

روش‌های تجربی اندازه‌گیری چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین و حلال‌های مایع و مدل‌سازی داده‌های تجربی

محمد شکوهی^{*}، سیده آرامش طاهری محمد آبادی، مهدی وحیدی، امیرحسین جلیلی، مسیح حسینی‌جناب

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز، آزمایشگاه تصفیه و ترمودینامیک

پیام نگار: shokouhim@ripi.ir

چکیده

محلول‌های آمین و همچنین مخلوط محلول‌های آمین با حلال‌های فیزیکی به طور گستردۀ ای برای شیرین‌سازی گازهای اسیدی در پالایشگاه‌های نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طوری که برای طراحی ادوات فرایندی واحدهای آمین پالایشگاه و همچنین در طراحی فرایند واحد احیاء، خواص فیزیکی و انتقالی و همچنین گرمایی محلول‌های آمین چه در حالت بارگذاری شده و چه در حالت غیر بارگذاری شده حائز اهمیت هستند. چگالی و ضریب گرانزوی، نمونه‌هایی از خواص تعادلی و انتقالی هستند و می‌توانند در نرم‌افزارهای شبیه‌سازی برج جذب و احیای واحدهای آمین مورد استفاده قرار بگیرند. در این کار قصد این است که روش‌های اندازه‌گیری دو کمیت غیر حرارتی نام برده شده را بررسی کرده و انواع مدل‌های ارائه شده در مقالات علمی، مورد بحث قرار گیرند. و در انتهای به عنوان یک کار تجربی، خواص غیرحرارتی شامل چگالی، گرانزوی محلول‌های آمی و خالص N-N دی متیل فرمامید (DMF) در کل محدوده ترکیب و فشار اتمسفری در محدوده دمایی K ۱۵/۳۳۳-۱۵/۳۰۳ اندازه‌گیری شوند.

کلمات کلیدی: محلول‌های آمین، حلال‌های فیزیکی، خواص انتقالی، ضریب گرانزوی، چگالی، گازهای اسیدی

در این کار روش‌های اندازه‌گیری دو کمیت غیر حرارتی چگالی و گرانزوی را بررسی کرده و انواع مدل‌های ارائه شده در مقالات علمی مورد بحث قرار می‌گیرد. و در انتهای به عنوان یک کار تجربی خواص غیرحرارتی شامل چگالی، گرانزوی محلول آمی و خالص N-N دی متیل فرمامید (DMF) در کل محدوده ترکیب در مقیاس کسر مولی و فشار اتمسفری اندازه‌گیری شدن.

۱- مقدمه

دانستن خواص حرارتی از قبیل ظرفیت گرمایی و ضریب هدایت گرمایی و خواص غیر حرارتی از قبیل چگالی، گرانزوی و کشش سطحی محلول‌های آمین جهت بررسی و کنترل فرایندهای انتقال حرارت در مایعات و بطور کلی در مدل‌سازی فرایندها بسیار مهم می‌باشد. در فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی بر مبنای محلولهای آلکانول آمین (یا همان فرایند آمین)، داشتن اطلاعات کافی در مورد کمیت‌های نامبرده در محدوده‌های دما و فشار عملیاتی بسیار حائز اهمیت است. کمیت‌های ترمودینامیکی سیالات با تغییر دما، فشار و غلظت تغییر می‌کنند و تاکنون داده‌های تجربی متعددی در مورد محلولهای حاوی آلکانول آمینها در مراجع منتشر و گزارش شده است.

۲- چگالی

کارهایی تجربی که در زمینه اندازه‌گیری چگالی محلول‌های آمین تا این دوره انجام شده به طور مختصر در جدول (۱) آورده شده است. در بسیاری از موارد اندازه‌گیری خواص چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین در فشار اتمسفریک انجام شده است.

روش‌های تجربی اندازه‌گیری چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین و...

جدول ۱- لیست مقالاتی که داده‌های تجربی چگالی محلوطهای حاوی آکانول آمین‌ها را در فشار آتمسفری گزارش کرده‌اند.

ردیف	نویسنده / سال	محلول	محدوده دمایی (K)	مرجع
۱	آرید هارتون (۲۰۰۹)	DETA+H ₂ O	۲۹۳-۳۶۳	۱
۲	رولیتو، تامسون ^۱ (۱۹۶۲)	DETA	۲۹۸/۵	۲
۳	برنال-گارسار ^۲ (۲۰۰۵)	N,N-dimethylethanamine	۲۹۳-۳۶۳	۳
۴	دیگولیو ^۳ (۱۹۹۲)	Pure alkanolamines	۲۹۴-۳۹۷	۴
۵	ماهام ^۴ (۲۰۰۲)	N,N-DEMA+ H ₂ O	۲۹۸-۳۵۳	۵
۶	لی، لی ^۵ (۱۹۹۴)	MEA + MDEA, MEA + AMP		۶
۷	سامانتا (۲۰۰۶)	PZ, PZ+AMP	۲۹۸-۳۳۳	۷
۸	هنی (۲۰۰۳)	AMP+ H ₂ O	۲۹۸-۳۴۳	۸
۹	زو، اس (۱۹۹۱)	AMP		۹
۱۰	ولش (۱۹۹۵)	AMP+MDEA		۱۰
۱۱	چان، سی (۲۰۰۲)	AMP, N-Butyldiethanolamine and N-Propylathanolamine	۲۹۸-۳۵۳	۱۱
۱۲	ماندال، بی. پی ^۶ (۲۰۰۳)	MEA+AMP, MDEA+DEA, MDEA+MEA, DEA+AMP		۱۲
۱۳	رپولدو-لیبررس ^۷ (۲۰۰۶)	MDEA, DEA, 2-Amino-2-methyl-1-propanol	۳۰۳-۳۴۳	۱۳
۱۴	رینکر (۱۹۹۴)	MDEA+DEA	۲۹۳-۳۷۳	۱۴
۱۵	تنگ (۱۹۹۴)	MDEA+DEA	۲۹۸-۳۵۳	۱۵
۱۶	هسو ^۸ (۱۹۹۷)	Blend of amines		۱۶
۱۷	استرلا آوارز	(MEA+AMP) و (MEA+TEA) و (MEA+MDEA)	۲۹۳-۳۲۳	۱۷
۱۸	آلوارز (۲۰۰۶)	2-(Methylamino)ethanol, 3-(Ethylamino)ethanol + DEA, Triethanolamine, N-methyl diethanolamine or 2-Amino-2-methyl-1-propanol	۲۹۸-۳۲۳	۱۸
۱۹	محمد ^۹ (۲۰۰۸)	MDEA	۲۹۸-۳۳۸	۱۹
۲۰	برنال گارسیار (۲۰۰۳)	MDEA	۲۸۳-۳۶۳	۲۰
۲۱	پل (۲۰۰۰)	2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (AMP)		۲۱
۲۲	پارک (۲۰۰۲)	AHPD	۳۰۳-۳۴۳	۲۲
۲۳	مرشد (۲۰۱۱)	H ₂ O/AMP, H ₂ O/PZ	۲۹۸/۱۵-۳۳۳/۱۵	۲۳
۲۴	اسپاسوژونیک (۲۰۱۳)	water + monoisopropanolamine (MIPA), diisopropanolamine (DIPA), triisopropanolamine (TIPA), or diethanolamine (DEA)	۲۹۸/۱۵-۳۴۳/۱۵	۲۴
۲۵	جایاراتنا ^{۱۰} (۲۰۱۳)	H ₂ O/CO ₂ /MEA	۳۰۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۲۵
۲۶	جایاراتنا (۲۰۱۳)	H ₂ O/CO ₂ /MEA	۳۱۳/۱۵-۳۴۳/۱۵	۲۶
۲۷	وحیدی (۲۰۱۳)	MDEA/Sulfolane	۲۹۳/۱۵-۳۲۸/۱۵	۲۷
۲۸	احمد کلایه (۲۰۰۱)	H ₂ O/Sulfolane/TEA, H ₂ O/Sulfolane/Diisopropanolamine	۳۰۳/۱۵-۳۴۳/۱۵	۲۸
۲۹	فیری من (۲۰۱۱)	H ₂ O/CO ₂ /PZ	۲۹۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۲۹
۳۰	مرشد (۲۰۱۲)	H ₂ O/PZ/2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol	۳۰۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۳۰
۳۱	آلوارز (۲۰۱۰)	1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with AMP, DEA, TEA	۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵	۳۱
۳۲	پل (۲۰۱۰)	H ₂ O/2-(1-Piperazinyl)-ethylamine	۲۹۸-۳۲۳	۳۲

1. Rouleau, Tompson

2. Bernal-Garcia

3. Diguillo

4. Maham

5. Li,Lie

6. Mandal, B. P

7. Rebollo-Libreros

8. Hsu

9. Muhammad

10. Jayarathna

۲-۱ روش‌های اندازه‌گیری

معادله (۱) را با وارد کردن متغیرهای پارامتر تناوب، τ_0 ثابت تناسب A ، نسبت جرمی μ و پریود لرزش تحت خلاء τ_0 که توسط روابط ۴ تا ۶ تعریف می‌شوند می‌توان به معادله (۳) تبدیل نمود:

$$\rho = A \frac{(1+\mu)x}{1-\mu x} \quad (3)$$

$$x = \left(\tau^2 / \tau_0^2 \right) - 1 \quad (4)$$

$$A = m_0 / V_0 \quad (5)$$

$$\mu = m_0 / M \quad (6)$$

$$\tau_0 = 2\pi \sqrt{m_0 / [k(\mu + 1)]} \quad (7)$$

واضح است که پارامتر τ_0 در معادله (۷) معادل است با پریود نوسان لوله هنگامی که $m = 0$ باشد، به عبارت دیگر عبارت است از پریود نوسان لوله در حالت خلاء، پارامترهای μ ، A از طریق اندازه‌گیری چگالی سیالات مرجعی که داده‌های تجربی موشک در مورد آنها در مراجع موجود است بدست می‌آیند یعنی از طریق کالیبراسیون دستگاه.

۲-۲ مدل‌های ترمودینامیکی و روابط همبستگی

به طور کلی دو روش برای مدلسازی و محاسبه چگالی استفاده می‌شود: یکی روش‌های مبتنی بر مدل‌های ترمودینامیکی که همانا معادلات حالت و مدل‌های ضریب فعالیت هستند، و دیگری روش‌های صرفا تجربی که در آنها چگالی محلول از طریق یک رابطه صرفا ریاضی با غلظت، دما و فشار ارتباط داده می‌شود. رابطه ریاضی دارای یکسری پارامترهای تنظیم پذیر است که از طریق برازش مدل بر روی داده‌های تجربی بدست می‌آیند.

در روش اول با استفاده از یک معادله حالت مانند معادلات حالت درجه سوم می‌توان حجم مولی و درنتیجه چگالی محلول را محاسبه نمود مشروط بر اینکه پارامترهای معادله حالت از قبل معلوم باشد، مثلاً از طریق داده‌های تجربی تعادل فاز برای سیستم مورد نظر پارامترها بدست آمده باشند که با حل معادله درجه سوم بر حسب

در مطالعاتی که بر روی مخلوطهای آمین صورت گرفته برای اندازه‌گیری چگالی از روش‌های زیر استفاده شده است:

۲-۱-۱ روش پیکنومتری^۱

پیکنومتر را از محلول مورد نظر پر کرده و در حمام دمای ثابت قرار می‌دهیم. دمای حمام توسط کنترل کننده دمایی کنترل می‌شود. وقتی نمونه به دمای مورد نظر رسید توسط ترازوی تجزیه وزن می‌شود (m_1). پس از چند بار اندازه‌گیری چگالی متوسط را گزارش می‌نماییم.

$$\rho = (m_1 - m_2) / V_t \quad (1)$$

که m_1 جرم پیکنومتر خالی است و V_t حجم پیکنومتر است.

۲-۱-۲ دستگاه چگالی سنج^۲

دستگاه VTD شامل قسمت اصلی یعنی یک لوله U شکل به حجم تقریباً 1 cm^3 می‌باشد. اصول چگالی سنج VTD براساس اندازه‌گیری دوره تناوبی ارتعاش لوله U شکل می‌باشد که با چگالی سیال نمونه که در لوله محسوس شده تغییر می‌کند. دستگاه VTD مستقیماً دوره تناوب ارتعاش τ لوله U را که از سیال نمونه به طور کامل پر شده اندازه‌گیری می‌کند. وقتی لوله از سیال به طور کامل پر شد انتهای آن بسته شده و بدون پیچ خورده‌گی شروع به نوسان و لرزیدن می‌کند. پریود نوسان لوله توسط رابطه (۲) به مشخصات مکانیکی آن مرتبط می‌باشد.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \quad (2)$$

$$m = m_0 + \rho V_0$$

که در آن m جرم لوله U شکل و M جرم شمارنده و k ضریب فنریت VT می‌باشد. m_0 مجموع جرم لوله خالی (m_0) و جرم سیال داخل لوله، ρV_0 است. ρ چگالی سیال و V_0 حجم لوله خالی است.

1. Gay-Lussac Pycnometer
2. Vibrating Tube Densimeter (VTD)

f نوع برهمکنش‌ها را نشان می‌دهد که مقدار آن برابر با ۱ برای سهم ترکیبی، ۲ برای سهم باقیمانده و ۳ برای سهم دبای-هوکل می‌باشد.

برای تعیین چگالی محلول از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n x_i M_i$$

$$V^E = \frac{\partial G^E}{\partial P} \Bigg|_{T,x} \quad (11)$$

$$V = V^E + V_{SS}, \quad V_{SS} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_{i,SS}$$

اگر گونه i جامد خالص باشد $\bar{V}_{i,SS} = \bar{V}_i^\infty$ و اگر مایع خالص باشد $\bar{V}_{i,SS} = \bar{V}_i^0$ می‌باشد که در آن \bar{V}_i^∞ و \bar{V}_i^0 حجم مولی جامد خالص یا مایع خالص است. همچنین برای چگالی مایعات اشباع از مدل‌های حالات متناظر نیز می‌توان استفاده نمود [۳۴] از جمله:

۱. هانکینسون-توماس^۵

۲. ایگلسیاس-سیلو-هال^۶

۳. تجا و همکاران^۷

اما در مورد محلول‌های آمین که مخلوطی از مولکولهای قطبی، غیرقطبی و یونها می‌باشد نمی‌توان از قانونهای حالات متناظر ذکر شده در بالا استفاده نمود.

در مقاله‌ای مدل تعمیم یافته جدیدی برای پیش‌بینی چگالی محلول‌های الکتروولیت منفرد و مخلوط استفاده شده است که براساس ضریب اسمزی و فشار اسمزی است [۳۵]. در این حالت فرض شده است که حجم اصلی موثر الکتروولیت (V_i) تابعی از شعاع یونی (r_i) است. حجم مولی محلول الکتروولیت به صورت زیر بدست می‌آید (V_m):

$$V_m = \sum_i^{ion} x_i V_i + x_{H2O} V_{H2O} \quad (12)$$

$$V_i = 2.51r_i^3 + 3.15r_i^2 \quad (13)$$

5. Hankinson-Thomson
6. Iglesias-Silva-Hall
7. Teja et al

حجم، در نهایت چگالی محلول بدست می‌آید. و یا اینکه اگر از مدل‌های ضریب فعالیت برای مدل‌سازی تعادل فاز استفاده شده باشد از طریق مشتق‌گیری رابطه تابع انرژی گیبس فرونی G^E نسبت به فشار حجم مولی فرونی V^E و از آنجا چگالی محلول را بدست می‌آورند. در زیر به توضیح چند مورد از هر یک از رویکردهای ذکر شده در بالا که می‌توان برای سیستمهای مورد مطالعه در این پژوهه آنها را بکار برد می‌پردازم.

در مقاله‌ای برای پیش‌بینی چگالی محلول‌های سردکننده مایع از مدل‌های انرژی گیبس مولی اضافی مانند مدل ترمودینامیکی یونیکواک^۸ توسعه یافته است [۳۳]. در این روش انرژی گیبس اضافی شامل سه سهم می‌باشد: سهم ترکیبی، سهم باقیمانده، و سهم دبای-هوکل.

$$G^E = G^C + G^R + G^{D-H} \quad (8)$$

که ترم ترکیبی اندازه مولکولی و اختلاف شکل‌ها را در نظر می‌گیرد، سهم باقیمانده برهمکنش‌های مولکولی و سهم دبای-هوکل برهمکنش‌های الکترواستاتیکی برد بلند را در نظرمی‌گیرد. با در نظر گرفتن حالت فیزیکی گونه‌های خالص و حالت‌های استاندارد، ضرایب فعالیت به صورت زیر می‌باشند:

$$\ln \gamma_i^{IDS} = \ln \gamma_i^{RS} - \ln \gamma_i^\infty$$

$$\ln \gamma_i^\infty = \lim(\ln \gamma_i^{RS}), x_s \rightarrow 1 \quad (9)$$

γ_i^{RS} ضرایب فعالیت گونه i برای محلول‌های ایده‌آل رقیق و برای محلول کامل و γ_i^∞ ضریب فعالیت گونه i در رقت بینهایت برای محلول کامل که در حالت‌های استاندارد می‌باشند:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^l x_i \sum_{f=1}^3 \ln \gamma_{i,f}^{RS} + \sum_{i=l+1}^r x_i \sum_{f=1}^3 (\ln \gamma_{i,f}^{RS} - \ln \gamma_{i,f}^\infty) +$$

$$\sum_{i=r+1}^n x_i \sum_{f=1}^2 (\ln \gamma_{i,f}^{RS} - \ln \gamma_{i,f}^\infty) + \sum_{i=r+1}^n x_i \ln \gamma_{i,D-H}^{IDS} \quad (10)$$

1. UNIQUAC
2. Combinatorial
3. Residual
4. Debye-Huckel

که C برای هر دمایی ثابت است و A و B در دماهای معین محاسبه می‌شوند و با جاگذاری در رابطه بالا چگالی در فشار P محاسبه می‌شود. برای مقایسه مقادیر چگالی تجربی با مقادیر بدست آمده از رابطه تایت، از انحراف متوسط نسبی (ARD)، ماکزیمم انحراف (DMax)، انحراف متوسط (Bias) و انحراف معیار استاندارد (σ) استفاده شده است. با استفاده از روابط زیر می‌توان پارامترهای ثابت معادله بالا را بدست آورد:

$$\begin{aligned} ARD &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \right| \\ DMax &= \text{Max} \left(100 \left| \frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \right| \right) \\ Bias &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \\ \sigma &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc})^2}{N-m}} \end{aligned} \quad (18)$$

که N تعداد نقاط تجربی و m تعداد پارامترهای معادله تایت است. با بدست آوردن σ، ADD، DMax، A و B در مقاله‌ای برای همبستگی داده‌های تجربی از رابطه بسیاری از مقالات برای همبستگی داده‌های تجربی از رابطه ردیلچ-کیستر^۳ استفاده می‌کنند[۳۷]. حجم مولی اضافی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$V^E (m^3 \cdot mol^{-1}) = [(x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho_m] - x_1 M_1 / \rho_1 - x_2 M_2 / \rho_2 \quad (19)$$

که M₁ و M₂ جرم‌های مولی اجزای سیستم، ρ₁ و ρ₂ و ρ_m به ترتیب چگالی‌های اجزای خالص سیستم و مخلوط می‌باشند. خصوصیات اضافی Y^E انحراف از حالت ایده آل را نشان می‌دهند که توسط معادله ردیلچ-کیستر برآش می‌شوند:

$$Y^E = x_1 x_2 \sum_{n=1} A_n (1 - 2x_2)^{n-1} \quad (20)$$

رابطه فشار اسمزی بر حسب حجم مولی حزئی آب به صورت زیر است:

$$\Pi = \frac{\phi R T M_{H2O} \sum_i^{ion} m_i}{1000 V_{H2O}} \quad (14)$$

حجم مولی جزئی آب در محلول الکترولیت تقریباً با حجم مولی آب خالص برابر است یعنی $V_{H2O} = \bar{V}_{H2O}$. که با جاگذاری رابطه فشار اسمزی در رابطه (۱۲) روابطی برای حجم مولی محلول الکترولیت بر حسب فشار اسمزی بدست می‌آید که با معکوس حجم مولی محلول می‌توان چگالی آن را محاسبه کرد.

در مقاله‌ای برای مرتبط کردن مقادیر چگالی با دما و فشار از معادله شبیه تایت^۱ استفاده شده است [۳۶]. این مدل برای آمین‌ها نیز در فشار بالا مورد استفاده قرار گرفته است.

$$\rho(T, P) = \frac{A(T)}{1 - C \ln\left(\frac{B(T) + P}{B(T) + 0.1 MPa}\right)} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} A(T) &= A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \\ B(T) &= B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \end{aligned} \quad (16)$$

پارامترهای A و B و C پارامترهای قابل تنظیم هستند که با بهینه کردن تابع انحراف زیر بدست می‌آینند. A و B با روابط (۱۶) وابسته به دما هستند. P فشار و T دما است و C عددی است ثابت که مستقل از دما می‌باشد. واحدهای B و A و C به ترتیب MPa و g/cm³ و g/cm³ می‌باشند. در این مدل پارامترها با توجه به داده‌های تجربی چگالی در فشار اتمسفریک محاسبه می‌شوند و بعد در فشار بالا از معادله زیر با معلوم بودن پارامترها در دمای معین و مشخص چگالی را بدست می‌آورند:

$$\rho(T, P) = \frac{A}{1 - C \ln\left(\frac{B + P}{B + 0.1 MPa}\right)} \quad (17)$$

روش‌های تجربی اندازه‌گیری چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین

اگر گونه i جامد خالص باشد $\bar{V}_{i,SS}^{\infty} = \bar{V}_i^o$ و اگر مایع خالص باشد $\bar{V}_{i,SS}^o = \bar{V}_i^o$ می‌باشد.

که Y^E در اینجا حجم مولی اضافی V^E می‌باشد. x_i کسر مولی و n تعداد ضرایب است که در برآشن داده‌ها در نظر گرفته می‌شود. A_n ضرایب ردیلچ-کیستر است که وابستگی دمایی چند جمله‌ای دارد که معمولاً تا درجه اول را در نظر می‌گیرند.

۳- گرانزوی

تمام مطالعاتی که در زمینه اندازه‌گیری خاصیت گرانزوی محلول‌های آمین صورت گرفته به اختصار در جدول (۲) آورده شده است.

$$V = V^E + V_{SS}, V_{SS} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_{i,SS}$$

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n x_i M_i$$
(۲۱)

جدول ۲- داده‌های تجربی گرانزوی در فشار آتمسفری که برای محلول‌های آمین در مراجع گزارش شده است

ردیف	نویسنده/ سال	محلول	محدوده دمایی (K)	مرجع
۱	هارتونو، الف. ^۱ (۲۰۰۹)	DETA+H ₂ O	۲۹۳-۳۶۳	۱
۲	گارسیا، ام. بی. ^۲ (۲۰۰۵)	N,N-dimethylethanolamine	۲۹۳-۳۶۳	۳۸
۳	دیاکولا (۱۹۹۲)	Pure alkanolamines	۲۹۴-۳۹۷	۳
۴	لی، لی (۱۹۹۴)	MEA + MDEA, MEA + AMP		۶
۵	سامانتا (۲۰۰۶)	PZ, PZ+AMP	۲۹۸-۳۳۳	۷
۶	هنی (۲۰۰۳)	AMP+ H ₂ O	۲۹۸-۳۴۳	۸
۷	زو، اس (۱۹۹۱)	AMP		۹
۸	ولش (۱۹۹۵)	AMP+MDEA		۱۰
۹	ماندال، بی. بی. (۲۰۰۳)	MDEA+MEA, MEA+AMP, MDEA+DEA, DEA+AMP		۱۲
۱۰	ریبولدو- لبیرز (۲۰۰۶)	MDEA, DEA , 2-Amino-2-methyl-1-propanol	۳۰-۳-۳۴۳	۱۳
۱۱	رینکر (۱۹۹۴)	MDEA+DEA	۲۹۳-۳۷۳	۱۴
۱۲	هسو (۱۹۹۷)	Blend of amines		۱۶
۱۳	آلواز (۲۰۰۶)	2-(Methylamino)ethanol, 3-(Ethylamino)ethanol + DEA , TEA, MDEA or 2-Amino-2-methyl-1-propanol	۲۹۸-۳۲۳	۱۸
۱۴	پارک (۲۰۰۲)	AHPD	۳۰-۳-۳۴۳	۲۲
۱۵	مرشد (۲۰۱۱)	AMP	۲۹۸/۱۵-۳۳۳/۱۵	۲۳
۱۶	اسپاسوسویک ^۳ (۲۰۱۲)	water + monoisopropanolamine (MIPA), diisopropanolamine (DIPA), triisopropanolamine (TIPA), or diethanolamine (DEA)	۲۹۸/۱۵-۳۴۳/۱۵	۲۴
۱۷	احمد کلایه (۲۰۱۱)	H ₂ O/Sulfolane/TEA, H ₂ O/Sulfolane/Diisopropanolamine	۳۰-۳/۱۵-۳۴۳/۱۵	۲۸
۱۸	فیری من (۲۰۱۱)	H ₂ O/CO ₂ /PZ	۲۹۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۲۹
۱۹	مرشد (۲۰۱۲)	H ₂ O/PZ/2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol	۳۰-۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۳۰
۲۰	پل (۲۰۱۰)	H ₂ O/2-(1-Piperazinyl)-ethylamine	۲۹۸-۳۲۳	۳۲
۲۱	تونیوکس (۲۰۰۷)	AHPD	۳۰-۳-۳۴۳	۳۹
۲۲	پل (۲۰۰۶)	MDEA, 2-Piperidineethanol + PZ, AMP + PZ	۲۹۳-۳۲۳	۴۰
۲۳	محمد، الف. ^۴ (۲۰۰۹)	PZ, PZ + MDEA	۲۹۸-۳۳۸	۴۱
۲۴	درکس ^۵ (۲۰۰۸)	PZ, PZ + MDEA		۴۲
۲۵	درکس (۲۰۰۵)	PZ + H ₂ O		۴۳
۲۶	جی، یون ^۶ (۲۰۰۲)	2-Amino-2-ethyl-1,3-propanediol		۴۴

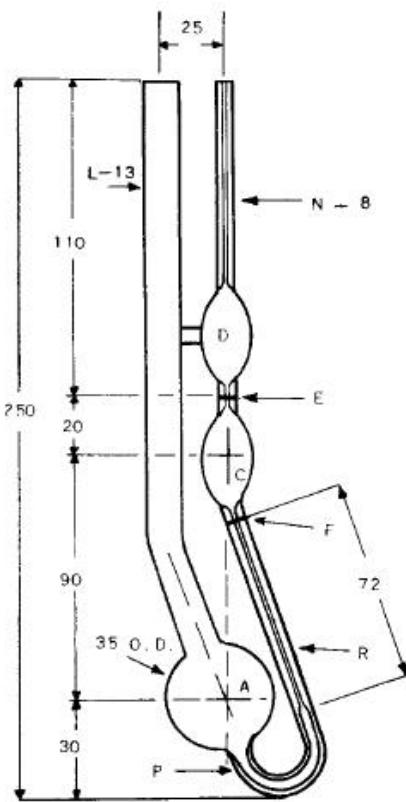
1. Hartono, A.
2. Garcia, M. B.
3. Spasojević
4. Muhammad, A.
5. Derks
6. Yoon, J.

۱-۳ روش‌های اندازه‌گیری گرانزوی

با توجه به مقالات موجود در زمینه آلکانول آمین‌ها در دما و فشارهای متفاوت روش‌های اندازه‌گیری گرانزوی به قرار زیر است:

۱-۱-۳ گرانزوی سنج کاپیلاری^۱

شماتیک دستگاه اندازه‌گیری گرانزوی مایعات در فشار اتمسفری با استفاده از روش لوله موئینه در شکل (۱) آورده شده است. اندازه‌ها در این شکل بر طبق استاندارد ASTM D446-07 می‌باشند. در این ویسکومتر زمان لازم t ، برای عبور حجم معینی از یک مایع V ، از درون یک لوله موئینه عمودی تحت اثر نیروی جاذبه گرانش اندازه گرفته می‌شود. برای یک سیال با تراکم پذیری بسیار پائین مانند مایعات، سرعت عبور مایع dV/dt یا همان شدت جریان حجمی، بتوسط قانون پویسلوه^۲ بیان می‌شود.



شکل ۱- شماتیک گرانزوی سنج لوله شیشه‌ای موئینه
بر طبق استاندارد ASTM D446-07

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \quad (22)$$

که در آن r ، L به ترتیب طول و شعاع لوله موئینه و $(P_1 - P_2)$ اختلاف فشار میان دو سر لوله و η گرانزوی مایع می‌باشد. با توجه به اینکه $(P_1 - P_2)$ متناسب با چگالی سیال است، می‌توان نشان داد [۴۵] که برای یک حجم معین مایع رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{\eta}{\rho} = Bt \quad (23)$$

در این رابطه t عبارت است از زمان لازم برای عبور مایع بین دو نقطه معین (مثلاً نقاط E، F، در شکل (۱)). B پارامتری است که از طریق اندازه‌گیری گرانزوی یک مایع مرجع با چگالی و گرانزوی مشخص در هر دما بدست می‌آید، به عبارت دیگر از طریق کالیبراسیون دستگاه مقدار B برای گرانزوی سنج مورد نظر بدست می‌آید. برای اندازه‌گیری گرانزوی سیال خالص یا مخلوط در هر دما ویسکومترها را در حمام دمای ثابت قرار می‌دهند. بعد از یک ساعت، تعادل حرارتی برقرار می‌شود و می‌توان اقدام به اندازه‌گیری زمان عبور و در نهایت گرانزوی نمود.

برای تعیین گرانزوی دینامیکی از ویسکومتر توب غلتان استفاده می‌شود. این دستگاه شامل لوله شیب دار با توب غلتان می‌باشد که گرانزوی مایع با اندازه‌گیری سرعت حرکت کره جامد تحت تاثیر نیروی گرانش، درون لوله شیب دار که از مایع مورد مطالعه پر شده است تعیین می‌شود. یک نمونه از این نوع گرانزوی سنج در شکل (۲) نشان داده شده است. در این روش معمولاً محور لوله استوانه‌ای با سطح افق زاویه 80° درجه می‌سازد و در کلیه آزمایش‌ها این زاویه ثابت خواهد بود. طرز کار دستگاه به این صورت است که ابتدا لوله گرانزوی سنج را تمیز و خشک کرده و سپس با سیال مرجع و با استفاده از رابطه (۲۴)، ثابت مشخصه گرانزوی سنج K تعیین می‌شود. زمان غلتیدن گلوله یا توب در فاصله مشخص شده‌ای که بین دو سنسور الکترومغناطیسی در لوله اندازه‌گیری است به طور اتوماتیک تعیین می‌شود. این آزمایش چندین بار انجام می‌شود و

3. Rolling Ball Viscometer

1. Capillary Viscometer
2. Poiseuille's Law

فهرستوار اشاره خواهد شد و سپس مدل‌های کاربردی تر با جزئیات کافی مورد بحث قرار می‌گیرند.

برای پیش‌بینی گرانزوی برشی سیالات سنگین از نظریه تک پارامتری معادله چاپمن اسکوگ^۱ استفاده شده است[۴۶]. در این روش با توجه به ارتباط انتگرالهای برخورد با پتانسیلهای بین مولکولی و با ضرایب انتقالی گازها می‌توان گرانزوی سیالات را مستقیماً با حل انتگرالهای سه گانه از روی پتانسیلهای بین مولکولی بدست آورد. برای پتانسیل ساده کردن سخت، گرانزوی سیال توسط عبارات تحلیلی با قطر کره سخت^۲ ارتباط دارد. سپس با استفاده از نظریه کارناهان-استارلینگ می‌توان معادله چپمن-اسکوگ را برای سیالات غیر کروی تعمیم داد و ضرایب انتقالی آنها را تنها با داشتن یک پارامتر محاسبه نمود. در مقاله‌ای دیگر از نظریه آیرینگ^۳ و معادله حالت پنگ-راوینسون-استرجک-ویرا^۴ برای محاسبه گرانزوی محلول‌های غیر ایده‌آل آبی و غیر آبی استفاده شده است[۴۷]. پیش‌بینی گرانزوی مخلوط محلول‌های الکترولیت براساس نظریه آیرینگ و مدل آب پوشی نیمه ایده‌آل نیز بررسی شده است[۴۸]. در این روش به پارامترهای برهمکنش هر یک از زوجها نیاز است که این امر منجر به اخذ تعداد بسیار زیادی داده تجربی می‌گردد. همچنین این روش نسبتاً پیچیده بوده و تاکنون برای آلکانول آمینها مورد استفاده قرار نگرفته است.

همچنین مدل‌های توسعه یافته e-NRTL و Wilson برای بدست آوردن روابط همبستگی بین گرانزوی محلول‌های الکترولیت قوی با دما ارائه شده است[۴۹].

در بسیاری از مقالات رابطه تجربی اصلاح شده و گل-فالچر-تامان^۵ (VFT) برای مرتبط کردن گرانزوی با فشار استفاده شده است[۵۰]. معادله VFT در فشار اتمسفریک به صورت زیر است:

$$\eta(T) = A \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right] \quad (26)$$

که A و B پارامترهای قابل تنظیم هستند که مستقل از فشارند و همچنین T_0 پارامتر قابل تنظیم می‌باشد. برای بدست آوردن

1. Chapman-Enskog
2. Eyring
3. Peng-Robinson-Stryjek-Vera
4. Modified Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)

زمان غلتیدن t متوسط‌گیری می‌شود:

$$\eta = Kt(\rho_b - \rho_f) \quad (24)$$

ρ_f ، ρ_b به ترتیب چگالی توب و چگالی سیال مورد نظر می‌باشند.

۳-۱-۳ گرانزوی سنج سقوط آزاد

این گرانزوی سنج شامل یک لوله استوانه‌ای کاملاً عمودی، یک میله استوانه‌ای توپر و یک دستگاه اندازه‌گیری زمان می‌باشد. بر روی لوله استوانه‌ای دو سنسور در فاصله معین ثابت شده است که زمان سقوط جسم را درون لوله، اندازه‌گیری می‌کند. ابتدا لوله را از سیال مرجع پر کرده و زمان سقوط را اندازه‌گیری می‌کنیم که با استفاده از معادله عملکرد (۲۵) که در زیر آورده شده ثابت کالیبراسیون (A) محاسبه می‌شود.

روش اندازه‌گیری در این گرانزوی سنج شبیه روش توب غلتان می‌باشد با این تفاوت که جسم درون لوله سقوط آزاد دارد و طبق معادله (۲۵) گرانزوی سیال مورد نظر محاسبه می‌شود:

$$\eta(P, T) = \frac{t(1 - \rho/\rho_s)}{A[(1 + 2\alpha(T - T_{ref})]/[1 - 2\beta(P - P_{ref}) / 3]} \quad (25)$$

η گرانزوی، t زمان سقوط جسم، ρ وزن مخصوص سیال و ρ_s وزن مخصوص جسمی که درون سیال در حال سقوط است می‌باشد. α ، β ، به ترتیب تراکم پذیری و ضریب انبساط حرارتی جسم سقوط کننده و لوله می‌باشد. P ، T ، فشار و دمای سیستم می‌باشند. زیرنویس T_{ref} حالت مرجع را نشان می‌دهد که دمای مرجع ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار مرجع اتمسفریک می‌باشد و A ثابت دستگاه است که از طریق کالیبراسیون بدست می‌آید.

۲-۳ مدلسازی و روابط همبستگی برای گرانزوی

در این بخش به توضیح در مورد مدل‌هایی که برای پیش‌بینی گرانزوی تاکنون ارائه شده است می‌پردازیم. روش‌های مدلسازی که بیشتر جنبه نظری دارند و هنوز کاربردی نشده اند و یا آنها ای که برای سیستمهای مورد مطالعه در این پژوهه مناسب نیستند

است. خواص تعادلی و انتقالی محلول های آبی که شامل گزارش های متعددی مربوطه به چگالی در دماهای K (۵۷) [۲۸۸/۱۵-۳۰۳/۱۵] و K (۵۸) [۲۸۳/۱۵-۳۵۳/۱۵] و K (۶۰) [۲۷۷/۱۳-۳۱۸/۱۵] از K (۶۱) [۳۰۳/۱۵-۳۲۳/۱۵] و در دمای ۲۹۸/۱۵ و فشار اتمسفری [۶۲] و همچنین در مورد گرانروی، برنال-گارسیا و همکاران [۵۸] و مارچیتی و همکاران [۵۹] در فشار اتمسفری و گرانروی های مخلوط دوتایی آب + DMF را در دماهای مختلف از (۳۵۳/۱۵-۲۸۳/۱۵) را گزارش کردند. اختر و همکاران [۶۱] نیز گرانروی سیستم آب + DMF را در دماهای K (۳۰۳/۱۶) در فشار اتمسفری گزارش کردند. در این کار، با توجه به اهمیت داده های تجربی محلول آب و DMF قصد داریم برای بررسی صحت و دقیقت دستگاه های موجود در آزمایشگاه و بررسی مدل های موجود چگالی، گرانروی محلول فوق را در ترکیب های مختلف بدست آورده و با داده های تجربی موجود در مجلات معتبر مقایسه کنیم. اندازه گیری ها در کل محدوده کسر مولی DMF و در محدوده دمایی K (۳۰۳/۱۵) تا (۳۵۳/۱۵) و فشار اتمسفری انجام می شوند. داده های تجربی به دست آمده با استفاده از معادله ریدلیج-کیستر [۶۳] مدل سازی می شوند.

۴-۱ روش تجربی و مواد استفاده شده

N-N دی متیل فرمامید از Riedel-de Haen با خلوص ۹۹٪ به دست آمد و بدون خالص سازی بیشتری مورد استفاده قرار گرفت. آب مقطريون زدایی شده در حمام ما فوق صوت آب FUNGILAB, model UA10MFD در دمای K ۳۴۳/۱۵ و فرکанс ۵۰ کیلوهرتز برای مدت زمان حدود یک ساعت استفاده شد. تمامی مخلوطها با دقت ± 0.1 میلی گرم آماده شدند. عدم قطعیت در کسر مولی حدود 0.001 ± 0.001 بود.

۴-۲ روش تجربی و دستگاه

چگالی ها با یک چگالی سنج شیشه ای با حجم 25 cm^3 که قبلاً با آب مقطريون زدایی شده کالیبره شده بود اندازه گیری شدند. چگالی سنج را به صورت عمودی در داخل یک ظرف شیشه ای خشک در حمام آب ترموموستاتیک (LAUDA, model ECOLINE E100) با دمای مشخص و دقت K 0.02 ± 0.02 قرار می دهیم. به طور کلی هر مقدار

گرانروی در فشارهای بالا معادله اصلاح شده VFT که بصورت زیر می باشد ارائه شده است:

$$\eta / \text{mPa.s} = \exp \left[(a + bp + cp^2) + \left(\frac{d + ep + fp^2 + gp^3}{T - T_0} \right) \right] \quad (27)$$

P فشار بر حسب MPa و دما بر حسب کلوین و a, b, c, d, e, f, g پارامترهای قابل تنظیم می باشند. در مقاله دیگر برای ارائه گرانروی از (VFT) که با معادله شبیه تایت ترکیب شده است استفاده کردند.

$$\eta (P, T) = A \exp \left[\frac{B}{T - C} \right] \exp \left[D \ln \left(\frac{p + E(T)}{0.1 \text{ Mpa} + E(T)} \right) \right] \quad (28)$$

که $E(T) = E_0 + E_1 T + E_2 T^2$ است. A, B, C, D پارامترهای قابل تنظیم می باشند که مستقل از دما هستند و E پارامتر وابسته به دما است [۵۱]. از معادله دیگری که در مدل سازی گرانروی محلول های آمین استفاده می شود، معادله ردلیج-کیستر است که شکل ریاضی آن در معادله (۲۰) آورده شده است.

۴- چگالی، گرانروی محلول های آبی N-N دی متیل فرمامید

N-N دی متیل فرمامید (DMF) به عنوان N-N دی متیل متانامید نیز شناخته شده است. در درجه اول به عنوان حلal در تولید محصولات پلی یورتان و الیاف اکریلیک استفاده می شود. همچنین در صنایع دارویی، در تولید آفتکش ها، در تولید مواد شیمیایی خوب، چرم مصنوعی، الیاف، فیلم ها، و پوشش های سطحی استفاده می شود [۵۲ و ۵۳]، و بیشترین اهمیت آن مخلوط آن با CO_2 فوق بحرانی است که در استخراج مایع در فرایندهای جداسازی استفاده می شود [۵۴-۵۶]. همچنین از آن به عنوان یک حلal فیزیکی در جذب گازهای اسیدی استفاده می شود. بنابراین، خواص ترمودینامیکی تعادلی و غیر تعادلی خالص DMF و مخلوط دوتایی آن با آب برای شبیه سازی و طراحی فرایندهای صنعتی مربوطه مهم

خوبی با داده‌های گزارش شده است که به طور متوسط با 19% خطای مقادیر گزارش شده انحراف نشان می‌دهد [۵۸و۵۹]. داده‌های تجربی مخلوط آب + DMF برای تمام کسرهای مولی در جدول (۴) گزارش شده است.

با استفاده از داده‌های تجربی چگالی (داده‌های جدول (۴)) و معادله (۱۹)، مقادیر حجم مولی اضافی V_m^E محاسبه و با استفاده از معادله ریدلیچ-کیستر (معادله (۲۰)) مدل شدن و پارامترهای تنظیم پذیر معادله، A_i ، که، در مورد چگالی، به عنوان یکتابع درجه دوم از دما پیدا شدن، $A_i = A_{i0}T^2 + A_iT + A_{i0}$ ، در جدول (۵) گزارش شده‌اند. متوسط انحراف نسبی (ARD%) و ماکزیمم انحراف نسبی (DMAX%) داده‌های مرتبط از داده‌های تجربی (معادلات (۱۸)) به ترتیب 17% و 10% هستند.

چگالی‌های حاصل از مدل دارای متوسط انحراف 12% و ماکزیمم انحراف 32% از مقادیر گزارش شده در مراجع در محدوده دمایی $K(15-35/15-283/15-353)$ هستند [۵۸]. این مقادیر نشان می‌دهند که مقادیر چگالی تجربی بدست آمده در این پژوهه به طور کلی در تطابق مطلوبی با داده‌های مرجع گزارش شده است.

چگالی به طور متوسط سه بار اندازه‌گیری و با ماکزیمم عدم قطعیت در حدود $19\% \pm (0.0008 \text{ g.cm}^3)$ گزارش شدند.

گرانزوی‌های تمام محلول‌های آبی DMF با استفاده از گرانزوی‌سنج موبین سایز ۷۵ برای انتقال مایعات با گرانزوی‌های سینماتیک در محدوده $(10^{-4}-10^{-6}) \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ تعیین شد. زمان جریان به طور دستی و با استفاده از یک زمان سنج الکترونیکی با خطای ± 0.1 ثانیه ثبت شد. گرانزوی‌سنج به حالت معلق درون حمام آب ترموموستاتیک (LAUDA,model ECOLINE E100) با خطای دمای ± 0.2 K قرار داده می‌شود. هر مقدار گرانزوی به طور میانگین ۵ بار اندازه‌گیری و دقت $0.54\% \pm (0.003 \text{ mpas})$ گزارش شدند. گرانزوی‌سنج قبل از استفاده در دماهای مختلف با استفاده از آب خالص کالیبره شده بود.

۳-۴ چگالی

برای تایید دقت و صحت داده‌های تجربی و روش مورد استفاده، چگالی DMF خالص در دماهای $K(15-333/15-303)$ اندازه‌گیری و با داده‌های گزارش شده در مقالات مقایسه شد [۵۸و۵۹].

جدول (۳) نشان می‌دهد که چگالی‌های اندازه‌گیری شده در توافق

جدول ۳- مروری بر داده‌های گزارش شده برای چگالی و گرانزوی DMF خالص

$\eta / (\text{mPa s})$	$\rho / (\text{gr cm}^{-3})$	$T / (\text{K})$
۰/۷۵۴	۰/۹۴۲۱	۳۰۳/۱۵
۰/۷۶۶ ^۷	۰/۹۳۹۸۳ ^۷	
۰/۷۶۴۷ ^{۴۹}	۰/۹۴۰۶۹ ^۱	
۰/۶۷۳	۰/۹۳۲۲	۳۱۳/۱۵
۰/۶۸۴ ^{۴۸}	۰/۹۳۰۲۷ ^{۴۸}	
۰/۶۸۳۱ ^{۴۹}	۰/۹۳۱۰۳ ^{۴۹}	
۰/۶۰۴	۰/۹۲۲۶	۳۲۳/۱۵
۰/۶۱۷ ^{۴۸}	۰/۹۲۰۷۱ ^{۴۸}	
۰/۶۱۲ ^{۴۹}	۰/۹۲۱۵۴ ^{۴۹}	
۰/۵۴۶	۰/۹۱۳۸	۳۳۳/۱۵
۰/۵۵۹ ^{۴۸}	۰/۹۱۱۱۳ ^{۴۸}	
۰/۵۵۶۵ ^{۴۹}	۰/۹۱۱۹۷ ^{۴۹}	

جدول ۴- چگالی‌ها و ویسکوزیتی‌ها DMF + آب در دمای‌های مختلف

η	ρ cm	x_{DMF}
$T=30^{\circ}/15\text{ K}$		
•/۷۹۴	•/۹۹۵۶	•/۰۰۰
۱/۵۰۹	•/۹۹۴۸	•/۱۰۰
۱/۹۸۸	•/۹۹۳۳	•/۲۰۰
۲/۱۲۴	•/۹۸۸۵	•/۳۰۰
۱/۹۳۰	•/۹۸۰۹	•/۴۰۰
۱/۶۵۴	•/۹۷۳۸	•/۵۰۰
۱/۴۰۹	•/۹۶۶۴	•/۶۰۰
۱/۱۹۹	•/۹۵۹۵	•/۷۰۰
۱/۰۲۲	•/۹۵۳۷	•/۸۰۰
•/۸۷۳	•/۹۴۷۸	•/۹۰۰
•/۷۵۴	•/۹۴۲۱	۱/۰۰۰
$T=31^{\circ}/15\text{ K}$		
•/۶۵۵	•/۹۹۲۲	•/۰۰۰
۱/۱۷۹	•/۹۸۸۸	•/۱۰۰
۱/۵۲۳	•/۹۸۵۰	•/۲۰۰
۱/۶۵۲	•/۹۷۹۶	•/۳۰۰
۱/۵۱۲	•/۹۷۱۵	•/۴۰۰
۱/۳۲۸	•/۹۶۴۰	•/۵۰۰
۱/۱۶۷	•/۹۵۶۵	•/۶۰۰
•/۹۸۸	•/۹۴۹۵	•/۷۰۰
•/۸۱۱	•/۹۴۳۲	•/۸۰۰
•/۷۳۷	•/۹۳۷۶	•/۹۰۰
•/۶۷۳	•/۹۳۲۲	۱/۰۰۰
$T=32^{\circ}/15\text{ K}$		
•/۵۵۳	•/۹۸۸۰	•/۰۰۰
•/۹۳۸	•/۹۸۲۵	•/۱۰۰
۱/۱۹۸	•/۹۷۸۰	•/۲۰۰
۱/۲۷۲	•/۹۶۹۸	•/۳۰۰
۱/۲۰۲	•/۹۶۱۷	•/۴۰۰
۱/۰۸۵	•/۹۵۴۱	•/۵۰۰
•/۹۷۰	•/۹۴۸۷	•/۶۰۰
•/۸۴۴	•/۹۳۹۸	•/۷۰۰
•/۷۲۲	•/۹۳۳۶	•/۸۰۰
•/۶۴۳	•/۹۲۷۹	•/۹۰۰
•/۶۰۴	•/۹۲۲۶	۱/۰۰۰
$T=33^{\circ}/15\text{ K}$		
•/۹۷۳	•/۹۸۳۲	•/۰۰۰
۱/۰۳۴	•/۹۷۵۹	•/۱۰۰
•/۹۹۵	•/۹۶۸۱	•/۲۰۰
•/۹۱۰	•/۹۶۰۳	•/۳۰۰
•/۸۲۸	•/۹۵۱۹	•/۴۰۰
•/۷۳۶	•/۹۴۴۰	•/۵۰۰
•/۶۴۵	•/۹۳۷۱	•/۶۰۰
•/۵۸۲	•/۹۳۰۶	•/۷۰۰
•/۵۴۶	•/۹۲۴۴	•/۸۰۰
•/۹۷۳	•/۹۱۸۷	•/۹۰۰
۱/۰۳۴	•/۹۱۳۸	۱/۰۰۰

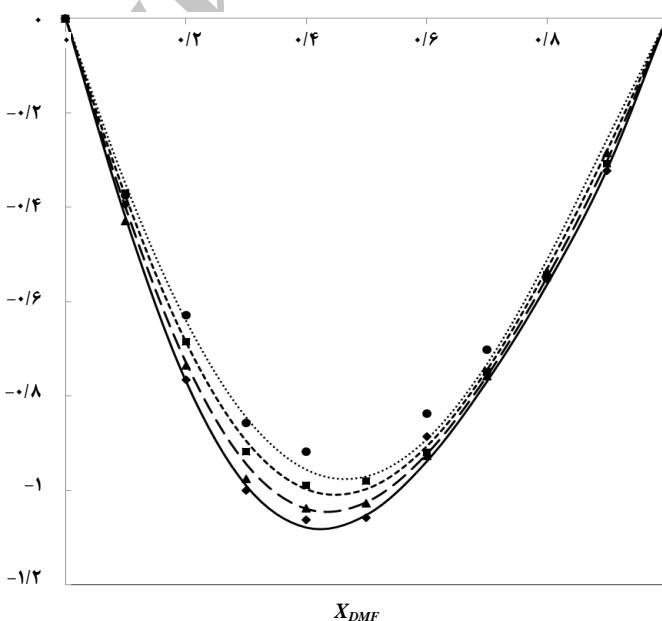
جدول ۵- مقادیر پارامترهای قابل تبدیل برای معادلات ریدلیج-کیستر

پارامترهای معادله ریدلیج- کیستر			<i>i</i>
A_{i0}	A_{i1}	A_{i2}	
	ρ		
-0/000876977	-0/0376808	0/0000786490	1
-0/000149026	-0/009074224	0/0000171225	2
-0/000197222	-0/0265839	0/0000861641	3
-0/000233458	-0/00157674	0/0000126748	4
	η		
-0/00506097	0/0917728	-0/0000262308	1
0/000133999	0/149262	-0/000430091	2
-0/0000440406	0/0375758	-0/000108527	3
-0/000512933	-0/0631286	0/000185158	4

محلول در مقایسه با هر دو DMF خالص و آب قوی‌تر هستند و نیز برهمکنش‌های بین مولکولی وقتی که درجه حرارت کاهش می‌یابد افزایش می‌یابد.

در شکل (۲) به صورت نموداری همبستگی حجم مولی اضافی محلول حاصل از داده‌های تجربی و مقادیر بدست آمده از مدل ریدلیج-کیستر مقایسه شده‌اند.

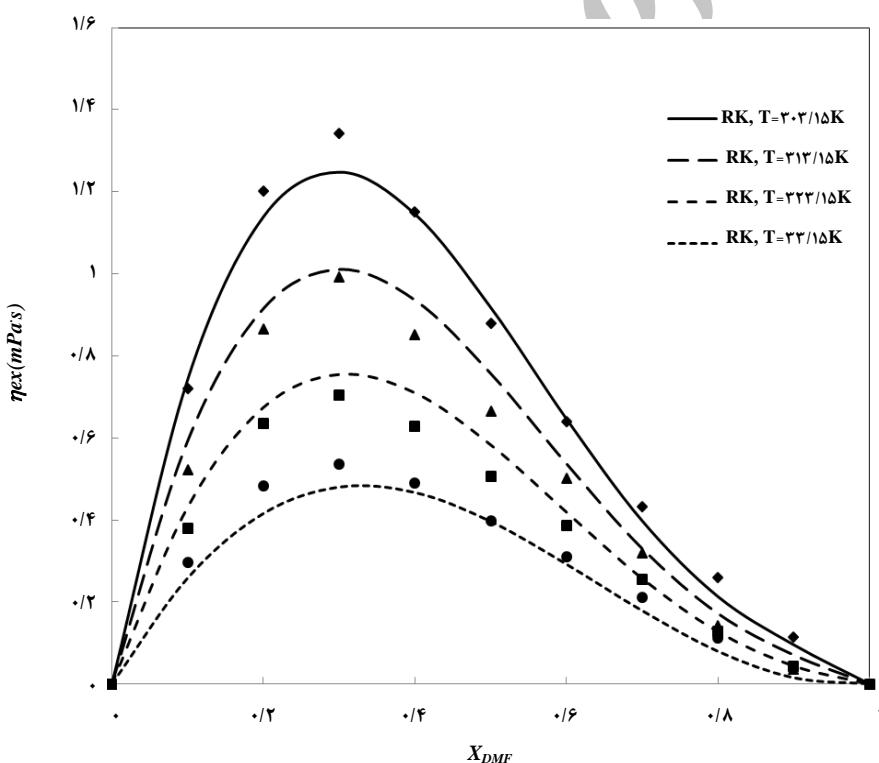
مقادیر حجم مولی اضافی V_m^E در مقابل x_{DMF} در دماهای مختلف در شکل (۲) رسم شده است. بررسی شکل (۲) نشان می‌دهد که محلول آب DMF+ انحراف منفی از محلول ایده‌آل با یک نقطه مینیمم در $x_{\text{DMF}} = 0/45$ در همه دماها نشان می‌دهد. بزرگی حجم مولی اضافی با افزایش دما، افزایش می‌یابد این بدين معنی است که در سیستم دوتایی آب + DMF جاذبه‌های بین مولکولی در



شکل ۲- تغییر تجربی (نمونه) و مدل (خطوط) حجم مولی اضافی V^E در مقابل کسر مولی از DMF x_{DMF} . نقطه داده‌های تجربی اند: (●). خطوط داده‌های حاصل از مدل ریدلیج- کیستر است. (■) ۳۲۳/۱۵ K; (▲) ۳۱۳/۱۵ K; (◆) ۳۰۳/۱۵ K

۴-۴ گرانزوی

گرانزوی پویا با ضرب مدت زمان جریان با چگالی و ثابت گرانزوی سنج، ($\eta/\rho t$)، اندازگیری می‌شود. ثابت گرانزوی سنج توسط درجه‌بندی گرانزوی سنج با یک نمونه شناخته شده به دست می‌آید. نتایج حاصل از این کار و سایر گزارش‌هایی که توسط محققان ارائه شده شده در جدول (۴) خلاصه شده است [۲۷و۲۸]. گرانزوی‌های به دست آمده در این کار برای DMF نسبت به داده‌های تجربی موجود در مقالات به طور متوسط ۱/۷٪ می‌باشد. مقادیر اندازه‌گیری شده گرانزوی مخلوط آب در جدول (۴) آورده شده و به صورت نموداری در شکل (۳) نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که گرانزوی مخلوط‌ها با افزایش دما، کاهش می‌یابد. همچنین، گرانزوی محلول با افزایش کسر مولی DMF افزایش می‌یابد، تا رسیدن به ماکزیمم $\eta_{DMF} = 0/3$ و بعد از آن روند نزولی دارد. وجود این ماکزیمم در ناحیه غنی از آب قبلاً توسط اونو [۶۴] و همکاران نشان داده شده بود و علت آنرا تشکیل هیدراتاسیون آبگریز در



شکل ۳- تغییر تجربی (نمونه) و مدل (خطوط) گرانزوی‌های اضافی η^E در مقابل کسر مولی از DMF. نقطه داده‌های تجربی اند: (●) (■) (▲) (◆) (○). خطوط داده‌های حاصل از مدل ریدلیچ- کیستر است.

روش‌های تجربی اندازه‌گیری چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین و ...

- Ethanolamines", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 37, PP. 239–242, (1992).
- [5] Maham, Y., Teng, T. T., Hepler, L. G., Mather, A. E., "Volumetric properties of aqueous solutions of monoethanolamine, mono- and dimethylethanolamines at temperatures from 5 to 80°C", *Thermochimica Acta*, 386, pp. 111–118, (2002).
- [6] Li, M. H., Lie, Y. C., "Densities and viscosities of solutions of monoethanolamine + methyldiethanolamine + water and monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + water", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39, pp. 444–447, (1994).
- [7] Samanta, A., Bandyopadhyay, S. S., "Density and Viscosity of Aqueous Solutions of Piperazine and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from 298 to 333 K.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, pp. 467–470, (2006).
- [8] Henni, A., Hromek, J. J., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A., "Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous AMP Solutions from 25 to 70°C.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, pp. 551–556, (2003).
- [9] Xu, S., Otto, F. D., Mather, A. E., "Physical Properties of Aqueous AMP Solutions", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36, pp. 71–75, (1991).
- [10] Welsh, L. M., Davis, R. A., "Density and Viscosity of Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-propanol", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40, pp. 257–259, (1995).
- [11] Chan, C., Maham, Y., Mather, A. E., Mathonat, C. D., "Densities and Volumetric Properties of Aqueous Solutions of 2-Amino-methyl-1-propanol, n-Butyldiethanolamine and n-Propylethanolamine at temperatures from 298.15 to 353.15 K.", *Fluid Phase Equilibria*, 198, pp. 239–250, (2002).
- [12] Mandal, B. P., Kundu, M., Bandyopadhyay, S. S., "Density and Viscosity of Aqueous Solutions of (N-Methyldiethanolamine + Monoethanolamine), (N-Methyldiethanolamine + Diethanolamine), (2-Amino-2-methyl-1-Propanol + Monoethanolamine), and (2-Amino-2-methyl-1-Propanol + Diethanolamine)", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, pp. 703–707, (2003).
- [13] Rebollo-Libreros, M. A., Trejo, A., "Density and Viscosity of Aqueous Blends of Three Alkanolamines: N-Methyldiethanolamine, Diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol in the Range of (303 to 343) K.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, pp. 702–707, (2006).
- [14] Rinker, E. B., Oelschlager, D. W., Colussi, A. T., Henry, K. R., Sandall, O. C., "Viscosity, density, and surface tension of binary mixtures of water and N-methyldiethanolamine and water and diethanolamine and tertiary mixtures of these amines with water over the temperature range 20–100°C.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39, pp. 392–395, (1994).
- [15] Teng, T. T., Maham, Y., Hepler, L. G., Mather, A. E., "Measurement and prediction of the density of aqueous ternary mixtures of methyldiethanolamine and diethanolamine at temperatures from 25°C to 80°C", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, pp. 125–129, (1994).
- [16] Hsu, C. H., Li, M. H., "Densities of aqueous blended amines", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42, pp. 502–507, (1997).

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه برای طراحی ادوات فرایندی واحدهای آمین پالایشگاه و همچنین در طراحی فرایند واحد احیاء چگالی و گرانزوی محلول‌های آمین چه در حالت بارگذاری شده و چه در حالت عاری از گاز اسیدی کمیت ترمودینامیکی مهمی است. در این مقاله روش‌های اندازه‌گیری تجربی و مدل‌سازی آنها مورد بررسی قرار گرفت و خواص غیرحرارتی فیزیکی شامل چگالی، گرانزوی محلول آبی و خالص N-N دی متیل فرمامید که به طور تجربی در محدوده وسیعی از ترکیب و دمایی که از اهمیت صنعتی برخوردار است، اندازه‌گیری شد. از معادله ریدلیچ-کیستر برای مدل‌سازی خواص تجربی به دست آمده، مورد استفاده قرار گرفت. مقایسه مقادیر حاصل از مدل با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که هر دو معادله با دقت قابل مقایسه‌ای، هم از نظر کیفی و هم از نظر کمی، قادر به نشان دادن رفتار این خواص در محدوده وسیع از ترکیب مخلوط و دماهای مورد مطالعه در این کار هستند. انحراف منفی از محلول ایده‌آل در تمام دمایها برای حجم مولی اضافی مشاهده شده است. انحراف مثبت برای گرانزوی مشاهده شده است.

۶- قدردانی

از شورای پژوهشی پژوهشگاه صنعت نفت و مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران (NIOC) برای حمایت خود از این پروژه تشکر می‌کنیم.

مراجع

- [1] Hartono, A., Svendsen, H. F., "Density, viscosity, and excess properties of aqueous solution of diethylenetriamine (DETA)". *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, pp. 973–979, (2009).
- [2] Rouleau, D. J., Thompson, A. R., "Densities and refractive indices of aqueous solutions diethylenetriamine, triethylenetetramine, and tetraethylenepentamine", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 7, pp. 356–357, (1962).
- [3] Bernal-García, J. M., Hall, K. R., Estrada-Baltazar, A., Iglesias-Silva, G. A., "Density and viscosity of aqueous solutions of N,N-dimethylethanolamine at p = 0.1 MPa from T = (293.15 to 363.15) K", *Journal of the Chemical Thermodynamics*, 37, pp. 762–767, (2005).
- [4] DiGuillo, R. M., Lee, R. J., Schaeffer, S. T., Brasher, L. L., Teja, A. S., "Densities and Viscosities of the

- [17] A'lvarez, E., Cerdeira, F., Go'mez-Diaz, D., Navaza, J. M., "Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of (Monoethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol), (Monoethanolamine + Triethanolamine), and (Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine) at Temperatures from (293.15 to 323.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, pp. 994-999, (2010).
- [18] A'lvarez, E., Go'mez-Díaz, D., La Rubia, M. D., Navaza, J. M., "Densities and Viscosities of Aqueous Ternary Mixtures of 2-(Methylamino) ethanol and 3-(Ethylamino)ethanol with Diethanolamine, Triethanolamine, N-methyldiethanolamine or 2-Amino-2-methyl-1-propanol from 298.15 to 323.15 K.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, pp. 955-962, (2006).
- [19] Muhammad, A., Mutalib, M. I. A., Murugesan, T., Shafeeq, A., "Density and Excess Properties of Aqueous N-methyldiethanolamine Solutions from (298.15 to 338.15) K.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, pp. 2217-2221, (2008).
- [20] Bernal-García, J. M., Ramos-Estrada, M., Iglesias-Silva, G. A., Hall, K. R., "Densities and Excess Molar Volumes of Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine (MDEA) at Temperatures from (283.15 to 363.15) K.", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, pp. 1442-1445, (2003).
- [21] Paul, S., Ghoshal, A. K., Mandal, B., "Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, pp. 444-447, (2009).
- [22] Park, J. Y., Yoon, S. J., Lee, H., Yoon, J. H., Shim, J. G., Lee, J. K., Min, B. Y., Eum, H. M., "Density, Viscosity, and Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, pp. 970-973, (2002).
- [23] Murshid, G., Shariff, A. M., Keeong, L. K., Bustam, M. A., "Physical Properties of Aqueous Solutions of Piperazine and (2-Amino-2-methyl-1-propanol+ Piperazine) from (298.15 to 333.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, pp. 2660-2663, (2011).
- [24] Spasojević, V. D., Šerbanović, S. P., Djordjević, B. D., Kijevčanin, M. L., "Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Aqueous Alkanolamine Solutions as Potential Carbon Dioxide Removal Reagents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(1), pp. 84-92, (2013).
- [25] Jayarathna, S. A., Weerasooriya, A., Dayarathna, S., Eimer, D. A., Melaen, M. C., "Density and surface tensions of CO₂ loaded aqueous Monoethanolamine solution with $r = (0.2 \text{ to } 0.7)$ at $T = (303.15 \text{ to } 333.15)$ K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, pp. 986-992, (2013).
- [26] Jayarathna, S. A., Jayarathna, C. K., Kottage, D. A., Dayarathna, S., Eimer, D. A., Melaen, M. C., "Density and surface tension measurements of partially carbonated aqueous Monoethanolamine solutions", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, pp. 343-348, (2013).
- [27] Vahidi, M., Moshtari, B., "Dielectric data, densities, refractive indices, and their deviations of the binary mixtures of N-methyldiethanolamine with sulfolane at temperatures 293.15-328.15 K and atmospheric pressure", *Thermochimica Acta*, 551, pp. 1-6, (2013).
- [28] Kelayeh, S. A., Jalili, A. H., Ghotbi, C., Hosseini-Jenab, M., Taghikhani, V., "Densities, Viscosities and Surface Tensions of Aqueous Mixtures of sulfolane + Triethanolamine and Sulfolane + Diisopropanolamine", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, pp. 4317-4324, (2011).
- [29] Freeman, S. A., Rochelle, G. T., "Density and viscosity of aqueous (Piperazine + Carbon dioxide) solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 56, pp. 574-581, (2011).
- [30] Murshid, G., Shariff, A. M., Lau, K. K., Bustam, M. A., Ahmad, F., "Physical properties of piperazine (PZ) activated aqueous solutions of 2-amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propanediol (AHPD+ PZ)", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, pp. 133-136, (2012).
- [31] Alvarez, E., Cerdeira, F., Gomez-Diaz, D., Navaza, J., "Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of Binary Mixtures of 1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethanolamine, or Triethanolamine from (293.15 to 323.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(7), pp. 2567-2575, (2010).
- [32] Paul, S., Ghoshal, A. K., Mandal, B., "Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of 2-(1-Piperazinyl)-ethylenamine", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, pp. 1359-1363, (2010).
- [33] Peralta, J. M., Rubiolo, A. C., Zorrilla, S. E., "Prediction of heat capacity, density and freezing point of liquid refrigerant solutions using an excess Gibbs energy model", *Journal of Food Engineering*, 82, pp. 548-558, (2007).
- [34] Cristofoli, G., Grigiante, M., Scalabrin, G., "A corresponding states predictive model for the saturated liquid density of halogenated alkanes and of fluorinated propanes and ethers", *Fluid Phase Equilibria*, 170, pp. 23-35, (2000).
- [35] Li, C. X., Park, S. B., Kim, J. S., Lee, H., "A new generalized model for predicting the density of single- and mixed-electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 145, pp. 1-14, (1998).
- [36] Miyake, Y., Baylaucq, A., Plantier, F., Bessie`res, D., Ushiki, H., Boned, C., "High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, pp. 836-845, (2008).
- [37] Hartono, A., Svendsen, H. F., "Density, viscosity, and excess properties of aqueous solution of diethylenetriamine (DETA)", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, pp. 973-979, (2009).
- [38] Bernal-García, J. M., Hall, K. R., Estrada-Baltazar, A., Iglesias-Silva, G. A., "Density and viscosity of aqueous solutions of N,N-dimethylethanolamine at $p = 0.1$ MPa from $T = (293.15 \text{ to } 363.15)$ K", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, pp. 762-767, (2005).
- [39] Tourneux, D. L., Iliuta, I., Iliuta, M. C., Fradette, S., Larachi, F., "Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol", *Fluid Phase Equilibria*, 268, pp. 121-129, (2008).

- [40] Paul, S., Mandal, B., "Density and viscosity of aqueous solutions of (N-methyldiethanolamine plus piperazine) and (2-amino-2-methyl-propanol plus piperazine) from (288 to 333) K", *Journal of Chemical Engineering Data*, 51, pp. 2242–2245, (2006).
- [41] Muhammad, A., Mutalib, M. I. A., Murugesan, T., Shafeeq, A., "Thermophysical Properties of Aqueous Piperazine and Aqueous (N-Methyldiethanolamine + Piperazine) Solutions at Temperatures (298.15 to 338.15) K", *Journal of Chemical Engineering Data*, 54, pp. 2317–2321, (2009).
- [42] Derkx, P. W. J., Hamborg, E. S., Hogendoorn, J. A., Niederer, J. P. M., Versteeg, G. F., "Densities, Viscosities, and Liquid Diffusivities in Aqueous Piperazine and Aqueous (Piperazine + N-Methyldiethanolamine) Solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 53, pp. 1179–118, (2008).
- [43] Derkx, P. W. J., Hogendoorn, J. A., Versteeg, G. F., "Solubility of N₂O in and Density, Viscosity, and Surface Tension of Aqueous Piperazine Solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, pp. 1947–1950, (2005).
- [44] Yoon, S. J., Lee, H. S., Lee, H., Baek, J. I., Yoon, J. H., Eum, H. M., "Densities, viscosities, and surface tensions of aqueous 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 47, pp. 30–32, (2002).
- [45] Shoemaker, D. P., Garland, C. W., Nibler, J. W., "Experiments in Physical Chemistry", 5th Ed., McGraw-Hill, pp. 371–373, (1989).
- [46] Coelho, L. A. F., "An one parameter model to predict shear viscosity of dense fluids", *Journal of Supercritical Fluids*, 34, pp. 243–248, (2005).
- [47] Macías-Salinas, R., García-Sánchez, F., Eliosa-Jiménez, G., "An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 210, pp. 319–334, (2003).
- [48] Hu, Y. F., Lee, H., "Prediction of viscosity of mixed electrolyte solutions based on the Eyring's absolute rate theory and the semi-ideal hydration model", *Electrochimica Acta*, 48, pp. 1789–1796, (2003).
- [49] Sadeghi, R., "Extension of the electrolyte NRTL and Wilson models for correlation of viscosity of strong electrolyte solutions at different temperatures", *Fluid Phase Equilibria*, 259, pp. 157–164, (2007).
- [50] Harris, K. R., Woolf, L. A., "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate", *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, pp. 1777–1782, (2005).
- [51] Yoshimura, M., Boned, C., Baylaucq, A., Galliero, G., Ushiki, H., "Influence of the chain length on the dynamic viscosity at high pressure of some amines: Measurements and comparative study of some models", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, pp. 291–300, (2009).
- [52] Howard, H. P., "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals" Vol. IV: Solvents 2. Chelsea, MI: Lewis Publishers Inc. 1993.
- [53] Gescher, A., "Metabolism of N,N-dimethylformamide: key to the understanding of its toxicity", *Chemical Research in Toxicology*, 6(3), pp. 245–251, (1993).
- [54] Jödecke, M., Pérez-Salado, A., Kamps, G., "An experimental investigation of the solubility of CO₂ in (N,N-dimethylmethanamide + water)", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, pp. 1249–1260, (2012).
- [55] Byun, H. S., Kim, N. H., Kwak, C., "Measurements and modeling of high-pressure phase behavior of binary CO₂ – amides systems", *Fluid Phase Equilibria*, 208, pp. 53–68, (2003).
- [56] Chang, C. J., Chen, C. Y., "Solubilities of carbon dioxide and nitrous oxide in cyclohexanone, toluene, and N,N-dimethylformamide at elevated pressures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40, pp. 850–855, (1995).
- [57] Tôrres, R. B., Marchiore, A. C. M., Volpe, P. L. O., "Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between T = 288.15 K and T = 303.15 K at p = 0.1 MPa", *The journal of chemical thermodynamics*, 38, pp. 526–541, (2006).
- [58] Bernal-García, M. J., Guzman-Lopez, A., Cabrales-Torres, A., Estrada-Baltazar, A., Iglesias-Silva, G. A., "Densities and viscosity of (N, N-dimethylformamide + water) at atmospheric pressure from (283.15 to 353.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, pp. 1024–1027, (2008).
- [59] Marchetti, A., Preti, C., Tagilazucchi, M., Tassi, L., Tosi, G., "The N,N-Dimethylformamide/Ethane-1,2 diol solvent system. Density, viscosity, and excess molar volume at various temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36, pp. 1442–1445, (1991).
- [60] Scharlin, P., Steinby, K., Domanska, U., "Volumetric properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with water or water-D2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K", *The journal of chemical thermodynamics*, 34, pp. 927–957, (2002).
- [61] Akhtar, S., Omar Faruk, A. N. M., Saleh, M. A., "Viscosity of aqueous solutions of formamide, N-methylformamide and N,N-dimethylformamide", *Physics and Chemistry of Liquids*, 39, pp. 383–399, (2001).
- [62] Papamatthaiakis, D., Aroni, F., Havredaki, V., "Isentropic compressibilities of (amide + water) mixtures: a comparative study", *The journal of chemical thermodynamics*, 40, pp. 107–118, (2008).
- [63] Redlich, O., Kister, A. T., "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions", *Industrial & Engineering Chemistry*, 40, pp. 345–348, (1948).
- [64] Ueno, M., Mitsui, R., Iwahashi, H., Tsuchihashi, N., Ibuki, K., "Pressure and temperature effects on the density and viscosity of DMF-water mixtures", *Journal of Physics: Conference Series*, 215, pp. 012074–1–4, (2010).