سطحی مهم هستند استخراج شده است استفاده کرد.

$$M_t = C_{x=t=0} \left[ \left\{ \frac{\exp(h^2Dt) \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt})}{h} - \frac{1}{h} \right\} + \left\{ \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} - \frac{kt\sqrt{D\pi}}{2C_{x=t=0}} \right\} \right] \quad (15)$$

جمله اول در سمت راست معادله (۱۵) مربوط به اثر نفوذ همراه با جذب است و جمله دوم مربوط به نفوذ بدون جذب است. نسبت جذب به نفوذ بر حسب زمان برای اتان در شکل (۳) توسط کمپر رسم شده است. این روش یک تخمینی برای تعیین زمان لازم برای این است که گاز بر روی سطح به تعادل برسد. اخیرا با استفاده از روش حجم بی نهایت ضریب نفوذ گاز های  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در مایعات یونی  $[\text{emim}][\text{EtSO}_4]$  [۳۹] و  $[\text{OHemim}][\text{BF}_4]$  [40] و همچنین تعداد دیگری از مایعات یونی با کاتیونها و آنیون های مختلف [۴۱] اندازه گیری و گزارش شده است.

### نتایج تجربی

قبل از استخراج داده های حلالیت و نفوذ، باید صحت سیستم طراحی شده را مورد بررسی قرار داد. در مقاله ای که اخیرا توسط نویسندگان حاضر چاپ شده است [42] صحت داده های حلالیت و نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. حلالیت گاز دی اکسید کربن در محدوده دمایی ۳۱۳/۱۵ تا ۳۵۳/۱۵ درجه کلوین و تا فشار حدود ۱ مگا پاسکال انجام شد و با داده های تجربی بدست آمده در مقالات علمی شامل داده های کوملان و همکاران [43]، شین و همکاران [44] و شیفلت و یوکوزوکی [45] مقایسه شد. نتایج حاصل از

مقایسه ۴ سری داده تجربی در توافق با میزان خطای تجربی گزارش شد. لازم به ذکر است علاوه بر داده های حلالیت در فشار های مختلف، مقادیر ثابت هنری حلالیت گاز دی اکسید کربن در  $[Tf_2N][hmim]$  اندازه گیری شد و در دمای ۳۳۳/۱۵ با داده های کوملان [۴۳]، هی و همکاران [46]، مادوون و همکاران [47]، و گومز و همکاران [48] مقایسه شد. مقدار عددی ثابت هنری حلالیت دی اکسید کربن در مایع یونی  $[Tf_2N][hmim]$ ، با سامانه طراحی شده در آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت برابر ۴/۹۷ مگاپاسکال در مقیاس کسر مولی بدست آمد. این مقدار در مقایسه با داده های کوملان و همکاران (۵/۲۷)، هی و همکاران (۵/۳۱)، مادوون و همکاران (۴/۵۶) و گومز و همکاران (۵/۱۷) می باشد. همچنین مقدار عددی ضریب نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی  $[Tf_2N][hmim]$  در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین، ۵/۶۵ سانتیمتر مربع بر ثانیه گزارش شد که با مقادیر هی و همکاران [۴۶] معادل ۵/۹۷ و موگانتی و همکاران [49] معادل ۵/۰ قابل مقایسه و ارزیابی می باشد.

در جدول (۲) داده های حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان در دما های ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ درجه کلوین و محدوده فشاری کمتر ۰/۱ مگا پاسکال تا ۱/۰ مگاپاسکال داده شده است. و همچنین داده های حلالیت به صورت شمایی در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که از داده های گزارش شده در جدول (۲) مشخص است حلالیت گاز پروپان با افزایش دما کاهش می یابد و با افزایش فشار به صورت خطی افزایش می یابد که نشان دهنده نوع جذب فیزیکی است. در جدول (۳) داده های تجربی ضریب نفوذ گاز پروپان در دماهای ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ درجه کلوین و فشار اولیه گاز تزریقی داده شده است. در شکل (۵) مقادیر غلظت سطح در دماهای مختلف رسم شده اند و همچنین در شکل (۶)، منحنی  $M_t$  بر حسب  $t$  (معادله ۱۰) برای نفوذ پروپان در سولفولان رسم شده است.

### مدلسازی ترمودینامیکی داده های حلالیت با استفاده از معادلات حالت

معادلات حالت (EoS) عبارتند از روابط همبستگی ریاضی بین دما-فشار-حجم مولی سیستم مورد مطالعه که در محاسبات تعادل فاز، خواص ترمودینامیکی و طراحی های مهندسی شیمی دارای کارایی با ارزشی می باشند و برای مدت طولانی مورد توجه مهندسان شیمی قرار گرفته اند [50]. معادلات حالت را می توان به سه طبقه تقسیم بندی کرد. الف- معادلات حالتی که کاملاً تجربی اند. در آنها پارامترهای تنظیم پذیر معادله فاقد تفسیر فیزیکی و مولکولی اند و صرفاً با برازش ریاضی داده ها بدست می آیند و با استفاده از خواص مولکولی قابل استخراج نیستند، ب- معادلات حالت نیمه تجربی که در آنها پارامترهای تنظیم پذیر معادله دارای تفسیر فیزیکی اند اما از خواص مولکولی سیستم قابل استخراج نیستند (مثل معادلات حالت LIR تعمیم یافته [51])، ج- معادلات مبتنی بر خواص مولکولی که در این گونه معادلات پارامترهای تنظیم پذیر قابل استخراج از خواص مولکولی اند (شامل اندازه مولکولی و برهمکنش بین مولکولی). از میان آنها، معادلات مبتنی بر خواص مولکولی از اهمیت علمی برخوردارند که از بین آنها می توان به نظریه سیال تجمعی (SAFT)، معادلات حالت مکعبی و معادلات حالت برآمده از نظریه اختلال ترمودینامیکی نام برد. در بین آنها سادگی و صحت پذیری معادله حالت مکعبی پینگ رابینسون مهندسان و دانشمندان را بر آن داشته است تا آنها را در اهداف مختلف به کار گیرند. با توجه به این واقعیت که در سامانه های قطبی شدید مثل سولفولان و سامانه های تجمعی مثل آب و سامانه های با ساختار پیچیده مانند مایعات یونی خواص ترمودینامیکی به شدت به نظم موضعی مولکولی و برهمکنش های بین مولکولی حساس است، معادله حالت نسخه اولیه پینگ رابینسون باید به نحوی اصلاح شود که قابل استفاده برای این گونه سامانه های پیچیده باشد. به طور کلی برای اصلاح معادله حالت مکعبی پنگ رابینسون می توان

به روش های مختلف به شرح زیر عمل کرد [۵۲]: ۱- اصلاح قسمت وابسته به دمای معادله یا به عبارتی با تغییر ساختار تابع  $\alpha$  بر روی دما، ۲- گنجاندن پارامترهای جدید در معادله حالت مکعبی ۳- اصلاح قوانین اختلاط. استرجیک ویرا با معرفی یک پارامتر مشخصه جدید در بخش وابسته به دمای معادله و با استفاده از قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید، معادله جامع تری از نسخه اصلی پینگ رابینسون ارائه کردند. اگرچه این معادله ابتدا برای سامانه های آبی توسعه داده شد ولی آن به عنوان یک معادله درجه سوم جامع برای اکثر سامانه های با ساختار پیچیده برای بررسی سازگاری ترمودینامیکی حلالیت گازهای اسیدی و حتی آمونیاک در مایعات یونی [۵۳] و حلال های تجمعی [۵۴] و قطبی [۵۵و۵۶] نیز مورد استفاده قرار گرفته شده است.

### معادله حالت درجه سوم پینگ رابینسون استرجیک ویرا

معادله حالت درجه سه پینگ رابینسون استرجیک ویرا همراه با قانون اختلاط پاناجیوتوپولس - رید ( PRSV-PR ) [۵۷و۵۸] برای همبستگی داده های حلالیت پروپان در سولفولان استفاده شد. شکل کلی معادله حالت PRSV-PR مثل معادله حالت درجه سوم PR [۵۹] می باشد. در معادله حالت PRSV، وجود یک پارامتر مشخصه  $(\kappa_{1i})$  در مقایسه با معادله اصلی و اولیه PR، آن را برای طیف وسیع تری از ترکیبات با گروه های عاملی مختلف مناسب می کند و ممکن است به عنوان یک پارامتر قابل تنظیم از طریق برازش داده های فشار بخار تخمین زده شود.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (16)$$

که در آن  $a$  و  $b$  پارامترهای مشخصه مواد خاص هستند و دارای شکل استاندارد زیر هستند

$$b = 0.077796 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

$$a(T) = 0.477235 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \left[ 1 + \kappa_i \left( 1 - (T/T_c)^{1/2} \right) \right] \quad (18)$$

$$\kappa_i = \kappa_{0i} + \kappa_{1i} \cdot \left( 1 + (T/T_c)^{1/2} \right) \cdot (0.7 - (T/T_c)) \quad (19)$$

$T_c$  و  $P_c$  دما و فشار بحرانی ترکیب خالص و  $R$  ثابت جهانی گازهاست. پارامتر مشخصه  $\kappa_{1i}$  از طریق برازش داده های فشار بخار ماده خالص بدست می آید و عبارت  $\kappa_{0i}$  به ضریب بی مرکزی ( $w$ ) ماده خالص ربط دارد.

$$\kappa_{0i} = 0.374640 + 1.542260 w - 0.26992 w^2 \quad (20)$$

با استفاده از قوانین اختلاط کلاسیکی می توان معادلات حالت ترکیبات خالص را برای ترکیبات مخلوط بسط داد.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (21)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (22)$$

در معادله حالت PRSV-PR، برای جمله متقاطع ( $a_{12}$ ) از قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید [۶۰] استفاده می شود.

$$a(T)_{ij} = \sqrt{a(T)_i \cdot a(T)_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (23)$$

و برای جمله متقاطع  $b_{12}$  از عبارت زیر استفاده می شود.

$$b_{ij} = b_{ji} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (24)$$

در معادلات (۲۳) و (۲۴) پارامترهای  $k_{12}$ ،  $k_{21}$  و  $l_{12}$  پارامترهای برهمکنش دوتایی مولکول های حلال و حل شونده هستند و از برازش داده های حلالیت و با استفاده از روش ها و الگوریتم های فشار حباب (Bubble pressure) و کمینه سازی خطای تجربی و محاسباتی بدست می آیند.

در جدول (۴) داده های مربوط به ثوابت مشخصه دو ترکیب خالص استفاده شده در این کار شامل جرم مولی، کمیات های بحرانی و ثوابت بی مرکزی پروپانول [۵۸ و ۵۷] و سولفولان [۵۵ و ۶۲ و ۶۱] و ثابت مشخصه معادله حالت درجه سه پینگ رابینسون استرچیک ویرا گزارش شده است، همچنین در جدول (۵) مقادیر بهینه ثابت های تنظیم پذیر به انضمام مقادیر خطاهای بدست آمده، آورده شده اند.

در شکل (۴) داده های بدست آمده از معادله حالت با داده های تجربی به صورت شمایی مقایسه شده اند.

### ثابت هنری

ثابت هنری حلالیت گاز پروپان در سولفولان در مقیاس کسر مولی،  $h_{H,x}^{(0)}(T)$ ، از معادله (۲۵) بدست می آید

$$h_{H,x}^{(0)}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(T, P, \{y_i\})}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{P_{C3} \cdot \phi_{C3}}{x} \quad (25)$$

در معادله (۲۵)،  $f$ ،  $\phi_{C3}$  و  $P_{C3}$  به ترتیب فوگاسیته، ضریب فوگاسیته پروپان در فاز گاز و فشار جزئی پروپان می باشند.

ضریب فوگاسیته پروپان در فاز گاز از معادله حالت بدست می آید و مقادیر بدست آمده در جدول (۲) آورده شده اند.

با استفاده از داده های تجربی حلالیت گاز پروپان در سولفولان و همچنین داده های ضریب فوگاسیته که در جدول (۲) آورده شده اند، مقادیر ثابت هنری انحلال از معادله (۲۵) محاسبه شده و در جدول (۶) نشان داده شده اند.

با استفاده از معادله وانت هوف (معادله (۲۶)) و معادلات اساسی ترمودینامیکی (معادلات (۲۷)) و (۲۸)، تغییرات آنتالپی،

انرژی آزاد گیبس و آنتالپی انحلال پروپان در رقت بی نهایت سولفولان محاسبه و در جدول (۶) گزارش شدند.

$$\ln(h_{H,x}^{(0)}(T) / P^0) = \frac{\Delta_{sol} H_{m,x}^{\infty}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + K \quad (26)$$

$$\Delta_{sol} G_{m,x}^{\infty} = RT \ln(h_{H,x}^{(0)} / P^0) \quad (27)$$

$$\Delta_{sol} S_{m,x}^{\infty} = \frac{(\Delta_{sol} H_{m,x}^{\infty} - \Delta_{sol} G_{m,x}^{\infty})}{T} \quad (28)$$

## مقایسه داده های حلالیت پروپان در حلال های مختلف

در شکل ۷ منحنی های فشار - حلالیت پروپان در سولفولان با داده های گزارش شده در مقالات علمی که عبارتند از متانول، ۲- پروپانول، ۲- بوتانول و اتیلن گلاکول [۲۹-۳۴]، مقایسه شده اند. همانطور که از منحنی شکل ۷ می توان نتیجه گرفت روند حلالیت پروپان در حلال های مذکور به صورت اتیلن گلاکول > سولفولان > متانول > پروپانول  $\geq$  بوتانول می باشد. که نشان دهنده این واقعیت است که پروپان در حلال های با عوامل قطبیت بالا، کمتر حل می شود و این نکته از مزیت های اتیلن گلاکول در حذف بخارات آبی و سولفولان در فرایند شری-ن سازی در مقایسه با الکل ای معمول است.

## نتیجه گیری کلی:

در صنعت شیرین سازی گاز طبیعی و گاز چگال، دفع گاز های اسیدی از محیط هیدروکربنی، مستلزم یک واکنش رقابتی بین گاز های ترش و هیدروکربن ها می باشد. هرچه قدر احتلاف حلالیت و نفوذ آنها بیشتر باشد، کیفیت جداسازی حلال بیشتر خواهد بود. لذا همان قدر که مطالعه میزان جذب گازهای اسیدی اهمیت دارد کسب اطلاعات و داده های مربوط به میزان حلالیت و نفوذ گازهای هیدروکربنی نیز مفید خواهد بود.

حلال های هیبریدی دارای این مزیت هستند که می توانند همزمان از مشخصه های مثبت دو ترکیب فیزیکی و شیمیایی مخلوط شده سود ببرند. بنابراین اخذ داده های مربوط به حلالیت و نفوذ گازهای اسیدی و هیدروکربنی در حلال خالص می تواند برای مدلسازی و طراحی ترکیب حلال هیبریدی مفید باشد.

حلالیت و نفوذ گاز ها در حلال های فیزیکی شدیداً به برهمکنش های گاز حل شده و حلال وابسته است. با توجه به اینکه حلال های فیزیکی دارای خصوصیات مثل عدم واکنش پذیری با گاز و غیر فرار بودن می باشند، می توان حل روابط معادلات فیک را با توجه به فرضیات قابل قبول ساده تر کرده و تنها با استخراج داده های سرعت افت فشار که در آزمایشگاههای تصفیه گاز به راحتی انجام می شود، ضریب نفوذ و حلالیت گازها را به طور تجربی بررسی کرد.

در این کار روش های تجربی اندازه گیری حلالیت و نفوذ گازها در حلال های مایع بررسی شدند و در نهایت روش همحجم - اشباع برای اندازه گیری حلالیت و روش حجم بی نهایت برای اندازه گیری ضریب نفوذ گاز که هم از حیث سادگی و هم در اختیار بودن ابزار و تجهیزت آنها در آزمایشگاه ساده تر بودند، انتخاب شدند. هر دو کمیت توسط یک دستگاه اندازه گیری و در یک آزمایش قابل اندازه گیری بودند. سپس ضریب نفوذ و حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان که جزء اصلی ترکیب فرایند پارسو سول می باشد اندازه گیری شدند و سپس داده های حلالیت با استفاده از معادله حالت درجه سه مدلسازی وهمبسته شدند.

نکته قابل ملاحظه ای که در روش حجم بی نهایت وجود دارد این است که در مدت زمان اندازه گیری افت فشار غلظت گاز در ته ظرف اتو کلاو باید صفر باشد همان شرطی که آقای کمپر بوسیله معادله (۸) در زمانهای مختلف، صحت آنرا بررسی کرد و اساساً نام حجم بی نهایت به این دلیل بر روی آن نهاده شده است. اگر این شرط ارضاء نشود باید اندازه



گیری را در محدوده زمانی انجام داد تا اعتبار این شرط بر قرار باشد و یا اندازه گیری را با روش های دیگری که در قسمت های قبل نام برده شد انجام داد.

مقادیر اندازه گیری شده حلالیت و نفوذ گاز پروپان در حلال سولفولان نشان می دهد که (۱) با افزایش دما حلالیت گاز کاهش و با افزایش فشار، افزایش می یابد، (۲) با افزایش دما به علت افزایش جنبش مولکولی، ضریب نفوذ گاز پروپان در رقت بی نهایت حلال افزایش می یابد، (۳) مدلسازی حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان توسط معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرجیک-ویرا به همراه قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید انجام شد و نتایج همبستگی داده های فشار تجربی با مدل فوق،  $2/30$  درصد خطای میانگین و  $7/07$  درصد خطای بیشینه را نشان می دهد، (۴) مقایسه داده های حلالیت پروپان در سولفولان و الکل ها و دی ال ها نشان می دهد پروپان در حلال های غیر قطبی و دارای زنجیره هیدروکربنی بزرگتر بهتر حل می شود.

جدول (۲): داده های تجربی حلالیت پروپان در سولفولان بر حسب کسر مولی و مولالیت در فشارها و دما های داده شده به همراه ضریب فوگاسیته که از معادله حالت پینگ-رابینسون-استرجیک-ویرا بدست آمده است.

دما /K	فشار جزئی پروپان / MPa	$x$	$u(x)$	$m/ \text{mol.kg}^{-1}$	$u(m)$	ضریب فوگاسیته
۳۰۳/۱۵	۰/۰۹۷۰	۰/۰۰۴۶	۰/۰۰۱۰	۰/۰۳۸	۰/۰۰۸	۰/۹۹۸۵
	۰/۲۲۵۵	۰/۰۱۰۵	۰/۰۰۱۳	۰/۰۸۹	۰/۰۱۱	۰/۹۹۶۵
	۰/۳۸۵۰	۰/۰۱۷۴	۰/۰۰۱۲	۰/۱۴۸	۰/۰۱۰	۰/۹۹۴۲
	۰/۴۸۵۱	۰/۰۲۱۲	۰/۰۰۲۱	۰/۱۸۰	۰/۰۱۸	۰/۹۹۲۹
	۰/۰۶۱۰	۰/۰۲۶۸	۰/۰۰۲۷	۰/۲۲۹	۰/۰۲۳	۰/۹۹۱۰
	۰/۸۰۸۵	۰/۰۳۶۵	۰/۰۰۲۷	۰/۳۱۶	۰/۰۲۱	۰/۹۸۷۶
۳۱۳/۱۵	۰/۰۹۹۰	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۱۰	۰/۰۳۵	۰/۰۰۸	۰/۹۹۸۶
	۰/۲۳۹۰	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۱۳	۰/۰۸۳	۰/۰۱۱	۰/۹۹۶۶
	۰/۴۰۵۰	۰/۰۱۶۸	۰/۰۰۱۲	۰/۱۴۲	۰/۰۱۱	۰/۹۹۴۲
	۰/۵۱۰۰	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۱۹	۰/۱۷۴	۰/۰۱۶	۰/۹۹۲۹
	۰/۶۴۶۰	۰/۰۲۵۵	۰/۰۰۲۰	۰/۲۱۸	۰/۰۱۷	۰/۹۹۱۱
	۰/۸۵۸۳	۰/۰۳۴۹	۰/۰۰۲۲	۰/۳۰۱	۰/۰۱۹	۰/۹۸۷۷
۳۲۳/۱۵	۰/۰۹۹۶	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۱۰	۰/۰۳۰	۰/۰۰۹	۰/۹۹۸۷
	۰/۲۵۲۰	۰/۰۰۹۳	۰/۰۰۱۴	۰/۰۷۸	۰/۰۱۱	۰/۹۹۶۷
	۰/۴۲۷۰	۰/۰۱۵۹	۰/۰۰۱۴	۰/۱۳۴	۰/۰۱۱	۰/۹۹۴۳
	۰/۵۳۷۰	۰/۰۱۹۶	۰/۰۰۱۹	۰/۱۶۶	۰/۰۱۶	۰/۹۹۳۰
	۰/۶۷۶۲	۰/۰۲۵۰	۰/۰۰۲۱	۰/۲۱۳	۰/۰۱۸	۰/۹۹۱۱
	۰/۹۰۷۰	۰/۰۳۳۵	۰/۰۰۲۳	۰/۲۸۹	۰/۰۱۹	۰/۹۸۷۹
۳۳۳/۱۵	۰/۱۰۱۰	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۱۰	۰/۰۲۶	۰/۰۰۸	۰/۹۹۸۹
	۰/۲۶۷۱	۰/۰۰۸۶	۰/۰۰۱۲	۰/۰۷۲	۰/۰۱۰	۰/۹۹۶۹

۰/۴۴۹۱	۰/۰۱۵۱	۰/۰۰۱۵	۰/۱۲۸	۰/۰۱۲	۰/۹۹۴۵
۰/۵۶۳۱	۰/۰۱۸۸	۰/۰۰۱۵	۰/۱۵۹	۰/۰۱۳	۰/۹۹۳۲
۰/۷۱۰۳	۰/۰۲۴۰	۰/۰۰۱۸	۰/۲۰۵	۰/۰۱۵	۰/۹۹۱۲
۰/۹۵۳۸	۰/۰۳۲۵	۰/۰۰۱۹	۰/۲۸۰	۰/۰۱۷	۰/۹۸۸۰

جدول (۳): داده های تجربی ضریب نفوذ گاز پروپان در حلال سولفولان در دماهای داده شد.

$T / K$	$\Delta P / MPa$	$D / cm^2.s^{-1} \times 10^6$	$u(D) / cm^2.s^{-1} \times 10^6$
۳۱۳/۱۵	۰/۱۳۸ – ۰/۱۴۳	۵/۶	۰/۲۵
۳۲۳/۱۵	۰/۱۴۱ – ۰/۱۴۷	۱۰/۲۹	۰/۴۵
۳۳۳/۱۵	۰/۱۴۴ – ۰/۱۵۰	۱۶/۰۷	۰/۸۱

جدول (۴): ثوابت بحرانی و ثابت مشخصه معادله حالت پینگ-رابینسون-استرجیک-ویرا برای دو ترکیب خالص پروپان و سولفولان.

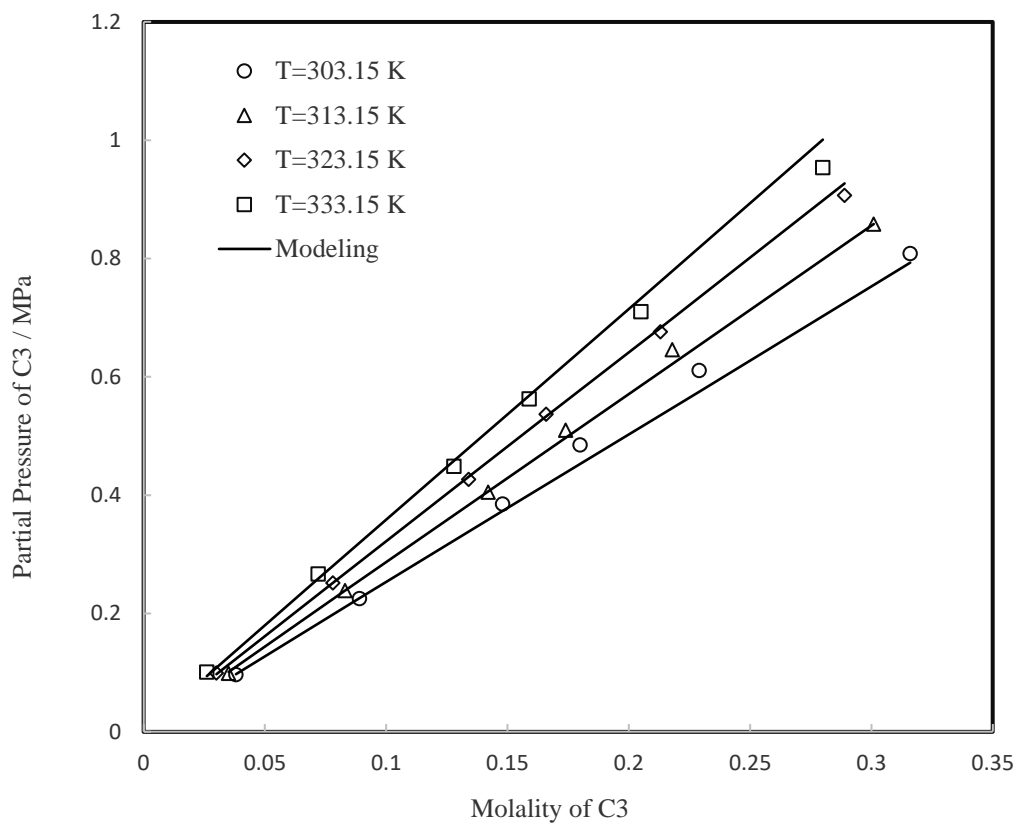
	پروپان [۵۸و۵۷]	سولفولان [۶۲و۶۱و۵۵]
جرم مولی ( $g \cdot mol^{-1}$ )	۴۴/۰۹۷	۱۲۰/۱۷
دمای بحرانی ( $T_c / K$ )	۳۶۹/۸۲	۸۶۸/۲۰
فشار بحرانی ( $P_c / MPa$ )	۴۲/۴۹۵	۶/۰۶۰
ضریب بی مرکزی ( $w$ )	۰/۱۵۴۱۶	۰/۴۴۷
$\kappa_{ii}$	۰/۰۳۱۳۶	-۰/۲۷۷۴

جدول (۵): پارامترهای تنظیم پذیر بهینه معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرجیک-ویرا با قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید برای سیستم دو تایی پروپان - سولفولان

سولفولان / پروپان	
$l_{12}$	-۰/۰۴۵۵۶۵
$k_{12}$	-۰/۰۲۶۹۱
$k_{21}$	۵/۷۵۴۹
$(ARD)_P\%$	۲/۳۰
$(MRD)_P\%$	۷/۰۷

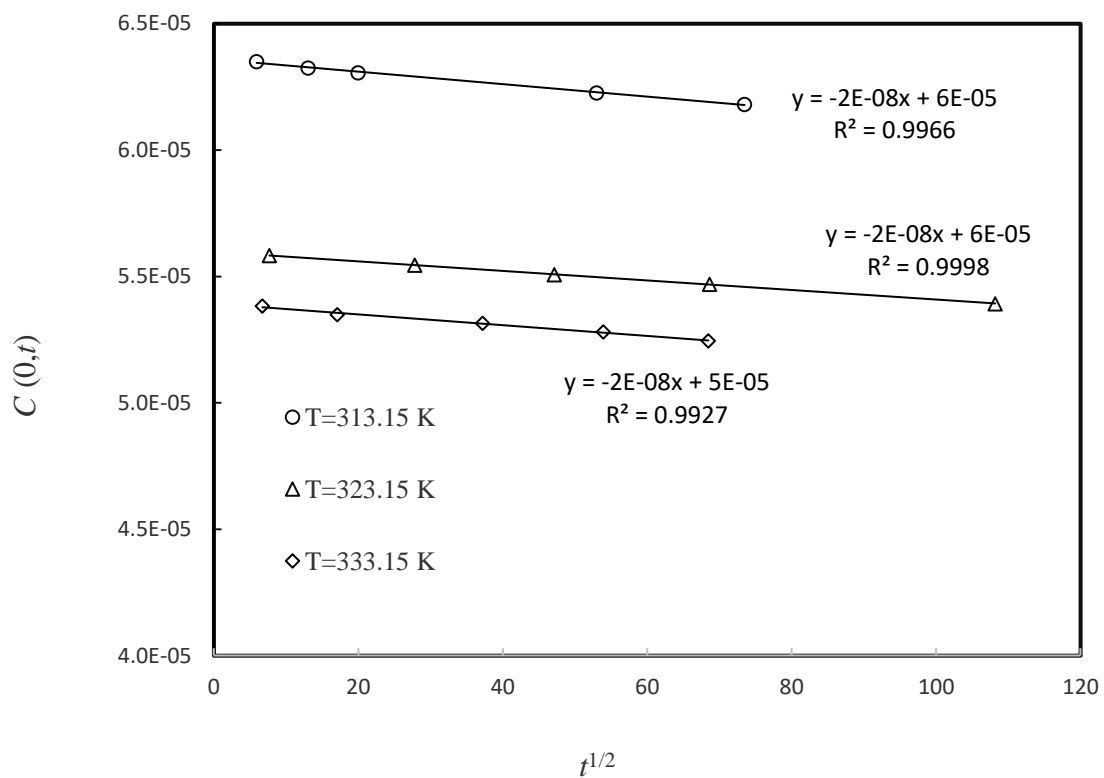
جدول (۶) مقادیر ثابت هنری در مقیاس کسر مولی و کمیت های ترمودینامیکی انحلال پروپان در رقت بی نهایت سولفولان.

$T / K$	$h_{H,x}^{(0)}$ / MPa	$\Delta_{sol}G_{m,x}^{\infty}$ / kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{sol}H_{m,x}^{\infty}$ / kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{sol}S_{m,x}^{\infty}$ / J. mol <sup>-1</sup>
۳۰۳/۱۵	۲۱/۱۵±۰/۸۹	۷/۶۹	-۱۱/۱۱	-۶۱/۹۶
۳۱۳/۱۵	۲۳/۸۸±۰/۶۹	۸/۲۶		
۳۲۳/۱۵	۲۷/۳۴±۰/۳۰	۸/۸۹		
۳۳۳/۱۵	۳۱/۴۵±۰/۸۳	۹/۵۵		



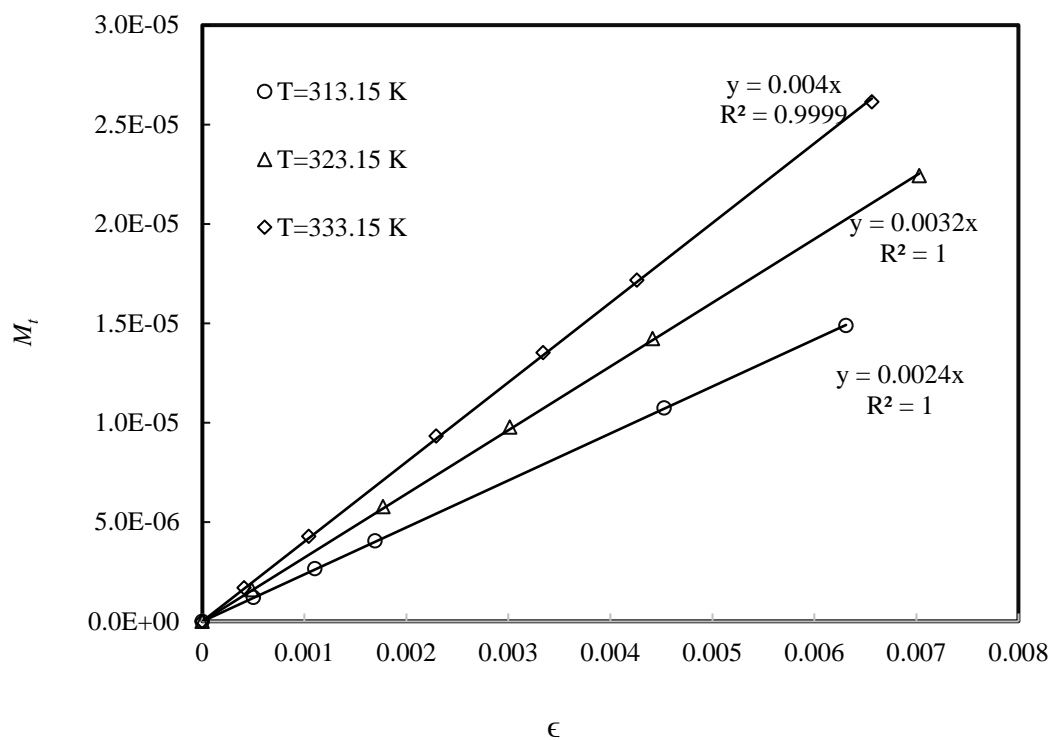
شکل (۴): داده های تجربی حلالیت پروپان در سولفولان در دماها و فشار های داده شده. نقاط داده های تجربی و خطوط داده های حاصل از مدل معادله حالت PRSV-PR است.

ACCEPTED



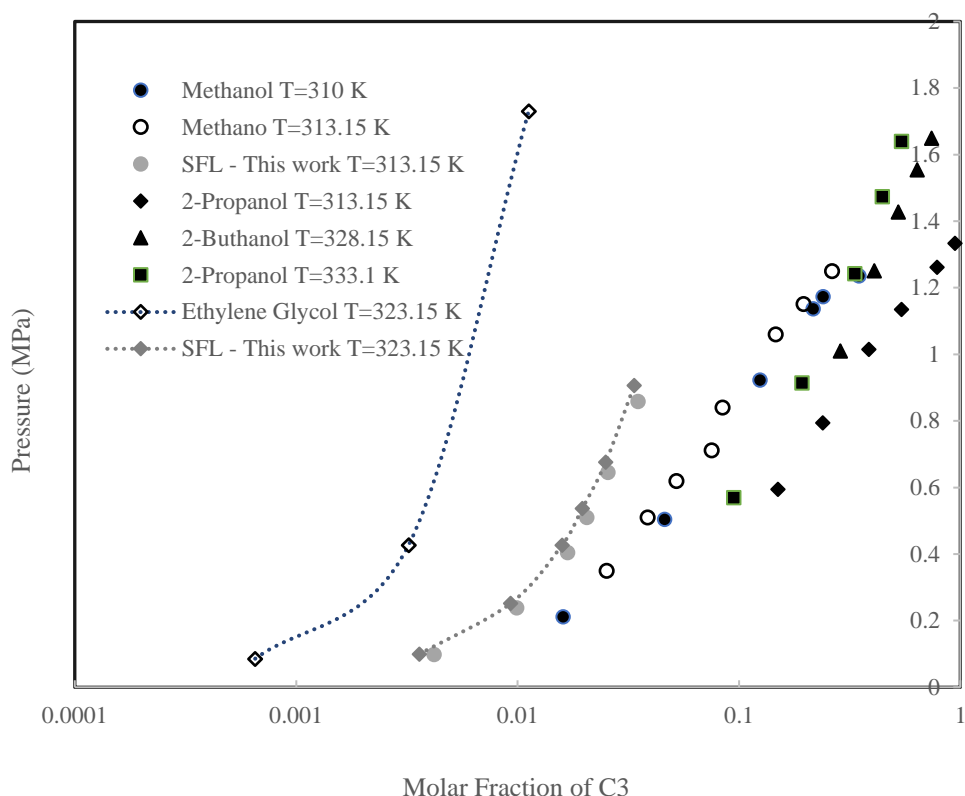
شکل (۵): منحنی تغییرات غلظت سطح نسبت به جذر زمان

Accepted



شکل (۶): منحنی  $M_1$  بر حسب  $\epsilon$  در سه دمای داده شده به همراه مقادیر شیب خطوط و ضرایب همبستگی (معادله ۶).

Accepted



شکل ۷: مقایسه منحنی های فشار - حلالیت پروپان بر حسب کسر مولی برای حلال های گزارش شده در دماهای داده شده.

## Topic: Solubility and Diffusion measurements of propane in Sulfolane

Mohammad Shokouhi<sup>\*1</sup>, Kiandokht Neshati<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Gas division, Research Institute of Petroleum Industry (R.I.P.I), West Blvd, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

### Abstract

The mixture of physical solvents and alkanol amines as hybrid solvents are a new class of solvents that are used in the sweetening industry of natural gases (C1 and C2) and condensed gas (C3 and C4). In order to have a physical solvent with a very high efficiency as a medium for chemical reactions and separation of gases, it is necessary to have accurate information about the solubility and diffusion coefficient of gases in them. In this study, the experimental method of measuring the solubility and diffusivity of propane gas in sulfolane was carried out in detail and based on the available materials, the isochoric saturation methods for measuring solubility and the infinite volume method for measuring the diffusivity were selected. The obtained results show that the solubility and diffusivity of propane gas in sulfolane decrease

and increase, respectively, with increasing temperature. Then, the solubility data were modeled and correlated with the Peng-Robinson-Stergic-Veira with the Panagiotopolous-Reid mixing rule. Correlation results of experimental pressure data with the above model show respectively, 2.30% and 7.07% average and maximum error.

Keywords: Diffusion coefficient, Solubility, Physical solvent, Sulfolane, Propane

- 
- [1] Reynolds A.J., Verheyen T.V., Meuleman E. (2016) Degradation of Amine-Based Solvents. Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide, Elsevier, 399–423.
- [2] Rostami A., Tavan Y. (2019) Pros and cons of implementing new hybrid amine solution for simultaneous removal of mercaptan and acid gas, Chem. Eng. Res. Des. 143: 150 – 159.
- [3] Bedell S.A., Miller M. (2007) Aqueous amines as reactive solvents for mercaptan removal, Ind. Eng. Chem. Res. 46: 3729-3733.
- [4] Zong L., Chen C.-C. (2011) Thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S solubilities in aqueous DIPA solution, aqueous sulfolane-DIPA solution, and aqueous sulfolane-MDEA solution with electrolyte NRTL model, Fluid Phase Equilib. 306: 190-203.
- [5] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G. (1999) Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3<sup>rd</sup> Edition, Printice Hall: Upper Saddle River, NJ.
- [6] Yang X., Rees R.J., Conway W., Puxty G., Yang Q., Winkler D.A. (2017) Computational modeling and simulation of CO<sub>2</sub> capture by aqueous amine, Chem. Rev. 117: 9524–959
- [7] Jalili A.H., Shokouhi M., Maurer G., Hosseini-Jenab M. (2013) Solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate, J. Chem. Thermodyn, 67: 55–62
- [8] Bieling V., Kurz F., Rumpf B., Maurer G. (1995) Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate in the Temperature Range 313-393 K and Pressures up to 3 Mpa, Ind. Eng. Chem. Res. 34: 1449.
- [9] McQuarrie D.A. (1976) Statistical Mechanics, Harper and Row, New York.
- [10] Zhou S. (2006) Thermodynamic perturbation theory in fluid statistical mechanics, Physical Review E 74: 031119.



- 
- [11] Wong C. F., Hayduk W. (1990) Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids at infinite dilution, *Can. J. Chem. Eng.* 68: 849-859.
- [12] Einstein A. (1905) On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular kinetic theory of heat, *Ann, Phys.* 17: 549-560.
- [13] Wilke C.R., Chang P. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions *AIChE J.* 1: 264-270.
- [14] Scheibel E.G. (1954) Correspondence. Liquid diffusivities. Viscosity of gases, *Ind. Eng. Chem.* 46: 2007-2008.
- [15] Arnold J. H. (1930) Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 3937-3955.
- [16] Schmidt T. (1989) Mass transfer by diffusion. In *AOSTRA Handbook on oil sands, Bitumens and heavy oils*; L. G. Hepler, C. His, Eds.; Alberta oil sands technology & research authority (AOSTRA): Edmonton, Alberta, Canada, Chapter 12.
- [17] Grogan A.T., Pinczewski W.V. (1987) The Role of Molecular Diffusion Processes in Tertiary CO<sub>2</sub> Flooding, *J. Pet. Technol.* 39 (5): 591-602.
- [18] Renner T.A. (1988) Measurement and Correlation of Diffusion Coefficients for CO<sub>2</sub> and Rich-Gas Applications, *SPE Res Eval & Eng.* 3 (2): 517-523.
- [19] Camper D., Becker C., Koval C., Noble R. (2006) Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 445-450.
- [20] Yokozeki A. (2002) Time-dependent behavior of gas absorption in lubricant oil, *Int. J. Refrig.* 25: 695-704.
- [21] Hou Y., Baltus R. (2007) Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 8166-8175.
- [22] Morgan D., Ferguson L., Scovazzo P. (2005) Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 4815-4823.
- [23] Sheikha H., Pooladi-Darvish M., Mehrotra A.K. (2005) Development of Graphical Methods for Estimating the Diffusivity Coefficient of Gases in Bitumen from Pressure-Decay Data, *Energy & Fuels* 19: 2041-2049.

- 
- [24] Sheikha H., Mehrotra A.K., Pooladi-Darvish M. (2006) An inverse solution methodology for estimating the diffusion coefficient of gases in Athabasca bitumen from pressure-decay data, *J. Pet. Sci. Eng.* 53: 189-202.
- [25] Yang C., Gu Y.A. (2003) SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Co, October 5-8, SPE Paper No. 84202.
- [26] Woessner D.E., Snowden B.S., George R.A., Melrose J.C. (1969) Dense Gas Diffusion Coefficients for the Methane-Propane System, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 8 (4): 779-786.
- [27] B. C. H. Fu, C. R. Phillips, *Fuel* 58 (1979) 557-560.
- [28] Yu C.S.L. (1984) The Time-Dependent Diffusion of CO<sub>2</sub> in Normal-Hexadecane at Elevated Pressures, M.Sc. Thesis, University of Calgary, Calgary, Canada.
- [29] Leu A.-D., Robinson D.B., Chung S.Y.-K., Chen C.-J. (1992) The equilibrium phase properties of the propane-methanol and n-butane-methanol binary systems, *Can. J. Chem. Eng.* 70: 330-334.
- [30] Galivel-Solastiouk F., Laugier S., Richon D. (1986) Vapor-liquid equilibrium data for the propane-methanol and propane-methanol-carbon dioxide system, *Fluid Phase Equilib.* 28: 73-85.
- [31] Horizoe, H., Tanimoto, T., Yamamoto, I., & Kano, Y., (1993) Phase equilibrium study for separation of ethanol-water solution using subcritical and supercritical hydrocarbon solvent extraction, *Fluid Phase Equilib.* 84: 297-320.
- [32] Zabaloy M.S., Mabe G.D.B., Bottini S.B., Brignole, E.A. (1993) Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the binaries propane-2-propanol and propylene-2-propanol, 38: 40-43.
- [33] Gros, H.P., Zabaloy, M.S., Brignole, E.A. (1996) High-pressure vapor-liquid equilibria propane+2-butanol, propylene+2-butanol, and propane+2-propanol, *J. Chem. Eng. Data* 41: 335-338.
- [34] Jou F.-Y., Otto F.D., Matter A.E. (1993) The solubility of propane in 1,2-ethanediol at elevated pressure, *J. Chem. Thermodyn.* 25: 37-40, doi.org/10.1006/jcht.1993.1004
- [35] Jalili A.H., Rahmati-Rostami M., Ghotbi C., Hosseini-Jenab M., Ahmadi A.N. (2009) Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub> ], and [bmim][Tf<sub>2</sub>N], *J. Chem. Eng. Data* 54: 1844 – 1849.
- [36] Zoghi A.T., Shokouhi M., Naderi F., Abbasghorbani M., Fatehi A., Pouladi B., Adhami M.A. (2022) Investigation of Aqueous Diethanolamine Performance in Prediction of

---

Hydrogen Sulfide and Carbonyl sulfide Removal from Liquefied Propane, *J. Sol. Chem.* 51: 84 - 96.

[37] NIST Chemistry Webbook, <http://www.Webbook> (Nat. Inst. Stds. Technol., Gaithersburg, Maryland, 2006).

[38] N. Ferrando, P. Mougin, D. Defiolle, H. Vermesse, 2008, 63 (3), 343-351.

[39] Jalili A.H., Mehdizadeh A., Shokouhi M., Ahmadi A.N., Hosseini-Jenab M., Fateminassab F. (2010) Solubility and Diffusion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate, *J. Chem. Thermodyn.* 42: 1298–1303.

[40] Shokouhi M., Adibi M., Jalili A.H., Hosseini-Jenab M., Mehdizadeh A. (2010) Solubility and Diffusion of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data* 55, 1663–1668 (2010).

[41] Shokouhi M., Sakhaeinia H., Jalili A.H., Zoghi A.T., Mehdizadeh A. (2-19) Experimental diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in some ionic liquids using semi-infinite volume method. *J. Chem. Thermodyn.* 133: 300-311.

[42] Shokouhi M., Vahidi M., Neshati K., Zhalehrajabi E. (2023) Diffusion coefficient and Absorption of Carbonyl Sulfide in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethyl) sulfonylimide ([hmim][Tf<sub>2</sub>N]), *J. Chem. Eng. Data* 68: 586-600.

[43] Kumelan J., Kamps A.P.-S., Tuma D., Maurer G. (2006) Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N], *J. Chem. Thermodyn.* 38: 1396-1401.

[44] Shin E.-K., Lee B.-C., Lin J.S. (2008) High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Supercritic. Fluids* 45: 282-292.

[45] Shiflett M.B., Yokozeki A. (2007) Solubility of CO<sub>2</sub> in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N], *J. Phys. Chem. B* 111: 2070-2074.

[46] He M., Peng S., Liu X., Pan P., He Y. (2017) Diffusion coefficients and Henry's constants of hydrofluorocarbons in [HMIM][Tf<sub>2</sub>N], [HMIM][TfO], and [HMIM][BF<sub>4</sub>], *J. Chem. Thermodyn.* 112: 43-51.

[47] Muldoon M.J., A.S.N.V.K., Anderson J.L., Dixon J.K., Brenneck J.F. (2007) Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 111: 9001-9009.

[48] Gomes M.F.C. (2007) Low pressure solubility and thermodynamics of solvation of carbon dioxide, ethane, and hydrogen in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis

---

(trifluoromethylsulfonyl) amid between temperatures of 283 K and 343 K, *J. Chem. Eng. Data* 52: 472 -475.

[49] Moganty S.S., Baltus R.E. (2010) Diffusivity of carbon dioxide in room temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 9370-9376.

[50] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. (1989) SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52: 31–38.

[51] Shokouhi M., Parsafar G.A. (2008) A New Equation of State Derived by the Statistical Mechanical Perturbation Theory, *Fluid Phase Equilib.* 264: 1-11.

[52] Saali A., Sakhaeinia H., Shokouhi M. (2021) Modification of Peng–Robinson Cubic Equation of State with Correction of the Temperature Dependency, *Term. J. Solution Chem.* 50 (3): 402–426.

[53] Saali A., Shokouhi M., Koolivand Salooki M., Esfandyari M., Sakhaeinia H., Sadeghzadeh Ahari J. (2023) Influence of thermodynamically consistent data on artificial neural network modeling: Application to NH<sub>3</sub> solubility data in room temperature ionic liquids, *J. Mol. Liquids* 392: 123496.

[54] Mashayekhi M., Sakhaeinia H., Shokouhi M. (2020) Analysis of thermodynamics consistency behavior of CO<sub>2</sub> solubility in some associating solvents, *Int. J. Thermophys.* 41: 11.

[55] Mashayekhi M., Saali A., Shokouhi M., Sakhaeinia H., Jamali Ashtiani S. (2022) Model-dependency of Thermodynamic Consistency: Application to Acid Gases Solubility Data in Commercial Physical Solvents, *J. Sol. Chem.* 51: 97 – 125.

[56] Vahidi M., Shokouhi M., (2019) Experimental solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 2,2-thiodiglycol, *J. Chem. Thermodyn.* 133: 202-207.

[57] Stryjek R., Vera J. H., (1986) PRSV - An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* 64: 323-333.

[58] Stryjek R., Vera J.H. (1986) PRSV - An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* 64: 334-340.

[59] Peng D.Y., Robinson D.B. (1976) A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15: 59-64.

---

[60] Panagiotopoulos A.Z., Reid R.C., (1986) New Mixing Rule for Cubic Equation of State for Highly Polar Asymmetric Systems, Equations of State: Theories and applications, K.C. Chao, and R.L. Robinson, eds., ACS Symp. Ser., No. 300, 571.

[61] Dortmund Data Bank Software and Separation Technology <http://www.ddbst.com/free-data.html> (Accessed Sep. 2022).

[62] VonNiederhausen D.M., Wilson G.M., Giles N.F. (2006) Critical point and vapor pressure measurements for 17 compounds by a low residence time flow method. *J. Chem. Eng. Data* 51: 1990-1995.

Accepted Paper