

مدل‌سازی حلالیت دی‌اکسید کربن در سیستم Pz-CO₂-H₂O

احد قائمی^{۱*}، حسین قنادزاده^۲، زینب اصغرپور^۲

۱- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، گروه طراحی فرایند

۲- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: aghaemi@iust.ac.ir

چکیده

در این تحقیق یک مدل ترمودینامیکی بر اساس معادلات پیترز و ویریاال برای مدل‌سازی سیستم تعادلی پیپرازین-آب-دی‌اکسید کربن ارائه شده است. این مدل بر اساس اصول حاکم بر الکترولیت‌ها شامل: موازنه جرم، موازنه بار، تعادل شیمیایی و تعادل فازی بنا نهاده شده است. در این مدل برای محاسبه ضرایب فعالیت اجزاء در فاز مایع از تابع انرژی آزاد گیبس پیترز و برای محاسبه ضرایب فوگاسیته اجزاء در فاز گاز از معادله حالت ویریاال استفاده شده است. معادلات حاصل از مدل‌سازی سیستم پیپرازین-آب-دی‌اکسید کربن شامل مجموعه‌ای از معادلات خطی و ناخطی بوده که به طور همزمان با استفاده از روش دستگاه معادلات ناخطی نیوتن حل شده‌اند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های تجربی محققین مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. متوسط خطای مطلق مدل برای ۳۷۶ داده تجربی برابر ۷/۱۸ درصد بدست آمد. همچنین مقایسه نتایج مدل با نتایج مدل‌های مختلف ترمودینامیکی نشان داد که مدل ارائه شده دقت بالاتری برای پیش‌بینی انحلال دی‌اکسید کربن نسبت به سایر مدل‌ها دارد.

کلمات کلیدی: محلول پیپرازین، داده‌های تعادلی، مدل ترمودینامیکی، پیترز، دی‌اکسید کربن

۱- مقدمه

سیستم سه تایی پیپرازین-دی‌اکسید کربن-آب و سیستم‌های مشابه که شامل جزء آلکانول آمین می‌باشند در صنعت تحت عنوان فرایندهای آمین شناخته می‌شوند. این فرایندهای بسیار مهم، از آنجا به وجود آمده‌اند که در صنایع نفت و گاز نیاز به خالص‌سازی و حذف دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن از جریان گازها ضرورت زیادی دارد و از این‌رو انجام تحقیقات روی آمین‌های جدید با قدرت جذب بالا همواره مورد نیاز می‌باشد. پیپرازین^۱ یک زنجیره حلقوی دارای دو عامل آمین بوده که به عنوان یک بهبود دهنده برای

سیستم‌های آمین مانند مخلوط متیل دی‌اتانول آمین- پیپرازین یا مونواتانول آمین- پیپرازین جهت افزایش سرعت انتقال جرم دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفته است. پیپرازین یک آلکانول آمین نیست، اما در فرایندهای آمین مانند سایر آلکانول آمین‌ها عمل می‌کند، از این‌رو این ماده را در فرایندهای آمین در دسته آلکانول آمین‌های نوع دوم طبقه بندی می‌کنند [۱]. پیپرازین به عنوان یکی از مهم‌ترین جاذب‌ها برای حذف گازهای اسیدی یا ترش و همچنین به عنوان یک افزودنی به حلال‌های متداول مانند متیل دی‌اتانول آمین یا AMP (۲- آمینو-۲- متیل-۱- پروپانول آمین) مطرح بوده و مورد توجه فراوان قرار گرفته است. پیپرازین از یک

1. Piperazine (Pz)

۱۰/۱ بار بدست آمد. در همین محدوده غلظت اثر افزودن پیپرازین تا ۰/۵ مولار بررسی شد و سپس پارامتر برهمکنش مدل با استفاده از برازش داده‌های تجربی بر روی مدل تعیین شدند. متوسط خطای به دست آمده توسط مدل ۱۸/۱ درصد در تمامی محدوده دما و فشار آزمایش بود. درکس و همکاران در سال ۲۰۰۵ [۱۰]، از معادله حالت الکترولیتی فارست و رنون^{۱۳} برای مدل‌سازی بخار-مایع سیستم آب-دی‌اکسید کربن-پیپرازین استفاده کردند. در این مدل برای به دست آوردن پارامترهای سیستم دو جزئی آب-پیپرازین از مدل یونیفک^{۱۴} استفاده شده است. استفاده از این پارامترها به دلیل عدم قطعیت آن‌ها در جواب مدل خطا ایجاد می‌کند. خطای این مدل حدود ۱۶ درصد گزارش شده است.

مک لی و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۱۴] تحقیقات خود را به گونه‌ای متفاوت با داده‌هایی که تا کنون بررسی شده ارائه دادند. آن‌ها سیستم را به گونه‌ای به کار گرفتند که غلظت پیپرازین بین ۶/۸-۴/۹ مولال تغییر می‌کند و اثر دماهای بالا را بر فشار جزئی دی‌اکسید کربن بررسی کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش دما در بارگذاری ثابت، فشار جزئی دی‌اکسید کربن با شیب تندی افزایش یافته و این امر باعث شده است که به شدت میزان انحلال دی‌اکسید کربن کاهش یابد. میزان خطای گزارش شده برای این مدل برابر با ۸/۳۱ درصد می‌باشد. این میزان خطا در مقایسه با داده‌های غلظت پایین بیشتر است.

مطالعه مدل‌سازی‌های صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که مدل‌های استفاده شده برای محلول‌های با غلظت مختلف پیپرازین خطای بالایی داشته و فقط برای غلظت‌های پایین خطا نسبتاً کمتر می‌باشد. بنابراین لازم است یک مدل الکترولیتی ارائه شود که بتواند برای غلظت‌های مختلف محلول پیپرازین دقت بالایی داشته باشد و به خوبی داده‌های تعادلی سیستم مورد نظر را پیش‌بینی کند. در این تحقیق با مطالعه مدل‌های ترمودینامیکی یک مدل دقیق براساس مدل پیتزر و معادله ویرال ارائه شده است. برای ارزیابی نتایج مدل برای مدل‌سازی سیستم آب-دی‌اکسید کربن - پیپرازین از داده‌های تجربی جدول (۱) استفاده شده است. همچنین نتایج مدل ارائه شده با مدل‌های مختلف ترمودینامیکی مقایسه شده است.

طرف ظرفیت بالایی در جذب گازهای اسیدی دارد و از طرف دیگر سرعت واکنش بالایی از خود نشان می‌دهد. تحقیقات متعددی در مورد کاربرد پیپرازین به عنوان حلال برای جذب گاز دی‌اکسید کربن انجام شده است. اغلب این تحقیقات در زمینه انحلال‌پذیری، سرعت جذب، سینتیک و مکانیزم جذب دی‌اکسید کربن در محلول آبی پیپرازین در غلظت‌های مختلف محلول می‌باشند [۲-۵].

دوگاس و روچل^۱ [۶]، بیشنوی و روچل^۲ [۷]، آرووا و صالح^۳ [۸]، ارماتچکو و همکاران^۴ [۹]، درکس و همکاران^۵ [۱۰]، کمپ و همکاران^۶ [۱۱]، دش و همکاران^۷ [۱۲]، سلیم کادوالا و همکاران^۸ [۱۳] و مک لی و همکاران^۹ [۱۴]، داده‌های تجربی وسیعی در شرایط مختلف عملیاتی دما، غلظت و فشار برای سیستم تعادلی پیپرازین - آب - دی‌اکسید کربن که در جدول (۱) لیست شده‌اند، ارائه کرده‌اند.

علاوه بر بررسی‌های تجربی، محققین مختلفی نیز این سیستم را به صورت نظری مورد مطالعه قرار داده‌اند. آرووا و صالح [۸] از مدل کنت و آیزنبرگ^{۱۰} برای محاسبه انحلال‌پذیری دی‌اکسید کربن در محلول آبی پیپرازین استفاده کرده‌اند. در این مدل تمامی واکنش‌های تعادلی در فاز مایع در نظر گرفته شده است. غیر ایده‌آل بودن فاز مایع به وسیله برازش ثابت‌های تعادل واکنش‌ها با داده‌های آزمایشگاهی انحلال‌پذیری در نظر گرفته شده است. میزان خطا برای سیستم مورد نظر ۱۵ درصد گزارش شده است.

زو و همکاران^{۱۱} [۱۹]، اثر پیپرازین را بر انحلال‌پذیری دی‌اکسید کربن در محلول آبی متیل دی اتانول آمین با استفاده از مدل پیتزری که توسط ادوارد و همکاران^{۱۲} [۵] به کار گرفته شده بود، بررسی کردند. در این کار ابتدا داده‌های انحلال‌پذیری در محدوده دمای ۳۱۳ تا ۳۷۳ کلوین برای محلول آبی متیل دی اتانول آمین در محدوده غلظت ۳ تا ۴/۲۸ مولار و محدوده فشار ۰/۸ تا

1. Dugas & Rochelle
2. Bishnoi and Rochelle
3. Aroua and Salleh
4. Ermatchkov et al.
5. Derks et al.
6. Kamps et al.
7. Dash et al.
8. Kadiwala et al.
9. McLees et. al.
10. Kent-Eisenberg
11. Xu et al.
12. Edwards et. al.

13. Furst and Renon
14. Unifac

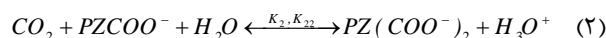
جدول ۱- داده های تجربی تعادل بخار- مایع سیستم پیپرازین-دی اکسید کربن- آب

منبع داده ها	سال	تعداد داده	m _{PZ}	T	بارگیری CO ₂	مراجع
درکس و همکاران	۲۰۰۵	۵۸	۰/۳-۰/۹	۲۹۸-۳۴۳	۰/۳-۱/۱	[۱۰]
آرووا و صالح	۲۰۰۴	۱۴۰	۰/۱۵-۱/۵	۲۹۸-۳۲۳	۰/۱۵-۱/۱	[۸]
مک لی و همکاران	۲۰۰۶	۳۷	۰/۳-۲	۲۶۳-۳۲۳	۰/۲-۱/۰۵	[۱۴]
دوگاس و روچل	۲۰۰۸	۱۲۵	۰/۹-۱۲	۳۱۳-۳۸۳	۰/۱-۱	[۶]
سلیم کادوالا و همکاران	۲۰۱۰	۴۲	۰/۴۵ و ۱/۸	۳۱۳-۳۴۳	۰/۸-۲/۰۸	[۱۳]
استفانی و همکاران	۲۰۱۰	۹۲	۴/۹۳-۹/۹۲	۳۷۳-۴۶۵	۰/۲۸۱-۰/۴۲۲	[۱]
کمپ و همکاران	۲۰۰۳	۴۸	۴ و ۲	۳۱۳-۳۹۳	۰/۵۴-۱/۶۴	[۱۱]
ارماتچکو و همکاران	۲۰۰۶	۱۸	۲-۴/۲	۳۵۳-۳۷۳	۰/۰۶-۰/۴۱	[۹]
هیلیارد	۲۰۰۸	۶۰	۰/۹-۵	۳۱۳ و ۳۳۳	۰/۱-۰/۴۵	[۱۵]
نگویان و همکاران	۲۰۰۸	۱۰۹	۰/۹-۱۲	۳۱۳ و ۳۹۳	۰/۱-۰/۴۴	[۱۶]
پلازا	۲۰۰۹	۷۵	۷/۴۳ و ۷/۹۴	۳۵۴-۵۴۳	۰/۳۱-۰/۴۲	[۱۷]
روچل و همکاران	۲۰۰۸	۴۰	۲-۱۲	۳۱۳-۳۷۳	۰/۲۲-۰/۴۱	[۶]
زو و همکاران	۲۰۱۱	۲۱۸	۴-۱۰	۳۷۳-۴۶۴	۰/۲-۰/۴۵	[۱۸]
دش و همکاران	۲۰۱۱	۳۱۵	۲-۴/۵	۲۹۸-۳۲۸	۰/۲-۳	[۱۲]

واکنش دی اکسید کربن با محلول آبی پیپرازین به شکل کربامیت پیپرازین و دی کربامیت پیپرازین می باشد. بر اساس مطالعات تخصصی انجام شده توسط بیشنوی و روچل^۱ در سال ۲۰۰۰ [۷] و ارماتچکو و همکاران^۲ [۹] در سال ۲۰۰۲ برای جذب دی اکسید کربن در محلول آبی پیپرازین واکنش های زیر پیشنهاد شده است: هیدرولیز مونو کربامات پیپرازین:



هیدرولیز دی کربامات پیپرازین:



۲- سیستم تعادلی پیپرازین-دی اکسید کربن- آب

در سیستم پیپرازین-دی اکسید کربن-آب اجزاء در فاز مایع به صورت مولکولی و یونی بوده و در فاز گاز اجزاء به صورت مولکولی پراکنده شده اند. توزیع اجزاء موجود در فازها در شکل (۱) ارائه شده است.

بخار	PZ	CO ₂	H ₂ O
	↓	↓	↓
	PZ	CO ₂	H ₂ O
	PZH ⁺	PZCOO ⁻	OH ⁻
	PZCOO ⁻	PZ(COO ⁻) ₂	H ⁺
مایع	PZ(COO ⁻) ₂	H ⁺ PZCOO ⁻	
	H ⁺ PZCOO ⁻	HCO ₃ ⁻	
		CO ₃ ⁻²	

شکل ۱- توزیع اجزاء مختلف سیستم

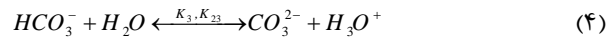
پیپرازین-دی اکسید کربن-آب در فاز مایع و بخار

1. Bishnoi and Rochelle
2. Ermatchkov et. al.

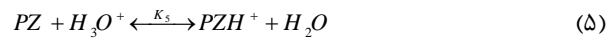
تشکیل بی کربنات:



تشکیل کربنات:



پروتون دار شدن پیپرازین:



پروتون دار شدن مونو کربامیت:



تجزیه آب:



ملاحظه شده است که واکنش‌های (۱) تا (۳) برگشت پذیر با سرعت واکنش محدود می‌باشند. واکنش‌های (۴) تا (۷) برگشت پذیر بوده و شامل تنها انتقال پروتون است [۱۰].

سینتیک واکنش آلکانول آمین‌های نوع اول و دوم با دی‌اکسید کربن را می‌توان با یک مکانیسم زویتریون^۱ توضیح داد. اگر چه پیپرازین یک آلکانول آمین نیست واکنش محلول آبی آن با دی‌اکسید کربن مطابق همین مکانیسم انجام می‌شود. این مکانیسم شامل واکنش دی‌اکسید کربن با پیپرازین برای تشکیل یک یون میانی زویتریون (PZH^+COO^-) می‌باشد که پس از آن به وسیله یک قلیا مانند PZ ، PZH^+ ، $PZCOO^-$ ، OH^- یا H_2O که در محیط واکنش حضور دارند، یک پروتون از آن جدا شده و یون کربامات پیپرازین ($PZCOO^-$) و پیپرازین پروتونه تولید می‌شود. از آنجایی که ثابت تعادلی پیپرازین عددی برابر ۹/۷۳ در دمای ۲۹۸ کلوین است این فرض که جدا شدن پروتون به صورت آبی و با سرعت بسیار بالا اتفاق می‌افتد، غیر واقعی نمی‌باشد [۱].

نویسندگان متعددی به نتیجه مشابه رسیده‌اند بنابراین ضریب سرعت k_{21} به عنوان یک ضریب سرعت ثابت برای تشکیل زویتریون

1. Zwitterion

و نیز جدا شدن پروتون از زویتریون برای واکنش (۱) در نظر گرفته می‌شود. به صورت مشابه، ضریب سرعت k_{22} به عنوان یک ضریب سرعت ثابت برای تشکیل دی‌کربامات پیپرازین به وسیله واکنش (۲) در نظر گرفته می‌شود. از این رو این صورت از نمایش واکنش‌ها امکان‌پذیری تشکیل محصولات میانی واکنش زویتریون را نادیده نمی‌انگارد [۱۴-۱۰].

۳- مدل ریاضی سیستم تعادلی

دی‌اکسید کربن - پیپرازین - آب

برای مدل‌سازی سیستم پیپرازین - دی‌اکسید کربن - آب، چهار اصل حاکم بر محلول‌های الکترولیت باید برای سیستم نوشته شود. این اصول عبارتند از موازنه جرم، موازنه بار، تعادل شیمیایی و تعادل فازی.

۳-۱ موازنه جرم

معادلات موازنه برای پیپرازین و دی‌اکسید کربن به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$m_{PZ} = m_{PZH^+} + m_{PZCOO^-} + m_{PZ(COO^-)_2} + m_{H^+PZCOO^-} \quad (8)$$

$$m_{CO_2} = m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{PZCOO^-} + m_{PZ(COO^-)_2} + m_{H^+PZCOO^-} \quad (9)$$

در روابط فوق مشاهده می‌گردد که میزان جرم ورودی با مقدار مجموع یون‌های تولید شده برابر است.

۳-۲ موازنه بار

در یک تعادل شیمیایی علاوه بر وجود موازنه جرم، می‌بایست تعادل در بار الکتریکی محلول نیز برقرار باشد. به این منظور معادله زیر برای موازنه بار کل سیستم نوشته شده است.

$$m_{PZH^+} + m_{H^+} + m_{H^+PZCOO^-} = 2m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{PZCOO^-} + 2m_{PZ(COO^-)_2} + m_{OH^-} \quad (10)$$

رابطه فوق نشان دهنده موازنه بار الکتریکی محلول و خنثی بودن

کل سیستم از لحاظ بار الکتریکی می باشد.

۳-۳ تعادل شیمیایی

برای سیستم پیرازین - دی اکسید کربن - آب واکنش های تعادلی به صورت زیر ارائه شده است.

$$\ln(K_i) = \frac{A_1}{T} + A_2 \ln(T) + A_3 T + A_4 \quad (18)$$

ثوابت A₁ تا A₄ که در جدول (۲) داده شده است، با انجام تحقیقات آزمایشگاهی در محدوده دمایی مشخص به دست آمده است. مقادیر ثابت تعادلی متفاوت می باشند و برای استفاده از آنها در سیستم های دیگر می بایست با حل معادلات برای سیستم مورد نظر درستی آنها را بررسی کرد و در مواردی باید این ثابت ها مجدداً محاسبه شوند. در این پژوهش مقادیر ثابت های تعادلی گوناگون در مدل سازی انجام شده تحت آزمون قرار گرفت و مقادیر بهینه برای این سیستم انتخاب گردید.

بعد از برقراری شرایط تعادلی سیستم در مدل می بایست ضرایب فعالیت کلیه اجزای مولکولی و یونی موجود در سیستم که تعداد آنها برابر با ۱۰ بوده محاسبه گردد. برای محاسبه این ضرایب فعالیت از مدل انرژی گیبس برای محلول های الکترولیت استفاده شده است [۲۴].

$$\frac{G^E}{n_w RT} = f_1(1) + \sum_e \sum_f m_e m_f (B_{ef}^0 + B_{ef}^1 \cdot f_2(1)) + \sum_e \sum_f \sum_g m_e m_f m_g T_{efg} \quad (19)$$

$$K_1 = \frac{m_{PZH^+} \cdot \gamma_{PZH^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-}}{m_{PZ} \cdot \gamma_{PZ} \cdot \alpha_{H_2O}} \quad (11)$$

$$K_2 = \frac{m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}}{m_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} \cdot \alpha_{H_2O}} \quad (12)$$

$$K_3 = \frac{m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}}{m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \quad (13)$$

$$K_4 = \frac{m_{PZCOO^-} \cdot \gamma_{PZCOO^-} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}}{m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot m_{PZ} \cdot \gamma_{PZ}} \quad (14)$$

$$K_5 = \frac{m_{PZ(COO^-)_2} \cdot \gamma_{PZ(COO^-)_2} \cdot m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{m_{PZCOO^-} \cdot \gamma_{PZCOO^-} \cdot m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \quad (15)$$

$$K_6 = \frac{m_{H^+ PZCOO^-} \cdot \gamma_{H^+ PZCOO^-}}{m_{PZCOO^-} \cdot \gamma_{PZCOO^-} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}} \quad (16)$$

$$K_7 = \frac{m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-}}{\alpha_{H_2O}} \quad (17)$$

در روابط ثابت های تعادل، عبارت مربوط به هر جزء حاضر در محلول

جدول ۲- پارامترهای ضرایب ثوابت تعادل

واکنش ها	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	مراجع
$PZ + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} PZH^+ + OH^-$	-۳۴۹۱۰/۹	-۷۴/۶۰۲	۰	۵۱۴/۳۱۴	[۱۲]
$CO_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} HCO_3^{2-} + H^+$	-۱۲۰۹۲/۱	-۳۶/۷۸۱۶	۰	۲۳۱/۴۶۵	[۲۰]
$HCO_2^- \xrightleftharpoons{K_3} CO_3^{2-} + H^+$	-۹۱۳۷/۲۵۸	-۱۸/۱۱۱۹	-۰/۰۲۲۵	۱۱۶/۷۳۷	[۲۱]
$PZ + HCO_3^- \xrightleftharpoons{K_4} PZCOO^- + H^+$	۹۲۸۸/۲	۰	۰	-۴۱/۶۱۸۵	[۲۲]
$PZCOO^- + HCO_2^- \xrightleftharpoons{K_5} PZ(COO^-)_2 + H^+$	۱۷۶۹/۴	-۱/۴۶۷	۰/۰۰۲۴	-۱۱/۵۶۳	[۲۳]
$PZCOO^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_6} H + PZCOO^-$	-۳۹۶۱	۰	۰	-۱۳/۰۴۱	[۷]
$H_2O \xrightleftharpoons{K_7} H^+ + OH^-$	-۱۳۴۴۵/۹	-۲۲/۴۷۷۳	۰	۱۳۲/۸۹۹	[۲۰]

$$f_2^0 = \exp(-2\sqrt{I}) \quad (25)$$

در روابط فوق f_1^0 و f_2^0 توابعی دیگر بر حسب قدرت یونی می‌باشند که در بسط ویریاال مربوط به ضریب فعالیت آب در سیستم پپرازین-دی‌اکسید کربن-آب وارد می‌شوند که در محاسبه مقادیر ضرایب فعالیت مربوط به یون‌ها به آن‌ها اشاره گردیده است. در ادامه می‌بایست ضرایب فعالیت و فعالیت برای اجزای سیستم محاسبه شوند. به این منظور در رابطه (۲۶) ضریب فعالیت برای آب محاسبه می‌شود و در روابط (۲۷) تا (۳۴) مقادیر ضرایب فعالیت برای کلیه اجزاء حاضر در محلول الکترولیت بجز آب محاسبه می‌گردد.

$$\ln(a_w) = -M_w \left[f_1^0 + \sum_e \sum_f m_e \cdot m_f (B_{ef}^0 + B_{ef}^1 \cdot f_2^0) + 2 \sum_e \sum_f \sum_g m_e m_f m_g T_{efg} \right] - \ln \left(1 - M_w \sum_i m_i \right) \quad (26)$$

$$\ln(\gamma_{H^+}) = \ln(\gamma_{OH^-}) = f_1^\gamma - f_2^\gamma (m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(1)} + m_c \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) \quad (27)$$

$$\ln(\gamma_{PZ}) = 2(m_p \cdot B_{PP}^{(0)} + m_c (B_{CP}^{(0)} + B_{CP}^{(1)} \cdot f_2)) - 3(2 \cdot m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(2)} + m_c \cdot m_c \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (28)$$

$$\ln(\gamma_{PZH^+}) = f_1^\gamma + 2(m_p \cdot B_{PP}^{(0)} + m_c (B_{CP}^{(0)} + B_{CP}^{(1)} \cdot f_2)) - f_2^\gamma (m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(1)} + m_c \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(2 \cdot m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(0)} + m_c \cdot m_c \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (29)$$

$$\ln(\gamma_{PZCOO^-}) = f_1^\gamma + 2(m_p \cdot B_{PP}^{(0)} + m_p \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2)) + m_c \cdot (B_{CP}^{(0)} + B_{CP}^{(1)} \cdot f_2) - f_2^\gamma (m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(1)} + m_c \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(2 \cdot m_p \cdot m_p \cdot B_{PC}^{(2)} + 2 \cdot m_p \cdot m_c \cdot (B_{PC}^{(2)} + B_{CP}^{(2)}) + m_c \cdot m_c \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (30)$$

$$\ln(\gamma_{PZ(COO^-)_2}) = \ln(\gamma_{PZH^+COO^-}) = 4f_1^\gamma + 2(m_p \cdot B_{PP}^{(0)} + m_p \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2)) + m_c \cdot (B_{CP}^{(0)} + B_{CP}^{(1)} \cdot f_2) - 4f_2^\gamma (m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(1)} + m_c \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(m_p \cdot m_p \cdot B_{PC}^{(2)} + 2 \cdot m_p \cdot m_c \cdot (B_{PC}^{(2)} + B_{CP}^{(2)}) + m_c \cdot m_c \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (31)$$

در این رابطه m_e و m_f و m_g به ترتیب مولالیت‌ها اجزاء e, f, g می‌باشند. B_{ef}^0 و B_{ef}^1 پارامترهای برهمکنش دوتایی و T_{efg} پارامترهای برهمکنش سه تایی می‌باشند. حال با استفاده از مشتقات جزئی انرژی گیبس، ضرایب فعالیت تک تک اجزاء محاسبه می‌شوند [۲۵].

$$\ln(\gamma_i) = f_1^\gamma \cdot z_i^2 + 2 \cdot \sum_e m_e \left(\sum_f \frac{\partial m_f}{\partial m_i} (B_{ef}^0 + B_{ef}^1 \cdot f_2^\gamma) \right) - f_2^\gamma \cdot z_i^2 \sum_e \sum_f m_e \cdot m_f \cdot B_{ef}^1 - \sum_e \sum_f m_e \cdot m_f \left(\sum_g \frac{\partial m_g}{\partial m_i} T_{efg} \right) \quad (20)$$

در رابطه فوق برای به دست آوردن ضریب فعالیت از بسط معادله ویریاال استفاده شده است. B_{ef}^0 و B_{ef}^1 به ترتیب ضرایب برهمکنش صفرم و اول ویریاال و T_{efg} ضریب برهمکنش دوم ویریاال می‌باشد. f_1^γ و f_2^γ توابعی بر حسب قدرت یونی می‌باشند. قدرت یونی از مجموع حاصل ضرب مولالیت‌ها یون در میزان بار آن بدست می‌آید.

$$I = \frac{1}{2} (m_{PZH^+} + m_{H^+} + m_{OH^-} + 4 \cdot m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} \cdot m_{PZCOO^-} + 4 \cdot m_{PZ(COO^-)_2} + m_{H^+PZCOO^-}) \quad (21)$$

رابطه فوق برای بیان قدرت یونی محلول الکترولیت، برگرفته از رابطه (۱۹) می‌باشد که برای سیستم پپرازین-دی‌اکسید کربن-آب بسط داده شده است. با داشتن مقدار قدرت یونی، توابع f_1^γ ، f_2^γ و f_1^0 محاسبه می‌شوند.

$$f_1^\gamma = A_\theta I \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + \ln(\gamma_{HCO_3})) = f_1^\gamma + 2mp \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2) (m_p \cdot m_c \cdot B_{PC}^{(1)} + m_c \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(m_p + 2 \cdot m_p \cdot m_p \cdot m_c \cdot B_{CP}^{(2)}) \cdot 2\sqrt{I} \quad (22)$$

$$f_2^\gamma = \frac{1}{4 \cdot I^2} [1 - (1 - 2\sqrt{I} + 9.1) \cdot \exp(-2\sqrt{I})] \quad (23)$$

$$f_1^0 = A_\theta \frac{2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} \quad (24)$$

1. Interaction Parameters

توجه به روابطی که برای مولالیت و ضریب فعالیت تعریف گردید، برای سیستم، ۲۱ معادله و ۲۱ مجهول وجود دارد (۱۰ مجهول برای مولالیت، ۱۰ مجهول برای ضریب فعالیت و یک مجهول برای فعالیت آب)، اگر برای این سیستم به صورت همزمان ۲۱ معادله (هفت معادله برای تفکیک پذیری، دو معادله موازنه جرم، یک معادله موازنه بار، ده معادله ضریب فعالیت و یک معادله فعالیت آب) حل شود، مجهولات بدست می آیند.

جدول ۳- ثوابت ضرایب هنری برای دی اکسید کربن [۸]

اجزاء	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
دی اکسید کربن	-۶۷۸۹/۰۴	-۱۱/۴۵۱۹	-۰/۰۱۰۴۵	۹۴/۴۹

برای محاسبه ضرایب فوگاسیته که در معادله (۳۵) استفاده شده از معادله (۳۸) استفاده می شود که در این معادله ضرایب ویرال تابع دما بوده و برای ضرایب دوتایی از ضرایب ویرال اجزاء خالص بهره گیری می شود [۸].

$$\ln(Q_i) = (2 \sum_j Y_j B_{ij} - B_{mix}) \frac{P}{RT} \quad (38)$$

ضرایب دوم ویرال برای اجزاء خالص در روابط (۳۹) تا (۴۲) آمده است.

$$B_{Pz} = -523657.10 \times T^2 + 333.59 \times T - 5.30 \quad (39)$$

$$B_{H_2O} = -0.071 \times T^2 - 41.848 \times T - 5278.5 \quad (40)$$

$$B_{CO_2} = -0.0036 \times T^2 - 3.077 \times T - 722.06 \quad (41)$$

$$B_{H_2} = -0.0005 \times T^2 - 0.4683 \times T - 101.53 \quad (42)$$

ضرایب دوتایی ویرال B_{ij} از رابطه (۴۳) به دست آمده است [۸].

$$B_{ij} = A - \frac{B}{T^2} - \frac{C}{T} \quad (43)$$

در این رابطه ضرایب A، B و C برای سیستم پیپرازین- دی اکسید کربن- آب در جدول (۴) داده شده است [۸].

$$\ln(\gamma_{CO_2}) = 2m_p \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2) + 3(m_p \cdot m_p \cdot B_{PC}^{(2)} + 2m_p \cdot m_C \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (32)$$

$$\ln(\gamma_{HCO_3}) = f_2^\gamma + 2m_p \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2) - f_2^\gamma (m_p \cdot m_C \cdot B_{PC}^{(1)} + m_C \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(m_p \cdot m_p \cdot B_{PC}^{(2)} + 2m_p \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (33)$$

$$\ln(\gamma_{HCO_3}) = 4f_1^\gamma + 2m_p \cdot (B_{PC}^{(0)} + B_{PC}^{(1)} \cdot f_2) - 4f_2^\gamma (m_p \cdot m_C \cdot B_{PC}^{(1)} + m_C \cdot m_p \cdot B_{CP}^{(1)}) + 3(m_p \cdot m_p \cdot B_{PC}^{(2)} + 2m_p \cdot m_p \cdot m_C \cdot B_{CP}^{(2)}) \quad (34)$$

ضرایب برهمکنش بین یون ها که در معادلات فوق آمده از داده های بوگی و ایلویوتا استفاده شده است [۲۴].

۳-۴ تعادل فاز

در تعادل فاز برای سیستم مورد نظر معادلات برای جزء دی اکسید کربن نوشته می شود:

$$Y_{CO_2} \cdot Q_{CO_2} \cdot P = m_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} \cdot H_{CO_2} \quad (35)$$

در رابطه فوق H_{CO_2} ضریب هنری و Q_{CO_2} فوگاسیته دی اکسید کربن می باشد. ضرایب فوگاسیته گازهای جذب شونده تابع خصوصیات دیگر اجزاء موجود در فاز گاز می باشند. معادله ضرایب هنری برای اجزاء جذب شونده توسط معادلات (۳۶) و (۳۷) تعریف می شوند:

$$\ln(H_{CO_2}) = \ln(H^{sat}) + \frac{V_a^\infty (P - P^s)}{RT} \quad (36)$$

$$\ln(H^{sat}) = \frac{D_1}{T} + D_2 \ln(T) + D_3(T) + D_4 \quad (37)$$

ثوابت ضرایب هنری برای دی اکسید کربن در جدول (۳) داده شده است [۹]. در این مدلسازی فرض شده که فراریت پیپرازین ناچیز بوده و لذا فشار جزئی تعادلی پیپرازین ناچیز فرض شده است. با

1. Bougie and Iliuta

جدول ۴- ثوابت ضرایب دوتایی ویریال برای سیستم پیپرازین- دی اکسید کربن- آب

B_{ij}	A	B	C
PZ-H ₂ O	۷/۸۶	۱۶۱۳۵۱۳/۴	۴۴۵۲/۹۲
PZ-CO ₂	-۴۱/۶۳	۴۷۷۹۱۴۱	۲۸۲۴۰/۶۰
CO ₂ -H ₂ O	۳۵/۶۷۸۲۲	۲۱۱۲۹۲۴	۱/۸۶۹۸۸

۴- روش حل معادلات مدل

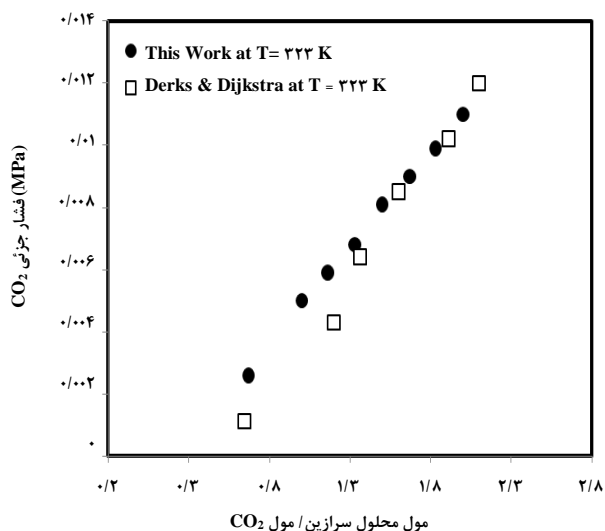
معادلات حاصل از مدل سازی سیستم آب - پیپرازین - دی اکسید کربن شامل ۲۱ معادله خطی و ناخطی بوده که لازم است به طور همزمان حل شوند. برای حل همزمان معادلات از روش حل دستگاه معادلات ناخطی نیوتن استفاده شده است.

$$[x_{i+1}] = [x_i] - \frac{[f(x_i)]}{D[f(x_i)]} \quad (44)$$

که در آن $Df[x_i]$ ماتریس جاکوبین معادلات می باشد. ماتریس جاکوبین شامل مشتقات تک تک معادلات نسبت به همه مجهولات می باشند. برای سیستم حاضر ابعاد این ماتریس ۲۱ در ۲۱ می باشد. $[f(x_i)]$ ماتریس معادلات سیستم بوده و $[x_{i+1}]$ و $[x_i]$ ماتریس مجهولات در مراحل i و $i+1$ می باشد. برای حل در $i=0$ ابتدا به مقادیر تمامی مجهولات حدس اولیه داده می شود. با این حدس ماتریس های توابع و جاکوبین محاسبه شده و در معادله ۴۴ جاگذاری شده و مقادیر جدید برای مجهولات بدست می آیند. این روش ادامه پیدا می کند تا مقادیر مجهولات در مراحل بعدی دیگر تغییر نکنند. شرط متوقف کردن الگوریتم حل معادلات در این تحقیق، این است که تمامی معادلات تا 10^{-15} صفر شوند. در این صورت الگوریتم حل معادلات متوقف شده و جوابها بدست می آید. لازم به ذکر است که حدس های اولیه نباید خیلی پرت و یا دور باشند چون روش نیوتن به حدس های اولیه بسیار حساس است.

۵- بحث و نتایج

معادلات مدل ارائه شده در دو حالت می توانند حل شوند. در حالت اول فشار جزئی دی اکسید کربن و دمای فاز گاز مشخص فرض شده و با این اطلاعات می توان غلظت های تعادلی اجزای مولکولی و یونی را در فاز مایع محاسبه نمود. در حالت دوم با فرض مشخص بودن دما و پارامتر بارگیری دی اکسید کربن و غلظت محلول پیپرازین در فاز مایع می توان با استفاده از حل معادلات، فشار جزئی دی اکسید کربن در فاز گاز و همچنین مقادیر اجزاء مولکولی و یونی اجزاء در فاز مایع را محاسبه کرد. در این تحقیق با مشخص بودن دما و فشار جزئی دی اکسید کربن در فاز گاز اطلاعات فاز مایع محاسبه شده است. شکل های (۲) و (۳) نمودار فشار جزئی دی اکسید کربن بر حسب بارگذاری دی اکسید کربن رسم شده است. در این نمودارها غلظت پیپرازین ثابت و برابر ۰/۳ مولال می باشد. مقادیر گزارش شده در دماهای ۳۱۸، ۳۲۳ و ۳۲۸ کلین می باشند. نتایج نشان می دهند که در دما و غلظت ثابت پیپرازین، با افزایش بارگذاری دی اکسید کربن، فشار جزئی دی اکسید کربن افزایش می یابد. با توجه به اینکه داده های تعادلی مدل و داده های تجربی در برخی نقاط کاملاً منطبق بوده و با شیب نزدیک به هم افزایش می یابند، مدل مطابقت خوبی با داده های تجربی از خود نشان می دهد.



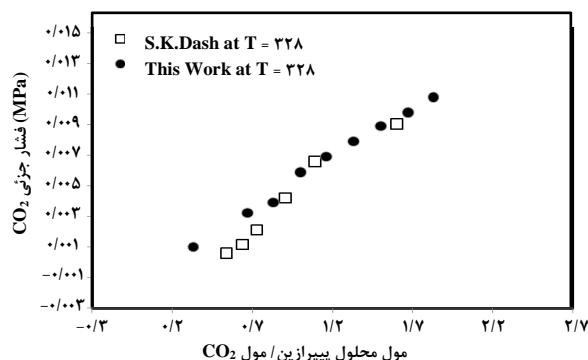
شکل ۲- مقایسه داده های مدل در دمای ۳۲۳ کلین و غلظت ۰/۳ مولال پیپرازین با داده های تجربی درکس و همکاران [۲۰]

جدول ۵- نتایج حاصل از مدلسازی ترمودینامیکی و میزان خطای مدل ارائه شده

منبع	مرجع	دما	مولالیته پیپرازین	بارگذاری	تعداد داده	درصد خطا
دش و همکاران	[۱۲]	۳۱۳-۳۲۸	۰/۳-۴	۰/۲-۱/۲	۱۴۱	۴/۴۲
دش و همکاران	[۱۲]	۳۱۳-۳۲۸	۴-۶/۸	۰/۲-۱/۲	۳۱	۱۸/۶۳
درکس و همکاران	[۱۰]	۳۱۳-۳۳۳	۰/۳-۰/۹	۰/۳-۱/۱	۳۲	۰/۴۶
آورا و صالح	[۸]	۳۱۳-۳۳۳	۰/۵-۱/۵	۰/۱۵-۱/۱	۲۴	۱۴/۳۶
مک لی	[۱۴]	۳۱۳-۳۲۳	۰/۳-۲	۰/۱-۱/۰۵	۱۱	۵/۳۶
استفانی و همکاران	[۱]	۳۱۳-۳۳۳	۰/۹-۴/۸	۰/۱-۱	۳۸	۱/۹۳
روچل	[۷]	۳۱۳-۳۳۳	۵-۱۲	۰/۱-۱	۱۷	۱۶/۶۱
زو و همکاران	[۱۸]	۳۸۳-۴۵۳	۴/۹-۶/۸	۰/۲-۰/۵	۶۹	۸/۲۹
سلیم کادویلا	[۱۳]	۳۱۳-۳۳۳	۰/۴۵-۱/۸	۰/۸-۲/۰۸	۱۳	۹/۳۱
کل داده‌ها و میانگین درصد خطای مطلق داده‌ها						۳۷۶

همان‌گونه که در جدول (۵) مشاهده می‌شود مدل مورد مطالعه، بعد از غربال مناسبی بر روی داده‌ها، در مجموع ۳۷۶ داده متوسط، خطایی به میزان ۷/۱۸ درصد ایجاد نموده‌اند. که به علت پراکندگی داده‌های تجربی مقدار مناسبی می‌باشد. در جدول (۶) خطای مدل‌های مختلف ترمودینامیکی برای سیستم حاضر برای داده‌های مختلف تجربی ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند مدل‌های استفاده شده برای غلظت‌های بالا و پائین محلول دارای خطای بیشتری می‌باشند. مقایسه نتایج مدل توسعه یافته در این تحقیق با نتایج مدل‌های مختلف ارائه شده در جدول (۶) نشان می‌دهد که مدل حاضر برای سیستم مدلسازی شده دقت بیشتری دارد. از مزایای مدل پیتر توانایی این مدل در پیش‌بینی غلظت تمامی اجزای موجود در محلول اعم از یونی و مولکولی می‌باشد. شکل (۴) یک نمونه منحنی تعادلی اجزای فاز مایع به تفکیک یونی برای سیستم پیپرازین-دی‌اکسید کربن-آب را در دمای ۳۱۳ کلوین نشان می‌دهد. در دسترس بودن اطلاعات توزیع یونی زمانی ارزش خود را نشان می‌دهد که پیش‌بینی سرعت جذب گاز اسیدی درون محلول آمین در مدنظر باشد.

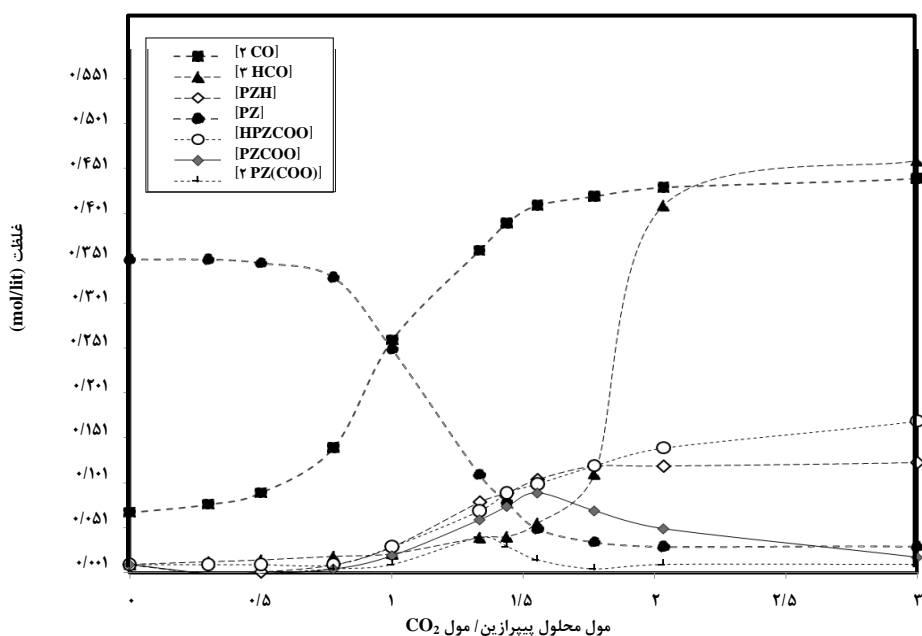
چنانکه در شکل (۴) مشاهده می‌شود حضور یون $PZ(COO)_2$ در محلول هیچ‌گاه تعیین کننده برای جابجایی تعادل نخواهد بود. یون‌های $PZCOO^-$ و PZH^+COO^- در محلول در بارگذاری‌های کم



شکل ۳- مقایسه داده‌های مدل در دمای ۳۲۸ کلوین و غلظت ۰/۳ مولال پیپرازین با داده‌های تجربی دش و همکاران [۱۳]

جدول ۶- نتایج مدل‌های ترمودینامیکی در غلظت‌های مختلف محلول پیپرازین

مدل‌ها	غلظت محلول (مولار)	داده‌های تجربی	درصد خطا
کنت ایزنبرگ [۸]	۰/۱ - ۱	[۸]	۱۵
لکترولیت NRTL	۴/۵ - ۰/۲	[۷] و [۱۰] و [۱۲]	۱۲
معادله حالت الکترولیت (EOS) [۱۱]	۰/۶ - ۰/۲	[۷-۸], [۱۰]	۱۶
پیتر [۲۷]	۱ - ۰/۱	[۷]	۲۲



شکل ۴- غلظت اجزاء یونی جذب دی اکسید کربن در محلول پپیرازین در دمای ۳۱۳ کلوین و غلظت ۰/۳۵ مولال پپیرازین

عملیاتی با دقت بالا پیش‌بینی می‌کند. متوسط خطای مدل برای ۳۷۶ داده تجربی ۷/۱۸ درصد بدست آمد. همچنین نتایج مدل ارائه شده با مدل‌های مختلف ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل ارائه شده دقت بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها دارد. با توجه به وجود داده‌های تجربی فراوان برای سیستم مورد مطالعه، پیشنهاد می‌گردد برای کاهش خطا، از روش‌های عددی مانند شبکه‌های عصبی برای شبیه‌سازی سیستم تعادلی پپیرازین - دی اکسید کربن - آب استفاده شود.

مراجع

- [1] Freeman, S. A., Dugas, R., Wagener, D. H. V., Nguyen, T., Rochelle, G. T., "Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine", International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 119-124 (2010).
- [2] Kohl, A., Nielsen, R., "Gas purification", 5th Edition, Gulf publications company (1997).
- [3] Danckwerts P.V., "Gas-Liquid Reactions" McGraw-Hill Book Company (1970).
- [4] Taylor, R., Krishna R., "Multicomponent mass transfer", Wiley & Sons Inc., New York (1993).
- [5] Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J. M., "Vapor-Liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes", AIChE Journal, 21, 249-257 (1975).

حضور دارند اما مقدار آن‌ها ناچیز است در بارگذاری‌های بالاتر این یون‌ها شروع به تولید می‌کنند و در بارگذاری‌های بالاتر از ۱/۵ که مقداری تئوری است، یون کربامات پپیرازین به یون کربامات پپیرازین پروتونه تبدیل می‌شود. تفکیک مشابهی توسط دیگر محققان از جمله بیشنوی و روچل [۷] و پرز و سولادو [۲۶] صورت گرفته است که توانایی پیش‌بینی تفکیک یونی را تایید می‌کند و نشان می‌دهد که مدل موجود می‌تواند خواص معینی از محلول الکترولیت را پیش‌بینی کند.

۶- نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک مدل ترمودینامیکی بر اساس مدل الکترولیت پیترز و معادله حالت ویربال ارائه گردید. مدل ارائه شده برای مدل‌سازی سیستم تعادلی آب-پپیرازین-دی اکسید کربن استفاده گردید. معادلات مدل شامل مجموعه‌ای از معادلات خطی و ناخطی بوده که با استفاده از روش دستگاه معادلات ناخطی نیوتن به طور همزمان حل گردید. مدل برای غلظت‌های مختلف محلول پپیرازین مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل ارائه شده به خوبی داده‌های تعادلی سیستم مورد نظر را در شرایط مختلف

- [6] Dugas, R., Rochelle, G. T., "Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanol amine and piperazine", in: GHGT-9 Conference, (2008).
- [7] Bishnoi, S., Rochelle, G. T., "Thermodynamics of Piperazine/Methyldiethanolamine/Water/ Carbon Dioxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 604-612 (2002).
- [8] Aroua, M. K., Salleh, R. M., "Solubility of CO₂ in Aqueous Piperazine and its Modeling Using The Kent-Eisenberg Approach", *Chemical Engineering Technology*, 27, 65-70 (2004).
- [9] Ermatchkov, V., Kamps, P. S. A., Maurer, G., "Chemical equilibrium constants for the formation of carbamates in (carbon dioxide-piperazine-water) from 1H-NMR-spectroscopy", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, 1277-1289 (2002).
- [10] Derks, P. W. J., Dijkstra, H. B. S., Hogendoorn, J. A., Versteeg, G. F., "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Piperazine Solutions", *American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal*, 51, 2311-2327 (2005).
- [11] Kamps, P. S. A., Xia, J., Maurer, G., "Solubility of CO₂ in (H₂O -piperazine) and in (H₂O - MDEA - piperazine)", *AIChE Journal*, 49, 2662-2670 (2003).
- [12] Dash, S. K., Samantab, A., Samantac, A. N., Bandyopadhyay, S. S., "Vapour liquid equilibria of carbon dioxide in dilute and concentrated aqueous solutions of piperazine at low to high pressure", *Fluid Phase Equilibria* 300, 145-154 (2011).
- [13] Kadiwala, S., Rayer, A. V., Henni, A., "High pressure solubility of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions", *Fluid Phase Equilibria* 292, 20-28 (2010).
- [14] McLees, J. A., Jr., B. S., "Vapor-Liquid Equilibrium of Monoethanolamine /Piperazine/Water at 35 - 70 C", Msc Thesis, University of Texas at Austin, (2006).
- [15] Hilliard, M., "A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas", Ph.D. Dissertation in the university of texas at austin (2008).
- [16] Nguyen, B. T., "Thermodynamics of Piperazine", Quarterly Report, The University of Texas at Austin April 18, (2008).
- [17] Plaza, J. M., "Modeling absorption of CO₂ using amines", PhD Thesis, The university of texas at austin, (2009).
- [18] Xu, Q., "Thermodynamics of CO₂ Loaded Aqueous Amines", PhD Thesis, The University of Texas at Austin, (2011).
- [19] Xu, G. W., Zhang, C. F., Qin, S. J., Gao, W. H., Liu, H. B., "Gas-Liquid Equilibrium in a CO₂-MDEA-H₂O System and the Effect of Piperazine on It", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 1473-1477, (1998).
- [20] Derks, P. W. J., Dijkstra, H. B. S., Hogendoorn, J. A., Versteeg, G. F., "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Piperazine Solutions", *AIChE Journal*, 51, 2311-2327 (2005).
- [21] Posey, M. L., Rochelle, G. T., "A thermodynamic model of methyldiethanolamine- CO₂-H₂S-water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3944-3953 (1997).
- [22] Vahidi, M., Matin, N. S., Goharrokhi, M., Masih Hosseini, J., Abedinzadegan Abdi, M., Najibi, S. H., "Correlation of CO₂ solubility in N-methyldiethanolamine + piperazine aqueous solutions using extended Debye-Huckel model", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 1272-1278 (2009).
- [23] Cullinane, J. T., Rochelle, G. T., "Thermodynamics of Aqueous Potassium Carbonate, Piperazine, and Carbon Dioxide", *Fluid Phase Equilibria*, 227, 197-213 (2005).
- [24] Bougie, F., Iliuta, M. C., "CO₂ Absorption in Aqueous Piperazine Solutions: Experimental Study and Modeling", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 1547-1554 (2011).
- [25] Krop, J., "New Approach to Simplify the equation for the Excess Gibbs Free Energy of Aqueous Solution of Electrolytes Applied to the Modeling of the NH₃-CO₂-H₂O Vapor-Liquid Equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, 163, 209-229 (1999).
- [26] Perez-Salado Kamps, A., Xia, J., Maurer, G., "Solubility of CO₂ in (H₂O -piperazine) and in (H₂O - MDEA - piperazine)", *AIChE Journal*, 49, 2662-2670, (2003).