

اندازه‌گیری و محاسبه حلالیت متان در مخلوط آب و دی‌اتیلن گلایکول

الهام جعفری^۱، وحید محبی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت

پیام نگار: mohebbi@put.ac.ir

چکیده

این مطالعه به بررسی اندازه‌گیری حلالیت متان در دی‌اتیلن گلایکول خالص، آب خالص و محلول آبی دی‌اتیلن گلایکول می‌پردازد؛ در این تحقیق، اثرات فشار، دما و غلظت مخلوط بر حلالیت و ثابت هنری بررسی شده است. از نرم‌افزار طراحی آزمایش برای کاهش و بهینه‌سازی تعداد آزمایش‌ها و بررسی تأثیر مؤلفه‌های مختلف بر روی داده‌های حلالیت استفاده شده است. برای پیش‌بینی ثابت‌های هنری آب و دی‌اتیلن گلایکول خالص، از الگوی کریچفسکی استفاده شده است. مؤلفه‌های الگو در دماها و فشارهای مختلف استخراج شده اند؛ برای الگوسازی و پیش‌بینی مقدار حلالیت در مخلوط با استفاده از نتایج انحلال در حلال‌های خالص، الگوهای اکنل و مارگیولس به کار گرفته شده است. مقایسه نتایج الگوسازی و نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که الگوی پیشنهادی، توانایی خوبی در پیش‌بینی حلالیت متان در مخلوط آب و دی‌اتیلن گلایکول دارد.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۰۶

شماره صفحات: ۳۸ تا ۴۸

کلیدواژه‌ها: حلالیت، متان،

دی‌اتیلن گلایکول، قانون هنری،
آب

۱. مقدمه

مونواتیلن گلایکول (MEG)، دی‌اتیلن گلایکول (DEG) و تری‌اتیلن گلایکول (TEG) کاربردهای مختلفی در صنعت دارند؛ گلایکول‌ها؛ یعنی دو گروه هیدروکسیل، به راحتی می‌توانند پیوند های هیدروژن را با آب تشکیل دهند [۱]. بنابراین به‌طور گسترده‌ای در جریان گاز طبیعی برای جذب آب و یا به‌منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات به جریان گاز طبیعی تزریق می‌شوند [۲]. هیدروکربن‌ها به میزان چشمگیری در آب و گلایکول‌ها به‌ویژه در عملیات‌های فشار بالا حل می‌شوند، که این عمل باعث

انتشار هیدروکربن‌ها به جو می‌شود [۳]. بنابراین تخمین میزان حلالیت هیدروکربن‌های سبک در گلایکول‌ها در مرحله طراحی و ارزیابی فرایند، ضروری است [۲]. محققان بسیاری درباره حلالیت در گلایکول‌ها دست به مطالعه زده‌اند؛ ژو و همکارانش در سال ۱۹۹۴ حلالیت متان را در اتیلن گلایکول و DEG به‌صورت آزمایشگاهی به دست آوردند [۳]. همچنین در سال ۲۰۰۵ حلالیت اتان در DEG، تعیین، سپس با استفاده از داده‌های تجربی، مؤلفه‌های بین مولکولی معادله حالت پنگ-راینسون (۱۹۷۶) تخمین زده شد. پس از آن، ثابت‌های هنری، از راه معادله کریچفسکی-ایلینسکایا برآورد شد [۲]. خوزه فونسکا در سال ۲۰۱۲ با استفاده از روش تحلیلی، مجموعه

* اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی گاز

الگوی ترمودینامیک کلاسیک، می‌توان به تخمین‌های خوبی از حلالیت یک گاز در یک مخلوط حلال دست یافت، به این شرط که حلالیت گاز در هر حلال خالصی که مخلوط را تشکیل می‌دهد، مشخص باشد. در ادامه نظریهٔ حلالیت متان در آب خالص، دی اتیلن گلاکول خالص و در مخلوط این دو ماده بررسی خواهد شد.

۲-۱ حلالیت متان در حلال خالص

در فشارهای پایین، حلالیت گاز در مایع به فشار جزئی آن در فاز گاز بستگی دارد؛ معادلهٔ مربوط به این مشاهده معروف به قانون هنری است [۸]:

$$y_i P = H_{i,\text{solvent}} x_i \quad (1)$$

به صورت کلی قانون هنری برای جزئی حل‌شونده به صورت زیر بیان می‌شود [۸].

$$f_i = y_i \phi_i P = H_{i,\text{solvent}} x_i \quad (2)$$

که $H_{i,\text{solvent}}$ در این معادله میزان ثابت هنری جزئی i و x_i کسر مولی جزئی i در حلال است؛ ثابت هنری به دما و کمتر به فشار بستگی دارد؛ به تعبیری دیگر؛ تغییرات این ثابت چندان متأثر از فشار نیست؛ اما در صورتی که تغییرات فشار زیاد باشد، ثابت هنری تغییر می‌کند [۸]. کریچفسکی و کازارنفسکی به وسیلهٔ یک معادلهٔ نظری توانستند این وابستگی را نشان دهند.

$$\ln(H_i^{P,T}) = \ln(H_i^{P_s^s,T}) + \frac{\bar{v}_i^\infty (P - P_s^s)}{RT} \quad (3)$$

محبی و همکارانش تابعیت دما و فشار را برای مؤلفه‌های معادلهٔ فوق در نظر گرفتند [۱۰]:

$$\ln(H_i^{P,T}) = f(T, P) = a + bT + cT^2 \quad (4)$$

$$\bar{v}_i^\infty = g(T, P) = d + eT + fP \quad (5)$$

که در پایان با جای‌گذاری توابع در نظر گرفته‌شده برای \bar{v}_i^∞ و $\ln H_i^{P_s^s,T}$ در معادلهٔ کریچفسکی منتج به معادلهٔ (۶) می‌شود:

$$\ln(H_i^{P,T}) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{RT} P + \frac{e}{R} P + \frac{f}{2RT} P^2 \quad (6)$$

رابطهٔ (۶) دارای ۶ مؤلفه است؛ که این ثابت‌ها با داده‌های آزمایشگاهی تخمین زده می‌شوند.

جدیدی را برای مطالعهٔ تعادل فاز فشار قوی در دماهای پایین طراحی کرد؛ این مجموعه به‌طور ویژه برای مطالعهٔ تعادل‌های چند فاز در سامانه‌های حاوی مهارکننده‌های هیدرات، آب و هیدروکربن‌ها در محدودهٔ دمای ۲۱۳ K تا ۳۵۳ K و فشارهای تا ۴۰ MPa گسترش یافته است [۴]. در سال ۲۰۱۵ مایکل فراست به‌وسیلهٔ یک دستگاه آزمایشگاهی جدید، داده‌های تعادلی را برای سامانه‌های هیدروکربنی با مواد شیمیایی قطبی مثل آب و گلاکول‌ها به دست آورده است [۵]. فرانکوئیس و همکاران در سال ۲۰۱۸، مخلوطی را بدون آب مطالعه کردند؛ تخمین میزان حلالیت CO_2 در محلول‌های خالص TEG و MEA - TEG که به‌ترتیب نشان داده است که حلالیت CO_2 در TEG با قانون هنری سازگار است و اندازهٔ آن بیشتر از مقدار آب است [۶]. نعیم و همکاران در سال ۲۰۱۸ با یک روش آزمایشگاهی، اطلاعات تعادل مایع بخار را برای چهار مخلوط باینری، آب با MEA، DEG، TEG به دست آوردند؛ از الگوی SAFT EoS برای توصیف تعادل فاز سامانه ظا بهره گرفتند و نتایج خوبی را با استفاده از یک مؤلفهٔ برهمکنش باینری مستقل با تک‌فشار به دست آوردند [۷].

مطالعهٔ حاضر به تعیین حلالیت متان در آب، DEG و همچنین مخلوط این دو ماده پرداخته است؛ برای حلالیت متان در آب، داده‌های آزمایشگاهی در منابع موجود است؛ اما برای دی اتیلن گلاکول خالص و محلول آن در آب، به‌ترتیب داده‌های کم و نادری هست. ثابت هنری به دما و کمتر به فشار بستگی دارد [۸]. کریچفسکی با یک معادلهٔ نظری، وابستگی ثابت هنری را به فشار نشان می‌دهد [۹]. در این کار فرض شده است که مؤلفه‌های معادلهٔ کریچفسکی، وابسته به دما و فشار است و با داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده، این وابستگی برای حلالیت متان در آب خالص و DEG خالص به دست می‌آید. در ادامه برای محلول غیر ایده‌آل از معادلهٔ اکنل برای پیش‌بینی در مخلوط آب و دی اتیلن گلاکول استفاده می‌شود.

۲. الگوسازی

با توجه به این واقعیت که پایگاه داده‌ای کاملی برای گازهای حل‌شده در مایعات خالص وجود ندارد، داده‌های حلالیت در حلال‌های مخلوط‌شده از آن هم کمیاب‌تر است؛ اما با استفاده از

۲-۲ حلالیت متان در مخلوط آب و دی‌اتیلن گلیکول با استفاده از الگوی مارگیولس

در ابتدا در نظر گرفته شد که مخلوط مورد نظر ایده آل است؛ سپس با این فرض و به وسیله داده‌های آزمایشگاهی مربوط به آب و دی‌اتیلن گلیکول خالص به دست آمده در این پروژه، محاسبات مربوط به مخلوط ایده آل انجام شد، سپس ثابت‌های هنری حاصل از مخلوط ایده آل با ثابت‌های هنری مخلوط حاصل از آزمایشگاه مقایسه شد. در این تحقیق با توجه به اینکه محلول آب و گلیکول، محلولی غیرایده آل است از الگوی مارگیولس برای تخمین حلالیت در گازها استفاده شد. روش ایجاد چنین تخمینی همان‌طور که به وسیله اکنل مطرح شده است، بر اساس رابطه وهل (دو پسوندی مارگیولس) است که در معادله (۷) قابل مشاهده است.

$$\ln H_{2,mixture} = x_1 \ln H_{2,1} + x_3 \ln H_{2,3} - a_{13}x_1x_3 \quad (7)$$

که x_1 و x_3 به ترتیب نسبت‌های مولی از اجزای ۱ و ۳ در مخلوط دوتایی هستند.

$H_{2,mixture}$ = ثابت هنری جزئی ۲ در مخلوط شامل حلال ۱ و ۳

$H_{2,1}$ = ثابت هنری جزئی ۲ در حلال ۱

$H_{2,3}$ = ثابت هنری جزئی ۲ در حلال ۳

معادله ۷ بیان می‌کند که اگر دو حلال یک مخلوط ایده آل را تشکیل دهند ($a_{13} = 0$) لگاریتم ثابت هنری در مخلوطی از حلال‌های

دوتایی تابعی خطی از ترکیب درصد حلال است؛ در غیر این صورت اگر a_{13} بزرگتر یا کمتر از صفر شود به ترتیب انحراف مثبت و منفی از قانون راولت است [۸].

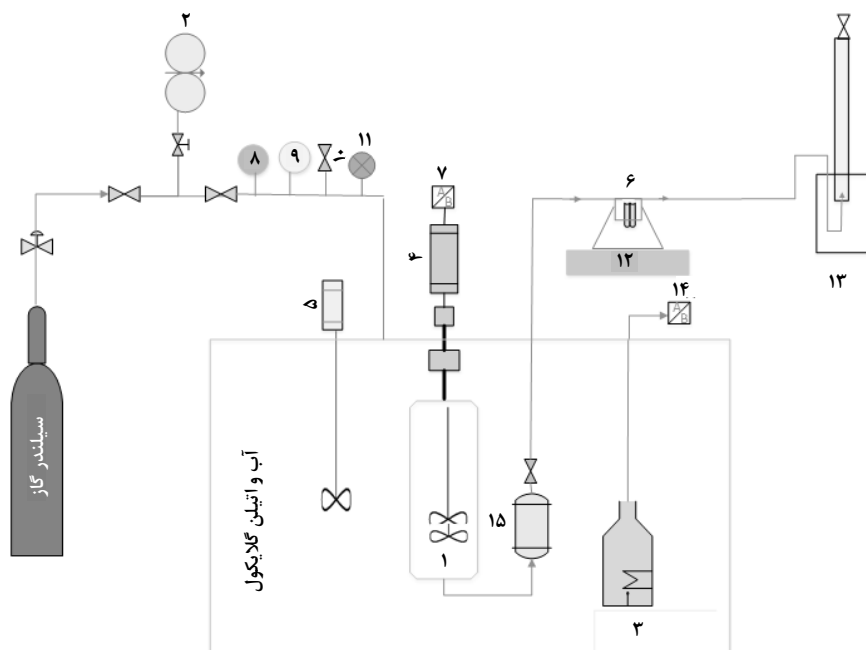
۳. مواد و روش‌ها

۳-۱ مواد

برای کلیه آزمایش‌ها از متان با خلوص ۹۹ درصدی - که از شرکت پرشین‌گاز تامین شده است برای تزریق به دستگاه تعادل استفاده شده است. همچنین از DEG خالص تهیه شده از پتروشیمی بندر امام و آب دی‌نویزه شده نیروگاه رامین اهواز به عنوان فاز آبی در سلول فشار قوی به کار گرفته شده است.

۳-۲ دستگاه

نمای دستگاه استفاده شده در شکل (۱) نشان داده شده است؛ همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شده است این دستگاه شامل موارد زیر است: ۱. سل ۲. پمپ خلأ ۳. هیتر برای تنظیم دمای سامانه ۴. موتور الکتریکی ۵. همزن ۶. ارلن‌مایر برای جمع‌آوری نمونه ۷. سوئیچ قابل برنامه‌ریزی برای کنترل چرخش موتور ۸. گیج فشار ۹. انسیدیکاتور دما ۱۰. شیر ایمنی ۱۱. مبدل فشار ۱۲. همزن مغناطیسی ۱۳. بورت معکوس پر از آب ۱۴. سوئیچ قابل برنامه‌ریزی برای کنترل دمای محیط سامانه ۱۵. مترینگ ولو.



شکل ۱. طرحواره دستگاه مورد استفاده در آزمایش.

۳-۳ روش آزمایش

در ابتدا پیش از هر آزمایشی، سل با استفاده از پمپ خلأ، کاملاً تخلیه می‌شود؛ سپس زمانی که حمام آب به دمای مطلوب رسید، ۲۰۰ میلی لیتر از نمونه مایع به داخل سلول وارد می‌شود. پس از آن سلول به وسیله گاز متان، تحت فشار ۳ بار قرار می‌گیرد و بعد از ۵ الی ۱۰ دقیقه تخلیه می‌شود. این روند باید سه بار تکرار شود. دلیل انجام این مرحله، از بین بردن سایر گازها در سل است. پس از آن متان را تحت فشار آزمایش وارد سل کرده، همزن در سل شروع به کار می‌کند. برای گرفتن نمونه، از یک خط جداگانه در انتهای سل استفاده می‌شود. در هر زمان مقداری نمونه مایع که حاوی گاز حل شده است، وارد ارلن مایر می‌شود. گاز حل شده در نمونه مایع به دلیل کاهش فشار و رسیدن به فشار هواکره از نمونه مایع، خارج و به وسیله یک لوله به بورت معکوس پر از آب وارد می‌شود؛ مقدار گاز به دام افتاده را می‌توان در فشار (فشار هواکره) و دمای محیط حساب کرد:

$$n_i^G = \frac{(P - P_{H_2O})V_{gas}}{RT} \quad (8)$$

در معادله (۸)، P_{H_2O} ، T ، R ، P ، V_{gas} ، دمای محیط، دمای محیط، ثابت گازها، حجمی از فاز گاز محبوس در بورت معکوس و فشار هواکره است. مول‌های حلال مایع با اندازه‌گیری افزایش وزن ارلن‌مایر (به کمک ترازو) به دست می‌آیند؛ در نتیجه کسر مولی متان که در فاز آبی حل شده است به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x = \frac{n_{CH_4}^G}{n_{CH_4}^G + n_{liq}} \quad (9)$$

$n_{CH_4}^G$ = مول‌های حل شده متان در فاز گاز

n_{H_2O} = مول‌های حلال باقی‌مانده در ارلن

برای تخمین ثابت هنری در حلال خالص و مخلوط از معادله (۲) استفاده شده است؛ برای x_i ، از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این پروژه و برای میزان ϕ_i از معادله پنگ رابینسون استفاده شده است. در قسمت نتایج می‌توان میزان ثابت های هنری آزمایشگاهی را مشاهده کرد.

۳-۴ طراحی آزمایش

استفاده از این نرم‌افزار با هدف پیدا کردن رابطه ای میان چند مؤلفه مستقل و وابسته به شکل یک تابع است؛ به صورتی که بتواند روند تغییرات مؤلفه مورد نظر را پیش‌بینی کند. در واقع، یک روش سازمان یافته است که با کمترین تعداد آزمایش‌ها می‌تواند رابطه‌ای را که بین عواملی که بر فرایند و خروجی از فرایند تأثیر می‌گذارد، تعیین کند [۱۱]. نرم‌افزار استفاده شده در این آزمایش، نرم‌افزار طراحی آزمایش نسخه ۷^۱ است، به وسیله این نرم‌افزار می‌توان به نمودارهای تغییرات مربوط به هر مؤلفه دست یافت؛ ما در این نرم‌افزار از روش سطح پاسخ استفاده می‌کنیم.

الگوهای خطی و ساده نمی‌توانند تصویری دقیق از تغییرات ارائه دهند؛ ساده‌ترین الگو درجه دوم است که شامل ترم‌های خطی و ترم‌های مربعی برای همه شاخص‌ها و اصطلاحات از همه جفت شاخص‌ها است. طرح‌های باکس بهنکن و سنترال کامپوزیت دو طرح رایج هستند که معمولاً در الگوسازی سطح پاسخ استفاده می‌شوند؛ در این نوع طراحی‌ها، شاخص‌های ۳ یا ۵ سطح را به خود اختصاص می‌دهند؛ اما همه ترکیبات این مقادیر ظاهر می‌شوند [۱۲]. در این تحقیق، از میان روش‌های مخصوص سطح پاسخ، از روش باکس بهنکن^۲ استفاده می‌شود و در این روش برای هر شاخص، سه سطح لازم است و نقاط در قسمت‌های میانی لبه‌ای مکعب و همچنین در مرکز قرار دارند [۱۳].

۴. نتایج و بحث

۴-۱ نتایج حاصل از نظریه حلالیت متان در آب خالص

با داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این پروژه برای ثابت‌های هنری متان در آب و DEG خالص که در جدول (۲) و (۳) قابل مشاهده است؛ مؤلفه‌های معادله کریچفسکی کازار نفسکی (معادله (۶)) تخمین زده شد. این ضریب‌ها در جدول (۱) نشان داده شده‌اند؛ بنابراین از این معادله در محدوده‌های از دما و فشار، می‌توان ثابت‌های هنری آب و DEG خالص را پیش‌بینی کرد. نتایج آزمایشگاهی به دست آمده در این پروژه برای حلالیت و ثابت هنری متان در آب و دی اتیلن گلیکول خالص همراه با نتایج پیش‌بینی شده ثابت هنری متان در آب و دی اتیلن گلیکول خالص به وسیله معادله (۶) در جدول (۲) و (۳) قابل مشاهده است.

1. Design-Expert 7.0
2. Box-Behnken

جدول ۱. ضریب‌های تخمین زده شده برای معادله ۴، $P.R = 83/14 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ و H در معادله (۶) برحسب bar.

حلال	a	B	c	d	e	f
آب	-۷۹/۸۵	۰/۵۶۸۱	-۰/۰۰۰۸۸۰۲	۴۰۷۲	-۱۶/۴	۲۲/۶
دی اتیلن گلیکول	-۴/۴۹	۰/۰۸۱۳۴	-۰/۰۰۰۱۱۲۱	۶/۸۷۷	۵/۲۵۴	۲۰/۶۵

جدول ۲. نتایج آزمایشگاهی حلالیت و ثابت هنری متان در آب خالص و مقادیر پیش‌بینی شده از معادله (۶).

شماره آزمایش	دما (°C)	فشار (bar)	حلالیت	$\ln H$ (آزمایشگاهی)	$\ln H$ (پیش‌بینی شده از معادله (۶))	درصد خطا
۱	۵/۴۵	۱۱/۴	۰/۰۰۰۵۱۹	۹/۹۷	۹/۹۲	۰/۵۱
۲	۵/۴۵	۲۰	۰/۰۰۱۰۲۳	۹/۸۴	۹/۸۷	۰/۳۲
۳	۵/۴۵	۴۰	۰/۰۰۱۴۷۱	۱۰/۱۲	۱۰/۰۲	۱
۴	۱۲/۴۹	۵	۰/۰۰۰۱۷۲	۱۰/۲۷	۱۰/۴۸	۲/۱۶
۵	۱۲/۴۹	۲۰	۰/۰۰۰۶۷۳	۱۰/۲۶	۱۰/۲۸	۰/۱۹
۶	۱۲/۴۹	۴۰	۰/۰۰۱۲۷۳	۱۰/۲۸	۱۰/۳۳	۰/۵۴
۷	۱۷/۵۱	۱۱/۴	۰/۰۰۰۲۴۸	۱۰/۷۱	۱۰/۶۵	۰/۶۶
۸	۱۷/۵۱	۲۰	۰/۰۰۰۵۲۴	۱۰/۵۱	۱۰/۵۲	۰/۰۹
۹	۱۷/۵۱	۴۰	۰/۰۰۱۰۹	۱۰/۴۴	۱۰/۵۱	۰/۶۶
۱۰	۲۴/۳۵	۱۱/۴	۰/۰۰۰۱۳۵	۱۱/۳۲	۱۰/۹۴	۳/۳۷
۱۱	۲۴/۳۵	۲۰	۰/۰۰۰۴۲۶	۱۰/۷۲	۱۰/۷۹	۰/۵۸
۱۲	۲۴/۳۵	۴۰	۰/۰۰۰۸۷۳	۱۰/۶۷	۱۰/۶۸	۰/۱۱
۱۳	۳۷/۱۲	۱۱/۴	۰/۰۰۰۱۴۴	۱۱/۲۶	۱۱/۲۸	۰/۲۱
۱۴	۳۷/۱۲	۲۰	۰/۰۰۰۳۹۲	۱۰/۸۱	۱۱/۰۷	۲/۳۴
۱۵	۳۷/۱۲	۴۰	۰/۰۰۰۷۹	۱۰/۷۸	۱۰/۸۰	۰/۱۹

جدول ۳. نتایج آزمایشگاهی حلالیت و ثابت هنری متان در دی اتیلن گلیکول خالص و مقادیر پیش‌بینی شده از معادله (۶).

شماره آزمایش	دما (°C)	فشار (bar)	حلالیت	$\ln H$ (آزمایشگاهی)	$\ln H$ (پیش‌بینی شده از معادله (۶))	درصد خطا
۱	۵	۱۱/۴	۰/۰۰۱۰۶۵	۹/۲۵	۹/۲۳	۰/۲۳
۲	۵	۲۰	۰/۰۰۲۰۴۷	۹/۱۴	۹/۱۴	۰/۰۹
۳	۵	۴۰	۰/۰۰۳۷۷۹	۹/۱۸	۹/۱۷	۰/۱۸
۴	۱۷/۵۱	۱۱/۴	۰/۰۰۰۹۳۰	۹/۳۹	۹/۴۳	۰/۳۹
۵	۱۷/۵۱	۲۰	۰/۰۰۱۹۱۰	۹/۲۲	۹/۳۱	۱
۶	۱۷/۵۱	۴۰	۰/۰۰۳۴۴۲	۹/۲۸	۹/۲۹	۰/۰۶
۷	۲۴/۳۵	۱۱/۴	۰/۰۰۰۷۹۵	۹/۵۵	۹/۵۲	۰/۲۸
۸	۲۴/۳۵	۲۰	۰/۰۰۱۴۳۳	۹/۵۱	۹/۴۰	۱/۱۷
۹	۲۴/۳۵	۴۰	۰/۰۰۳۳۰۹	۹/۳۴	۹/۳۵	۰/۱
۱۰	۵۰	۱۰	۰/۰۰۰۶۰۷	۹/۸۲	۹/۸۲	۰/۰۳
۱۱	۵۰	۲۰	۰/۰۰۱۲۹۴	۹/۶۲	۹/۶۳	۰/۱۳
۱۲	۵۰	۴۰	۰/۰۰۲۷۸۷	۹/۴۹	۹/۴۸	۰/۱۲

تخمین زده می‌شود؛ نتایج بررسی‌ها در جدول (۵) ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول بالا مشاهده می‌شود، کمترین میزان دقت، زمانی اتفاق می‌افتد که $a_{1.3}$ عدد ثابت باشد؛ ولی زمانی که $a_{1.3}$ تابعی از دما باشد؛ ضریب همبستگی (R^2) بالا می‌رود، حداکثر میزان دقت موقعی برقرار می‌شود که $a_{1.3}$ تابع درجهٔ دو از دما باشد. برای افزایش میزان دقت در مرحلهٔ بعد وابستگی $a_{1.3}$ به دما، در ۳ غلظت DEG در مخلوط بررسی شده است. در این مرحله فرض شده است که $a_{1.3}$ تابعی از دماست:

$$a_{1.3} = (aT^2 + bT + c) \quad (10)$$

مقادیر ضریب‌های معادلهٔ درجهٔ دوم برای هر کدام از غلظت‌های مخلوط در جدول (۶) ذکر شده است.

در جدول (۴) نتایج حاصل از این کار تجربی برای حلالیت متان در آب خالص با نتایج ونگ و همکارانش مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که تطابق بسیار خوبی بین داده‌های حلالیت ونگ و همکارانش و نتایج به‌دست‌آمده در آزمایشگاه وجود دارد و نشان‌دهندهٔ درستی روش آزمایشگاهی در این پروژه است.

۲-۴ نتایج حاصل از نظریهٔ حلالیت متان در حلال مخلوط

در این قسمت به‌وسیلهٔ داده‌های آزمایشگاهی به‌دست‌آمده در جدول (۸)، برای a_{13} عامل تصحیح مربوط به معادلهٔ (۷)، رابطه‌ای تعیین می‌شود؛ به این صورت که برای به‌دست‌آوردن یک تابع مناسب برای a_{13} در ابتدا در نظر گرفته می‌شود که $a_{1.3}$ یک عدد ثابت است؛ سپس تابع درجهٔ ۱ و پس از آن تابع درجهٔ دو از دما است و ثابت‌های این معادله‌ها با داده‌های آزمایشگاهی جدول (۸)

جدول ۴. حلالیت تخمین‌زده‌شده در آزمایشگاه و حلالیت حساب‌شده به‌وسیلهٔ ونگ و همکارانش [۱۴].

درصد خطا	حلالیت (ونگ و همکارانش)	حلالیت (آزمایشگاه)	دما (°C)	فشار (bar)
۳/۳۱	$7/55 \times 10^{-4}$	$7/80 \times 10^{-4}$	۳۰	۲۰/۰۵
۰/۶۲	$3/24 \times 10^{-4}$	$3/22 \times 10^{-4}$	۱۱/۲۹	۱۵
۲/۳۳	$2/83 \times 10^{-4}$	$2/76 \times 10^{-4}$	۱۲/۱۲	۲۰
۱/۹۵	$8/03 \times 10^{-4}$	$8/19 \times 10^{-4}$	۳۱/۱۲۶	۲۰
۳/۲۳	$10/85 \times 10^{-4}$	$11/20 \times 10^{-4}$	۴۱/۴۲	۲۰
۱/۱۸	$2/95 \times 10^{-4}$	$2/99 \times 10^{-4}$	۱۱/۷۳	۲۵
۱/۸۷	$7/82 \times 10^{-4}$	$7/67 \times 10^{-4}$	۳۳/۸۹	۲۵

جدول ۵. معادلات به همراه ثابت‌های تخمین‌زده‌شده برای تخمین $a_{1.3}$.

c	b	a	ضریب همبستگی (R^2)	$a_{1.3}$
		-۲/۲۰۳	۰/۰۰۷۵	a
	۰/۱۰۴۷	-۲۹/۲۸	۰/۵۷۰۹	(a + bT)
-۰/۰۰۰۶۵۶۴	۰/۴۹۹۴	-۸۸/۵۵	۰/۵۷۶۷	(a + bT + cT ²)

جدول ۶. ضریب‌های تخمین‌زده‌شده معادله ۱۰ برای سه غلظت مخلوط.

در مخلوط DEG کسر مولی از	c	b	a	R^2	$a_{1,3}$
۰/۴۰۳۴	-۱/۴	۰/۲۱۲۹	-۰/۰۰۲۲۷۵	۰/۹۲	$(aT^2 + bT + c)$
۰/۱۴۴۶	-۰/۲۹۳۲	-۰/۰۰۲۵۵۹	۰/۰۰۲۴۴۶	۰/۷۹۵۷	$(aT^2 + bT + c)$
۰/۰۴۰۵	-۳	۰/۷۶۴۸	-۰/۰۱۰۲۱	۰/۴۰	$(aT^2 + bT + c)$

با استفاده از داده‌های تجربی به‌دست‌آمده برای آب و دی اتیلن گلیکول خالص و مخلوط این دو که در جداول (۲) و (۳) و (۸) موجود است، الگوی نظری زیر به وسیله نرم‌افزار طراحی آزمایش پیشنهاد شده است:

$$\ln H_{i,mix} = B_0 + B_1P + B_2T + B_3C + B_4PT + B_5TC + B_6T^2 + B_7C^2 \quad (11)$$

T = دمای تعادلی (°C)

P = فشار تعادلی (bar)

C = درصد جرمی دی اتیلن گلیکول در مخلوط

در جدول (۷) ضریب‌های الگوی پیشنهادی (رابطه ۱۱)، نشان داده شده است.

در جدول (۸) مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی‌شده حلالیت و ثابت هنری متان را در مخلوط آب و DEG به‌وسیله الگوی طراحی آزمایش (معادله ۱۱) و معادله (۷) را که از جدول (۶) برای تخمین میزان $a_{1,3}$ استفاده شده، می‌توان مشاهده کرد.

بنابراین به‌وسیله معادله و ضریب‌های جدول (۶) می‌توان $a_{1,3}$ را تخمین زد و سپس با در دسترس بودن ثابت‌های هنری متان در آب خالص و دی اتیلن گلیکول خالص، می‌توان ثابت هنری مخلوط را به دست آورد. در جدول (۸) میزان ثابت‌های هنری آزمایشگاهی و ثابت‌های هنری تخمین‌زده‌شده از معادله (۷) و جدول (۶) نشان داده شده است.

۳-۴ بررسی حاصل از طراحی آزمایش

پس از تعیین مؤلفه‌ها و واردکردن بازه‌ها به نرم‌افزار، تعداد آزمایش‌های لازم ۱۷ تاست؛ طراحی ماتریس و نتایج آزمایش‌ها در جدول (۸) ارائه شده است. یک نقطه در این طراحی آزمایش برای تکرارپذیری، انتخاب شده است؛ که این نقطه در دمای ۲۷/۵ درجه سلسیوس و فشار ۲۵ بار و ۵۰ درصد جرمی دی اتیلن گلیکول در مخلوط حلال است. نتایج نشان می‌دهد که چندجمله‌ای درجه دوم می‌تواند ثابت هنری را با دقت قابل قبولی تخمین بزند. با استفاده از اصطلاحات متقاطع در تابع چندجمله‌ای، دقت پاسخ افزایش می‌یابد.

جدول ۷. ضریب‌های تخمین‌زده‌شده برای معادله (۱۱).

B_3	B_2	B_1	B_0	ضریب‌ها
$-۳/۵۲۶۴۱ \times 10^{-۳}$	۰/۰۵۷۹۷۷	$۲/۶۷۹۶۶ \times 10^{-۳}$	۹/۷۱۰۰۱	مقدار ضریب‌ها
	B_7	B_6	B_5	B_4
	$-۴/۲۸۸۸۱ \times 10^{-۵}$	$-۵/۴۰۴۵۵ \times 10^{-۴}$	$-۱/۵۶۶۶۷ \times 10^{-۴}$	$-۲/۸۰۵۰۳ \times 10^{-۴}$

جدول ۸. ماتریس و نتایج حاصل از طراحی آزمایش به همراه نتایج پیش‌بینی ثابت هنری متان مخلوط آب و DEG از معادلات تجربی، متوسط خطا برای معادله (۱۱) و (۷) به ترتیب ۰/۲۵ و ۰/۰۳۶ است.

شماره آزمایش	دما (°C)	فشار (bar)	درصد جرمی DEG	حلالیت	ln H (آزمایشگاهی)	ln H (پیش‌بینی شده با معادله (۱۱))	درصد خطا معادله (۱۱)	درصد خطا معادله (۷)	درصد خطا معادله (۷)
۱	۵	۱۰	۵۰	۰/۰۰۰۵۱	۹/۸۶	۹/۶۷	۱/۸۴	۹/۸۴	۰/۱۷
۲	۲۷/۵	۱۰	۲۰	۰/۰۰۰۳۷	۱۰/۱۸	۱۰/۶۷	۴/۷۹	۱۰/۴۴	۲/۵۵
۳	۵	۲۵	۲۰	۰/۰۰۱۳۲	۹/۷۹	۹/۹۱	۱/۲۵	۹/۷۹	۰/۰۱
۴	۲۷/۵	۲۵	۵۰	۰/۰۰۰۷۷	۱۰/۳۵	۱۰/۲۷	۰/۷۱	۱۰/۴۲	۰/۷۳
۵	۵	۲۵	۸۰	۰/۰۰۱۵۵	۹/۶۴	۹/۴۰	۲/۴۶	۹/۶۲	۰/۱۷
۶	۲۷/۵	۲۵	۵۰	۰/۰۰۰۶۶	۱۰/۵۰	۱۰/۲۷	۲/۲۲	۱۰/۴۲	۰/۷۸
۷	۲۷/۵	۲۵	۵۰	۰/۰۰۰۷۷	۱۰/۳۵	۱۰/۲۷	۰/۷۲	۱۰/۴۲	۰/۷۳
۸	۵	۴۰	۵۰	۰/۰۰۱۸۵	۹/۹۰	۹/۷۱	۱/۸۳	۹/۹۱	۰/۱۷
۹	۵۰	۲۵	۸۰	۰/۰۰۱۷۷	۹/۵۳	۹/۷۹	۲/۷۷	۹/۵۳	Nil
۱۰	۲۷/۵	۲۵	۵۰	۰/۰۰۰۶۷	۱۰/۴۸	۱۰/۲۷	۲/۰۳	۱۰/۴۲	۰/۶
۱۱	۵۰	۴۰	۵۰	۰/۰۰۱۶۷	۱۰/۰۴	۱۰/۱۲	۰/۸۹	۹/۷۹	۲/۵۳
۱۲	۵۰	۲۵	۲۰	۰/۰۰۰۶۷	۱۰/۵۰	۱۰/۷۳	۲/۱۶	۱۰/۴۹	۰/۱۶
۱۳	۲۷/۵	۱۰	۸۰	۰/۰۰۰۶۱	۹/۶۸	۹/۹۴	۲/۷۵	۹/۸۳	۱/۵۴
۱۴	۲۷/۵	۲۵	۵۰	۰/۰۰۰۷۱	۱۰/۴۳	۱۰/۲۷	۱/۵	۱۰/۴۲	۰/۰۶
۱۵	۵۰	۱۰	۵۰	۰/۰۰۰۳۶	۱۰/۲۱	۱۰/۴۷	۲/۵	۱۰/۴۷	۲/۴۸
۱۶	۲۷/۵	۴۰	۲۰	۰/۰۰۰۹۸	۱۰/۵۶	۱۰/۴۷	۰/۸۳	۱۰/۲۶	۲/۷۸
۱۷	۲۷/۵	۴۰	۸۰	۰/۰۰۲۳۶	۹/۶۸	۹/۷۹	۱/۲۱	۹/۵۲	۱/۵۵

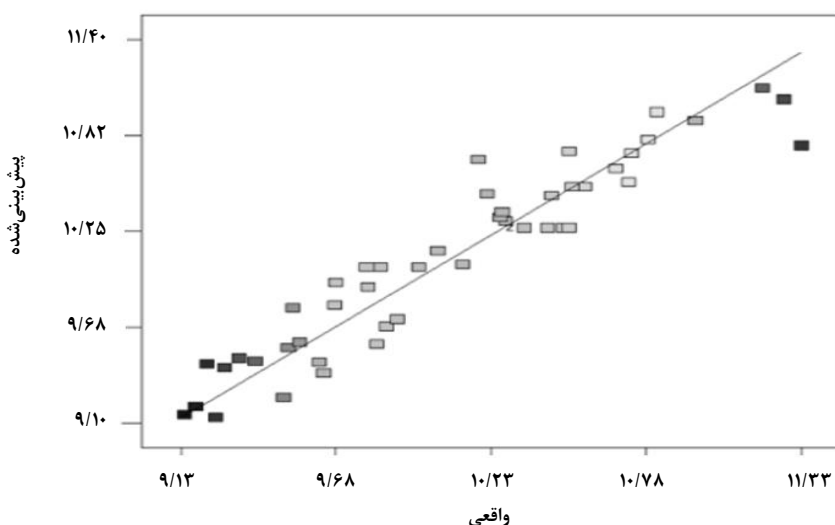
به‌منظور بررسی اعتبار الگوی ارائه‌شده، تحلیل واریانس ضروری است. در این تحلیل از آمار توصیفی و آزمون‌های آماری استفاده شده است. مطابق جدول (۹)، نتایج این تحلیل نشان می‌دهد که الگوی پیشنهادی قابل قبول است.

جدول ۹. نتایج تحلیل واریانس برای سطح پاسخ الگوی درجه دوم کاهش یافته (ثابت هنری).

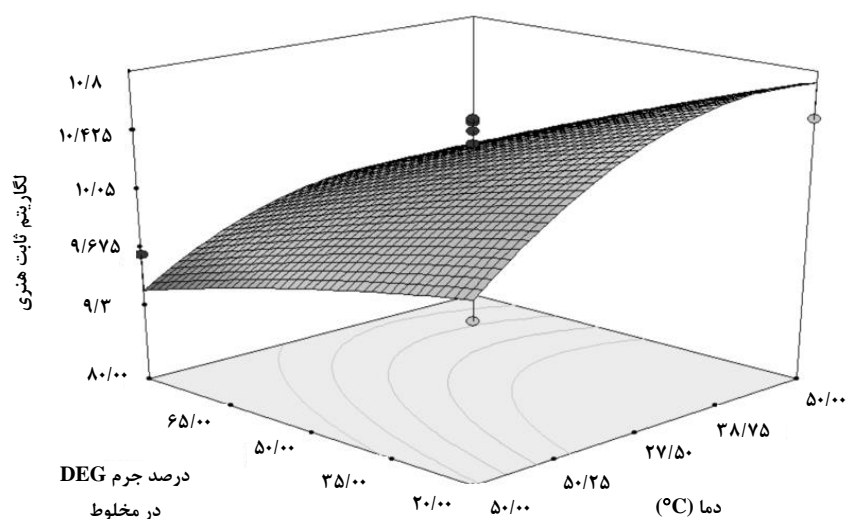
مؤلفه‌های آماری	پاسخ الگو
الگو F-value	۴۸/۴۵
الگو P-value	۰/۰۰۰۱ <
فشار F-value	۳/۴۸
غلظت F-value	۲۵۹/۸۷
دما F-value	۴۶/۹۶
فشار P-value	۰/۰۶۹۶
غلظت P-value	۰/۰۰۰۱ <
دما P-value	۰/۰۰۰۱ <
(R ²)	۰/۸۹۷۰
دقت کافی	۲۰/۵۰۸

با توجه به جدول، الگوی پیشنهادی از تناسب معنی‌داری برخوردار است؛ زیرا میزان ($p\text{-value} < 0/0001$) است. دقت کافی (اندازه‌گیری دامنه در پاسخ پیش‌بینی شده نسبت به خطای مرتبط با آن) $20/508$ است که نسبت زیادی از واریانس کل است. $p\text{-value}$ مؤلفه‌های بررسی شونده؛ یعنی دما، فشار و غلظت معنی‌دار هستند. $F\text{-value}$ عبارت است از میانگین خطای متوسط به خطای باقیمانده و برای تعیین اهمیت مؤلفه استفاده می‌شود؛ یعنی $F\text{-value}$ بالاتر نشان می‌دهد، که از سایر مؤلفه‌ها مهم‌تر است. با توجه به میزان

درجه اهمیت مؤلفه‌ها به ترتیب، فشار، غلظت و درجه حرارت است. نمودار پاسخ واقعی در مقابل مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده برای ثابت هنری در شکل (۲) نشان داده شده است. در شکل (۲)، محور افقی، مقادیر واقعی جمع‌آوری شده در آزمایشگاه است و محور عمودی، مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله الگوی طراحی آزمایش. هر قدر نقاط به قطر نزدیک‌تر باشند الگوی پیشنهادی در پیش‌بینی پاسخ توانا تر است.



شکل ۲. مقادیر پیش‌بینی شده لگاریتم ثابت هنری برحسب مقادیر واقعی.



شکل ۳. نمودار سه‌بعدی از تأثیر دما و درصد جرمی DEG در مخلوط بر حلالیت متان در مخلوط.

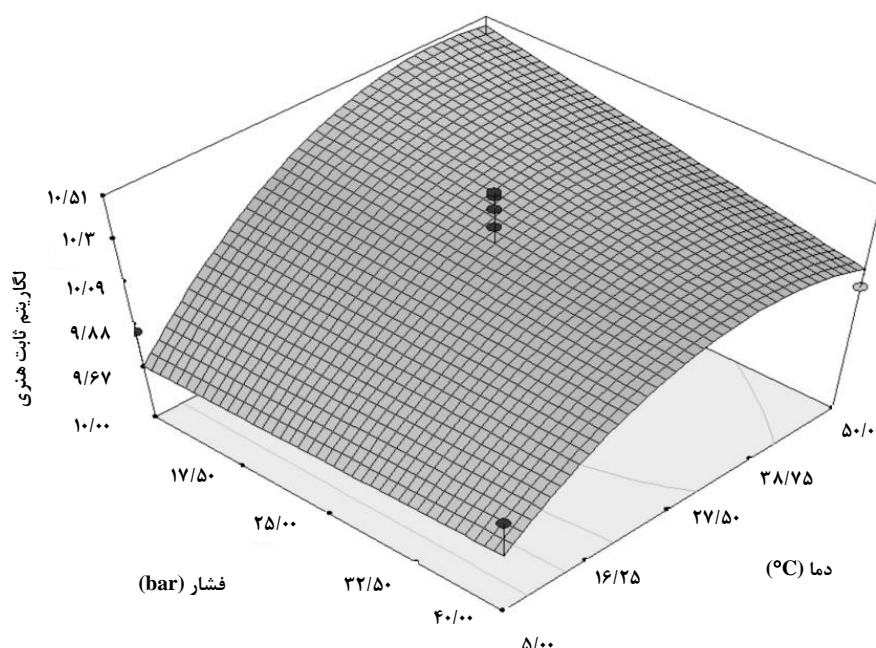
همچنین از نرم‌افزار طراحی آزمایش، برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و بررسی تأثیر مؤلفه‌ها بر پاسخ آزمایش استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که با افزایش فشار و غلظت DEG در مخلوط، حلالیت متان افزایش و ثابت هنری مخلوط کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر با افزایش دما، حلالیت متان در مخلوط کاهش و ثابت هنری افزایش می‌یابد. شیب نمودار تغییرات ثابت هنری با دما، بسیار بیشتر از تغییرات با فشار بود؛ در نتیجه ثابت هنری به میزان بیشتری به دما وابسته است.

مؤلفه‌های الگوی کریچفسکی به وسیله داده‌های آزمایشگاهی در رنج از دما و فشار تخمین زده شده است که از این الگو می‌توان برای پیش‌بینی ثابت‌های هنری آب خالص و DEG خالص استفاده کرد. همچنین از الگوهای اکسل و مارگیولس برای پیش‌بینی حلالیت متان در مخلوط به وسیله داده‌های خالص استفاده شده است. نرم‌افزار طراحی آزمایش با داده‌های به‌دست‌آمده در آزمایشگاه الگویی نظری برای پیش‌بینی ثابت هنری متان در مخلوط آب و دی اتیلن گلیکول پیشنهاد داده است؛ نتایج نشان داد که الگوهای پیشنهادی از توانایی خوبی برای پیش‌بینی حلالیت در مخلوط برخوردار است.

۴-۴ بررسی تأثیر مؤلفه‌ها بر حلالیت و ثابت هنری مخلوط
شکل (۳) تأثیر متغیرهای فرایند را بر پاسخ فرایند نشان می‌دهد؛ همان‌طور که دیده می‌شود در یک دمای مشخص با افزایش درصد جرمی DEG در مخلوط، ثابت هنری کاهش می‌یابد و همچنین در یک درصد جرمی معین با افزایش دما، میزان ثابت هنری افزایش می‌یابد. شکل (۴)، تأثیر دما و فشار را بر میزان ثابت هنری نشان می‌دهد؛ به این صورت که در دمای معین با افزایش فشار، میزان ثابت هنری کاهش می‌یابد و در فشار معین با افزایش دما، میزان ثابت هنری افزایش می‌یابد. از شیب نمودارها پیداست که تغییرات دما بر ثابت هنری تأثیر بسیار بیشتری نسبت به تغییرات فشار دارد.

۵. نتیجه‌گیری کلی

در این کار میزان حلالیت متان در محلول‌های آبی دی اتیلن گلیکول تحت دما و فشارهای گوناگون بررسی شد. به روش آزمایشگاهی حلالیت متان در آب خالص و DEG خالص و همچنین مخلوط آب و DEG در دما و فشارهای گوناگون اندازه‌گیری شد.



شکل ۴. نمودار سه بعدی از تأثیر دما و فشار بر ثابت هنری متان در مخلوط.

- [6] Kruger, F. J., Danielsen, M. V., Kontogeorgis, G. M., Solbraa, E., Von Solms, N., "Ternary vapor-liquid equilibrium measurements and modeling of ethylene glycol (1)+ water (2)+ methane (3) systems at 6 and 12. 5 MPa", Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 63, No. 5, pp. 1789-1796, (2018).
- [7] Chouireb, N. et al., "Measurement and Modeling of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Water+ Glycols", Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 63, No. 7, pp. 2394-2401, (2018).
- [8] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., De Azevedo, E. G., "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", Pearson Education, (1998).
- [9] Krichevsky, I. Kasarnovsky, J., "Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures", Journal of the American Chemical Society, Vol. 57, No. 11, pp. 2168-2171, (1935).
- [10] Mohebbi, V., Naderifar, A., Behbahani, R., Moshfeghian, M., "Determination of Henry's law constant of light hydrocarbon gases at low temperatures", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 51, pp. 8-11, (2012).
- [11] Palanikumar, K., Davim, J. P., "Electrical discharge machining: study on machining characteristics of WC/Co composites", in Machining and machine-tools: Elsevier, pp. 135-168, (2013).
- [12] Das, A. K., Dewanjee, S., "Optimization of extraction using mathematical models and computation", in Computational phytochemistry: Elsevier, pp. 75-106, (2018).
- [13] Rao, J., Kumar, B., "3D Blade root shape optimization [C]", in 10th International Conference on Vibrations in Rotating Machinery, pp. 173-188, (2012).
- [14] Wang, Y., Han, B., Yan, H., Liu, R. J., "Solubility of CH₄ in the mixed solvent t-butyl alcohol and water". Thermochimica acta, Vol. 253, pp. 327-334, (1995).

فهرست علائم

مول	n
مقدار مولها در فاز گاز	n_i^G
فشار	P
کسر مولی	X
فشار بخار آب	P_{H_2O}
ضریب تراکم‌پذیری فاز گاز	Z
ضریب فوگاسیته فاز گاز	ϕ
ثابت هنری جزء i در مخلوط حلال	$H_{i,mix}$
ثابت جهانی گازها	R
دما	T
حجم از گاز در بورت	V _{gas}
ثابت هنری جزء i	H_i
فوگاسیته جزء i	f_i
حجم مولی جزء i در غلظت بی‌نهایت	\bar{V}_i^∞
دی اتیلن گلیکول	DEG

مراجع

- [1] Olsen, R., Kvamme, B., Kuznetsova, T., "Free energy of solvation and Henry's law solubility constants for mono-, di- and tri-ethylene glycol in water and methane", Fluid Phase Equilibria, Vol. 418, pp. 152-159, (2016).
- [2] Jou, F. -Y., Schmidt, K. A., Mather, A. E., "Solubility of ethane in diethylene glycol", Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 50, No. 6, pp. 1983-1985, (2005).
- [3] Jou, F., Otto, F., Mather, A., "Solubility of methane in glycols at elevated pressures", Canadian journal of chemical engineering, Vol. 72, pp. 130-130, (1994).
- [4] Fonseca, J. M., Von Solms, N., "Development and testing of a new apparatus for the measurement of high-pressure low-temperature phase equilibria". Fluid phase equilibria, Vol. 329, pp. 55-62, (2012).
- [5] Frost, M., Von Solms, N., Richon, D., Kontogeorgis, G. M., "Measurement of vapor-liquid-liquid phase equilibrium-Equipment and results", Fluid Phase Equilibria, Vol. 405, pp. 88-95, (2015).