

اندازه‌گیری حلالیت و ضریب نفوذ پروپان در سولفولان

محمد شکوهی*^۱ و کیان‌دوخت نشاطی^۲

۱- آزمایشگاه تصفیه و ترمودینامیک، پردیس توسعه صنایع پایین دستی، پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

چکیده

مخلوط حلال‌های فیزیکی و آلكانول آمین‌ها با عنوان حلال‌های هیبریدی، کلاس جدیدی از حلال‌هایی هستند که در صنعت شیرین‌سازی گازهای طبیعی (C1 و C2) و گاز چگال (C3 و C4) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. 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 می‌باشیم. در این مقاله روش تجربی اندازه‌گیری حلالیت و ضریب نفوذ گاز چگال پروپان در حلال سولفولان به تفصیل بررسی و بر اساس بضاعت موجود روش‌های هم‌حجم - اشباع برای اندازه‌گیری حلالیت و روش حجم بی‌نهایت برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ که به ترتیب بر اساس اندازه‌گیری دما و فشار و سرعت افت فشار می‌باشند، انتخاب شدند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که حلالیت و نفوذ گاز پروپان در سولفولان با افزایش دما به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابند. سپس داده‌های حلالیت با معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرچیک-ویرا با قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید مدل‌سازی و همبسته شدند. نتایج همبستگی داده‌های فشار تجربی با مدل فوق، $2/30\%$ خطای میانگین و $7/07\%$ خطای بیشینه را نشان می‌دهد.

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

مقدمه

انتقالی مثل حلالیت و نفوذ، استفاده از حلال‌های فیزیکی و حلال‌های هیبریدی می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب مورد ارزیابی قرار گیرد. رستمی و تاوان [۲] برای واحد شیرین‌سازی 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

محلول‌های آمین در مصارف صنعتی این عیب را دارند که در مرحله بازیافت، انتقال بخارات آب به محیط گازی اجتناب‌ناپذیر است و همچنین آلکیل آمین‌ها ممکن است در اثر تخریب و تجزیه تبدیل به محصولات جانبی خورنده شوند که این مسئله باعث می‌شود از نظر صنعتی و اقتصادی گران تمام شوند [۱]. لذا در مطالعه فرآیندهای ترمودینامیکی و

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: shokouhim@ripi.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5414.3409)

برخلاف مدل‌های ترمودینامیکی حلالیت، مدل‌های ارائه شده برای نفوذ گازها در حلال‌های فیزیکی اغلب از نوع همبستگی‌های تجربی و نیمه تجربی هستند که بین ضریب نفوذ و ویسکوزیته، دما، حجم مولی حلال و جرم مولی گاز حل شونده ارتباط برقرار می‌کنند [۱۱]. نمونه‌هایی از معادلات تجربی و نیمه تجربی که برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ گازها در مایعات ارائه شده است در **جدول ۱** آورده شده است.

مهمترین رویکرد در مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی سامانه‌های دو جزئی گاز - حلال مایع، رویکرد روش‌های تجربی می‌باشد. برای اندازه‌گیری حلالیت گازها در محلول‌های مایع روش‌های تجربی متنوع و متفاوتی در مقالات علمی گزارش شده که چند نمونه از آنها عبارتند از:

۱- روش فشار نقطه حباب^۱ ۲- روش اسپکتروسکوپی NMR^۲ ۳- روش هم‌حجم - اشباع^۳ ۴- روش اشباع هم‌فشار^۴ ۵- روش توازن تعلیقی مغناطیسی^۵ ۶- روش‌های حجم سنجی^۶ ۷- روش میکرو بالانس گراویمتری^۷ ۸- روش‌های استخراج^۸ ۹- روش‌های واجذب^{۱۰} - روش جداسازی و اندازه‌گیری شیمیایی و پتانسیومتری و ...

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 بین‌المللی می‌باشد. باید به این نکته توجه داشت که بسته به نوع گاز و حلال، روش اندازه‌گیری می‌تواند مختلف باشد.

فرآیند دارد از جمله: ۱- هنگامی که غلظت سولفولان به ۱۲ درصد وزنی افزایش می‌یابد، غلظت مرکاپتان در جریان گاز طبیعی از ۱۳۰۰ ppm به ۷۷۶ ppm کاهش می‌یابد. ۲- افزودن سولفولان باعث می‌شود حلالیت هیدروکربن‌ها بیشتر شود که در تایید کار گزارش شده توسط بدل و میلر [۳] می‌باشد و ۳- اهمیت اندازه‌گیری حلالیت و نفوذ هیدروکربن‌های گاز طبیعی و گاز چگال را در جذب‌های شیمیایی، فیزیکی و هیبریدی به عنوان یک عامل جذب شونده رقابتی با گاز اسیدی پر رنگ می‌کند. ۴- با افزایش سولفولان میزان کف و خوردگی افزایش می‌یابد که این نتیجه نیز در توافق با نتایج کار زونگ و چن می‌باشد [۴].

برای مطالعه خواص ساختاری و ترمودینامیکی خواص انتقالی گازها در محلول‌های مایع سه رویکرد در مقالات علمی وجود دارد که عبارتند از [۵]:

۱- روش‌های محاسباتی و شبیه‌سازی رایانه‌ای که شامل روش دینامیک مولکولی و روش مونت کارلو می‌باشد.

۲- مدل‌سازی با استفاده از معادلات حالت و معادلات همبستگی.

۳- رویکردهای تجربی

روش‌های محاسباتی به طور فزاینده‌ای در حال تبدیل شدن به یک روش تکمیلی ارزشمند برای روش‌های تجربی می‌باشند و می‌توانند به فهم و درک مکانیسم واکنش‌های آلکانول آمین و گازهای اسیدی و طراحی بهتر و قابل قبول فرمولاسیون حلال کمک کنند [۶].

مدل‌سازی حلالیت گازها در مایعات به طور عموم با سه رویکرد در مقالات علمی یافت می‌شود که عبارتند از: ۱- معادلات حالت ترمودینامیکی مثل معادلات درجه سه (پینگ-رابینسون، ریدلیچ-کوانگ، ...) [۷]، ۲- معادلات بر پایه ضریب فعالیت مثل معادله پیتزر [۸] و ۳- معادلاتی با رویکرد مکانیک آماری [۹ و ۱۰].

1. Bubble Point Pressure
2. Medium-Pressure NMR Spectroscopy
3. Isochoric Saturation Technique
4. Isobaric Saturation Technique
5. Magnetic Suspension Balance
6. Volumetric Method
7. Gravimetric Microbalance
8. Extraction Technique

جدول ۱ معادلات همبستگی تجربی برای ضریب نفوذ گازها در حلال‌های مایع

توضیح	مقادیر ثابت‌ها برای مایعات یونی	شکل معادله	مرجع
برای مولکول‌های حل شونده بزرگ در حلال‌هایی با مولکول‌های کوچک		$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi R_1 \mu_2}$	استوکس - انیشتین ^۱ [۱۲]
فاکتور مبین تجمع و اندازه حلال می‌باشد	$\alpha = 0.15$	$D_{12} = (7.48 \times 10^{-8}) \frac{T (\alpha M_2)^{1/2}}{\mu_2 \nu_1^{0.6}}$	والک - چانگ ^۲ [۱۳]
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	$C = 2.7 \times 10^{-7}$	$D_{12} = (C) \frac{T \left(1 + \left(3 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{2/3} \right)}{\mu_2 \nu_1^{1/3}}$ $C = 8.2 \times 10^{-8}$	شیل [۱۴]
ترکیب نظریه جنبشی و هیدرودینامیک و فاکتوری است که اثرات غیر ایده‌آلی را در بر دارد	$A_1 A_2 = 0.714$	$D_{12} = \left(\frac{0.010}{A_1 A_2} \right) \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \mu_2 (\nu_1^{1/3} + \nu_2^{1/3})$	آرنولد [۱۵]

غلظت گونه‌های موجود در سیستم را ندارد. چنین کمیت‌هایی می‌تواند فشار، سرعت فصل مشترک، قدرت میدان مغناطیس و یا حجم حل شونده باشد. آقای گروگان و همکاران [۱۷] ضریب نفوذ دی اکسید کربن در روغن‌های مختلف را با بررسی حرکت فصل مشترک اندازه‌گیری کردند. آقای رنر و همکاران ضریب نفوذ را با اندازه‌گیری حجم گاز حل شونده در فاز مایع در فشار ثابت اندازه‌گیری کردند [۱۸]. روش‌های تجربی دیگری از اندازه‌گیری ضریب نفوذ گازها در مایعات عبارتند از:

۱- روش حجم بی نهایت^۳ [۱۹] ۲- روش میکرو بالانس گراویمتری [۲۰] ۳- روش فیلم لایه نازک^۴ [۲۱] ۴- روش تأخیر زمان^۵ [۲۲] ۵- روش گرافیکی^۶ [۲۳ و ۲۴] ۶- روش آنالیز قطره آویزان دینامیکی^۷ [۲۵]. ۷- اسپکتروسکوپی NMR [۲۶] ۸- سرعت تبخیر حل شونده [۲۷] ۹- انکسار تشعشعات الکترو مغناطیس^۸ [۲۸].

برای مثال برای بررسی حلالیت گازهای کم محلول در حلال مایع مثل متان در محلول‌های آمین بهتر است از روش واجذب استفاده شود و یا برای اندازه‌گیری ترکیبات سولفوردار 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 محلول‌های مایع به روش‌های تجربی عموماً دو تقسیم‌بندی وجود دارد. اول روش مستقیم است که در آن غلظت گاز حل شده در راستای نفوذ در زمان‌های مختلف مستقیماً اندازه‌گیری می‌شود که نیاز به آنالیز دقیق دارد [۱۶] و همچنین روشی وقت‌گیر و گران است و بعضاً باعث برهم خوردن ترکیب سیستم مورد مطالعه می‌شود. روش دوم، روش غیرمستقیم است که در این روش تغییرات کمیتی که با نفوذ تغییر می‌کند اندازه‌گیری می‌شود و با توجه به روابطی که بین نفوذ و کمیت مورد اندازه‌گیری وجود دارد می‌توان ضریب نفوذ را اندازه گرفت. از ویژگی‌های مثبت این روش این است که مشکلات ناشی از اندازه‌گیری مستقیم ترکیب درصد سیستم یا همان

1. Stokes-Einstein
2. Wilk - Chang
3. Semi-infinite Volume
4. Transient Thin-liquid Film
5. Lag Time Method
6. Graphical Method
7. Dynamic Pendant Drop Shape Analysis (DPDSA)
8. Refraction of Electromagnetic Radiation

گازهای طبیعی و همچنین گازهای چگال در این گونه حلال‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی از کیفیت جداسازی بخارات آب در این جریان‌ها در اختیار محققین قرار دهد. با توجه به اینکه حلالیت و نفوذ پروپان در سولفولان تاکنون در مقالات علمی گزارش نشده است، کار حاضر دارای نوآوری تولید این داده‌ها به همراه مدل‌سازی آنها می‌باشد.

اندازه‌گیری تجربی

مواد مورد استفاده

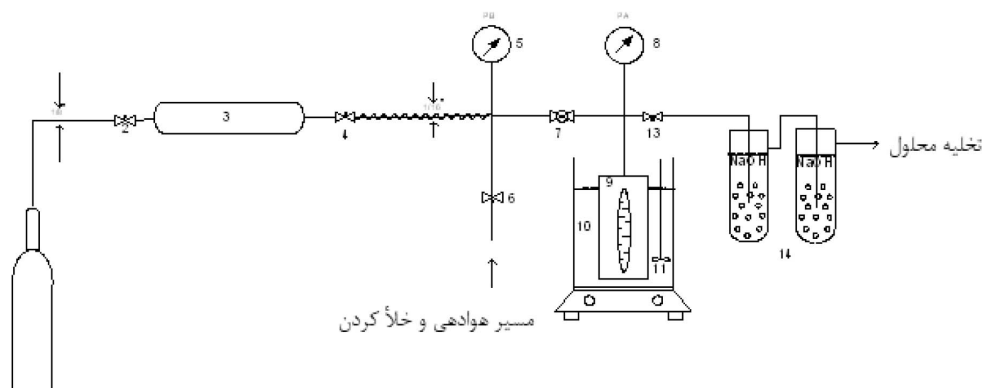
سولفولان با شماره مشخصه شیمیایی^۱ [۰-۳۳-۱۲۶] و خلوص ۹۹ درصد وزنی از شرکت سیگما آلدریج^۲ خریداری شد. مقدار آب موجود در سولفولان توسط شرکت تولید کننده ۰/۲٪ گزارش شده است. این مقدار با روش تیتراسیون دستگاه کارل فیشر حجم سنجی مورد تأیید قرار گرفت. پروپان با شماره مشخصه شیمیایی [۶-۹۸-۷۴] و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت روهام خریداری شد.

طرح دستگاه مورد استفاده برای حلالیت (روش

اشباع هم حجم)

طرح کلی دستگاه در اندازه‌گیری حلالیت به روش اشباع هم حجم توسط محققین پژوهشگاه صنعت نفت طراحی و توسعه داده شد و به صورت **شکل ۱** می‌باشد [۳۵].

با توجه به اینکه در آزمایشگاه‌های شیمی اندازه‌گیری دما و فشار و همچنین سرعت افت فشار روش نسبتاً راحت‌تر و ساده‌تری می‌باشد بنا داریم در این گزارش از روش اشباع هم حجم برای اندازه‌گیری حلالیت و روش حجم بی‌نهایت برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ گاز چگال پروپان در حلال فیزیکی سولفولان استفاده کنیم. لازم به ذکر است که در روش‌های تجربی اندازه‌گیری نفوذ که در بالا ذکر شد، روش‌های حجم بی‌نهایت، گرافیکی، میکروبالانس گراویمتری و روش تأخیر زمانی بر اساس داده‌های سرعت افت فشار می‌باشند، اگرچه در حل روابط ریاضی معادلات قیق از فرضیات متفاوتی استفاده می‌کنند. مرور مقالات علمی در مورد حلالیت و نفوذ پروپان در حلال‌های فیزیکی نشان می‌دهد که در حوزه مطالعات نفوذ کاری گزارش نشده است ولی در مورد حلالیت پروپان در حلال‌های آلی، بیشتر گزارش‌های علمی در دهه نود میلادی بر روی الکل‌هایی مانند متانول [۲۹ و ۳۰]، اتانول [۳۱]، پروپانول [۳۲]، بوتانول [۳۳] و اتیلن گلیکول [۳۴] به چاپ رسیده است که به صورت سامانه‌های دو جزئی، رفتار تعادل فازی آنها با پروپان بررسی شده است. در فرآیندهای فرآوری گاز طبیعی، الکل‌ها به ویژه متانول و گلیکول‌ها مانند ۱،۲-تانندیول (اتیلن گلیکول)، پروپیلن گلیکول برای مهار هیدرات‌گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند و لذا بررسی حلالیت



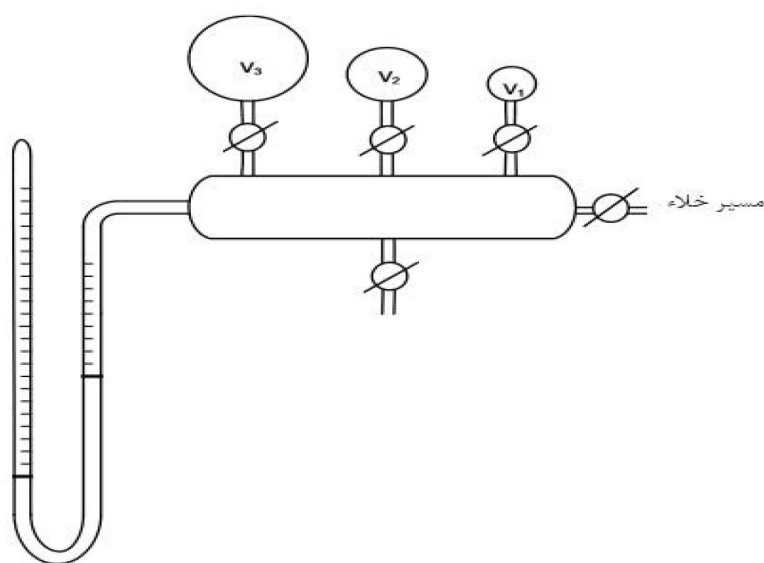
شکل ۱ طرح شمایی ابزار اندازه‌گیری نفوذ و حلالیت [۳۵].

1. Chemical Abstract Service (CAS) Number
2. SIGMA-ALDRICH Company

مختلف سیستم، از یک وسیله شیشه‌ای متشکل از یک چند راهه^۲ همراه با سه حباب با حجم‌های کاملاً مشخص V_1 ، V_2 ، V_3 که دارای دو اتصال می‌باشد استفاده می‌کنیم. شکل ۲ [۳۶] نشان‌دهنده یک سامانه تعیین حجم است که از طریق اتصال ۶ به دستگاه اندازه‌گیری متصل می‌شود و اتصال دیگر آن به پمپ خلاء می‌باشد. کل سیستم، یعنی وسیله شیشه‌ای با حجم معلوم و محفظه با حجم نامعلوم را خلاء کرده و سپس شیر اتصال ۶ بسته می‌شود. با قطع ارتباط وسیله شیشه‌ای با پمپ خلاء و ارتباط آن با هوا، درون حجم شیشه‌ای با فشار اتمسفری پر می‌شود و با بستن شیر هوای حجم شیشه‌ای و بسته بودن شیرهای ۴ و ۷ و بعد با باز کردن شیر ۶، فشار اتمسفری درون حجم شیشه‌ای کاهش می‌یابد و بعد از به تعادل رسیدن فشار و دانستن حجم وسیله شیشه‌ای، با استفاده از قانون گاز کامل، حجم قسمت مجهول، یعنی حجم مخزن نمونه گازی V_{gs} را محاسبه می‌کنیم. به همین طرق با داشتن V_1 و V_{gs} می‌توان حجم سل تعادلی را محاسبه کرد.

دستگاه شامل قسمت‌های زیر است ۱- سیلندر گاز ۲- شیر سوزنی که اتصال سیلندر و بمب را برقرار می‌کند ۳- بمب ۴- شیر سوزنی که اتصال بمب و حجم نمونه گازی^۱ را برقرار می‌کند ۵- فشارسنج که فشار مخزن نمونه گازی را نسبت به فشار هوا تعیین می‌کند 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 می‌شود ۷- شیری که اتصال مخزن نمونه گازی و سل تعادلی (آتوکلاو) را برقرار می‌کند ۸- فشارسنج که فشار سل تعادلی را نسبت به فشار هوا تعیین می‌کند 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 می‌کند (در اغلب موارد که با گاز سمی سرو کار داریم اهمیت تله پررنگ‌تر می‌شود) ۱۴- جاذب گاز اسیدی که عموماً یک نوع باز مثل نمک‌های بی کربنات، نمک‌های آمونیوم و یا هیدروکسیدهای فلزات قلیایی هستند.

برای حجم سنجی یا تعیین حجم قسمت‌های



شکل ۲ چند راهه همراه با سه حباب و یک فشارسنج.

[۱۹].

به طور کلی نمای شمایی این روش در شکل قسمت قبل، شکل ۱، آورده شده است [۳۵]. اندازه‌گیری نفوذ گازها با اندازه‌گیری کاهش فشار و با همان سیستمی که حلالیت اندازه‌گیری می‌شود انجام می‌گیرد. مقدار گازی که در زمان t جذب حلال می‌شود با اندازه‌گیری سرعت افت فشار در سل تعادلی محاسبه می‌شود. از آنجایی که یک تغییر کوچک در ویسکوزیته در مقادیر ضرایب نفوذ محاسبه شده اثر می‌گذارد، کنترل دمایی دقیقی برای محلول نمونه لازم است.

محاسبه روابط ریاضی روش حجم بی‌نهایت 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 بی‌نهایت محاسبه کنیم خواهیم آورد.

فرایند کلی نفوذ گاز در مایع تحت تاثیر دو کمیت ۱- 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 می‌شود و ۲- سرعت انتقال جرم از سطح مایع به درون توده مایع است.

فرض اصلی این روش این است که، تغییرات غلظت سطح با رابطه ۵ محاسبه می‌شود:

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

با استفاده از قوانین اول و دوم فیک که به ترتیب در روابط ۶ و ۷ آورده شده است فرایند نفوذ را می‌توان فرمول‌بندی 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.

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

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 می‌شود. 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 می‌شود. می‌توان مقدار کل مول‌های تزریق شده به سل را از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$n_{c_3} = \frac{V_{gc}}{RT_{gc}} \left(\frac{P_1}{Z_1} - \frac{P_2}{Z_2} \right) \quad (1)$$

V_{sc} حجم مخزن متصل به سل تعادلی یا همان محفظه نمونه گازی است، Z_1 و Z_2 به ترتیب فاکتور تراکم‌پذیری گاز C3 متناظر با حالت اولیه با فشار P_1 و حالت نهایی با فشار P_2 می‌باشد. T_{gs} دمای محفظه نمونه گازی و R ثابت جهانی گاز است. فاکتور تراکم‌پذیری با استفاده از روابط همبستگی موجود در سایت [۳۷] قابل محاسبه است. فشار تعادلی حدود ۳ ساعت بعد از تزریق و با کمک یک همزن مغناطیسی به‌دست آورده می‌شود. تعداد مول‌های گاز پروپان در فاز گازی از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

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

در رابطه بالا، V_g حجم فاز گاز در درون آتوکلاو و Z_{C_3} دمای آتوکلاو و T فاکتور تراکم‌پذیری گاز پروپان در فشار تعادلی می‌باشد. تعداد مول‌های گاز در فاز مایع از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

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

در نهایت مقدار حلالیت گاز در حلال بر حسب کسر مولی از رابطه ۴ به‌دست می‌آید:

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

روش حجم بی‌نهایت برای اندازه‌گیری نفوذ

یک روش مؤثر و تکرارپذیر برای تعیین ضریب نفوذ گازها در مایعات روش حجم بی‌نهایت است که توسط آقای کمپر ارائه و فرمول‌بندی شده است

که ضریب نفوذ تعیین می‌شود حجم مایع بی نهایت در نظر گرفته می‌شود، لازم به توضیح است که سطح مایع $x=0$ در می‌باشد. این فرض توسط آقای کمپر به طور ریاضی با بررسی رابطه ۸ در ته ظرف سل مورد بررسی قرار گرفته است. ۳- اثر ژول-تامسول برای فاصله زمانی که ضریب نفوذ اندازه‌گیری می‌شود قابل صرف نظر 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 آبی شیر رابط دو حجم را ثبت کرد و مشخص کرد که تغییر فشار ناشی از تغییر جزئی دما قابل صرف نظر کردن است. ۴- غلظت تعادلی گاز بر روی سطح در زمان‌های بزرگتر از ۱۲۰ s برقرار است. این مقدار برای سیستم اندازه‌گیری نفوذ اتان در مایع یونی توسط آقای کمپر به دست آورده شد و در حالت کلی می‌تواند متغیر باشد. فرض ما برای این مقدار زمانی به گونه‌ای به دست آمد که شرط رابطه 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.

اندازه‌گیری نفوذ در فاصله زمانی مشخصی انجام می‌گیرد که از شروع وضعیت شبه تعادلی گاز جذب شده بر روی سطح مایع شروع شده و تا مدت زمان t طول می‌کشد 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 بی‌نهایت عمل می‌کند. برای مثال کمپر برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی این اندازه‌گیری را در زمان ۲ تا ۲۵ min آغازین آزمایش انجام داد. در طول این مدتی که آزمون نفوذ انجام می‌شود، همزن خاموش است و بعد از گذشت این

و با توجه به شرایط مرزی و شرایط اولیه و با توجه به شرط برقراری رابطه ۵ می‌توان غلظت در هر نقطه درون مایع و در هر زمانی را به دست آورد.

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

شرایط مرزی و اولیه به ترتیب به صورت زیر است:

$$\begin{cases} \text{شرایط اولیه} & C = 0, \quad x > 0, \quad t = 0 \\ \text{شرایط مرزی} & \begin{cases} (1) C = C_0, \quad x = 0, \quad t > 0 \\ (2) C = 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0 \end{cases} \end{cases}$$

شرط مرزی ۲ به این معناست که ارتفاع ظرف یا حجم ظرف، بی‌نهایت است. به عبارت دیگر، در مدت اندازه‌گیری سرعت افت فشار، غلظت در ته سل صفر است. شرط مرزی ۱ نیز نشان می‌دهد غلظت سطح، C_0 یک مقدار مشخصی است که با توجه به شرایط شبه تعادلی از رابطه ۵ به دست می‌آید. شرط مرزی و همچنین رابطه ۵ برای حل معادلات نفوذ از فرضیات اساسی روش حجم بی نهایت است

سرعت نفوذ گاز در حجم بی نهایت در سطح مایع

$$\begin{aligned} & \text{با رابطه ۹ محاسبه می‌شود،} \\ \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} &= C_{x=t=0} \frac{1}{\sqrt{Dt\pi}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D}} k \end{aligned} \quad (9)$$

پارامتر k در رابطه ۹ ثابتی است که از شیب خط رابطه ۵ به دست می‌آید. با استفاده از رابطه ۹ می‌توان مقدار کل گازی که در زمان t به درون حجم بی‌نهایت مایع نفوذ کرده است را محاسبه نمود،

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

ε در رابطه ۱۰ همان مقدار عددی داخل کروشه است و مقادیر ثابت k و $C_{x=t=0}$ از رابطه ۵ به دست می‌آیند. رابطه ۱۰ نشان می‌دهد که شیب خط منحنی M_t بر حسب ε ریشه دوم ضریب نفوذ است. روش حجم بی‌نهایت براساس فرضیات زیر بنا نهاده شده است: ۱- غلظت به صورت شعاعی تغییر نمی‌کند. ۲- در جهت $x > 0$ ، و فاصله زمانی

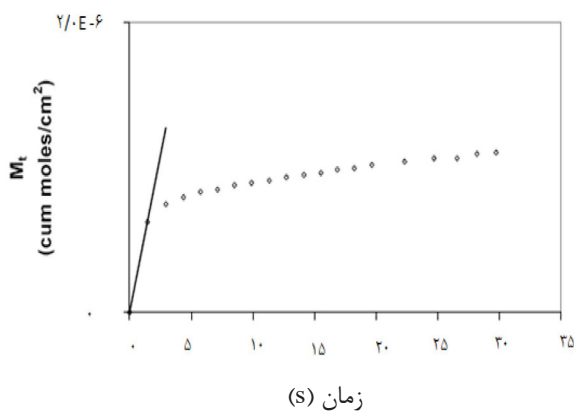
بعد از باز کردن شیر دنبال می‌شود خطای بزرگی به همراه دارد زیرا مقدار جذب سطحی غیر تعادلی $C_{x=0}^{eq} - C_{x=0}$ ، بیشترین اثر را این فاصله زمانی خواهد داشت. زمان دقیق مورد نیاز برای آنکه $C_{x=0}$ در تعادل با گاز باشد نامشخص است زیرا سرعت جذب نامشخص است. کمپر برای آنکه تخمین درستی از سرعت جذب گاز به دست بیاورد از بین 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 می‌رسد را تعیین کرد. کم حلال‌ترین گاز به این دلیل بود که به عنوان یک قاعده تقریبی جامع، نه الزاماً، سرعت جذب می‌تواند 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 مول‌های گازی که وارد مایع می‌شود به واحد سطح M_t ، نسبت به زمان به دست می‌آید.

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

در زمان‌های اولیه فرض می‌شود که $C_{x=0}=0$ و

برطبق رابطه 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].

مدت از آنجایی که زمان لازم برای رسیدن به تعادل طولانی است همزن را روشن کرده و از اختلاف فشار اولیه و فشار تعادلی حلالیت محاسبه می‌شود. با استفاده از شروط اعمال شده و قوانین اول و دوم فیک و همچنین ثابت هنری می‌توان 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 می‌کند و با استفاده از آن می‌توان غلظت سطح مشترک گاز و مایع را به دست آورد. برای اینکه غلظت سطح مشترک را در هر زمان بدانیم از قانون اول فیک به عنوان یک رابطه موازنه جرم در سطح مشترک

یعنی $x=0$ استفاده می‌کنیم [۳۸].

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

که در آن ρ_g دانسیته فاز گازی و V_g حجم فاز گازی است و همان‌طور که قبلاً گفته شد، A مساحت فصل مشترک مایع-بخار می‌باشد که به شکل هندسی مخزن تعادلی^۱ بستگی دارد.

ثابت هنری در فصل مشترک مایع-بخار بر اساس فرض جذب سطحی تعادلی به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

که در آن، v حجم مولی فاز مایع است و فرض می‌شود که معادل حجم مولی حلال است و از تغییرات حجم به واسطه حل شدن گاز صرف نظر می‌شود 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 رابطه ۱۲ می‌توان غلظت جذب سطحی تعادلی را محاسبه کرد. با محاسبه $C(0,t)$ از طریق رابطه ۱۲ و برآزش این داده‌ها با رابطه ۵ می‌توان مقدار ثابت k و $C_{x=0}$ را از شیب و عرض از مبدأ خط حاصل به دست آورد و با جای‌گذاری k و $C_{x=0}$ در رابطه ۱۰ ضریب نفوذ گاز را با استفاده از داده‌های افت فشار اندازه‌گیری کرد. باید توجه کرد که استخراج داده‌هایی که بلافاصله

شد. نتایج حاصل از مقایسه ۴ سری داده تجربی در توافق با میزان خطای تجربی گزارش شد. لازم به ذکر است علاوه بر داده‌های حلالیت در فشارهای مختلف، مقادیر ثابت هنری حلالیت گاز دی اکسید کربن [Tf₂N] [hmim] اندازه‌گیری شد و در دمای K ۳۳۳/۱۵ با داده‌های کوملان [۴۳]، هی و همکاران [۴۶]، مادوون و همکاران [۴۷]، و گومز و همکاران [۴۸] مقایسه شد. مقدار عددی ثابت هنری حلالیت دی اکسید کربن در مایع یونی، با سامانه طراحی شده در آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت برابر MPa ۴/۹۷ در مقیاس کسر مولی به‌دست آمد. این مقدار قابل مقایسه با داده‌های کوملان و همکاران برابر با ۵/۲۷، هی و همکاران برابر با ۵/۳۱، مادوون و همکاران برابر با ۴/۵۶ و گومز و همکاران برابر با ۵/۱۷ می‌باشد. همچنین، مقدار عددی ضریب نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی [Tf₂N] [hmim] در دمای K ۳۱۳/۱۵، $5/65 \times 10^{-6}$ cm₂/s گزارش شد که با مقادیر هی و همکاران [۴۶] معادل $5/97 \times 10^{-6}$ و موگانتی و همکاران [۴۹] معادل $5/0 \times 10^{-6}$ قابل مقایسه و ارزیابی می‌باشد.

در جدول ۲ داده‌های حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان در دماهای K ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ و محدوده فشاری کمتر MPa ۰/۱ تا MPa ۱/۰ داده شده است. و همچنین داده‌های حلالیت به صورت شمایی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از داده‌های گزارش شده در جدول ۲ مشخص است حلالیت گاز پروپان با افزایش دما کاهش می‌یابد و با افزایش فشار به صورت خطی افزایش می‌یابد که نشان دهنده فیزیکی بودن جذب است. در جدول ۳ داده‌های تجربی ضریب نفوذ گاز پروپان در دماهای K ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ و فشار اولیه گاز تزریقی داده شده است. در شکل ۵ مقادیر غلظت سطح در دماهای مختلف رسم شده‌اند و همچنین در شکل ۶، منحنی M_t بر حسب ε (رابطه ۱۰) برای نفوذ پروپان در سولفولان رسم شده است.

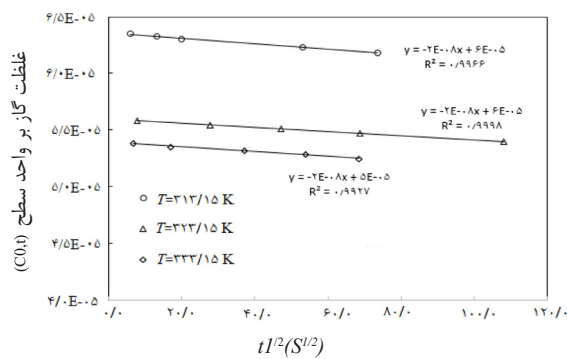
اگر چه مقدار به‌دست آمده α از این روش ممکن است دقیق نباشد ولی می‌تواند مقدار بیشینه α باشد. با استفاده از α به‌دست آمده و ضریب نفوذ یک مقدار تخمینی از مقدار h می‌توان به‌دست آورد. از این مقدار $h = \alpha / D$ به‌دست آمده می‌توان در رابطه زیر که توسط کرانک برای حالاتی که جذب سطحی مهم هستند استخراج شده است استفاده کرد:

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

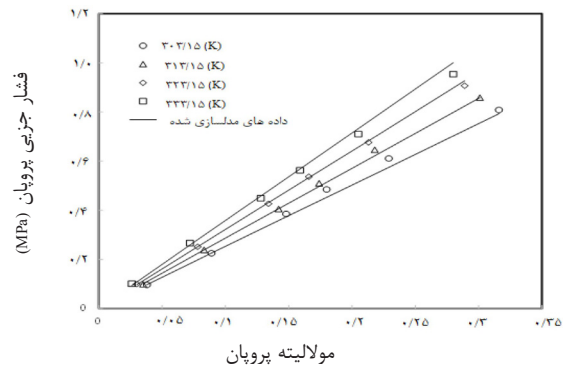
جمله اول در سمت راست رابطه ۱۵ مربوط به اثر نفوذ همراه با جذب است و جمله دوم مربوط به نفوذ بدون جذب است. نسبت جذب به نفوذ بر حسب زمان برای اتان در شکل ۳ توسط کمپرسر رسم شده است. این روش یک تخمینی برای تعیین زمان لازم برای این است که گاز بر روی سطح به تعادل برسد. اخیراً با استفاده از روش حجم بی نهایت ضریب نفوذ گازهای CO₂ و H₂S در مایعات یونی [emim][EtSO₄] [۳۹] و [OHemim][BF₄] [۴۰] و همچنین تعداد دیگری از مایعات یونی با کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف اندازه‌گیری و گزارش شده است [۴۱].

نتایج تجربی

قبل از استخراج داده‌های حلالیت و نفوذ، باید صحت سیستم طراحی شده را مورد بررسی قرار داد. در مقاله‌ای که اخیراً توسط نویسندگان حاضر چاپ شده است [۴۲] صحت داده‌های حلالیت و نفوذ گاز دی اکسید کربن در مایع یونی [Tf₂N] [hmim] مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. حلالیت گاز دی اکسید کربن در محدوده دمایی ۳۱۳/۱۵ تا K ۳۵۳/۱۵ و تا فشار حدود ۱ MPa انجام شد و با داده‌های تجربی به‌دست آمده در مقالات علمی شامل داده‌های کوملان و همکاران [۴۳]، شین و همکاران [۴۴] و شیفلت و یوکوزوکی [۴۵] مقایسه



شکل ۵ منحنی تغییرات غلظت سطح نسبت به جذر زمان



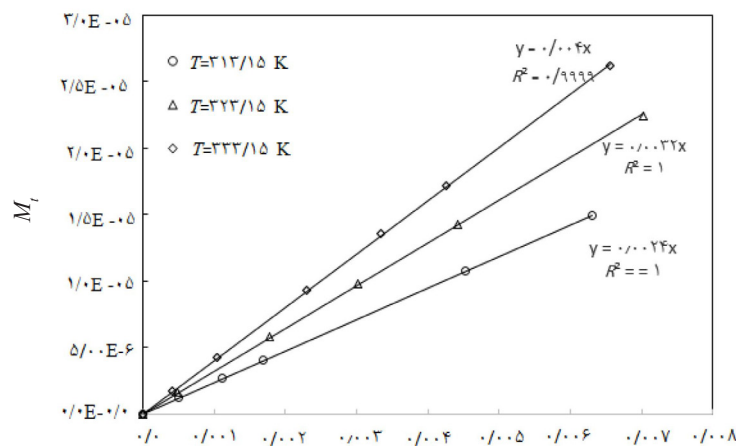
شکل ۴ داده‌های تجربی حلالیت پروپان در سولفولان در دماها و فشارهای داده شده.

جدول ۲ داده‌های تجربی حلالیت پروپان در سولفولان بر حسب کسر مولی و مولالیت در فشارها و دماهای داده شده به همراه ضریب فوگاسیته که از معادله حالت پینگ-رابینسون-استریچیک-ویرا به دست آمده است.

دما (K)	فشار جزئی پروپان (MPa)	x	u(x)	m (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
	۰/۰۶۱۱۰	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 داده‌های تجربی ضریب نفوذ گاز پروپان در حلال سولفولان در دماهای داده شده

T (K)	ΔP (MPa)	D (cm ² .s ⁻¹ ×10 ⁶)	u(D) (cm ² .s ⁻¹ ×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



کمیت تعریف شده (ε)

شکل ۶ منحنی M_i بر حسب ε در سه دمای داده شده به همراه مقادیر شیب خطوط و ضرایب همبستگی (رابطه ۶).

پارامترهای تنظیم‌پذیر قابل استخراج از خواص مولکولی‌اند (شامل اندازه مولکولی و برهمکنش بین مولکولی). از میان آنها، معادلات مبتنی بر خواص مولکولی از اهمیت علمی برخوردارند که از بین آنها می‌توان به نظریه سیال تجمعی (SAFT)، معادلات حالت مکعبی و معادلات حالت برآمده از نظریه اختلال ترمودینامیکی نام برد. در بین آنها سادگی و صحت‌پذیری 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 سامانه‌های قطبی شدید مثل سولفولان و سامانه‌های تجمعی مثل آب و سامانه‌های با ساختار پیچیده مانند مایعات یونی خواص ترمودینامیکی به شدت به نظم موضعی مولکولی و برهمکنش‌های بین مولکولی حساس است، معادله حالت نسخه اولیه پینگ رابینسون باید به نحوی اصلاح شود که قابل استفاده برای این گونه سامانه‌های پیچیده باشد. به طور کلی برای اصلاح معادله حالت مکعبی پینگ رابینسون

مدلسازی ترمودینامیکی داده‌های 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 طراحی‌های مهندسی شیمی دارای کارایی با ارزشی می‌باشند و برای مدت طولانی مورد توجه مهندسان شیمی قرار گرفته‌اند [۵۰]. معادلات حالت را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرد. الف- معادلات حالتی که کاملاً تجربی‌اند. در آنها پارامترهای تنظیم‌پذیر معادله فاقد تفسیر فیزیکی و مولکولی‌اند و صرفاً با برازش ریاضی داده‌ها به دست می‌آیند و با استفاده از خواص مولکولی قابل استخراج نیستند، ب- معادلات حالت نیمه تجربی که در آنها پارامترهای تنظیم‌پذیر معادله دارای تفسیر فیزیکی‌اند اما از خواص مولکولی سیستم قابل استخراج نیستند (مثل معادلات حالت LIR تعمیم یافته [۵۱])، ج- معادلات مبتنی بر خواص مولکولی که در این گونه معادلات

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

جهانی گازهاست. پارامتر مشخصه κ_{1i} از طریق برآزش داده‌های فشار بخار ماده خالص به دست می‌آید و عبارت κ_{0i} به ضریب بی‌مرکزی (w) ماده خالص ربط دارد.

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

با استفاده از قوانین اختلاط کلاسیکی می‌توان 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 - ریید [۶۰] استفاده می‌شود.

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

و برای جمله متقاطع b_{12} از عبارت زیر استفاده می‌شود:

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

در روابط ۲۳ و ۲۴ پارامترهای k_{12} ، k_{12} و k_{12} پارامترهای برهمکنش دوتایی مولکول‌های حلال و حل شونده هستند و از برآزش داده‌های حلالیت و با استفاده از روش‌ها و الگوریتم‌های فشار حساب^۱ و کمینه‌سازی خطای تجربی و محاسباتی به دست می‌آیند.

در **جدول ۴** داده‌های مربوط به ثوابت مشخصه دو ترکیب خالص استفاده شده در این کار شامل جرم مولی، کمیتهای بحرانی و ثوابت بی‌مرکزی پروپانول [۵۷ و ۵۸] و سولفولان [۵۵ و ۶۱ و ۶۲] و ثابت مشخصه معادله حالت درجه سه پینگ رابینسون استرژیک ویرا گزارش شده است. همچنین در **جدول ۵** مقادیر بهینه ثابت‌های تنظیم‌پذیر به انضمام مقادیر خطاهای به دست آمده، آورده شده‌اند.

می‌توان به روش‌های مختلف به شرح زیر عمل کرد [۵۲]: ۱- اصلاح قسمت وابسته به دمای معادله یا به عبارتی با تغییر ساختار تابع α بر روی دما، ۲- گنجانیدن پارامترهای جدید در معادله حالت مکعبی ۳- اصلاح قوانین اختلاط. استرژیک ویرا با معرفی یک پارامتر مشخصه جدید در بخش وابسته به دمای معادله و با استفاده از قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - ریید، معادله جامع‌تری از نسخه اصلی پینگ رابینسون ارائه کردند. اگرچه این معادله ابتدا برای سامانه‌های آبی توسعه داده شد ولی به عنوان یک معادله درجه سوم جامع برای اکثر سامانه‌های با ساختار پیچیده برای بررسی سازگاری ترمودینامیکی حلالیت گازهای اسیدی و حتی آمونیاک در مایعات یونی [۵۳] و حلال‌های تجمعی [۵۴] و قطبی [۵۵ و ۵۶] نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

معادله حالت درجه سوم پینگ رابینسون استرژیک ویرا

معادله حالت درجه سه پینگ رابینسون استرژیک ویرا همراه با قانون اختلاط پاناجیوتوپولس - ریید (PRSV-PR) برای همبستگی داده‌های حلالیت پروپان در سولفولان استفاده شد. شکل کلی معادله حالت PRSV-PR مثل معادله حالت درجه سوم PR [۵۹] می‌باشد. در معادله حالت PRSV، وجود یک پارامتر مشخصه (k_{ii}) در مقایسه با معادله اصلی و اولیه PR، آن را برای طیف وسیع‌تری از ترکیبات با گروه‌های عاملی مختلف مناسب می‌کند و ممکن است به عنوان یک پارامتر قابل تنظیم از طریق برآزش داده‌های 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:

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

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

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

	پروپان [۵۷ و ۵۸]	سولفولان [۵۵ و ۶۱ و ۶۲]
جرم مولی (g mol ⁻¹)	۴۴/۰۹۷	۱۲۰/۱۷
T _c (K) دمای بحرانی	۳۶۹/۸۲	۸۶۸/۲۰
P _c (MPa) فشار بحرانی	۴۲/۴۹۵	۶/۰۶۰
ضریب بی مرکزی (w)	۰/۱۵۴۱۶	۰/۴۴۷
	۰/۰۳۱۳۶	-۰/۲۷۷۴

جدول ۵ پارامترهای تنظیم‌پذیر بهینه معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرجیک-ویرا با قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید برای سیستم دو تایی پروپان - سولفولان.

	پروپان / سولفولان
l12	-۰/۰۴۵۵۶۵
k12	-۰/۰۲۶۹۱
k21	۵/۷۵۴۹
(ARD) _p %	۲/۳۰
(MRD) _p %	۷/۰۷

سولفولان و همچنین داده‌های ضریب فوگاسیته که در جدول ۲ آورده شده‌اند، مقادیر ثابت هنری انحلال از رابطه ۲۵ محاسبه شده و در جدول ۶ نشان داده شده‌اند.

با استفاده از معادله وانت هوف (رابطه ۲۶) و معادلات اساسی ترمودینامیکی (روابط ۲۷ و ۲۸)، تغییرات آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتالپی انحلال پروپان در رقت بی‌نهایت سولفولان محاسبه و در جدول ۶ گزارش شدند.

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

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

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

در شکل ۴ داده‌های به‌دست آمده از معادله حالت با داده‌های تجربی به صورت شمایی مقایسه شده‌اند.

ثابت هنری

ثابت هنری حلالیت گاز پروپان در سولفولان در مقیاس کسر مولی $h_{H,x}^{(0)}(T)$ از رابطه ۲۵ به‌دست می‌آید

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

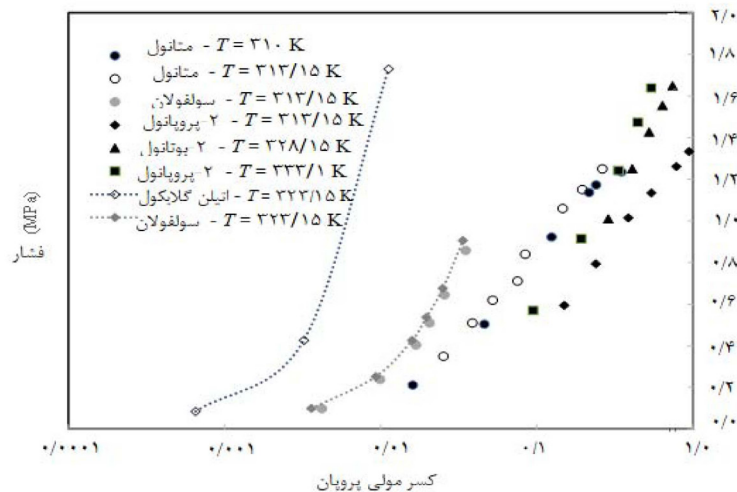
در رابطه ۲۵، ϕ_{C3} و f به ترتیب فوگاسیته، ضریب فوگاسیته پروپان در فاز گاز و فشار جزئی پروپان می‌باشند. ضریب فوگاسیته پروپان در فاز گاز از معادله حالت به‌دست می‌آید و مقادیر به‌دست آمده در جدول ۲ آورده شده‌اند.

با استفاده از داده‌های تجربی حلالیت گاز پروپان در

جدول ۶ مقادیر ثابت هنری در مقیاس کسر مولی و کمیت‌های ترمودینامیکی انحلال پروپان در رقت بی‌نهایت سولفولان.

T (K)	$h_{H,x}^{(0)}$ (MPa)	$\Delta_{sol} G_{m,x}^{\infty}$ (kJ. mol ⁻¹)	$\Delta_{sol} G_{m,x}^{\infty}$ (kJ. mol ⁻¹)	$\Delta_{sol} G_{m,x}^{\infty}$ (J. mol ⁻¹)
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		

گرفت روند حلالیت پروپان در حلال‌های مذکور به صورت اتیلن گلایکول > سولفولان > متانول > پروپانول \geq بوتانول می‌باشد. که نشان‌دهنده این واقعیت است که پروپان در حلال‌های با عوامل قطبیت بالا، کمتر حل می‌شود و این نکته از مزیت‌های اتیلن گلایکول در حذف بخارات آبی و سولفولان در فرایند شیرین‌سازی در مقایسه با الکل‌های معمول است.



شکل ۷ مقایسه منحنی‌های فشار - حلالیت پروپان بر حسب کسر مولی برای حلال‌های گزارش شده در دماهای داده شده.

برای مدل‌سازی و طراحی ترکیب حلال هیبریدی مفید باشد.

حلالیت و نفوذ گازها در حلال‌های فیزیکی شدیداً به برهمکنش‌های گاز حل شده و حلال وابسته است. با توجه به اینکه حلال‌های فیزیکی دارای خصوصیتی مثل عدم واکنش‌پذیری با گاز و غیر فرار بودن می‌باشند، می‌توان حل روابط معادلات فیک را با توجه به فرضیات قابل قبول ساده‌تر کرده و تنها با استخراج داده‌های سرعت افت فشار که در آزمایشگاه‌های تصفیه گاز به راحتی انجام می‌شود، ضریب نفوذ و حلالیت گازها را به طور تجربی بررسی کرد.

در این کار روش‌های تجربی اندازه‌گیری حلالیت و نفوذ گازها در حلال‌های مایع بررسی شدند و در نهایت روش هم حجم - اشباع برای اندازه‌گیری

مقایسه داده‌های حلالیت پروپان در حلال‌های مختلف

در شکل ۷ منحنی‌های فشار - حلالیت پروپان در سولفولان با داده‌های گزارش شده در مقالات علمی که عبارتند از متانول، ۲- پروپانول، ۲- بوتانول و اتیلن گلایکول [۲۹-۳۴] [۲۹-۳۴]، مقایسه شده اند. همانطور که از منحنی شکل ۷ می‌توان نتیجه

نتیجه‌گیری

در صنعت شیرین‌سازی گاز طبیعی و گاز چگال، دفع گازهای اسیدی از محیط هیدروکربنی، مستلزم یک واکنش رقابتی بین گازهای ترش و هیدروکربن‌ها می‌باشد. هرچه قدر اختلاف 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 داده‌های مربوط به میزان حلالیت و نفوذ گازهای هیدروکربنی نیز مفید خواهد بود.

حلال‌های هیبریدی دارای این مزیت هستند که می‌توانند همزمان از مشخصه‌های مثبت دو ترکیب فیزیکی و شیمیایی مخلوط شده سود ببرند. بنابراین اخذ داده‌های مربوط به حلالیت و نفوذ گازهای اسیدی و هیدروکربنی در حلال خالص می‌تواند

اعتبار این شرط بر قرار باشد و یا اندازه‌گیری را با روش‌های دیگری که در قسمت‌های قبل نام برده شد انجام داد.

مقادیر اندازه‌گیری شده حلالیت و نفوذ گاز پروپان در حلال سولفولان نشان می‌دهد که ۱- با افزایش دما حلالیت گاز کاهش و با افزایش فشار، افزایش می‌یابد، ۲- با افزایش دما به علت افزایش جنبش مولکولی، ضریب نفوذ گاز پروپان در رقت بی‌نهایت حلال افزایش می‌یابد، ۳- مدل‌سازی حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان توسط معادله حالت درجه سوم پینگ-رابینسون-استرچیک-ویرا به همراه قاعده اختلاط پاناجیوتوپولس - رید انجام شد و نتایج همبستگی داده‌های فشار تجربی با مدل فوق، $2/30\%$ خطای میانگین و $7/07\%$ خطای بیشینه را نشان می‌دهد، ۴- مقایسه داده‌های حلالیت پروپان در سولفولان و الکل‌ها و دی‌ال‌ها نشان می‌دهد پروپان در حلال‌های غیر قطبی و دارای زنجیره هیدروکربنی بزرگتر بهتر حل می‌شود.

حلالیت و روش حجم بی‌نهایت برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ گاز که هم از حیث سادگی و هم در اختیار بودن ابزار و تجهیزات آنها در آزمایشگاه ساده‌تر بودند، انتخاب شدند. هر دو کمیت توسط یک دستگاه اندازه‌گیری و در یک آزمایش قابل اندازه‌گیری بودند. سپس ضریب نفوذ و حلالیت گاز پروپان در حلال سولفولان که جزء اصلی ترکیب فرایند پارسی سول می‌باشد اندازه‌گیری شدند و سپس داده‌های حلالیت با استفاده از معادله حالت درجه سه مدل‌سازی وهمبسته شدند.

نکته قابل ملاحظه‌ای که در روش حجم بی‌نهایت وجود دارد این است که در مدت زمان اندازه‌گیری افت فشار غلظت گاز در ته ظرف اتو کلاو باید صفر باشد همان شرطی که آقای کمپر به وسیله رابطه ۸ در زمان‌های مختلف، صحت آنرا بررسی کرد و اساساً نام حجم بی‌نهایت به این دلیل بر روی آن نهاده شده است. اگر این شرط ارضاء نشود باید اندازه‌گیری را در محدوده زمانی انجام داد تا

مراجع

- [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. doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00016-0.
- [2]. Roštami, A., & Tavan, Y. (2019). Pros and cons of implementing new hybrid amine solution for simultaneous removal of mercaptan and acid gas. Chemical Engineering Research and Design, 143: 150-159. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.012.
- [3]. Bedell, S.A., & Miller, M. (2007). Aqueous amines as reactive solvents for mercaptan removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 3729-3733. doi.org/10.1021/ie0611554.
- [4]. Zong, L., & Chen C.-C. (2011). Thermodynamic modeling of CO₂ and H₂S solubilities in aqueous DIPA solution, aqueous sulfolane-DIPA solution, and aqueous sulfolane-MDEA solution with electrolyte NRTL model. Fluid Phase Equilibria, 306, 190-203. doi.org/10.1016/j.fluid.2011.04.007.
- [5]. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., & Azevedo, E.G. (1999). Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd Edition, Prentice 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 CO₂ capture by aqueous amine. Chemical Reviews, 117, 9524-959. doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00662.
- [7]. Jalili, A.H., Shokouhi, M., Maurer, G., & Hosseini-Jenab, M. (2013). Solubility of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate, The Journal of Chemical Thermodynamics, 67, 55-62. doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.022.
- [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, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 1449. doi.org/10.1021/ie00043a054.
- [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. doi.org/10.1103/PhysRevE.74.031119.

- [11]. Wong, C. F., & Hayduk, W. (1990). Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids at infinite dilution. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 849-859. doi.org/10.1002/cjce.5450680516.
- [12]. Einstein, A. (1905). On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular kinetic theory of heat. *Annalen der physik*, 17, 549-560.
- [13]. Wilke, C.R., Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions *AIChE Journal*, 1, 264-270.
- [14]. Scheibel, E.G. (1954). Correspondence. Liquid diffusivities. Viscosity of gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2007-2008. doi.org/10.1021/ie50537a062.
- [15]. Arnold, J. H. (1930). Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems, *Journal of The American Chemical Society*, 52, 3937-3955. doi.org/10.1021/ja01373a025.
- [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 CO₂ Flooding, *Journal of Petroleum Technology*, 39 (5), 591-602. doi.org/10.2118/12706-PA.
- [18]. Renner T.A. (1988). Measurement and Correlation of Diffusion Coefficients for CO₂ and Rich-Gas Applications, *SPE Reservoir Engineering* 3 (2), 517-523. doi.org/10.2118/15391-PA.
- [19]. Camper, D., Becker, C., Koval, C., & Noble. R. (2006). Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 445-450. doi.org/10.1021/ie0506668.
- [20]. Yokozeki, A. (2002). Time-dependent behavior of gas absorption in lubricant oil. *International Journal of Refrigeration*, 25, 695-704. doi.org/10.1016/S0140-7007(01)00066-4.
- [21]. Hou, Y., & Baltus, R. (2007). Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO₂ in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8166-8175. doi.org/10.1021/ie070501u.
- [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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4815-4823. doi.org/10.1021/ie048825v.
- [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. doi.org/10.1021/ef050057c.
- [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. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53, 189-202. doi.org/10.1016/j.petrol.2006.06.003.
- [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. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8 (4), 779-786. doi.org/10.1021/i160032a029.
- [27]. Fu, B.C.H., & Phillips, C. R. (1979). New technique for determination of diffusivities of volatile hydrocarbons in semi-solid bitumen. *Fuel* 58, 557-560. doi.org/10.1016/0016-2361(79)90002-4.
- [28]. Yu, C.S.L. (1984). The time-dependent diffusion of CO₂ 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. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 330-334. doi.org/10.1002/cjce.5450700217.
- [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 Equilibria*, 28, 73-85. doi.org/10.1016/0378-3812(86)85069-5.
- [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 Equilibria*, 84: 297-320. doi.org/10.1016/0378-3812(93)85129-A.
- [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. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 38, 40-43. doi.org/10.1021/jc00009a009.
- [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. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41, 335-338.

- doi.org/10.1021/je9502511.
- [34]. Jou, F.-Y., Otto, F.D., & Matter, A.E. (1993). The solubility of propane in 1,2-ethanediol at elevated pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 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 H₂S in Ionic Liquids [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], and [bmim][Tf₂N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 1844 – 1849. doi.org/10.1021/je8009495.
- [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. *Journal of Solution Chemistry*, 51, 84 - 96. doi.org/10.1007/s10953-021-01131-1.
- [37]. NIST Chemistry Webbook, (Natural Institute Standard Technology, Gaithersburg, Maryland) <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid> (Accessed Sep. 2022).
- [38]. Ferrando, N., Mougin, P., Defiolle, D., & Vermesse, H. (2008). Solubility and Diffusion Coefficient of Hydrogen Sulphide in Polyethylene Glycol 400 from 100 to 140°C. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 63 (3), 343-351. doi.org/10.2516/ogst:2008009 .
- [39]. Jalili, A.H., Mehdizadeh, A., Shokouhi, M., Ahmadi, A.N., Hosseini-Jenab, M., & Fateminassab, F. (2010), Solubility and Diffusion of CO₂ and H₂S in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 1298–1303. doi.org/10.1016/j.jct.2010.05.008.
- [40]. Shokouhi, M., Adibi, M., Jalili, A.H., Hosseini-Jenab, M., & Mehdizadeh, A. (2010), Solubility and Diffusion of H₂S and CO₂ in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 1663–1668. doi.org/10.1021/je900716q.
- [41]. Shokouhi, M., Sakhaeinia, H., Jalili, A.H., Zoghi, A.T., & Mehdizadeh, A. (2019), Experimental diffusion coefficients of CO₂ and H₂S in some ionic liquids using semi-infinite volume method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 133, 300-311. doi.org/10.1016/j.jct.2019.02.022.
- [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][Tf₂N]), *Journal of Chemical & Engineering Data*, 68, 586-600. doi.org/10.1021/acs.jced.2c00636.
- [43]. Kumelan, J., Kamps, A.P.-S., Tuma, D., & Maurer, G. (2006). Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 1396-1401. doi.org/10.1016/j.jct.2006.01.013.
- [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. *Journal of Supercritical Fluids*, 45, 282-292. doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.020.
- [45]. Shiflett, M.B., & Yokozeki, A. (2007). Solubility of CO₂ in room temperature ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 2070-2074. doi.org/10.1021/jp067627+.
- [46]. He, M., Peng, S., Liu, X., Pan, P., & He, Y. (2017). Diffusion coefficients and Henry's constants of hydrofluorocarbons in [HMIM][Tf₂N], [HMIM][TfO], and [HMIM][BF₄], *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 112, 43-51. doi.org/10.1016/j.jct.2017.04.009.
- [47]. Muldoon, M.J., Aki, S.N.V.K., Anderson, J.L., Dixon, J.K., & Brenneck, J.F. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111: 9001-9009. doi.org/10.1021/jp071897q.
- [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. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 472 -475. doi.org/10.1021/je0604129.
- [49]. Moganty, S.S., & Baltus, R.E. (2010). Diffusivity of carbon dioxide in room temperature ionic liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 9370-9376. doi.org/10.1021/ie101260j.
- [50]. Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., & Radosz, M. (1989). SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 31–38. doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [51]. Shokouhi, M., & Parsafar, G.A. (2008). A New Equation of State Derived by the Statistical Mechanical Perturbation Theory. *Fluid Phase Equilibria*, 264, 1-11. doi.org/10.1016/j.fluid.2007.10.002.
- [52]. Saali, A., Sakhaeinia, H., & Shokouhi, M. (2021). Modification of peng–robinson cubic equation of state with correction of the temperature dependency, *Term. Journal of Solution Chemistry* 50 (3), 402–426. doi.org/10.1007/s10953-021-01065-8.
- [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 NH₃ solubility data in room temperature ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 392, 123496. doi.org/10.1016/j.molliq.123496.
- [54]. Mashayekhi, M., Sakhaeinia, H., & Shokouhi, M. (2020). Analysis of thermodynamics consistency behavior of CO₂ solubility in some associating solvents. *International Journal of Thermophysics*, 41, 11. doi.org/10.1007/

s10765-019-2588-z.

- [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. *Journal of Solution Chemistry* 51, 97 – 125. doi.org/10.1007/s10953-022-01145-3.
- [56]. Vahidi, M., & Shokouhi, M. (2019). Experimental solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 2,2-thiodiglycol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 133, 202-207. doi.org/10.1016/j.jct.2019.02.024.
- [57]. Stryjek R., & Vera J. H. (1986). PRSV - an improved peng-robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 323-333. doi.org/10.1002/cjce.5450640224.
- [58]. Stryjek, R., & Vera, J.H. (1986). PRSV - An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 334-340. doi.org/10.1002/cjce.5450640225.
- [59]. Peng, D.Y., & Robinson, D.B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15, 59-64. doi.org/10.1021/i160057a011.
- [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, Chapter 28, 571-582. doi/abs/10.1021/bk-1986-0300.ch028.
- [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. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (6), 1990-1995. doi.org/10.1021/jc060269j.



Solubility and Diffusion Measurements of Propane in Sulfolane

Mohammad Shokouhi*,¹ and Kiandokht Neshati²

1. Gas division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

2. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

DOI: 10.22078/pr.2024.5414.3409

Received: April/15/2024

Accepted: August/31/2024

Introduction

The production of liquefied petroleum gas (LPG) is demanding LPG sweetening and its relative facilities has been increased. Hydrogen sulfide (H_2S), mercaptans (RSH), carbon dioxide (CO_2), carbonyl sulfide (COS) [1], carbon disulfide (CS_2) and elemental sulfur are known as the most common contaminants present in LPG [2].

Amine solutions in industrial uses have this defect that in the regeneration stage, the transfer of water vapors to the gaseous environment is unavoidable and also alkyl amines may turn into corrosive by-products due to destruction and decomposition, which makes it industrially and economically expensive. Therefore, in the study of thermodynamic and transfer processes such as solubility and diffusion, the use of physical solvents and hybrid solvents can be evaluated as a suitable alternative. The sulfinol process developed by Shell Company in the 1960s [3] or the Parsi-Sol process that was offered by the Oil Industry Research Institute [4] are two important processes in this area. In the sulfinol process, the mixture of solvents used was the mixture of DIPA, sulfolane and water and was first known as (Sulfinol-D) for the first time. Later, DIPA was replaced by MDEA and it was named as Sulfinol-M solvent, and then by adding piperazine as an absorption accelerator, it was named Sulfinol-X.

To study the structural and thermodynamic properties and transfer properties of gases in liquid solutions, there are three approaches in scientific articles, which are:

1- Computer simulation methods which include molecular dynamics method and Monte Carlo method.

2- Modeling using state equations and correlation equations.

3- Experimental methods. In this area, many works have been published in literatures. To determine the solubility of gases in liquid solutions, we can refer to some examples of experimental methods, which are: 1- Bubble point pressure method 2- NMR spectroscopy method 3- isochoric saturation technique 4- isobaric saturation technique 5- Magnetic suspension balance method 6- Volumetric methods 7- Gravimetric microbalance method 8- Extraction methods.

To determine experimentally the diffusion coefficient of gases in liquid solutions, there are generally two classifications. The first is the direct method in which the concentration of the dissolved gas along the direction of penetration is directly measured at different times, which requires careful analysis [5] and it is also a time-consuming and expensive method, and the second method is an indirect method, in which a quantity changing with diffusion are measured, and according to the relationship between the diffusion and the measured quantity, the diffusion coefficient was measured. One of the positive features of this method is that it does not have the problems caused by direct measurement of the composition of the system or the concentration of the species in the system. Such quantities can be pressure, velocity of the interface, strength of the magnetic field or the volume of the solution.

Due to the fact that measuring temperature and pressure as well as the rate of pressure drop in laboratories is a relatively easier and simpler method, in this report, we use the isochoric saturation method to measure

solubility and the infinite volume method to measure the diffusion coefficient of propane gas in sulfolane.

Materials and Method

Sulfolane with CAS Registry number (126-33-0) was purchased from Sigma Aldrich Company with a purity of ≥ 99 wt% containing 0.2 wt% of water, Propane with CAS Registry number (74-98-6) was purchased from Roham Company with a purity of 99.5 mol%. All solutions were prepared by calibrated balance (Mettler model AE 200) with a standard deviation of ± 0.001 g.

Apparatus and Procedure

The isochoric saturation method for the gas absorption measurement [6] and pressure drop method for gas diffusivity assessment in physical solvents have been previously presented in detail [7,8] (Fig. 1) and only a short explanation would present here.

A stainless-steel gas sample with volume of 131.8 ± 1.5 cm³ through a needle valve was connected to a double-wall stainless steel equilibrium cell with volume of 107.1 ± 1.3 cm³. The equilibrium cell was joined to water recirculation bath (LAUDA E 100). The temperature of the cell was watched using a digital thermometer equipped with a Pt- 100 sensor. The pressure of gas sample and equilibrium cell were monitored using pressure gauge sensors. The amount of gas dissolved in solvent is obtained with Equation 1:

$$n_{ag}^1 = (\rho_i - \rho_f) \cdot V_{gc} - (V_{EC} - V_S) \cdot \rho_{ag} \quad (1)$$

where V_{gc} , V_{EC} and V_S are respectively the gas sample volume, the equilibrium cell volume and the gas-free solvent volume. ρ_i and ρ_f are the initial and final state of gas molar density in gas sample. ρ_{ag} is density of acid gas at the equilibrium temperature and pressure, P_{ag}^c .

Density of acid gases (ρ_i , ρ_f and ρ_{ag}) were taken from

the National Institute of Standards and Technology (NIST) for pure compounds [9]. Furthermore, the uncertainty for solubility was estimated with error propagation theory [10].

The mathematical formulation of diffusion coefficient of gases in physical solvent was derived and developed by Crank [11]. By this method, the process of data acquisition was done manually through the watching of pressure - time during the time in which the conditions of semi-infinite volume were fulfilled, and the magnetic stirrer was turned off. The first condition is that the gas concentration at the surface of liquid phase is in semi-equilibrium with that in the gas phase and follow a linear equation with square root of time.

$$C_{x=0} = C_{x=t=0} + k \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

In Equation 2, $C_{x=0}$ = C (0, 0) is the surface concentration at time t=0 and k is a proportional constant which both were empirically estimated using Equation 2. $C_{x=0}$ was calculated using the ratio of instantaneous pressure to Henry's constant on molarity scale. Solving the second Fick's law using Equation 2 as a constraint, the concentration of diffusing gas in liquid phase is:

$$C = C_{x=t=0} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k \sqrt{\pi} t \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

The cumulative amount of gas in RTILs, M_t , at time t can be obtained with the expression defined with Equation 3, and thereby the diffusivity of gas can be measured via the slop of the linear correlation of Equation 4.

$$M_t = \int_0^t \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) dt = \sqrt{D} \left[2C_{x=t=0} \sqrt{\frac{t}{\pi}} - kt \sqrt{\pi} \right] = \sqrt{D} \epsilon \quad (4)$$

As a boundary condition in semi-infinite volume, the diffusing gas should not touch the cell's bottom in the course of the experimental run; therefore, Equation 3 was used to check the concentration of gas at the cell's

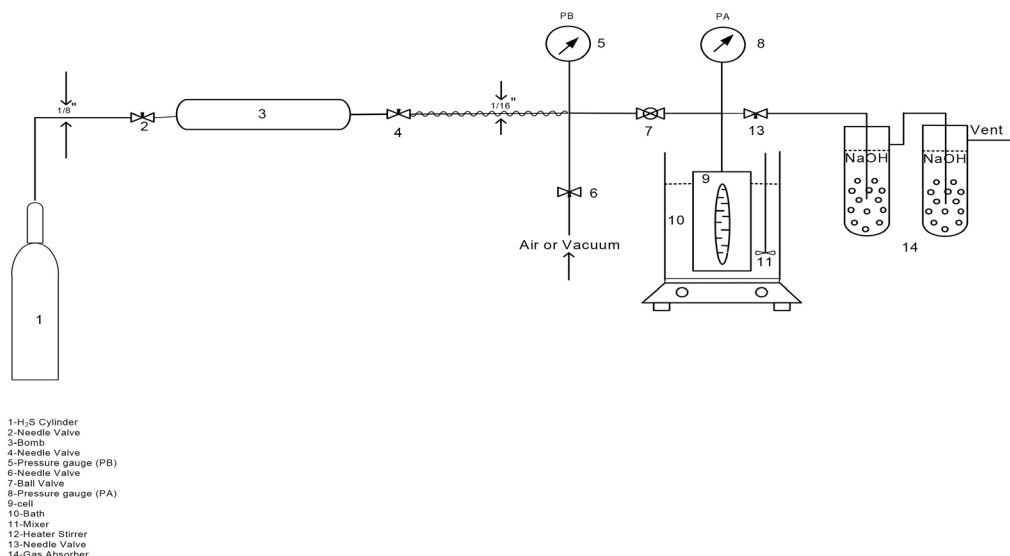


Fig. 1 Experimental set up for measuring the solubility and diffusivity of gas in liquid phase.

bottom at different time and its validation was checked during the experimental runs.

Results and Discussion

Before measuring the solubility and diffusivity data, the verification of the developed set up should be investigated. In the article recently published by the present authors [12], the accuracy of the solubility and diffusivity of carbon dioxide in ionic liquid was verified.

In Table 1, the solubility data of propane in sulfolane

are given at temperatures of 303.15, 313.15, 323.15 and 333.15 K and a pressure range of 0.1 MPa to ~1.0 MPa. As it is clear from the data reported in Table 1, the solubility of propane decreases with increasing temperature and increases linearly with increasing pressure, which indicates the type of physical absorption. In Table 2, the experimental data of the diffusion coefficient of propane at temperatures of 313.15, 323.15 and 333.15 K and the initial pressure of the injected gas are given.

Table 1 Experimental solubility data for Propane / Sulfolane system.

T/K	P/MPa	x	$u(x)$	$m/ \text{mol.kg}^{-1}$	$u(m)$
303.15	0.0970	0.0046	0.0010	0.038	0.008
	0.2255	0.0105	0.0013	0.089	0.011
	0.3850	0.0174	0.0012	0.148	0.010
	0.4851	0.0212	0.0021	0.180	0.018
	0.0611	0.0268	0.0027	0.229	0.023
	0.8085	0.0365	0.0025	0.316	0.021
313.15	0.0990	0.0041	0.0010	0.035	0.008
	0.2390	0.0099	0.0013	0.083	0.011
	0.4050	0.0168	0.0012	0.142	0.011
	0.5100	0.0205	0.0019	0.174	0.016
	0.6460	0.0255	0.0020	0.218	0.017
	0.8583	0.0349	0.0022	0.301	0.019
323.15	0.0996	0.0035	0.0010	0.030	0.009
	0.2520	0.0093	0.0014	0.078	0.011
	0.4270	0.0159	0.0014	0.134	0.011
	0.5370	0.0196	0.0019	0.166	0.016
	0.6762	0.0250	0.0021	0.213	0.018
	0.9070	0.0335	0.0023	0.289	0.019
333.15	0.1010	0.0031	0.0010	0.026	0.008
	0.2671	0.0086	0.0012	0.072	0.010
	0.4491	0.0151	0.0015	0.128	0.012
	0.5631	0.0188	0.0015	0.159	0.013
	0.7103	0.0240	0.0018	0.205	0.015
	0.9538	0.0325	0.0019	0.280	0.017

Table 2 Experimental diffusivity of Propane in Sulfolane accompanied with pressure drop range and uncertainty of diffusion coefficient.

T (K)	(MPa) ΔP	D (cm ² .s ⁻¹ ×10 ⁶)	u(D) (cm ² .s ⁻¹ ×10 ⁶)
313.15	0.143 - 0.138	5.6	0.25
323.15	0.147 - 0.141	10.29	0.45
333.15	0.150 - 0.144	16.07	0.81

Conclusions

The solubility and diffusion coefficient of propane in the physical solvent of sulfolane were measured by isochoric saturation and infinite volume methods, respectively, and the measured values show that 1) gas solubility decreases with increasing temperature and increases with increasing pressure. 2) With the increase in temperature due to the increase in molecular movement, the diffusion coefficient of propane increases in infinite dilution of the solvent. 3) Modeling of propane solubility in sulfolane solvent was done by Peng-Robinson-Stryjek-Vera cubic equation of state with Panagiotopolous-Reid mixing rule and the results obtained by the model are in acceptable agreement with the experimental results.

References

- Ferm, R.J. (1957). The Chemistry of Carbonyl Sulfide. *Chemical Reviews*, 57, 621-640. doi.org/10.1021/cr50016a002.
- Holmes, J.W., Spears, M.L., Bullin, J.A. (1984). Sweetening LPG,s with Amines. CEP.
- Angaji, M.T., Ghanbarabadi, H., Gohari, F.K.Z., (2013). Optimizations of sulfolane concentration in proposed sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 15, 22–26. doi.org/10.1016/j.jngse.2013.08.003.
- Hosseini-Jenab M., Zoghi A.T., Vahidi M., Jalili A.H., Abedinzadegan Abdi M. (2013). Improved formulation for absorption of acidic gases and sulphure compound (Parsi SolTM), Iran patent Number 81957.
- 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.
- Shokouhi, M., Jalili, A.H., & Zoghi, A.T. (2017). Experimental investigation of hydrogen sulfide solubility in aqueous sulfolane solution. *Journal of chemical Thermodynamics*, 106, 232-242. doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.025.
- Shokouhi, M., Adibi, M., Jalili, A.H., Hosseini-Jenab, M., & Mehdizadeh, A. (2010). *Journal of Chemical Engineering Data*, 55, 1663-1668. doi.org/10.1021/je900716q.
- Camper D., Becker C., Koval C., & Noble R. (2006). Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 445-450. doi.org/10.1021/ie0506668.
- NIST Chemistry Webbook, (Natural Institute Standard Technology, Gaithersburg, Maryland) <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid> (Accessed Sep. 2022).
- Shoemaker, D.P., Garland, C.W., Steinfeld, J.I., & Nibler, J.W. (1981). *Experiments in Physical Chemistry*, fourth ed., McGraw-Hill, New York.
- Crank, J. (1979). *The mathematics of diffusion* 2nd Ed.; Clarendon Press: Oxford, Great Britain.
- 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][Tf2N]). *Journal of Chemical Engineering Data*, 68, 586-600. doi.org/10.1021/acs.jced.2c00636.