

# مدل UNIQUAC-NRF برای محاسبه حلالیت گازهای اسیدی در حلال‌های آبی آلکانول آمین

علی حق‌طلب\*<sup>+</sup>، محمد دهقانی تفتی، حسن پهلوانزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، کد پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵

**چکیده:** در این تحقیق مدل ترمودینامیکی UNIQUAC-NRF به صورت یک مدل غیر الکترولیتی برای محاسبه تعادل هم‌زمان فازی - شیمیایی سیستم الکترولیت آمینی با فرضیه جفت یونی مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل از معادله‌ی پیترز - دبای - هوکل برای بخش برد بلند و از معادله‌ی UNIQUAC-NRF برای بخش برد کوتاه استفاده شده است. این مدل برای سیستم‌های آلکانول آمینی + آب + گازهای اسیدی در دماهای متفاوت توسعه داده شده و پارامترهای برهم‌کنش برای دو سیستم  $MDEA-H_2O-CO_2$  و  $MDEA-H_2O-H_2S$  بهینه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از این مدل در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی خیلی خوب است.

**واژه‌های کلیدی:** تعادل فازی - شیمیایی، آلکانول آمین، کربن دی اکسید، هیدروژن سولفید، مدل UNIQUAC - NRF.

**KEY WORDS:** Vapor-liquid equilibria, Alkanolamine,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , UNIQUAC-NRF model.

## مقدمه

مایع، حلالیت گازهای اسیدی در آمین را به کمک تابعی بر حسب دما برای ثابت‌های تعادل شیمیایی محاسبه کرد. *Deshmukh* و *Mather* [۲] به کمک معادله *Guggenheim* و روش *Edwards* و همکارانش [۳] با استفاده از ضریب‌های فعالیت حلالیت گازها را در سیستم‌های آمینی به دست آوردند. *Austgen* و همکارانش [۴] با کمک مدل Electrolyte-NRTL [۵] پارامترهای انرژی برهم‌کنش اجزای سیستم‌های آمینی را به‌دست آوردند. *Li* و *Mather* [۶] با استفاده از مدل Clegg-Pitzer [۷]، *Kaewsichan* و همکارانش [۸] با استفاده از مدل Electrolyte-UNIQUAC حلالیت گازهای اسیدی را در محلول‌های آلکانول آمین پیش بینی کردند. هدف از این تحقیق، کاربرد مدل جدید UNIQUAC-NRF [۹] برای سیستم الکترولیتی با فرضیه‌های جفت یونی برای محاسبه حلالیت گازهای ترش در محلول‌های آمینی است.

یکی از رایج‌ترین روش‌ها که در صنعت برای جدا کردن هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از جریان گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش جذب به همراه واکنش شیمیایی به وسیله‌ی حلال‌های آلکانول آمین است. متیل دی اتانول آمین یک آمین نوع سوم بوده و در مقایسه با سایر آمین‌ها، نسبت به هیدروژن سولفید خاصیت انتخاب پذیری داشته و گرمای واکنش کم‌تری دارد. بنابراین، آمین MDEA از آمین‌های رایج در سیستم‌های شیرین‌سازی گاز طبیعی است. در طراحی عملیات تصفیه گاز به اطلاعات تعادلی بخار-مایع (VLE) برای سیستم‌های آبی آلکانول آمین نیاز داریم. تا کنون تحقیقات گسترده‌ای در خصوص مدل‌های انرژی افزونی گیبس یا ضریب فعالیت برای محلول‌های الکترولیت قابل استفاده در صنایع شیرین کردن گاز ارائه شده است. *Kent-Eisenberg* [۱] با فرض ایده آل بودن فاز

\*E-mail: haghtala@modares.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

## چارچوب ترمودینامیکی

## حالت استاندارد

در این سیستم، آب و آمین به عنوان حلال بوده و در حالت خالص به عنوان سیستم ایده آل در نظر گرفته می شود. حالت مبنا برای سایر اجزای مولکولی و یونی (جفت یون‌ها) در رقت بی‌نهایت در دما و فشار سیستم به صورت ایده آل هستند. ضریب‌های فعالیت به صورت زیر تحت یک قاعده تعریف می‌شوند:

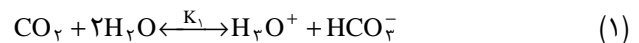
$$\begin{aligned} \gamma_s &\rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_s \rightarrow 1 \\ \gamma_i^* &\rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_i \rightarrow 0, \quad x_{s \neq w} = 0 \end{aligned}$$

حلال‌ها:

اجزای یونی و مولکولی:

## تعادل‌های شیمیایی

برای محاسبه حلالیت گازهای اسیدی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ) در سیستم‌های آبی آلکانول آمین، هم‌زمان از تعادل فاز و تعادل شیمیایی استفاده شده است. بنابراین، به محاسبه غلظت اجزاء در تعادل شیمیایی نیاز است. واکنش‌های شیمیایی عبارت‌اند از:



ثابت‌های تعادلی شیمیایی طبق رابطه‌ی زیر به دست می‌آیند:

$$K_j = \prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_{ij}} \quad j = 1, \dots, 5 \quad (4)$$

در این رابطه،  $i$  نشانگر اجزای سیستم،  $j$  نشانگر شماره واکنش،  $x$  کسر مولی و  $\gamma$  ضریب فعالیت اجزاء هستند.

$$\ln K = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T + C_4 T \quad (5)$$

ضریب‌های  $C_1$ - $C_4$  از مقاله *Austgen* و همکارانش [۱۰] استفاده شده که  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است. با توجه به اینکه مقادیر غلظت  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{S}^{2-}$  در مقایسه با سایر اجزاء ناچیز است، از غلظت‌های آن‌ها صرف نظر شده است.

## تعادل فاز

در اینجا فاز گاز، ایده آل فرض شده و برای اجزای مولکولی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ) حل شده در فاز مایع حالت مرجع هنری در نظر

گرفته شده است. فوگاسیته جزء  $i$  در فاز مایع به صورت زیر است:

$$f_i = x_i H_i \gamma_i \quad (i = \text{CO}_2 \text{ or } \text{H}_2\text{S}) \quad (6)$$

که  $f$  و  $H$  به ترتیب فوگاسیته و ثابت هنری اجزاء است. با فرض اینکه ضریب‌های فعالیت گازهای اسیدی برابر واحد در نظر گرفته شود، بنابراین خواهیم داشت:

$$P_i = x_i H_i \quad (7)$$

که در رابطه‌ی مذکور،  $P_i$  فشارجزیی گاز  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در محلول است. رابطه ثابت‌های هنری به صورت زیر است که واحد آن پاسکال و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است [۱۰].

$$\ln H = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T + C_4 T \quad (8)$$

## ضریب‌های فعالیت

در سیستم‌های الکترولیتی، انرژی افزونی گیبس از دو بخش برد کوتاه ( $g^{\text{SR}}$ ) و برد بلند ( $g^{\text{LR}}$ ) به صورت زیر تشکیل شده است:

$$g^E = g^{\text{LR}} + g^{\text{SR}} \quad (9)$$

در اینجا برای بخش برد کوتاه از مدل فعالیت UNIQUAC-NRF [۹] که شامل دو بخش پسماند ( $R$ ) و ترکیبی ( $C$ ) است، استفاده شده است.

$$\frac{g^{\text{SR}}}{RT} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_C + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_R \quad (10)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_C = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \left[ \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right] \quad (11)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_R = \sum_{i=1}^n q_i x_i \left[ \ln \Gamma_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \theta_j \ln \frac{\Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii}} \right] \quad (12)$$

و داریم:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 + \ln \Gamma_{ii} - \sum_{j=1}^n \theta_j \Gamma_{ij} + \right. \quad (14)$$

$$\left. \left( 1 - \theta_i \right) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \theta_j \ln \left( \frac{\Gamma_{ij} \Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii} \Gamma_{jj}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k, i}}^n \theta_k \theta_l \ln \left( \frac{\Gamma_{kl} \Gamma_{lk}}{\Gamma_{kk} \Gamma_{ll}} \right) \right]$$

که با معادله‌های (۱۷) و (۱۸) محاسبه‌های تعادل‌های شیمیایی انجام می‌گیرد. برای بخش ترکیبی همان اجزای واقعی سیستم در نظر گرفته شده است. در بخش برد بلند از رابطه‌های پیتزر - دبابی - هوکل به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\ln \gamma_i^{*,PDH} = -z_i^r * A_x \left[ \frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_i^r) / (1 + \rho I_x^{1/2}) \right] \quad (24)$$

$$\ln \gamma_n^{PDH} = 2A_x I_x^{1/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (25)$$

در اینجا  $I_x$ ،  $A_x$  و  $\rho$  به ترتیب قدرت یونی، پارامتر اصلی دبابی - هوکل و نزدیک ترین فاصله دو جزء که  $i$  و  $n$  جزء یونی و جزء مولکولی هستند [۱۱ و ۱۲].

$$A_x = A_\phi \left( \sum_n (C_n) \right)^{1/2} \quad (26)$$

$$I_x = \frac{1}{\nu} \sum_i (z_i^r x_i) \quad (27)$$

### برازش داده‌ها

#### سیستم دوجزی

با توجه به عدم دسترسی به داده‌های سیستم دوجزی MDEA-H<sub>2</sub>O، از داده‌های محاسبه شده مدل NRTL استفاده گردید و پارامترهای انرژی برهم‌کنش مدل UNIQUAC-NRF به دست آمد. در اینجا ضریب‌های پارامترهای دوجزی بر اساس تابع وابسته به دمای زیر برازش شده که در جدول ۱ گزارش شده است.

$$\tau_{nn'} = a_{nn'} + b_{nn'} / T \quad (28)$$

#### سیستم‌های سه جزی

پارامترهای سیستم سه جزی به صورت عمومی بر حسب تابع دمایی به صورت زیر برازش شده اند:

$$a_{ij} = e_{ij} + \frac{h_{ij}}{T} + g_{ij} \left[ \frac{T - T^0}{T} + \ln \frac{T}{T^0} \right] \quad (29)$$

$T$  دمای مطلق کلون و  $T^0$  دمای مرجع و برابر با ۲۹۸٫۱۵ است. در سیستم‌های MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> و MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S با نوشتن بیلان مولی و بیلان بار الکتریکی (بر اساس تعادل شیمیایی مربوط) به طور مستقیم غلظت‌های تعادلی به دست آمد.

$$\Gamma_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (15)$$

$$\Gamma_{ii} = \Gamma_{ji} / \tau_{ji} \quad (16)$$

در اینجا  $\phi$  و  $\theta$  به ترتیب کسر حجمی و کسر سطحی می‌باشند و  $\Gamma_{ij}$  فاکتور غیر تصادفی مدل UNIQUAC-NRF است که جزئیات مدل به طور کامل در مقاله حق طلب و اسدالهی آورده شده است [۹].

در اینجا از مدل فعالیت مولکولی UNIQUAC-NRF برای سیستم الکترولیتی آمین‌ها با فرض جفت یونی استفاده شده است. تشکیل جفت یون‌ها بر اساس قوانین احتمال و قدرت یونی بسط داده شده است. در سیستمی شامل  $n$  کاتیون و  $m$  آنیون،  $n \times m$  جفت یون وجود خواهد داشت. احتمال تشکیل ( $r_{C_{Z_A} A_{Z_C}}$ ) جفت یون  $C_{Z_A} A_{Z_C}$  طبق رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$r_{C_{Z_A} A_{Z_C}} = \frac{z_C [C_C]}{\sum_m z_m [C_m]} \times \frac{z_A [A_A]}{\sum_n z_n [A_n]} \quad (17)$$

بنابراین، غلظت جفت یون به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$[C_{Z_A} A_{Z_C}] = r_{C_{Z_A} A_{Z_C}} \times C_{total} \quad (18)$$

$$C_{total} = \nu / 5 \times \left\{ \sum_m z_m [C_m] + \sum_n z_n [A_n] \right\} \quad (19)$$

در محاسبه تعادلی VLE، به ضریب‌های فعالیت یون‌ها به طور مجزا نیاز است. بنابراین، طبق رابطه‌های زیر تعریف می‌شوند:

$$\ln \gamma_{C_{Z_A} A_{Z_C}}^R = \frac{z_A}{z_C + z_A} \ln \gamma_C^R + \frac{z_C}{z_C + z_A} \ln \gamma_A^R \quad (20)$$

با فرض زیر برای یک جفت یون تک ظرفیتی خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_{CA}^R = \ln \gamma_C^R = \ln \gamma_A^R \quad (21)$$

بر اساس قدرت یونی ضریب فعالیت متوسط کاتیون و آنیون به این صورت تعریف می‌شود:

$$\ln \bar{\gamma}_A^R = \sum_C \left( \frac{C_{Z_A} A_{Z_C}}{\sum_{C'} [C'_{Z_A} A'_{Z_C}]} \right) \times \ln \gamma_{C_{Z_A} A_{Z_C}}^R \quad (22)$$

$$\ln \bar{\gamma}_C^R = \sum_A \left( \frac{[C_{Z_A} A_{Z_C}]}{\sum_{A'} [C'_{Z_A} A'_{Z_C}]} \right) \times \ln \gamma_{C_{Z_A} A_{Z_C}}^R \quad (23)$$

جدول ۱- ضریب‌های پارامترهای دو جزیی مدل UNIQUAC-NRF برای سیستم‌های دو جزیی.

n-n'	$\tau_{nn'}$	$a_{nn'}$	$b_{nn'}$
H <sub>2</sub> O-MDEA	$\tau_{12}$	-۰٫۸۳۸۳۸۳	۹۵۵٫۲۷۲۶
MDEA-H <sub>2</sub> O	$\tau_{21}$	-۲٫۶۱۰۷۴۴	۱۴۱۴٫۱۵۱۸

جدول ۲- ضریب‌های برازش شده سیستم‌های سه جزیی MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

پارامتر	ضریب		
	$e_{ij}$	$h_{ij}$	$g_{ij}$
$a_{1,MX}$	-۱۴۴۶٫۷۳۳۷	۲۱۷۵۰٫۱۵۳۷۷	-۱۲۴۵٫۷۵۶۶
$a_{MX,1}$	-۶۱۳٫۰۷۶۴	۹۹۵۷۲٫۰۸۶۹	-۱۵۳۸٫۰۰۶۹
$a_{2,MX}$	-۱۶۹۰٫۸۷۷۴	۲۵۲۷۷۹٫۲۸۵۰	-۲۳۶۱٫۳۷۰۳
$A_{MX,2}$	-۴۸۸٫۲۹۴۶	۳۳۷۳۱۷٫۲۴۴۸	-۱۱۶۲۲٫۳۱۹

$$=H_2O, 2 = MDEA, MX = MDEAH^+ \cdot HCO_3^-$$

جدول ۳- ضریب‌های برازش شده سیستم‌های سه جزیی MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S.

پارامتر	ضریب		
	$e_{ij}$	$h_{ij}$	$g_{ij}$
$a_{1,MY}$	-۱۱۴۵۶۴٫۸۳	۳۳۸۱۲۰٫۹۳۷۴	۵۳۸۰٫۹۶۳۶۵
$a_{MY,1}$	-۲۰۱۰۸٫۷۹۴	۵۸۷۶۵۹۳٫۷۴	۹۲۰٫۹۶۲۹۲
$a_{2,MY}$	۱۲۸۴۸٫۲۰۴۲	-۳۷۹۸۵۴۹٫۰۷	-۷۱۶۸٫۹۸۴۵
$a_{MY,2}$	۸۲۱۶٫۸۱۲۳	-۲۵۲۲۷۲۱٫۷۴	-۴۲۵۳٫۸۵۷۹

$$=H_2O, 2 = MDEA, MY = MDEAH^+ \cdot HS^-$$

جدول ۴- مقایسه نتیجه‌های مدل UNIQUAC-NRF با مدل E-NRTL و Clegg-Pitzer برای دو سیستم.

سیستم	E-NRTL		Clegg-Pitzer		UNIQUAC - NRF	
	شماره پارامتر	$\delta$ %	شماره پارامتر	$\delta$ %	شماره پارامتر	$\delta$ %
۱	۸	—	۵	۲۰٫۱	۶	۸٫۶۸
۲	۸	—	۵	۲۶٫۵	۶	۸٫۸۲

$$1: MDEA-H_2O-CO_2; 2: MDEA-H_2O-H_2S$$

سیستم MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>:

$$C_{MDEAH^+} = C_{HCO_3^-} = C_{MDEA}^0 \alpha \quad (30)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 - C_{MDEAH^+} \quad (31)$$

$$C_{MDEA} = C_{MDEA}^0 (1 - \alpha) \quad (32)$$

سیستم MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S:

$$C_{MDEAH^+} = C_{HS^-} = C_{MDEA}^0 \alpha_{H_2S} \quad (33)$$

$$C_{MDEA} = C_{MDEA}^0 (1 - \alpha) \quad (34)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 - C_{MDEAH^+} + C_{HS^-} \quad (35)$$

C نشانگر غلظت اجزای تعادلی و C<sup>0</sup> نشانگر غلظت اولیه ماده می‌باشد.  $\alpha$  میزان بارگیری (نسبت مول‌های گاز اسیدی به مول‌های آمین) در فاز تعادلی مایع است.

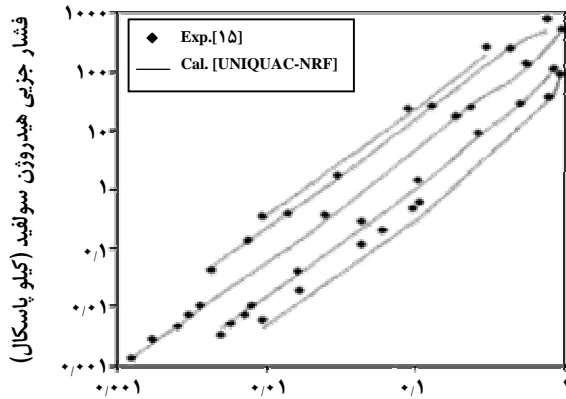
با ترکیب رابطه‌های تعادل فازی (۷) و تعادل شیمیایی (۴) رابطه فشار جزیی گازهای اسیدی به‌دست آمده و با تشکیل تابع هدف (۳۶) پارامترهای سیستم سه جزیی بر اساس داده‌های آزمایشگاهی در دماهای متفاوت یک‌جا برازش شده که در جدول‌های ۲ و ۳ گزارش شده است [۱۳].

$$f = \sum \left| \frac{(P_i)_{cal} - (P_i)_{exp}}{(P_i)_{exp}} \right| \quad (i = CO_2 \text{ یا } H_2S) \quad (36)$$

در سیستم سه جزیی MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> جفت یون (MDEAH<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) و اجزای مولکولی (MDEA و H<sub>2</sub>O) موجود هستند. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی در چهار دما، ۱۶ پارامتر تنظیمی وجود دارد و با تعریف رابطه‌ی (۲۹) تعداد پارامترها به ۱۲ کاهش می‌یابد. ضریب‌های به‌دست آمده در جدول ۲ آورده شده است. در سیستم MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S آنیون HS<sup>-</sup> به جای آنیون قبلی است و داده‌های تعادلی در پنج دما یعنی ۲۰ پارامتر تنظیمی و با توجه به رابطه‌ی (۲۹) همان ۱۲ ضریب، برازش شده و در جدول ۳ گزارش شده است. برای هر دو سیستم مطالعه شده ضریب‌های پارامترها در ۳ دما بهینه شده و نتیجه‌ها در دمای چهارم پیش‌بینی شد.

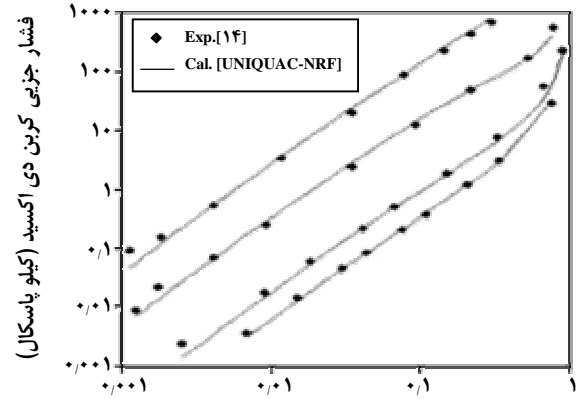
### نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به‌دست آمده با توجه به مدل و داده‌های آزمایشگاهی برای دو سیستم مذکور در شکل‌های ۱ و ۳ نشان داده شده است.



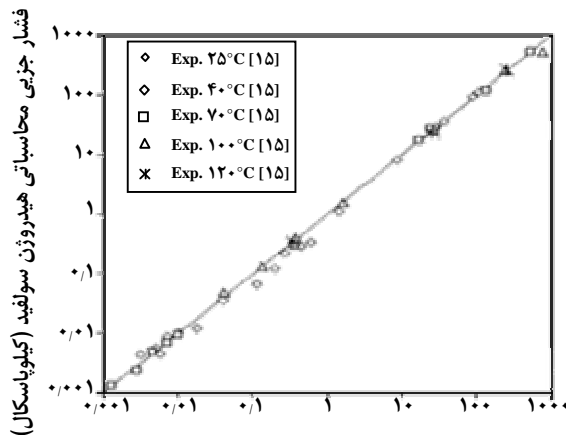
بارگیری هیدروژن سولفید  
(مول متیل دی اتانول آمین / مول هیدروژن سولفید)

شکل ۳- حلالیت هیدروژن سولفید در متیل دی اتانول آمین در دماهای متفاوت.



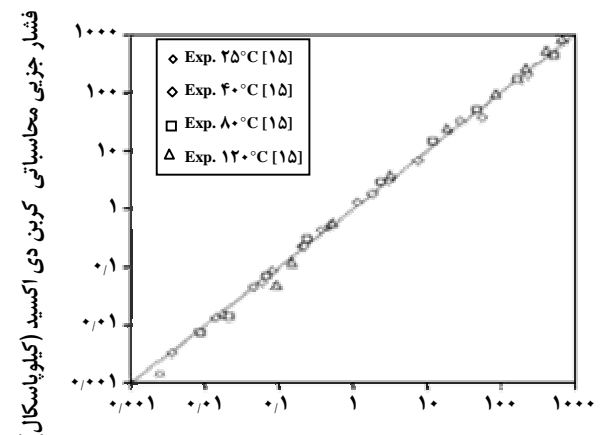
بارگیری کربن دی اکسید  
(مول متیل دی اتانول آمین / مول کربن دی اکسید)

شکل ۱- حلالیت کربن دی اکسید در متیل دی اتانول آمین در دماهای متفاوت.



فشار جزئی محاسباتی هیدروژن سولفید (کیلو پاسکال)

شکل ۴- مقایسه فشار جزئی آزمایشگاهی و محاسباتی هیدروژن سولفید در MDEA در دماهای متفاوت.



فشار جزئی آزمایشگاهی کربن دی اکسید (کیلو پاسکال)

شکل ۲- مقایسه فشار جزئی آزمایشگاهی و محاسباتی کربن دی اکسید در MDEA در دماهای متفاوت.

### نتیجه گیری نهایی

در این تحقیق از مدل UNIQUAC-NRF مولکولی برای یک سیستم الکترولیتی با فرضیه جفت یونی استفاده شده و حلالیت گازهای اسیدی در سیستم های آمینی MDEA به خوبی محاسبه شد. با توجه به سادگی به کارگیری مدل های مولکولی نسبت به مدل های الکترولیتی و در مقایسه با سایر کارهای قبلی نتیجه های بهتری برای سیستم های آمینی مذکور با این مدل حاصل شد.

### فهرست علائم

A آنیون، پارامتر بر هم کنش مولکول - مولکول  
a آنیون، فعالیت، پارامتر تنظیمی مدل UNIQUAC-NRF

همچنین انحراف مقدارهای محاسبه شده و آزمایشگاهی در شکل های ۲ و ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود تطابق بسیار خوبی بین مدل و داده های آزمایشگاهی با درصد خطای پایین وجود دارد. در جدول ۴ مقایسه ای بین نتیجه های به دست آمده از مدل UNIQUAC-NRF برای دو سیستم توسط *Mather* (مدل Clegg-Pitzer) و توسط *Chen* (مدل  $MDEA-H_2O-H_2S$  و  $MDEA-H_2O-CO_2$ ) انجام شده آورده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود تعداد پارامترهای مدل E-NRTL برای سیستم های سه جزئی بیشتر بوده و علت آن در نظر گرفتن برهم کنش  $H_2O-H_2S$  و  $H_2O-CO_2$  بوده که در مدل UNIQUAC-NRF در نظر گرفته نشده است. همچنین درصد خطای مدل E-NRTL گزارش نشده است.

$\varphi$	کسر حجمی	$A_x$	پارامتر دبای - هوکل
		$A_p$	پارامتر اصلی پیترز
	<b>بالا نویسی ها</b>	C	کاتیون، غلظت مولی مواد
E:	مشخصه مازاد	$C_1-C_4$	ضریب‌های رابطه‌ی ثابت‌های تعادلی و هنری
C	بخش ترکیبی	D	ثابت دی الکتریک
LR	برد بلند	f	فوگاسیته، تابع هدف
R	بخش پسماند	G	انرژی گیس
SR	برد کوتاه	H	ثابت هنری
°	غلظت اولیه	e,g,h	ضریب‌های رابطه‌ی کلی پارامترهای برهم‌کنش
*	نامتقارن	$I_x$	قدرت یونی
PDH	پیترز- دبای - هوکل	K	ثابت ترمودینامیکی تعادل شیمیایی
		P	فشار جزیبی
	<b>زیر نویسی ها</b>	q	پارامتر سطحی مواد
i,j	اجزای سیستم	r	پارامتر حجمی مواد
1	آب	T	دمای کلوین
2	متیل دی اتانول آمین (MDEA)	x	کسر مولی
M	کاتیون متیل دی اتانول آمین ( $MDEAH^+$ )	z	ظرفیت یونی
W	آب ( $H_2O$ )		
X	آنیون کربنات هیدروژن ( $HCO_3^-$ )		<b>علامه یونانی</b>
Y	هیدروژن سولفید ( $HS^-$ )	$\Gamma$	پارامتر غیرتصادفی مدل NRF
n,m	اجزای مولکولی	$\alpha$	میزان بارگیری گاز اسیدی
Exp	آزمایشگاهی	$\gamma$	ضریب فعالیت
Cal	محاسباتی	$\theta$	کسر سطحی
		$\nu$	ضریب استوکیومتری
		$\rho$	پارامتر نزدیک‌ترین فاصله مدل پیترز - دبای - هوکل
		$\sigma$	میزان انحراف

تاریخ دریافت: ۸۴/۵/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/۲/۲۷

## مراجع

- [1] Kent, R. L., Eisenberg, B., Better Data for Amine Treating, *Hydrocarbon Process*, **55** (2), 87 (1976).
- [2] Deshmukh, R. D., Mather, A. E., A Mathematical Model For Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 355 (1981).
- [3] Edwards, T. J., Newman, J., Prausnitz, J. M., Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.*, **21**(2), 248 (1975).
- [4] Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X., Chen, C. C., Model of Vapor-Liquid Equilibria for

- Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the ElectrolyteNRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. RES.*, **28**, 1060 (1989).
- [5] Mock, B., Evans, L.B., Chen, C. C., Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems, *AIChE J.*, **32** (10), 1655 (1986).
- [6] Li, Y. G., Mather, A. E., The Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2006 (1994).
- [7] Clegg, S. L., Pitzer, K. S., Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions: Generalized Equations for Symmetrical Electrolytes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3513 (1992).
- [8] Kaewsichan, L., Al-Bofersen, O., Yesavage, V. F., Selim, M. S., Predictions of the Solubility of Acid Gases in Monoethanolamine (MEA) and Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model, *Fluid Phase Equilibria*, **159**, 183 (2001).
- [9] Haghtalab, A., Asadolahi, M.A., An Excess Gibbs Energy Model to Study the Phase Behavior of Aqueous Two-Phase System of Polyethen Glycol+Dextran, *Fluid Phase Equilibria*, **171**, 77 (2000).
- [10] Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Chen, C.4. Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous MDEA and CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 543 (1991).
- [11] Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *J. Phys. Chem.*, **77**(2), 268 (1973).
- [12] Pitzer, K. S., Li, Y. G., Thermodynamics of Aqueous Sodium Chloride to 823 K and 1 kilobar. *Proc., Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 7689 (1983).
- [13] Dehghani-Tafti, M., "Preidiction of Solubility of Asid Gases in Aqueous Alkanolamine Solution", Master of Science Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran (2005).
- [14] Jou, F.Y., Otto, F.D., Mather, A.E., Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2002 (1994).
- [15] Jou, F. Y., Mather, A. E., Otto, F. D. "Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 539 (1982).