بررسي و مطالعه حلاليت دي اكسيد كربن در حلال‌هاي آلي در دماهاي پايين

محمد نيكوكار *،حسن پلوانزاده، غلامرضا پازوكي
دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده فني و مهندسي، بخش مهندسي شيمي، صندوق پستي ۱٤۱۵۵-٤۸۳۸

چكيده

تعيين اطلاعات آزمايشگاهي دقيق از مقدار حلاليت دي اكسيد كربن در حلال‌هاي مختلف نقش مهمي در توليد متانول، وينيل استات، يخ خشك و همچنين در طراحي دستگاههاي جذب جهت خالص سازي گازها دارد. همچنين دي اكسيد كربن به طور گسترده‌اي در فرآيندهاي فوق بحراني كاربرد دارد. از طرفي با توجه به اينكه حلاليت دي اكسيد كربن در حلال‌هاي آلي در گستره دماهاي پايين در مراجع كمتر يافت مي‌شود و در اين گستره دمايي، حلاليت معمولاً افزايش مي‌يابد. حلاليت دي اكسيد كربن در حلال‌هايي نظير اتيل استات، دي متيل فرماميد، تولوئن و نرمال هپتان در گستره دمايي (۲۵۸/۱۵-۲۷۸/۱۵ k) و فشار يك اتمسفر توسط دستگاه پيوسته اندازه‌گيري حلاليت اندازه‌گيري شد. سپس با توجه به مقادير فوق و با استفاده از مدل‌هاي ترموديناميكي نظير ويلسون، NRTL، NRTL-NRF حلاليت تئوري با توجه به روش بينه سازي ماركوارت محاسبه شد. البته لازم به ذكر است مدل NRTL-NRF براي اولين بار براي بررسي حلاليت گاز در حلال‌هاي آلي استفاده شده است همچنين ثابت هنري به عنوان پارامتر مهم در حلاليت محاسبه و رابطه تجربي براي آن پيشنهاد شد.

واژه‌هاي كليدي: حلاليت، دي اكسيد كربن، حلال‌هاي آلي، مدلسازي، دماهاي پايين

Key Words: Solubility, Carbon Dioxide, Organic Solvent, Modeling, Low Temperature

مقدمه

جذب گازهاي اسيدي چون CO_2 از جريان گازها به لحاظ مسائل خورندگي، آلودگي محيط زيست و ناخالصي محصولات يك فرايند عادي صنعتي است كه گستره وسيعي از فرآيندها را در صنايع پالايش، پتروشيمي و توليد مواد صنعتي در برمي‌گيرد. گازهاي طبيعي، گازهاي حاصل از سوخت‌هاي مصنوعي و گازهاي حاصل از تقطير زغال سنگ مثال‌هايي از مخلوط‌هاي گازهاي صنعتي هستند كه بايد گازهاي اسيدي چون CO_2 از آنا جدا شود.

فرآيندهايي نظير توليد دي‌اكسيد كربن جامد يا يخ خشك جهت مصرف به عنوان خنك كننده در راكتورهاي هسته‌اي، توليد مواد شيميايي نظير متانول، وينيل استات، اسيد سالسيلك، كربنات پتاسيم، بي‌كربنات پتاسيم، بي‌كربنات سديم، استيلن و اولفين فرآيندهايي هستند كه جذب CO_2 در آنا از اهميت ويژه‌اي برخوردار است.

جداسازي اين مخلوط‌ها به وسيله عمل تقطير ساده ممكن نيست زيرا اين مخلوط‌ها داراي نقطه جوش پايين هستند يا از هيدروكربن‌هاي هم خانواده مي‌باشند كه در اين صورت داراي نقطه جوش نزديك به هم بوده و جداسازي آنا به روش تقطير غير ممكن است.

مناسبترين روش جداسازي گازها در صنعت استفاده از فرآيندهاي جذب فيزيكي و جذب شيميايي است. اگر فشار جزئي گازهاي اسيدي در مخلوط گازي بالا باشد از جذب فيزيكي و اگر فشار جزئي در مخلوط پايين باشد از جذب شيميايي استفاده مي‌شود.

در اين فرآيندها،حلال مناسب و مخلوط گازي را در دو جهت مختلف از برج‌هاي جذب عبور مي‌دهند كه با توجه به حلال مورد استفاده، گاز موردنظرراجداميكنند.بنابراين‌داشتن‌اطلاعات‌آزمايشگاهي‌دقيق ازمقدارحلاليت CO_2 در حلال‌هاي مختلف نقش مهمي در طراحي دستگاههاي جذب جهت خالص نمودن گازها و نيز طراحي راكتورهاي شيميايي دارد. در اكثر كتب و مقاله‌اي ترموديناميكي، حلاليت گازها در گستره‌هاي مختلف درجه حرارت و فشار اندازه‌گيري شده است [۱۵]. همچنين به علت اينكه حلاليت دي‌اكسيد كربن در حلال‌هاي آلي در گستره دماهاي پايين در مراجع كمتر يافت مي‌شود. بررسي حلاليت دي اكسيد كربن در درجه حرارتاي پايين ضروري به نظر مي‌رسد.

William و Field با بررسي حلاليت CO_2 در تولوئن، يك مدل رياضي جهت بررسي ميزان حلاليت CO_2 ارائه نمودند [۱].

Prausnitz و همكاران حلاليت CO_2 را در الكان‌هاي غير حلقوي اندازه‌گيري كردند [۲].

---

* عهده‌دار مكاتبات

Harustiak و Kaszonyi حلاليت CO_2 را در حلال‌هاي آلي شامل گروههاي كربوكسيل نظير وينيل استات و در مخلوط وينيل استات و اسيد استيك بررسي نمودند [۳].

YoGish حلاليتCO_2 را در بعضي از حلال‌هاي فيزيكي مورد مطالعه قرار داد [٤].

Li و Mather حلاليتCO_2 را در مخلوط آلكانول آمين‌ها پيش‌بيني نمودند [٥].

Vetere يك روش تجربي جهت ارزيابي حلاليت گازها از جمله CO_2 در حلال‌هاي قطبي و غير قطبي ارائه كرد [٦].

Yau و Tsai حلاليت CO_2 را در حلال‌هاي حلقوي پيش‌بيني كردند [۷].

Hayduk و پلوانزاده حلاليت H_2S و CO_2 را در حلال‌هاي مختلف بررسي نمودند [۸]. همچنين پلوانزاده و همكاران حلاليت CO_2 را در گستره دمايي (۳۲۰ K – ۲۷۸/۱۵) در حلال‌هاي چون تولوئن، اتانل و بنزن اندازه‌گيري نمودند [۹]. پلوانزاده و نيكوكار حلاليت CO_2 را در حلالهاي مختلف در گستره دمايي (۲۷۸/۱۵ K – ۲۵۸/۱۵) بررسي و با توجه به نتايج آزمايشگاهي، يك مدل ترموديناميكي را براي پـيش بيني حلاليت CO_2 توسعه دادند [۱۲،۱۱،۱۰].

با توجه به اينكه عمليات جذب در دماهاي پايين بازدهي بيشتري دارد لذا حلاليت CO_2 در حلالهايي چون اتيل استات، دي متيـل فرماميـد، تولوئن و نرمال هپتان در گستره دمايي (۲۷۸/۱۵K-۲۵۸/۱۵) و فشار كل يك اتمسفر اندازه‌گيري شد. همچنين مقـادير حلاليـت CO_2 در حلالهاي فوق در شرايط فوق از طريق مدل‌هاي ويلسون، NRTL، NRTL-NRF بدست آمده و با مقادير تجربي مقايسه شد.

روش آزمايش

دستگاه مورد استفاده در اين تحقيق جهت اندازه‌گيري حلاليت گازها در مايعات، مشابه همان دستگاهي است كه هيداك و پلوانزاده [۱۰] به كار بردند كه شامل قسمت‌هاي زير است:

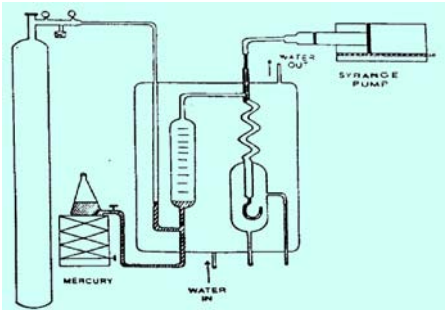
منبع جيوه و جك بالا برنده كه جهت تنظيم فشار داخل دستگاه استفاده مي‌شود.

پمپ سرنگ كه براي تزريق حلال به داخل دستگاه استفاده مي‌شود.

لوله مارپيچ كه انتهاي آن مانومتر كوچكي نصب شده و جهت تماس گاز و حلال و تنظيم فشار دستگاه كاربرد دارد.

دماپا كه براي تنظيم دماي سيستم است.

در ابتدا درجه حرارت سيال درون حمام را توسط دماپا به درجه حرارت مورد نظر رسانده سپس با پائين آوردن جيوه توسط جك متحرك معـبر ورودي گاز را باز كرده و حدود سه دقيقه گاز به داخل دستگاه تزريق مي‌كنيم تا بورت مدرج و لوله مارپيچ از گاز پر شود. در مرحله بعد شير ورودي گاز را بسته، با بالا آوردن ظرف جيوه توسط جك متحرك گاز موجود در بورت را تحت فشار قرار مي‌دهيم. سپس سرنگ مخصوص را از حلال پر كرده و درمحل مخصوص آن روي قسمت مكانيكي پمپ قرار مي‌دهيم. سرعت لازم جهت تزريق حلال را روي پمپ سرنگ تنظـيم كرده و آن را روشن مي‌كنيم. بعد از آنكه حركت سيال داخل لوله مارپيچ يكنواخت شد و درجه حرارت حمام به درجه حرارت مورد نظر رسيد با بالا آوردن ظرف جيوه، مانومتر را هتراز كرده و كرنومتر را به كار انداخته پيوسته كاهش فشار گاز درون بورت را با بالا آوردن جيوه جبران مي‌كنيم تا سطح سيال درون دوبازوي مانومتر هتراز شود. اين كار را ادامه مي‌دهيم تا يك حجم معين از گاز مصرف شود. سپس كرونـومتر را خوانده و زمان را يادداشت مي‌كنيم. اين آزمايش را براي هر دماي معين چهار مرتبه تكرار مي‌كنيم. در صورتيكه مطمئن شديم نتايج بدست آمده مشابه هم هستند با داشتن زمان آزمايش مقدار حلال مصرفي را مشخص نموده و مقدار گاز حل شده نيز به كمك دستگاه بدست آورده و با اين اطلاعات حلاليت محاسبه مي‌شود.



شكل۱- دستگاه اندازه‌گيري حلاليت گازها در مايعات

محاسبه حلاليت تجربي

همانطوريكه در قسمت آزمايش بيان شد در هر آزمايش حجم گاز حل شده در زمان آزمايش بدست مي‌آيد. با داشتن فشار و درجـه حـرارت آزمايش، حجم مولي گاز حل شده با استفاده از يك معادله حالت مناسب بدست مي‌آيد. معادله حالت ويريال اصلاح شده، معادله مناسبي بـراي اين منظور است. بر مبناي اين معادله حالت خواهيم داشت:

$$\frac{PV_g}{RT}=1+\frac{B}{V_g} \qquad (۱)$$

معادله فوق بر حسب V_g به معادله درجه دوم زير تبديل مي‌شود:

$$PV_g^2-CV_g-BC=0 \qquad (۲)$$

كه در آن $RT=C$ مي‌باشد. از حل معادله (۲) و با توجه به اينكه $p=1$، حجم مولي گاز از رابطه زير بدست مي‌آيد:

$$V_g=0.5C+0.5\left(C^2+4BC\right)^{0.5} \qquad (۳)$$

اگر V حجم گاز حل شده باشد تعداد مول‌هاي گاز حل شده از رابطه زير تعيين مي‌شود:

$$n_g=\frac{v}{v_g} \qquad (٤)$$

همچنين مقدار حلال مصرف شده از رابطه زير بدست مي‌آيد:

$$n_s=\frac{f.t.d}{MW} \qquad (٥)$$

به كمك روابط (٤) و (٥) كسر مولي گاز در حلال در فشار كل يك اتمسفر از رابطه زير تعيين مي‌شود:

$$X_g^e=\frac{n_g}{n_g+n_s} \qquad (٦)$$

نتايج بدست آمده در جدول (۱) گزارش شده است:

جدول ۱- حلاليت تجربي CO_2 در حلالهاي آلي

T / حلال	۲۵۸/۱۵	۲۶۳/۱۵	۲۶۸/۱۵	۲۷۳/۱۵	۲۷۸/۱۵
اتيل استات	۰/۰۳۷۳	۰/۰۴۲۲	۰/۰۳۳۴	۰/۰۲۷۸	۲۸۰/۰۱
دي متيل فرمامید	۰/۰۲۶۸	۰/۰۳۳۲	۰/۰۲۲۳	۰/۰۲۲۴	۰/۰۲۸۹
تولوئن	۰/۰۱۴۵	۰/۰۱۳۹	۰/۰۱۲۴	۰/۰۱۱۷	۰/۰۱۱۲
نرمال هپتان	۰/۰۱۶۳	۰/۰۱۷۹	۰/۰۱۲۵	۰/۰۱۴۸	۰/۰۱۱۵

در انجام آزمايش‌هاي اين تحقيق دقت فراواني شده است. جهت اطمينان از نتايج آزمايشات، مقادير تجربي حلاليت CO_2 كه توسط چند محقـق بدست آمده با نتايج اين تحقيق در جدول (۲) مقايسه شد.

جدول ۲- مقايسه حلاليت تجربي CO_2 با ديگر نتايج

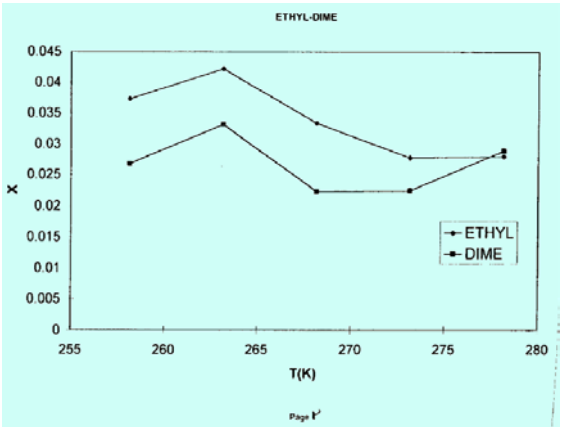
ER.۱۰۰	نام محقق x_g^e	اين تحقيق x_g^e	T	P	حلال
۳/۹۳	Haideger[۱۷] ۰/۰۲۴۰	۰/۰۲۴۹	۲۷۸/۱۵	فشار جزئي يك اتمسفر	دي متيل فرمامید
۹/۰۷	Field and William[۱] ۰/۰۱۴۳	۰/۰۱۲۹	۲۷۸/۱۵	فشار جزئي يك اتمسفر	تولوئن
۱۳/۰۷	Field and William[۱] ۰/۰۱۵۶	۰/۰۱۳۵	۲۷۳/۱۵	فشار جزئي يك اتمسفر	تولوئن

بررسي نتايج تجربي

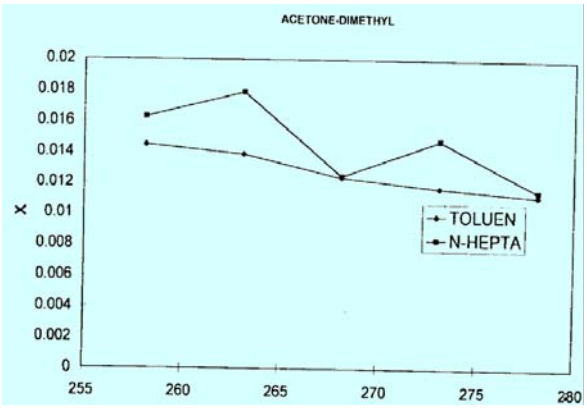
مولكول دي‌اكسيد كربن يك مولكول پايدار مي‌باشد و ميل به شركت در واكنش شيميايي در شرايط آزمايش ندارد. همچنين مولكول دي‌اكسيد كربن قادر به تشكيل پيوند هيدروژني با حلال‌هاي مورد استفاده نيست. بنابراين حلاليت دي اكسيد كربن در حلال‌هاي موجود يـك انحـلال فيزيكي بوده و به همين دليل مقادير حلاليت خيلي ناچيز مي‌باشد.

همانگونه كه از جدول (۱) مشاهده مي‌شود در بين حلال‌هاي مورد استفاده اتيل استات در اكثر دماها بيشترين حلاليـت را دارد، در حاليكـه تولوئن كمترين حلاليت را به خود اختصاص داده‌اند.

بعد از اتيل استات به ترتيب دي متيل فرمامید واستن بيشترين حلاليت را دارند. با توجه به نتايج بدست آمده از آزمايشات مي‌توان نتيجه گرفت كه حلاليت CO_2 در حلالهايي كه داراي گروه كربنيل (CO) هستند، نسبت به ساير حلال‌ها، حلاليت بيشتري از خود نشان مي‌دهند و بالا بودن حلاليت دي‌اكسيد كربن در اتيل استات و دي متيل فرمامید نسبت به ساير حلال‌هاي كه گروه كربنيل در ساختمان مولكولي آنـا وجـود ندارد اين مسئله را تائيد مي‌كند. يكي از عوامل مؤثر بر حلاليت درجه حرارت مي‌باشد كه با توجه به شكلهاي (۲) و (۳) مشاهده مي‌شود در اكثر حلالها با افزايش دما حلاليت كاهش يافته ولي اين قاعده كلي نبوده و در بعضي از حلال‌ها با افزايش درجه حرارت حلاليت افزايش مي‌يابد به عنوان مثال حلاليت دي‌اكسيد كربن در دي‌متيل فرمامید در دماي ۲۶۳/۱۵ بيشتر از ۲۵۸/۱۵ است كه اين مسئله به علت تغيير آنتالپي اجزاء در محلول مي‌باشد. با توجه به آنكه عمل انحلال CO_2 در حلال‌هاي فوق يك انحلال فيزيكي است با افزايش درجه حرارت محلول، انرژي جنبشي مولكول‌ها افزايش يافته و سبب شكسته شدن پيوندهاي بين مولكولي مي‌شود و مولكول‌هاي گاز حل شونده كه داراي انرژي بيشتري نسبت بـه مولكول‌هاي حلال هستند از محلول خارج مي‌شوند و به همين دليل حلاليت در اكثر موارد با افزايش درجه حرارت كاهش مي‌يابد.



شكل ۲- تغييرات حلاليت CO_2 دراتيل استات و برحسب درجه حرارت



شكل ۳ - تغييرات حلاليت CO_2 دي متيل فرماميـد نرمال هپتان در تولوئن و برحسب درجه حرارت

محاسبه ثابت هنري دي اكسيد كربن در حلالهاي آلي

با توجه به آنكه حلاليت CO_2 در محدوده دمايي (۲۵۸/۱۵-۲۷۸/۱۵K) ناچيز مي‌باشد، بنابراين مي‌توان تغييرات فشار كل دستگاه را نسبت به كسر مولي CO_2 جذب شده، خطي در نظر گرفت (فاز گاز ايده‌آل است) بنابراين طبق روابط ترموديناميكي داريم:

$$P_g = P - P_s^s\{1 - x_g^e\} = Hx_g^e \qquad (۷)$$

با استفاده از رابطه فوق و نيز مقادير حلاليت تجربي CO_2، مي‌توان ثابت هنري را بدست آورد. رابطه تجربي زير جهت تخمين ثابـت هنـري در محدوده دمائي فوق پيشنهاد مي‌گردد:

$$\mathrm{Ln}H_{CO_2}^R = aT^3 + bT^2 + cT + d \qquad (۸)$$

ضرايب رابطه فوق كه با استفاده از برازش غير خطي بدست مي‌آيند. در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

جدول ۳- ضرايب رابطه پيشنهادي ثابت هنري

حلال	a	B	c	d	R^2
اتيل استات	-۰/۰۰۰٤	۰/۲۹٦۲	-۷۹/٤۹۷	۷۱۱۱/۵	۱
دي متيل فرماميد	-۰/۰۰۰٦	۰/٤٦۱٤	-۱۲۳/۳	۱۰۹۸۲	۰/۸۵
تولوئن	-۰/۰۰۰۳	-۰/۰۰۰۲	۰/۱۰۲۵	-۱۱/۱۷۷	۰/۹۷
نرمال هپتان	۰	۰/۰۰۰۵	-۰/۲۳۹٤	۳٤/۰٤۷	۰/۸٦

مدل‌سازي ترموديناميكي

در اين بخش حلاليت تئوري دي‌اكسيد كربن در حلال‌هاي آلي با توجه به مدل‌هاي مختلف ترموديناميكي بدست مي‌آيد. مدل‌هاي ترمودينـاميكي كه رفتار فاز مايع را بررسي مي‌كنند، شامل پارامترهاي تنظيمي مي‌باشند. براي محاسبه حلاليت تئوري بايد پارامترهاي تنظيمي سيستم دي‌اكسيد كربن و حلال مشخص باشد. اين پارامترها به كمك روش‌هاي بينه‌سازي محاسبه مي‌شوند. در روش‌هاي بينه‌سازي، متغيرهاي وابسته در هر نقطه آزمايشگاهي را بدست آورده و مجموع مربعات اختلاف بين مقادير محاسبه شده و آزمايشگاهي محاسبه مي‌گردد. سپس به كمك مينيمم سازي اين مجموع، پارامترهاي مدل محاسبه مي‌شود.

در اين روش مجموع مربعات اختلاف مقادير محاسبه شده و مقادير آزمايشگاهي به صورت تابعي از پارامترهاي تنظيمي در نظر گرفته مي‌شود. در سيستم حلاليت گاز – مايع با توجه به برابري فوگاسيته هر جزء در دو فاز و با فرض ايده‌آل بودن فاز گاز خواهيم داشت.

$$Y_1 p = X_1 p_1^s \gamma_1 \qquad (۹)$$

$$Y_2 p = X_2 p_2^s \gamma_2 \qquad (۱۰)$$

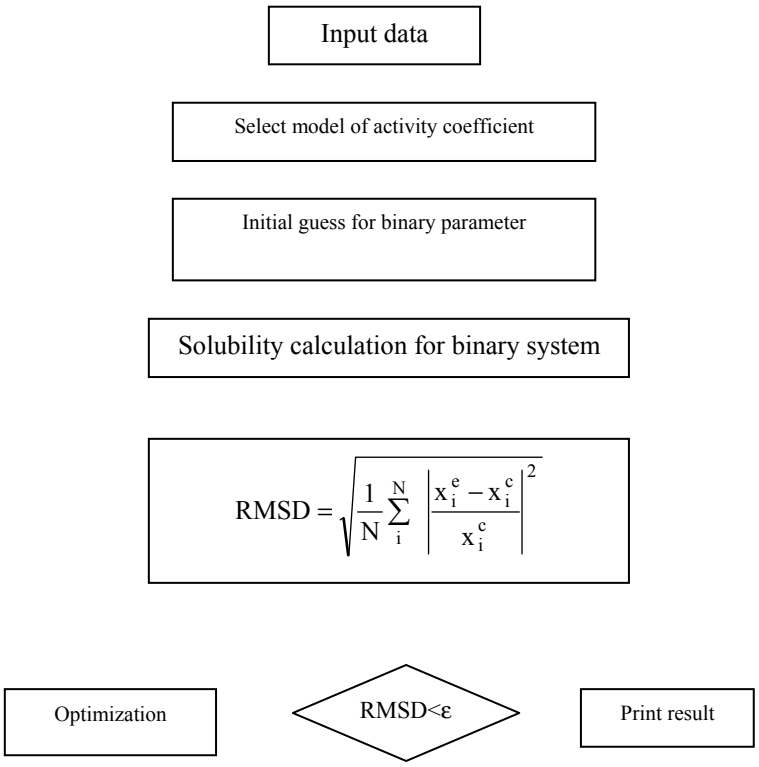
که با جمع دو رابطه فوق و با توجه به اینکه $Y_1 + Y_2 = 1$ و $X_1 + X_2 = 1$ مي‌توان نوشت:

$$X_2 = \frac{P - \gamma_1 P_1^s}{\gamma_2 P_{21}^s - \gamma_1 P_1^s} \qquad (۱۱)$$

که از رابطه فوق جزء مولي تئوري، جزء حل شده در حلال بدست مي‌آيد. نتايج بدست آمده در جدول (٤) و شكل‌هاي (٥) تا (٨) گـزارش شده است. در اين تحقيق چون حلاليت تجربي گاز دي‌اكسيدكربن در حلال‌هاي آلي به صورت جزء مولي اندازه‌گيري شده است بنـابراين تـابع هدف به صورت زير تعريف مي‌شود:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i^N \left|\frac{x_i^e - x_i^c}{x_i^c}\right|^2} \qquad (۱۲)$$

روش مينيمم سازي تابع هدف كه در معادله (۱۲) بيان شده است، روش ماركوارت – ليونبرگ مي‌باشد [١٤]. روند نمـاي بينـه سـازي پارامترهاي تنظيمي در شكل (٤) آورده شده است.



شكل ٤- روند نماي محاسبه پارامترهاي انرژي تنظيمي و محاسبات تعادلات فازي

در اين تحقيق مدل ويلسون، NRTL - NRF , NRTL مورد بررسي قرار گرفته است كه ساختمان و تئوري آنا به جز مـدل NRTL-NRF در مرجع [١٣] موجود ميباشد. اما در مدل NRTL-NRF انرژي آزاد گيبس مولي مايع به طور كلي از طريق رابطه زيـر بدسـت مي‌آيد.

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{NRTL-NRF} = X_1 X_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} - [\tau_{12} - \tau_{12}]\right] \qquad (۱۳)$$

كه در رابطه فوق τ_{12} و τ_{21} دو پارامتر قابل تنظيم مي‌باشند. با توجه به روابط ترموديناميكي و رابطه (۱۳) مي‌توان $Ln\gamma_1$ و $Ln\gamma_2$ را بدسـت آورد.

$$\ln\gamma_1 = X_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(X_1 + X_1 G_{12}} - (\tau_{12} + \tau_{21})\right] \quad (١٤)$$

$$\ln\gamma_2 = X_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(X_1 + X_2 G_{21}} - (\tau_{12} + \tau_{21})\right] \quad (١٥)$$

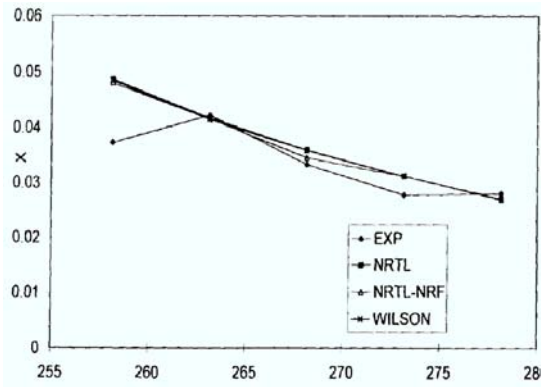
به عبارت ديگر در يك مخلوط دو جزئي خواهيم داشت:

$$\left(\frac{gE}{RT}\right)_{NRTL-NRF} = \left(\frac{gE}{RT}\right)_{NRTL} - X_i X_j(\tau_{ij} + \tau_{ji}) \quad (١٦)$$

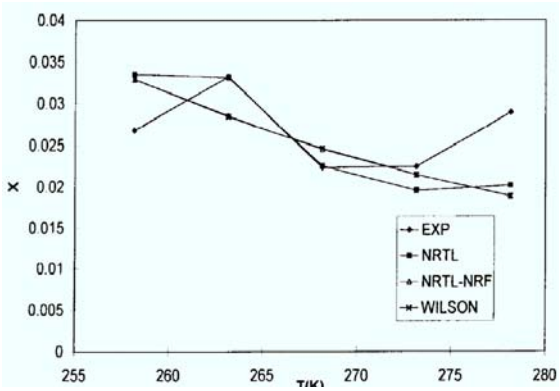
$$(\ln\gamma_i)_{NRTL-NRF} = (\ln\gamma_i)_{NRTL} - X_j^2(\tau_{ij} + \tau_{ji}) \quad (١٧)$$

جدول ٤- مقايسه نتايج تجربي با مدل‌هاي NRTL-NRF,NRTL و ويلسون براي حلاليت CO_2 در حلال‌هاي آلي

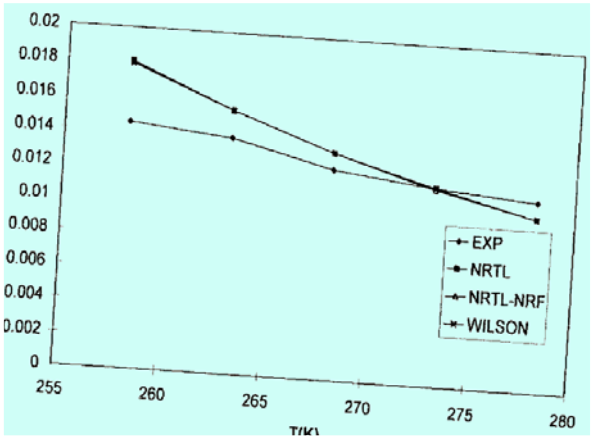
حلال	T	X_g^e	X_g^{NR}	X_g^{NF}	X_g^W
اتيل استات	٢٥٨/١٥	٠/٠٣٧٣	٠/٠٤٨٦	٠/٠٤٨٦	٠/٠٤٨٤
	٢٦٣/١٥	٠/٠٤٢٢	٠/٠٤١٧	٠/٠٤١٧	٠/٠٤١٤
	٢٦٨/١٥	٠/٠٣٣٤	٠/٠٣٦٠	٠/٠٣٦٠	٠/٠٣٥٩
	٢٧٣/١٥	٠/٠٢٧٨	٠/٠٣١٢	٠/٠٣١٢	/٠٣١٢
	٢٧٨/١٥	٠/٠٢٨١	٠/٠٢٧٠	٠/٠٢٧٠	٠/٠٢٧١
دي‌متيل فرماميد	٢٥٨/١٥	٠/٠٢٦٨	٠/٠٣٣٥	٠/٢٣٩	٠/٠٣٢٩
	٢٦٣/١٥	٠/٠٣٣٢	٠/٠٣٣١	٠/٠٢٨٥	٠/٠٢٨٤
	٢٦٨/١٥	٠/٠٢٢٣	٠/٠٢٢٥	٠/٠٢٤٥	٠/٠٢٤٦
	٢٧٣/١٥	٠/٠٢٢٣	٠/٠١٩٥	٠/٠٢١٤	٠/٠٢١٤
	٢٧٨/١٥	٠/٠٢٨٩	٠/٠٢٠١	٠/٠١٨٨	٠/٠١٨٨
تولوئن	٢٥٨/١٥	٠/٠١٤٥	٠/٠١٨٠	٠/٠١٨٠	٠/٠١٧٩
	٢٦٣/١٥	٠/٠١٣٩	٠/٠١٥٥	٠/٠١٥٥	٠/٠١٥٥
	٢٦٨/١٥	٠/٠١٢٤	٠/٠١٣٤	٠/٠١٣٤	٠/٠١٣٤
	٢٧٣/١٥	٠/٠١١٧	٠/٠١١٧	٠/٠١١٦	٠/٠١١٧
	٢٧٨/١٥	٠/٠١١٢	٠/٠١٠٢	٠/٠١٠٢	٠/٠١٠٢
نرمال هپتان	٢٥٨/١٥	٠/٠١٦٣	٠/٠١٨٨	٠/٠١٨٧	٠/٠١٨٧
	٢٦٣/١٥	٠/٠١٧٩	٠/٠١٦٣	٠/٠١٦٢	٠/٠١٦٢
	٢٦٨/١٥	٠/٠١٢٥	٠/٠١٣٩	٠/٠١٣٩	٠/٠١٣٩
	٢٧٣/١٥	٠/٠١٤٨	٠/٠١٢١	٠/٠١٢٢	٠/٠١٢٢
	٢٧٨/١٥	٠/٠١١٥	٠/٠١٠٥	٠/٠١٠٦	٠/١٠٦



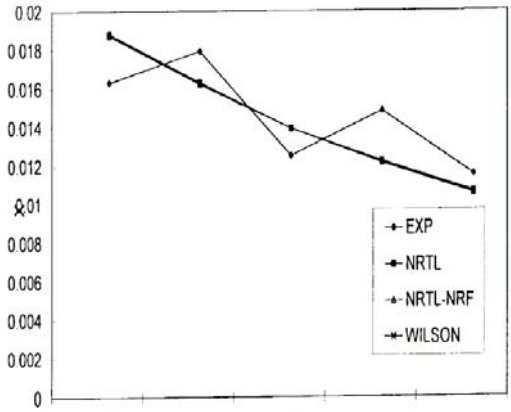
شكل ٥- مقايسه نتايج تئوري و تجربي
حلاليت CO_2 در اتيل استات



شكل ٦- مقايسه نتايج تئوري و تجربي
حلاليت CO_2 در دي متيل فرماميد



شكل ٧- مقايسه نتايج تئوري و تجربي
تجربي
حلاليت CO_2 در تولوئن



شكل٨- مقايسه نتايج تئوري و
حلاليت CO_2 در نرمال هپتان٠

در ضـمن بـه كمـك روش بينـهسـازي مـاركوارت - ليـوبنبرگ پارامترهـاي تنظيمـي و RMSD مـدلهـاي NRTL، NRTL-NRF و ويلسون براي حلال‌هاي مختلف در جدول (٥) گزارش شده است.

جدول ٥- مقادير پارامترهاي تنظيمي و RMSD مدل‌هاي NRTL، NRTL-NRF و ويلسون براي حلال‌هاي آلي

حلال	پارامترهاي تنظيمي			RMSD		
	NRTL	NRTL-NRF	Wilson	NRTL	NRTL-NRF	Wilson
اتيل استات	λ_{12} =٠/٤٦١ λ_{21} =٠/٤٩٢	τ_{12}=-٠/٠٠١٧ τ_{21} =١/٠٦٣٥	Λ_{12} =٠/١٢٠ Λ_{21} =٠/٤٧٢	٠/١٩٣	٠/١٩٢٩	٠/١٩١
دي متيل فرماميد	λ_{12} =٥/١٣ λ_{21} =٢/١٩٧	τ_{12}=--١/١٤٧ τ_{21} =٣/١٠٢٨	Λ_{12} =-٠/٠٥٤ Λ_{21} =٠/٧٣١	٠/١٨٤	٠/٢٠٢٥	٠/٢٠٢٩
تولوئن	λ_{12} =-٠/٢٠٢ λ_{21} ٥/٠٤٧	τ_{12}=-٠/٣١١٦ τ_{21} =-٠/٦١٥٥	Λ_{12} =٥/٢٦٠ Λ_{21} =٠/١٩٤	٠/١٤٥	٠/١٤٨٧	٠/١٤٣
نرمال هپتان	λ_{12} =٢/٧٥ λ_{21} =-١/٥٨	τ_{12}=-١/٢٤٨ τ_{21} =٣/٣٤١	Λ_{12} =-٣٧/٢٧١ Λ_{21} ٠/٢٥٢	٠/١٣٢	٠/١٢٨	٠/١٢٩

با توجه به نتايج جدول (۵) و شكل‌هاي (۵) تا (۸) نتيجه مي‌شود مدلهاي NRTL-NRF,NRTL وويلسون بدليل اينكه داراي ساختماناي مشابه‌اي هستند، نتايج يكساني ارائه مي‌دهند و دراين ميان مدل NRTL بدليل اينكه داراي سه پارامتر مي‌باشد ازخطاي كمتـري نسـبت بـه مدلهاي NRTL-NRF و ويلسون برخوردار است.

بحث و نتيجه‌گيري

مولكول دي‌اكسيد كربن بعلت دارا بودن ساختمان متقارن، مولكولي پايدار بوده و تمايلي به شركت در واكنش‌هاي شيميايي ندارد. از ايـن رو حلاليت فقط از نوع فيزيكي بوده و به همين دليل مقادير حلاليت بسيار كم مي‌باشد و فقط در حلال‌هايي كه داراي گروه كربنيل هستند. ميزان حلاليت نسبت به حلالهاي ديگر بيشتر است. در ضمن از بررسي حلاليت دي‌اكسيدكربن درحلال‌هاي آلي مشاهده مي‌شود كه با كاهش درجه حرارت ميزان حلاليت عموماً افزايش مي‌يابد.

ثابت هنري دي‌اكسيدكربن در حلالهاي مختلف در گستره دمايي (۲۵۸/۱۵-۲۷۸/۱۵K) محاسبه و رابطه تجربي براي آن پيشـنهاد گرديـد. همچنين با بررسي ميزان خطاي محاسبه شده از روشهاي بينه‌سازي براي مدلهاي NRTL ,NRTL-NRF و ويلسون مشاهده مي‌شود كـه مدلهاي مذكور داراي خطاي تقريباً مناسب و نزديك به هم بوده و در اين ميان مدل NRTL بعلت دارا بودن سه پارامتر نتايج بتري را ارائـه مي‌كند.

فهرست واژه‌ها

ضريب دوم ويريال		پارامترهـاي انـرژي مـدل ويلسون	Λ
درصد خطا	ER	پارامترهـاي انـرژي مـدل NRTL	λ
ثابت هنري	H	پارامترهـاي انـرژي مـدل NRTL-NRF	τ
وزن مولكولي	MW		
تعداد مول	n	**زير نويس**	
تعداد داده آزمايشگاهي	N	جزء i م	i
سرعت تزريق، mole/min	f	گاز	g
دانسيته، gr/cm		حلال	s
فشار، atm	P		
ثابت عمومي گاز، $atm.cm^3/mole.k$	R	**بالا نويس**	
ضريب همبستگي	R^2	تئوري	c
كوچكترين مربعات خطا	RMSD	تجربي	e
زمان، min	t	مدل NRTL-NRF	NF
درجه حرارت، K	T	مدل NRTL	NR
حجم، cm^3	V	رگرسيون	R
حجم مولي، Cm^3/mol	V_g	حالت اشباع	s
جزءمولي در فاز مايع	X	/مدل ويلسون	W
جزءمولي در فاز گاز	Y		
ضريب فعاليت	γ		

Reference:

[1] William D.L.U.S. Atomic Energy Commission Report LA-1484-1925.

[2] Chain, C.P, Paulaitis, M.E., J. Chem. Eng. Data., V. 26, 1981, P:277.

[3] M. Harustiak and A.Kaszonyi, Solubility of CO_2 in Vinyl Acetate and in a Mixture of Vinyl Acetate and Acetic Acid, J. Chem. Eng. Data., V. 38, 1993, P:16

[4] K.Yogish, Solubility of CO_2 in Some Physical Solvents, Indian Institute of Chemical Technology., V. 24, 1991, N. 1, P: 135.

[5] Yi-Gui and Alan E. Mather, Correlation and Prediction of the Solubility of CO_2 in a Mixed Alkanolamine Solution, Ind. Eng. Chem. Res., V. 36, 1997, P:2006.

[6] Alessandro Vetere, An Empirical Method to Evaluate the Solubility of Several Gases in Polar and Non-Polar Solvents, Fluid Phase Equilibria., V. 132, 1997, P: 77.

[7] Jun-Shun and Fuan-Nan Tsai, Correlation of Solubilities of Carbon Dioxide in Aromatic Compounds, Fluid Phase Equilibria., V., 73, 1992, P:1.

[8] Pahlevanzadeh, H., Hayduk, W., The Solubility of Sulfar Dioxide and Hydrogen Sulfide in Assoicating Solvents, Cand. J. Chem. Eng., Vol. 65, 1987.

[9] Pahlevanzadeh, H., Motahari, K., Measurement and Modeling of CO_2 Solubility of polar and Non-polar organic solvent, Iranian chemical and Chemical Engineering . J., Vol.2, 1996

[10] Nikookar, MO., Development of Model for Determenation of Solubility of Carbon dioxide in organic solvents at low Temperature (-15-5C), M.A.Sc. Thesis, Chemical Engineering of Tarbiat Modares University, Tehran, 2001.

[11] Pahlevanzadeh, H., Nikookar, MO., Study of solubility of Carbon dioxide in Organic Solvent at Temperature rang (-15 - 5C), 5 th National Iranian and 4th International Chemical Engineering Congress, Shiraz University-Iran, 2000.

[12] Pahlevanzadeh, H., Nikookar, MO., Pazuki, Gh., Measurement and Modeling of Solubility of Carbon Dioxide in Organic Solvents at Low Temperature (-15-5C), 6th National Iranian and 5th International Chemical Engineering Congress, Isfahan Industrial University-Iran, 2001.

[13] Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Ind Ed., United State of America, Prentice-Hall, Inc., Englewood Gliffs, 1999.

[14] Edgar, T.F., Himelblau, D.M., Optimization of Chemical Processes, McGraw Hill, 1989.

[15] Fogg, Peter G.T., Gerravd. William, Solubility of Gasses in Liquids, Chichester, J. Wiley, 1991.

[16] Mcdonald, C.M., Floduas, E.A., Global Optimization for the phase and Chemical Equilibrium Problem; Application to The NRTL Equation, Computer Chem. Eng., Vol. 19, No.11,1995,P:1111

[17] Bervo, C., Barna, L., Rauzy, E., A Group-contribution Equation of State for Predicting Vapor-liquid Equilibria and Volumetric Properties of Carbon Dioxide Hydrocarbons Systems, Fluid phase Equlibria., V. 114, 1996, P: 63,

[18] Cassel, E., Matt, M., Rogalski, M., Solimando, R., Phase Equilibria Modeling for Binary Systems That Contain CO_2, Fluid Phase Equilibria., V.134, 1997, P:63.

[19] Keshtkar, A.,Jalali, F., Moshfeghian, M., Evaluation of Vapor-Liquid Equilibrium of CO_2 Binary Systems using UNIQUAC-Based Huron-Vidal Mixing Rules, Fluid Phase Eqilibria., V.14, 1997, P:107