

اندازه‌گیری و مدل‌سازی حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید در مخلوط حلال‌های آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول (AMP) و آمینواتیل‌اتانول آمین (AEEA)

حسن پهلوانزاده*، مهدی بنوفاطمه

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید در مخلوط حلال‌های ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول (AMP) و آمینواتیل‌اتانول آمین (AEEA) در فشار جزئی ۰/۲۵kPa تا ۰/۸۵kPa و دمای بین ۲۰°C تا ۶۰°C اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که میزان بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول‌های آبی ۳۰٪ وزنی (AMP) + ۱۰٪ (AEEA) و (AMP) + ۱۵٪ (AEEA) در مقایسه با محلول آبی ۳۰٪ AMP به ترتیب به میزان ۵/۵٪ و ۱۰/۹٪ افزایش داشته است. هم‌چنین رفتار این سامانه توسط مدل یونیکواک توسعه یافته (E-UNIQUAC) مورد بررسی قرار گرفته و انرژی برهم‌کنش اجزای گوناگون سامانه چهارجزئی H₂O-AMP-AEEA-CO₂ بهینه‌سازی شد. برای مدل‌سازی این سامانه چهار جزئی، نخست پارامتر انرژی برهم‌کنش اجزای گوناگون دو سامانه سه‌جزئی H₂O-AMP-CO₂ و H₂O-AEEA-CO₂ بهینه‌شده و سپس میانگین خطای نسبی محاسبه فشار جزئی گاز کربن‌دی‌اکسید در این دو سامانه به ترتیب ۱۹/۲۳٪، ۱۲/۹٪ به‌دست آمد. در پایان نیز انرژی برهم‌کنش اجزای گوناگون سامانه چهار جزئی H₂O-AMP-AEEA-CO₂ بهینه‌شده و میانگین خطای نسبی محاسبه فشار جزئی گاز کربن‌دی‌اکسید در این سامانه چهارجزئی نیز ۱۷/۵۴٪ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید؛ یونیکواک توسعه یافته؛ ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول؛ آمینواتیل‌اتانول آمین.

KEYWORDS: Solubility of Carbon dioxide; Extended UNIQUAC; Aminoethylethanolamine (AEEA); 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP).

مقدمه

فرایندهای جذب گاز کربن‌دی‌اکسید پیرازند. فزونا بر این، حذف گاز کربن‌دی‌اکسید از گاز طبیعی یکی از عملیات‌های مهم در فرایند فرآورش گاز طبیعی به شمار می‌رود؛ زیرا حضور این گاز در خطوط لوله انتقال گاز، باعث خوردگی و کاهش ارزش گرمایی گاز طبیعی می‌شود.

امروزه پدیده گرمایش زمین باعث افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی شده است. یکی از عامل‌های مهم در گرمایش زمین و تغییرهای اقلیمی، انتشار گاز کربن‌دی‌اکسید می‌باشد. نگرانی‌های زیست‌محیطی، پژوهش‌گران را تشویق کرده است تا به مطالعه بهبود

*E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(AEEA) می‌باشد که به تازگی به‌عنوان حلالی نوین با قابلیت جذب بسیار بالا معرفی شده است. در این حلال وجود دو گروه آمینی سبب افزایش انحلال‌پذیری گاز کربن‌دی‌اکسید می‌شود [۵]. مأمون و همکاران [۶] در بررسی تغییرهای pH منحنی حجم‌سنجی حلال AEEA با محلول هیدروکلریک اسید دو نقطه شکست دیدند که این موضوع وجود دو شکل از آمین را اثبات می‌کند. وجود گروه‌های آمینی نوع اول و نوع دوم در ساختار این آمین باعث شده است که این آمین ظرفیت بالاتری نسبت به سایر آمین‌ها داشته باشد.

همچنین سرعت جذب و ظرفیت چرخه‌ای این آمین برای تصفیه کربن‌دی‌اکسید نسبت به آمین‌هایی مانند مونواتانول آمین^(۹) (MEA) بیشتر می‌باشد [۷]. به همین دلیل در این پژوهش حلال آمینواتیل‌اتانول آمین (AEEA) به‌عنوان یک بهبوددهنده جذب گاز کربن‌دی‌اکسید توسط حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول مورد مطالعه قرار گرفته است.

شریف و همکاران^(۱۰) [۸] حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول در فشارهای بالا اندازه‌گیری کردند. مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که میزان بارگذاری این گاز درون این محلول می‌تواند بیش‌تر از دو مول گاز به ازای یک مول از حلال باشد. علت این جذب بالا، جذب فیزیکی گاز کربن‌دی‌اکسید افزون بر جذب شیمیایی آن می‌باشد. پهلوانزاده و همکاران [۹] حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول در فشارهای پایین اندازه‌گیری کردند. آن‌ها نشان دادند میزان بارگذاری کربن‌دی‌اکسید در این محلول آبی با فشار رابطه مستقیم و با غلظت رابطه وارون دارد.

آرونا و همکاران^(۱۱) [۱۰] نیز حلالیت کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی متیل‌دی‌اتانول آمین به همراه حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول در فشارهای پایین اندازه‌گیری کرده‌اند. مشاهده‌های آن‌ها نشان داد که افزودن حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول به محلول آبی متیل‌دی‌اتانول آمین میزان حلالیت را بهبود می‌بخشد. کوند/ و همکاران [۱۱] نیز با اندازه‌گیری‌های خود اثبات کردند که افزودن حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول به محلول آبی دی‌اتانول آمین میزان حلالیت کربن‌دی‌اکسید را افزایش می‌دهد.

آلکانول آمین‌ها^(۱) بیش‌ترین کاربرد را در صنایع شیرین‌سازی گاز دارند. در سال ۱۹۳۰ میلادی، تری‌اتانول آمین^(۲) (TEA) اولین آمینی بود که در صنایع شیرین‌سازی استفاده شد و در سال ۱۹۷۵، پری و همکاران^(۳) دی‌اتانول آمین^(۴) (DEA) را در فرایند حذف گازهای اسیدی استفاده کردند و نتیجه‌های دلخواهی به دست آوردند. تا به امروز پژوهش‌گران با توجه به گام‌های نوین صنعت شیرین‌سازی گاز که در راستای کمینه نمودن مصرف مواد و انرژی، کاهش هزینه‌ها، افزایش ظرفیت تولید و بهبود عملیات با دیدگاه تغییر ندادن در اصل فرایند برداشته شده است، بر روی آلکانول آمین‌های جدید و مخلوط آن‌ها که دارای امتیاز جذب انتخابی آلاینده‌های اسیدی می‌باشند مطالعه‌های گسترده‌ای را انجام داده‌اند [۱].

در سال ۱۹۸۳ میلادی نوع جدیدی از آمین‌ها به‌عنوان آمین‌های دارای ممانعت فضایی که هر مول آن قادر به جذب یک مول کربن‌دی‌اکسید می‌باشد، توسط سارتورل و ساویچ^(۵) معرفی شد. این نوع از آمین‌ها سرعت جذب و ظرفیت بالاتری نسبت به آمین‌های نوع دوم و سوم که به‌طور متداول در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند، داشته که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول^(۶) (AMP) اشاره کرد [۲]. آمین دارای ممانعت فضایی به‌صورت ساختاری آمین نوع اول یا نوع دوم بوده که گروه آمینی به کربن نوع دوم یا سوم آن متصل است. این نوع از آمین‌ها مقاومت بیشتری در برابر تخریب و نیاز به انرژی کم‌تری برای احیا دارند؛ همچنین هدر رفت آن‌ها در اثر تبخیر نسبت به سایر آمین‌ها کم‌تر و ظرفیت چرخه‌ای آن‌ها برای تصفیه کربن‌دی‌اکسید بیش‌تر می‌باشد [۳]. مطالعه‌های احمد و همکاران [۴] نشان می‌دهد که سرعت واکنش گاز کربن‌دی‌اکسید با حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول نسبت به حلال متیل‌دی‌اتانول آمین^(۷) (MDEA) بسیار بالاتر است و به علت تشکیل کاربامات بسیار ناپایدار توسط حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول در این واکنش، نیاز به انرژی کم‌تری برای بازیابی این حلال نسبت به حلال‌های متیل‌دی‌اتانول آمین و دی‌اتانول آمین می‌باشد. ترکیب‌هایی که در ساختار خود دو گروه آمینی دارند را دی‌آمین و پلی‌آمین می‌نامند. یکی از دی‌آمین‌های مهم آمینواتیل‌اتانول آمین^(۸)

(۱) Alkanol amine

(۲) Triethanolamine

(۳) Perry Et Al

(۴) Diethanolamine

(۵) Sartori, Savage

(۶) 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol

(۷) Methyl-diethanolamine

(۸) Aminoethylethanolamine

(۹) Monoethanolamine

(۱۰) Shariff A. M. et al

(۱۱) Aroua M. et al

اثر افزودن حلال آمینواتیل‌اتانول‌آمین به محلول آبی دی‌ایزوپروپانول‌آمین در حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید بررسی کرده‌اند. آن‌ها دیدند که حلال آمینواتیل‌اتانول‌آمین می‌تواند باعث افزایش بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی آلکانول‌آمینی دی‌ایزوپروپانول‌آمین شود. به طوری که این تأثیر مثبت، نسبت به تأثیر مثبت پایپرازین نیز بیش‌تر بوده است.

بخش تجربی

روش و دستگاه اندازه‌گیری

نمونه‌ای از دستگاه حلالیت که طراحی و ساخته شده است، دستگاه اندازه‌گیری حلالیت پیوسته است که در شکل ۱ به صورت نمادین نشان داده شده است. روش کار این دستگاه به صورت زیر می‌باشد.

۱- روشن کردن دستگاه سیرکولاتور آب و تنظیم دستگاه روی دمای موردنظر توسط ترموستات

۲- پر کردن سرنگ با حلال موردنظر و قرار دادن بر روی پمپ تزریق

۳- باز گذاشتن شیر کپسول گاز به مدت چند دقیقه برای خروج همه مواد باقیمانده از آزمایش پیشین

۴- بستن شیر گاز و انداختن قطره آب به داخل مانومتر برای محبوس کردن گاز

۵- باز کردن شیر ظرف جیوه (ظرف جیوه باید در محلی قرار بگیرد که با باز شدن شیر ظرف، سطح جیوه بر روی عدد خاصی قرار بگیرد).

۶- تنظیم بخش کامپیوتری پمپ بر روی مقدار خاص و روشن کردن دستگاه

۷- بالا بردن جک هیدرولیکی برای جبران افت فشار ناشی از حل شدن گاز

۸- یادداشت مقدار گاز حل شده در زمان ندیدن افت فشار گاز

لوله ماریپیچی: این لوله دارای تعداد ماریپیچ‌های معینی برای برقراری تماس بین فاز گاز و مایع می‌باشد. تعداد، شیب و قطر ماریپیچ‌ها بستگی به نوع حلال و حل شونده دارد. هر چه حلالیت گاز حل شونده بیش‌تر باشد، باید تعداد ماریپیچ‌ها را افزایش داد؛ تا فرصت لازم برای حلالیت کامل فراهم شود.

سامانتا و همکاران^(۱) [۱۲] نیز اثر افزودن حلال پایپرازین^(۲) را به محلول آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که در فشارهای پایین با افزایش درصد وزنی پایپرازین در مخلوط دو حلال، بارگذاری کربن‌دی‌اکسید افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها بارگذاری‌های بالاتر از یک را توسط مخلوط این دو حلال دیدند. چوی و همکاران^(۳) [۱۳] راندمان جذب و میزان حلالیت کربن‌دی‌اکسید را در محلول‌های مونواتانول‌آمین، ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و مخلوط آن‌ها، اندازه‌گیری و مقایسه کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که مخلوط این دو حلال جذب بالاتری داشته و یک راه‌حل مؤثر اقتصادی در جذب کربن‌دی‌اکسید می‌باشد. حق‌طلب و همکاران [۱۴] نیز حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید را در مخلوط حلال‌های آلکانول‌آمینی گوناگون بررسی کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که حلال ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول می‌تواند باعث افزایش بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی آلکانول‌آمینی دی‌ایزوپروپانول‌آمین^(۴) (DIPA) شود.

نوقی و همکاران^(۵) [۱۵] حلالیت کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی آمینواتیل‌اتانول‌آمین تا فشارهای بالا اندازه‌گیری کردند. آن‌ها جذب بیش از یک مول کربن‌دی‌اکسید به ازای یک مول آمین را در فشارهای بالا دیدند. نویسندگان دلیل واکنش‌پذیری و حلالیت بالای این آمین نسبت به آمین‌های دیگر را مربوط به دو آمینه بودن آن می‌دانند. نوقی و همکاران [۱۶] در مطالعه دیگری اثر افزودن حلال آمینواتیل‌اتانول‌آمین را به محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین بررسی کرده‌اند. آن‌ها در مخلوط دو حلال، افزایش بارگذاری کربن‌دی‌اکسید را در مقایسه با محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین خالص دیدند.

کیم و همکاران^(۶) [۱۷] گرمای انحلال حلالیت کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی آلکانول‌آمینی آمینواتیل‌اتانول‌آمین اندازه‌گیری کردند. آن‌ها نشان دادند که میزان بارگذاری کربن‌دی‌اکسید در محلول آمینواتیل‌اتانول‌آمین نسبت به محلول مونواتانول‌آمین بیش‌تر بوده ولی گرمای انحلال این دو آمین در شرایط یکسان به طور تقریبی به یک‌دیگر نزدیک است. موندال و همکاران^(۷) [۱۸] نیز در مطالعه‌های خود افزودن حلال آمینواتیل‌اتانول‌آمین به محلول آبی دی‌اتانول‌آمین را راهکاری مناسب برای افزایش بارگذاری کربن‌دی‌اکسید گزارش کرده‌اند. حق‌طلب و همکاران [۱۹]

(1) Samanta A. N. et al

(2) Piperazine

(3) Choi W. et al

(4) Diisopropanolamine

(5) Zoghi A. et al

(6) Kim I. et al

(7) Mondal M.K. et al

تنظیم می‌کند، در درون دستگاه به گردش درمی‌آید.

چگونگی انجام محاسبه‌های مربوط به بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید

در مرحله اول با توجه به این به این که قسمت کامپیوتری دستگاه با سرنگ ۲۰ میلی‌لیتر کالیبره شده است و در روند آزمایش‌ها از سرنگ ۱۲ میلی‌لیتر استفاده شده است، باید پیش از آغاز آزمایش، پمپ تزریق با توجه به شرایط آزمایش برسنجی شده و عددهای مشخص شده بر روی صفحه کلید قسمت کامپیوتری دستگاه، با شرایط جدید برسنجی شوند. روند واسنجی دستگاه به این صورت است که نخست سرنگ با آب مقطر پر شده و درون پمپ تزریق قرار داده می‌شود. سپس دستگاه بر روی یکی از عددهای حک شده روی دستگاه تنظیم، دکمه شروع تزریق زده و زمان سنج روشن می‌شود. در پایان نیز با توجه به وزن آب و چگالی آن، میزان حجم تزریق شده در واحد زمان محاسبه می‌شود. داده‌های مربوط به واسنجی پمپ تزریق در جدول ۱ آورده شده است.

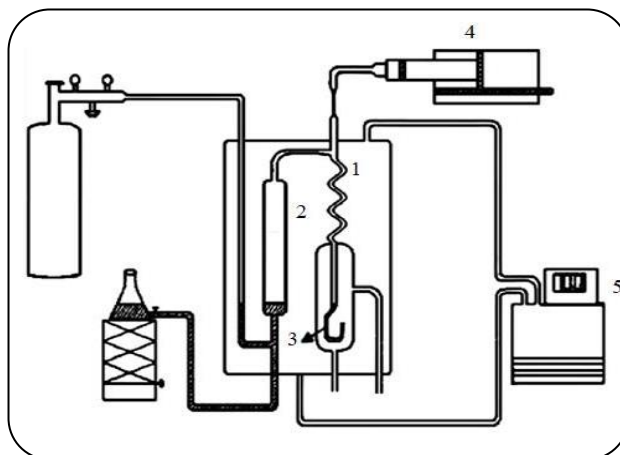
با انجام آزمایش و اندازه‌گیری مقدار گاز جذب‌شده در فشار و دمای ثابت با استفاده از یک معادله حالت مناسب، تعداد مول‌های حل‌شده‌ی گاز را محاسبه می‌کنیم. برای افزایش دقت داده‌ها، مقدار گاز حل‌شده در هر آزمایش سه مرتبه اندازه‌گیری شده است. در این آزمایش به علت پایین بودن فشار آزمایش می‌توان از معادله گاز ایده‌آل استفاده کرد. مقدار مول آمین مصرفی نیز بر اساس غلظت حلال، سرعت تزریق و زمان انجام آزمایش محاسبه می‌شود. با داشتن مول گاز و مول آمین می‌توان با استفاده از معادله (۱) مقدار بار مولی را محاسبه کرد. در جدول ۲ ویژگی‌های مواد مصرفی در این پژوهش گزارش شده است.

$$\alpha = \frac{\text{mole CO}_2}{\text{mole a min}} \quad (1)$$

بخش نظری

مدل یونیکواک توسعه‌یافته^(۱)

مدل یونیکواک توسعه‌یافته به علت سادگی محاسبه‌ها و دقت بالا در تخمین نتیجه‌ها، به‌طور گسترده‌ای برای مدل‌سازی محلول‌های الکترولیتی استفاده می‌شود. در این مدل برای محاسبه برهم‌کنش نیروهای برد کوتاه از معادله‌های تابع انرژی فزونی گیبس یونیکواک



شکل ۱- دستگاه اندازه‌گیری حلالیت پیوسته گاز کربن‌دی‌اکسید [۹].

اجزای تشکیل‌دهنده دستگاه شکل ۱ عبارت‌اند از:

بورت مدرج: این بورت برای تعیین مقدار گاز حل‌شده و همچنین نگهداری گاز داخل دستگاه به‌کاربرده می‌شود. این بورت از بالا به لوله مارپیچی و از پایین توسط یک شیر به کپسول گاز و ظرف جیوه متصل می‌باشد. برای تنظیم فشار گاز از ظرف جیوه که بر روی جک هیدرولیکی قرار دارد، استفاده می‌شود. با پایین آوردن جک هیدرولیکی جیوه از بورت خارج‌شده و گاز از کپسول وارد دستگاه می‌شود.

مانومتر: در انتهای دستگاه یک مانومتر برای تنظیم فشار داخل دستگاه قرار گرفته است. یک سر این مانومتر متصل به لوله مارپیچی و سر دیگر آزاد بوده و با هوای آزمایشگاه هم‌فشار می‌باشد. تغییر ارتفاع سیال داخل مانومتر تغییر فشار داخل دستگاه را نشان می‌دهد.

پمپ تزریق: برای تزریق حلال به داخل دستگاه با سرعت ثابت به یک پمپ تزریق که بتواند حلال را با سرعت ثابت تزریق کند نیاز است. پمپ از دو قسمت کامپیوتری و مکانیکی تشکیل شده است. قسمت کامپیوتری با گرفتن دستور از اپراتور شروع به تنظیم سرعت می‌کند و قسمت مکانیکی با گرفتن فرمان از قسمت کامپیوتری دور موتور الکتریکی را تنظیم کرده و سرنگ دارای حلال را به سمت جلو می‌راند.

سیرکولاتور و ترموستات: این آزمایش حتماً باید در دمای ثابت انجام بگیرد؛ بنابراین لازم است که دستگاه درون یک حمام آب قرار داشته باشد. بدین منظور یک حمام استوانه‌ای که دستگاه اصلی درون آن قرار گرفته با معابر ورودی و خروجی لازم ساخته شده است. آب توسط سیرکولاتوری که یک ترموستات دیجیتالی دمای آن را تنظیم می‌کند، در درون دستگاه به گردش درمی‌آید.

(۱) Extended UNIQUAC

جدول ۱- داده‌های مربوط به واسنجی پمپ تزریق.

۵	۶	۷	۸	۹	اعداد بر روی دستگاه
۲/۹۱۳	۳/۳۴۵	۳/۸۱۹	۴/۳۷	۵/۱۶	مقدارهای اندازه‌گیری شده

جدول ۲- ویژگی‌های مواد مصرفی در آزمایش‌ها.

خلوص	نام سازنده	نام ماده
%۹۶	MERK	AMP
%۹۸	MERK	AEEA
خلوص هر یک از گازها %۹۹ می‌باشد.		مخلوط گازهای N _۲ -CO _۲

$$\ln \gamma_i^f = q_i \left[1 - \ln \sum_k \theta_k \tau_{ki} - \sum_k \frac{\theta_k \tau_{ik}}{\sum_l \theta_l \tau_{lk}} \right] \quad (۴)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (۵)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{ii}}{T} \right) \quad (۶)$$

$$u_{ij} = u_{ij}^0 + u_{ij}^T (T - 298/15) \quad (۷)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty,c} = \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \quad (۸)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty,c} = q_i [1 - \ln \tau_{wi} - \tau_{iw}] \quad (۹)$$

ضریب فعالیت دبای-هوکل آب از معادله (۱۱) و ضریب فعالیت دبای-هوکل یون‌ها از معادله (۱۳) به دست می‌آید. ثابت b برابر عدد ۱٫۵ بوده و ثابت A نیز از معادله (۱۴) محاسبه می‌شود. در این معادله متغیر d برابر چگالی و متغیر ϵ_r برابر ضریب دی‌الکتریک محلول می‌باشد. با استفاده از نرمالیزه کردن غیرممتقارن، ضریب‌های فعالیت همه‌ی اجزای یونی از معادله‌ی (۱۵) و ضریب فعالیت آب نیز از معادله‌ی (۱۶) به دست می‌آید.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_w M_w \frac{4A}{b^3} \left(\ln(1 + bI_x^{5/0}) - bI_x^{5/0} + \frac{b^2 I}{2} \right) \quad (۱۰)$$

$$\ln \gamma_w^{DH} = \frac{2}{3} M_w M I^{5/1} \sigma (bI^{5/0}) \quad (۱۱)$$

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left(1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right) \quad (۱۲)$$

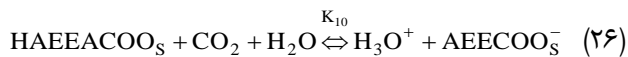
و برای قسمت مربوط به برهم‌کنش نیروهای بردبلند از معادله دبای - هوکل استفاده می‌شود. تابع انرژی فزونی گیبس یونیکواک از دو بخش آنتروپی به نام قسمت ترکیبی و دیگری آنتالپی به نام قسمت باقیمانده تشکیل شده است. قسمت ترکیبی ناشی از اندازه و شکل مولکول‌ها بوده و قسمت باقیمانده ناشی از نیروهای برهم‌کنش بین مولکول‌هاست [۲۰].

صادق و همکاران [۲۱] حلالیت کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین با استفاده از مدل یونیکواک توسعه‌یافته مدل‌سازی و میانگین خطای نسبی فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید را طبق داده‌های گزارش شده در مرجع‌های [۲۲،۲۳] به ترتیب ۸۲٪ و ۱۸٪ به دست آوردند.

آرونا و همکاران نیز فشار تعادلی کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی مونواتانول‌آمین با استفاده از مدل یونیکواک توسعه‌یافته تخمین و میانگین خطای نسبی مدل را با توجه به فشار اندازه‌گیری شده %۱۱٫۷ و %۲۴٫۳ به دست آوردند [۲۴]. در ادامه به معرفی معادله‌های مربوط به مدل یونیکواک توسعه‌یافته خواهیم پرداخت. در مدل یونیکواک توسعه‌یافته ضریب فعالیت و پارامتر برهم‌کنش انرژی (τ_{ij}) از معادله‌های (۲) تا (۹) به دست می‌آیند. هم‌چنین ضریب فعالیت اجزای گوناگون در رقت بی‌نهایت با قرار دادن $x_w = 1$ به دست می‌آید. در این معادله‌ها u_{ij}^T و u_{ij}^0 به ترتیب پارامترهای انرژی برهم‌کنش مستقل و وابسته به دمای مولکول‌های i و j می‌باشند [۲۵].

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{UNIQAC} + \ln \gamma_i^{DH} = \ln \gamma_i^f + \gamma_i^c + \gamma_i^{DH} \quad (۲)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (۳)$$



$$K_j = \prod_i a_i^{v_{ij}} = \prod_i (\gamma_i x_i)^{v_{ij}} = \quad (27)$$

$$\prod_i (\gamma_i)^{v_{ij}} \times \prod_i (x_i)^{v_{ij}} = K_j \lambda^{K_{ideal}}$$

معادله‌ی (۲۸) نیز برابری فوگاسیته در تعادل فازی مایع-بخار گاز کربن‌دی‌اکسید درون حلال آب و آلکانول آمین را نشان می‌دهد. در این معادله H_{CO_2} ، $\gamma_{CO_2}^*$ و v_{CO_2} به ترتیب ثابت هنری، ضریب فعالیت هنری و حجم مولی گاز کربن‌دی‌اکسید در رقت بی‌نهایت در محلول می‌باشد. هم‌چنین وقتی $x_{CO_2} \rightarrow 0$ میل کند، آنگاه خطای قانون هنری به صفر میل کرده و $\gamma_{CO_2}^* = 1$ می‌شود. در فشارهای نزدیک به فشار اتمسفر، زمانی که غلظت جزء حل شونده در محلول بسیار کم می‌باشد، می‌توان از قانون هنری استفاده کرد. معادله‌ی (۲۹) معادله به دست آمده از قانون هنری را نشان می‌دهد.

$$y_{CO_2} \phi_{CO_2} P = x_{CO_2} \gamma_{CO_2}^* H_{CO_2} \exp \left[\frac{V_{CO_2}^L (P - P^0)}{RT} \right] \quad (28)$$

$$P_{CO_2} y_{CO_2} \phi_{CO_2} P = x_{CO_2} H_{CO_2} \quad (29)$$

افزون بر معادله‌های تعادل شیمیایی، معادله‌های مربوط به موازنه جرم و موازنه بار الکتریکی نیز باید در محاسبه‌ها منظور شود. معادله (۳۰) مربوط به موازنه جرم حلال AEEA، معادله (۳۱) مربوط به موازنه جرم حلال AMP، معادله (۳۲) مربوط به موازنه جرم آب، معادله (۳۳) مربوط به موازنه جرم کربن‌دی‌اکسید و معادله (۳۴) نیز مربوط به موازنه بار الکتریکی اجزای درون محلول می‌باشد.

$$m_{AEEA,t} = m_{AEEAH^+} + m_{AEEAH_2^+} + m_{AECCOO_p^-} + \quad (30)$$

$$m_{AECCOO_s^-} + m_{HAEEACOO_p} + m_{HAEEACOO_s} + m_{AEEA}$$

$$m_{AMP,t} = m_{AMP} + m_{AMPH^+} \quad (31)$$

$$m_{CO_2,t} = m_{CO_2} + m_{HCO_3^-} + m_{AECCOO_p^-} + m_{AECCOO_s^-} + \quad (32)$$

$$m_{HAEEACOO_p} + m_{HAEEACOO_s} + m_{CO_3^{2-}}$$

$$m_{H_2O,t} = m_{H_2O} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} \quad (33)$$

$$m_{H_3O^+} + m_{AEEAH^+} + 2m_{AEEAH_2^+} + m_{AMPH^+} = \quad (34)$$

$$m_{OH^-} + m_{HCO_3^-} + m_{AECCOO_p^-} + m_{AECCOO_s^-} + 2m_{CO_3^{2-}}$$

برای انجام محاسبه‌های سامانه‌های آلکانول آمینی نیاز به داشتن اطلاعات گوناگونی مربوط به ویژگی‌های فیزیکی، ثابت‌های

$$\ln \gamma_w^{DH} = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (13)$$

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \left[\frac{d}{2(\epsilon \cdot \epsilon_r RT)^3} \right]^{5/0} \quad (14)$$

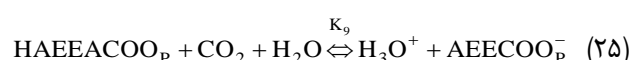
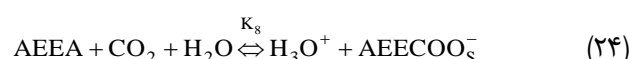
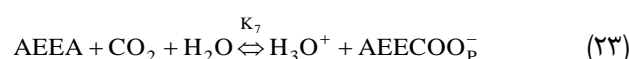
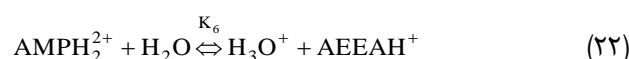
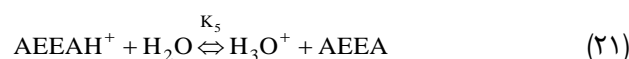
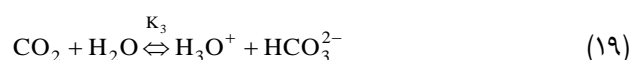
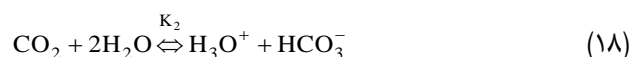
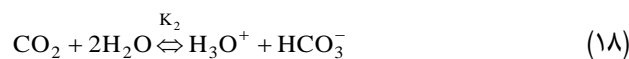
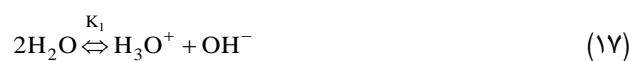
$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^r - \ln \gamma_i^{\infty,r} + \ln \gamma_i^c - \ln \gamma_i^{\infty,c} + \ln \gamma_i^{DH} \quad (15)$$

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^r - \ln \gamma_w^c + I \gamma_i^{DH} \quad (16)$$

مدلسازی حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید در حلال‌های

۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و آمینواتیل‌اتانول آمین

در مدل‌سازی این سامانه، غلظت‌های تعادلی اجزای مایع با نظرگرفتن واکنش‌های شیمیایی بین کربن‌دی‌اکسید، ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و آمینواتیل‌اتانول آمین تعیین می‌شود. واکنش‌های شیمیایی سامانه چهار جزئی H_2O -AMP-AEEA- CO_2 در معادله‌های (۱۷) تا (۲۶) آمده است [۱۰، ۱۵]. غلظت تعادلی اجزاء را نیز می‌توان با استفاده از ثابت تعادل شیمیایی که وابسته به دما می‌باشد، محاسبه کرد. در معادله‌ی (۲۷) که ارتباط بین غلظت اجزای تعادلی و ثابت تعادل شیمیایی را نشان می‌دهد، γ_i^m ضریب فعالیت، m_i غلظت اجزای تعادلی و v_{ij} ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش j می‌باشد.



جدول ۴- مقدارهای پارامترهای انرژی برهم‌کنش دوتایی سامانه دو جزئی آب و کربن‌دی‌اکسید.

مرجع	ثابت u_{ij}^T	ثابت u_{ij}^0	نام ماده
[۲۱]	۸/۸۴	۰/۸۶	H ₂ O - CO ₂
[۲۱]	۵۷۷/۰۵	-۰/۳۸۸	H ₂ O - HCO ₃ ⁻
[۲۱]	۵۲۶/۳۱	-۳/۷۳۴	CO ₂ - HCO ₃ ⁻
[۲۱]	۷۷۱/۰۴	-۰/۰۱۹۸	HCO ₃ ⁻ - HCO ₃ ⁻
[۲۱]	۳۰۲/۲۵	۰/۳۵۸۷	CO ₂ - CO ₂

جدول ۵- پارامترهای سطحی (q) و حجمی (r) اجزای گوناگون حاضر در سامانه چهار جزئی H₂O-AMP-AEEA-CO₂.

مرجع	ثابت q	ثابت r	نام ماده
[۲۶]	۱/۴	۰/۹۲	H ₂ O
[۲۷]	۴/۸۰	۷/۰۹	AMP
[۲۶]	۴/۴۵	۳/۸۴	AEEA
[۲۱]	۶/۰۸	۵/۷۴	CO ₂
[۲۱]	۶/۳۵	۹/۱۶	HCO ₃ ⁻
پژوهش حاضر	۱۰/۲۶	۱۱/۹۹	AMPH ⁺
پژوهش حاضر	۴/۹۱	۷/۲۷	AEEAH ⁺
پژوهش حاضر	۵/۷۸	۵/۱۳	HAEEACOO _p /AEEOO _p ⁻
پژوهش حاضر	۴/۹۳	۵/۹۴	HAEEACOO _s /AEEOO _s ⁻
پژوهش حاضر	۱۱/۲۴	۶/۷۰	AEEAH ₂ ²⁺

جدول ۶- ثابت‌های تعادل شیمیایی و ثابت هنری.

مرجع	ثابت D	ثابت C	ثابت B	ثابت A	ثابت تعادل
[۲۸]	۰	-۲۲/۴۸	-۱۳۴۴۶	۱۳۲/۸۹	K ₁
[۲۸]	۰	-۳۶/۷۸	-۱۰۰۹۲	۲۳۱/۴۷	K _r
[۲۸]	۰	-۳۵/۴۸	-۱۲۴۳۱	۲۱۶/۰۵	K ₃
[۲۸]	۰	۰	-۶۷۵۴	-۳/۶۹	K ₄
[۶]	۰	۰	-۵۸۶۵	-۳/۰۵۶	K ₅
[۶]	۰	۰	-۵۰۷۵	۰/۷۵۷	K ₆
[۶]	۰	۰	۸۲۸۴	-۳۲/۵۶	K ₇
[۶]	۰	۰	-۳۵۸۵	-۲/۵۲	K ₈
[۶]	۰	۰	-۲۹۲/۵	-۱۹/۹۵	K ₉
[۶]	۰	۰	-۱۶۹۲۱	-۲۷/۰۸	K ₁₀
[۲۸]	۰/۰۰۵۸	-۲۱/۹۶	-۸۴۷۷/۷	-۱۶۳/۸	H

جدول ۷ - مقادیر پارامترهای انرژی برهم کنش دوتایی سامانه سه جزئی $H_2O-AMP-CO_2$

نام ماده	ثابت u_{ij}^0	ثابت u_{ij}^T
$HCO_3^- - AMPH^+$	-۱۰۷۰/۸۸	۱/۹۸۳
$CO_2 - AMPH^+$	-۹۷۱/۱۱	۳/۵۴۶
$HCO_3^- - AMP$	-۱۵۱۵/۸۸	۲/۷۰۲
$CO_2 - AMP$	-۱۸۰۹/۱۳	۳/۶۶۹
$H_2O - AMP$	-۳۰۷/۴۳	-۰/۸۴۹
$AMP - AMP$	-۹۸۳/۹۷	-۱/۷
$H_2O - AMPH^+$	-۲۵۶/۲۴	-۰/۶۳۷
$AMP - AMPH^+$	-۱۰۲۸/۲	۲/۰۵۸

توسط الگوریتم لونبرگ-مارکارد در نرم افزار متلب تخمین زده می شود. با بهینه سازی این مقادیر طبق مدل یونیکواک توسعه یافته، ضریب فعالیت اجزای گوناگون به دست می آید. با توجه به این ضریب های فعالیت، ثابت ضریب های فعالیت ($K\gamma$) محاسبه و با ثابت ضریب های فعالیت محاسبه شده در مرحله پیش مقایسه می شود. سپس ثابت های ضریب های فعالیت جدید برای محاسبه غلظت های تعادلی اجزای گوناگون مورد استفاده قرار می گیرند.

در مرحله بعد با داشتن غلظت کربن دی اکسید و با استفاده از رابطه تعادل فاز، فشارهای تعادلی محاسبه و با فشارهای اندازه گیری شده مقایسه می شود. تا زمانی که معادله ی (۳۵) به عنوان تابع هدف به کم ترین مقدار خود برسد، با استفاده از غلظت های تعادلی و ضریب های فعالیت محاسبه شده در مرحله های پیش، حدس جدیدی از پارامترهای تنظیمی توسط نرم افزار ایجاد و فشارهای تعادلی جدید محاسبه می شوند.

$$AARD\% = 100 \times \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{P_{CO_2 cal} - P_{CO_2 exp}}{P_{CO_2 exp}} \right| \quad (35)$$

نتیجه های مدل سازی سامانه سه جزئی $H_2O-AMP-CO_2$

در این سامانه واکنش هایی که در معادله های (۱۷) تا (۲۰) آمده است، رخ می دهد. با صرف نظر از یون هایی که غلظت آن ها در محلول بسیار کم می باشد، انرژی برهم کنش اجزا به صورت جدول ۷ به دست می آید. پارامترهای u_{ij}^0 و u_{ij}^T برای اجزای یونی صفر در نظر گرفته شده اند. همچنین ثابت برهم کنش اجزایی که در محاسبه های T_{ij}

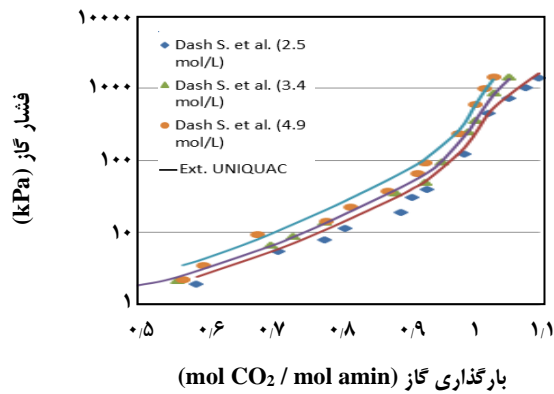
تعادل شیمیایی و ثابت هنری گازهای موجود در سامانه می باشد. در جدول ۴ ثابت های انرژی برهم کنش سامانه دو جزئی آب و کربن دی اکسید، در جدول ۵ پارامترهای سطحی (q) و حجمی (r) اجزای گوناگون و در جدول ۶ وابستگی دمایی ثابت های تعادلی و ثابت هنری آورده شده است.

$$\ln K_i = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T(K) + DT(K)$$

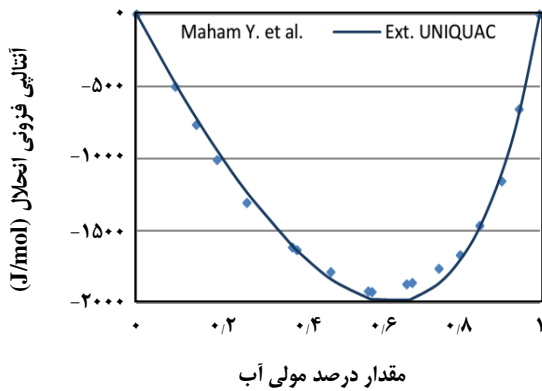
$$\ln H = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T(K) + DT(K)$$

برای مدل سازی این سامانه ابتدا با داشتن دما ثابت های تعادلی و ثابت هنری محاسبه و با توجه به معادله های (۲۷) بدون استفاده از جمله ضریب فعالیت با در نظر گرفتن موازنه جرم و بار الکتریکی غلظت های تعادلی اولیه به دست می آید. پس از آن با توجه به پارامترهای برهم کنش موجود و غلظت های محاسبه شده، ضریب فعالیت اجزای گوناگون با استفاده از مدل یونیکواک توسعه یافته محاسبه می شود. در مرحله بعد برای بهینه سازی ثابت ضریب های فعالیت ($K\gamma$) نخست با استفاده از معادله هنری غلظت کربن دی اکسید محاسبه شده و ثابت های ضریب های فعالیت ($K\gamma$) توسط الگوریتم لونبرگ-مارکارد در نرم افزار متلب تخمین زده می شوند. سپس با توجه به معادله های (۲۷) با استفاده از جمله ثابت ضریب فعالیت و با در نظر گرفتن موازنه جرم و بار الکتریکی غلظت های تعادلی جدید به دست می آید. شرط این بهینه سازی نزدیکی غلظت های تخمینی و محاسباتی کربن دی اکسید و مقدار اولیه آن ثابت های ضریب های فعالیت محاسبه شده در مرحله ی پیش می باشد.

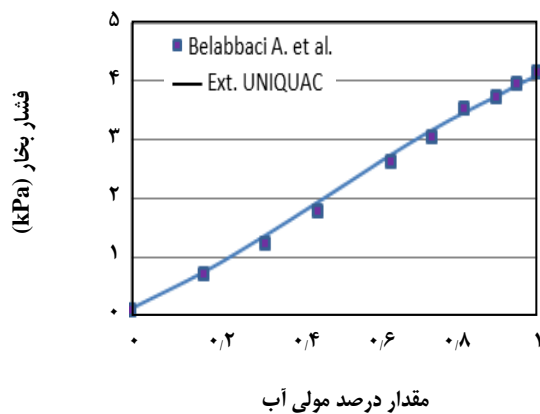
برای بهینه سازی پارامترهای انرژی برهم کنش بین اجزای گوناگون نیز نخست با توجه به غلظت های به دست آمده، پارامترها



شکل ۲- مقایسه فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی AMP در دمای ۲۵°C.



شکل ۳- مقایسه آنتالپی فزونی محاسباتی و آنتالپی فزونی آزمایشگاهی مخلوط حلال‌های آب و AMP در دمای ۲۵°C.



شکل ۴- مقایسه فشار بخار محاسباتی و فشار بخار آزمایشگاهی مخلوط حلال‌های آب و AMP در دمای ۳۰°C.

آن‌ها نزدیک صفر بوده، نیز صفر در نظر گرفته شده است. میانگین خطای نسبی فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول طبق داده‌های گزارش شده در مرجع [۲۸] ۱۹/۲۳٪ به دست آمده است. شکل ۲ مقایسه فشار بخار محاسباتی و فشار بخار آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید را در محلول آبی ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول در دمای ۲۵°C نشان می‌دهد.

هم‌چنین با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده، نمودارهای آنتالپی فزونی و تعادل فازی مخلوط حلال‌های آب و AMP در شکل‌های ۳ و ۴ رسم و با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع [۳۰، ۲۹] مقایسه شده‌اند. برای محاسبه آنتالپی فزونی و فشار بخار مخلوط دوجزئی از معادله‌های (۳۶) و (۳۷) استفاده شده است.

$$\frac{-T^E}{T^2} = x_w \left(\frac{\partial \ln \gamma_w}{\partial T} \right)_{P,x} + x_{amine} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{amine}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (36)$$

$$P = x_w \gamma_w P_{S_w} + x_{amine} \gamma_{amine} P_{S_{amine}} \quad (37)$$

نتیجه‌های مدل‌سازی سامانه سه‌جزئی H₂O-AEEA-CO₂

در این سامانه واکنش‌هایی که در معادله‌های (۱۷) تا (۱۹) و (۲۱) تا (۲۶) آمده است رخ می‌دهد. با صرف‌نظر از یون‌هایی که غلظت آن‌ها در محلول بسیار کم می‌باشد، انرژی برهم‌کنش اجزا به صورت جدول ۸ به دست می‌آیند. میانگین خطای نسبی فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی آمینواتیل‌اتانول‌آمین طبق داده‌های گزارش شده در مرجع [۱۵] ۱۲/۹٪ به دست آمد. هم‌چنین در شکل‌های ۶ و ۷ با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده، نمودارهای آنتالپی فزونی مخلوط حلال‌های آب و AEEA رسم و با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده در مرجع [۲۶] مقایسه شده‌اند.

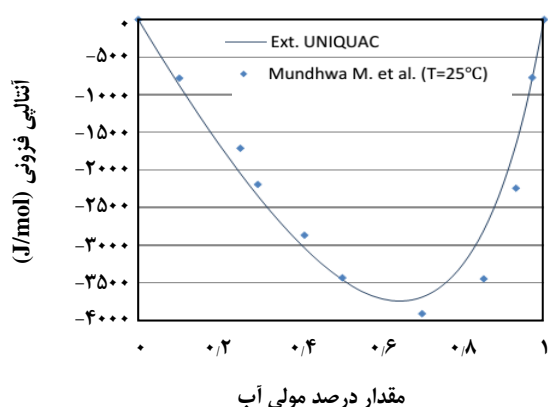
میانگین خطای نسبی، محاسبه آنتالپی فزونی و فشار بخار مخلوط‌های دوجزئی آب و حلال‌های ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و آمینواتیل‌اتانول‌آمین در جدول ۹ آورده شده است.

نتیجه‌های مدل‌سازی سامانه چهار جزئی H₂O-AMP-AEEA-CO₂

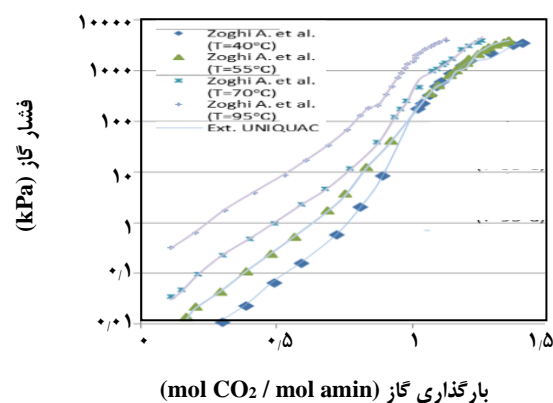
در این سامانه واکنش‌هایی که در معادله‌های (۱۷) تا (۲۶) آمده است رخ می‌دهد. با صرف‌نظر از یون‌هایی که غلظت آن‌ها در محلول

جدول ۸ - مقدارهای پارامترهای انرژی برهم کنش دوتایی سامانه سه جزئی $H_2O-AEEA-CO_2$.

نام ماده	ثابت u_{ij}^0	ثابت u_{ij}^T
HAEEACOO _S - AEEA	-۲۲۵/۲	-۰/۴۵۵
HAEEACOO _P - AEEAH ⁺	-۵۶۷/۹	-۰/۰۰۸
HAEEACOO _S - AEEAH ⁺	-۵۳۸/۸	۱/۶۳
HAEEACOO _P - HAEEACOO _S	۴۹۰/۱	۰/۶۶۲
H ₂ O - AEEAH ₂ ²⁺	-۳۴۶/۱	۰/۰۷
AEEA - AEEAH ₂ ²⁺	-۳۴۳/۵	-۰/۲۲۱
HCO ₃ ⁻ - AEEAH ₂ ²⁺	۲۷۳/۶	-۰/۵۷۵
AEEAH ⁺ - AEEAH ₂ ²⁺	-۳۳۰/۱	-۰/۰۹۵
HAEEACOO _P - AEEAH ₂ ²⁺	-۶۶۵/۹	-۱/۶۴۵
HAEEACOO _S - AEEAH ₂ ²⁺	۷۳۵/۵	-۰/۲۴۳
H ₂ O - AEEA	-۶۷/۸	۰/۶۶۹
AEEA - AEEA	۱۲۳/۴	-۰/۷۱۷
H ₂ O - AEEAH ⁺	-۴۳۱/۲	۰/۰۸
AEEA - AEEAH ⁺	-۳۶۷/۷	۰/۵۹۶
HCO ₃ ⁻ - AEEAH ⁺	۳۴۲/۲	۰/۱۶۶
CO ₂ - AEEA	۲۷۶/۶	۰/۶۰۳
HCO ₂ ⁻ - AEEA	-۱۷۴/۸	۰/۴۱
H ₂ O - HAEEACOO _P	-۲۲۵/۲	-۱/۲۷
H ₂ O - HAEEACOO _S	-۲۶۹/۵	۰/۹۱۳
HAEEACOO _P - AEEA	-۲۷۳/۵	۲/۵۳۴



شکل ۶ - مقایسه آنتالپی فزونی محاسباتی و آنتالپی فزونی آزمایشگاهی مخلوط حلال‌های آب و AEEA در دمای ۲۵°C.



شکل ۵ - مقایسه فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی ۳۰٪ وزنی AEEA.

جدول ۹- مقادارهای پارامترهای انرژی برهم‌کنش دوتایی سامانه چهار جزئی $H_2O-AMP-AEEA-CO_2$.

نام حلال‌های سامانه‌ی دوجزئی	نوع داده	دما	درصد میانگین خطای نسبی
AMP - H ₂ O	آنتالپی فزونی	C ^{۲۵}	۳٫۶۹
AMP - H ₂ O	فشار بخار	C ^{۳۰}	۴٫۷۹
AEEA - H ₂ O	آنتالپی فزونی	C ^{۲۵}	۶٫۱۴
AEEA - H ₂ O	آنتالپی فزونی	C ^{۴۰}	۷٫۶۸

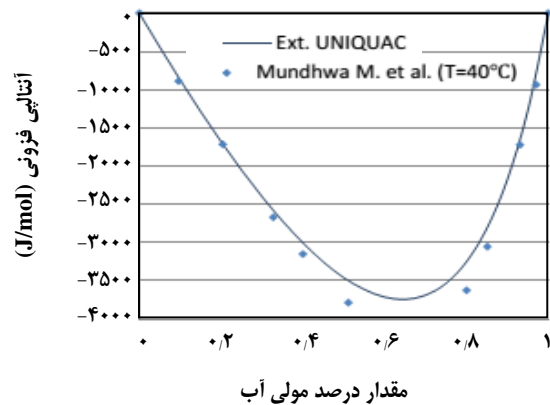
جدول ۱۰: مقادارهای پارامترهای انرژی برهم‌کنش دوتایی سامانه چهار جزئی $H_2O-AMP-AEEA-CO_2$

نام ماده	ثابت u_{ij}^0	ثابت u_{ij}^T	نام ماده	ثابت u_{ij}^0	ثابت u_{ij}^T
AEEA - AMPH ⁺	۱۴۸۲	-۰٫۲۸	AEEA - AMP	-۵۹۶۳	۵٫۵
HAEEACOO _p - AMPH ⁺	-۵۶۶	۶٫۴۲	HAEEACOO _p - AMP	-۵۲۱	۳٫۴۶
HAEEACOO _s - AMPH ⁺	-۴۳۱	۱٫۷۹	HAEEACOO _s - AMP	۱۸۳۱	-۰٫۷۳

همان‌گونه که در این شکل مشخص است با افزایش سهم حلال آمینواتیل‌اتانول‌آمین در محلول آبی ۳۰٪ وزنی مخلوط این دو آمین، میزان بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید افزایش می‌یابد. شکل‌های ۹ تا ۱۱ نیز به ترتیب میزان بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید را در مخلوط حلال‌های AEEA+AMP در دماهای C^{۵۰}، C^{۴۰} و C^{۶۰} نشان داده است. روند افزایش مقدار بارگذاری گاز، در چهار نمودار به تقریب همانند هست.

یکی از موردهایی که در نمودارها قابل‌دیدن است این است که میزان اختلاف بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی ۳۰٪ وزنی (AMP) ۲۰٪+(AEEA) ۱۰٪ در مقایسه با محلول آبی ۳۰٪ وزنی (AMP) با افزایش فشار گاز، افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین بیش‌ترین افزایش در میزان بارگذاری کربن‌دی‌اکسید در حلال AEEA در بازه‌ی دمایی C^{۳۰} تا C^{۶۰} زمانی اتفاق می‌افتد که فشار جزئی گاز از ۲۵kPa تا ۴۴kPa تغییر می‌کند. علت این رویداد می‌تواند افزون بر افزایش جذب فیزیکی، افزایش بیش‌تر تمایل واکنش‌پذیری آمین نوع اول و دوم با کربن‌دی‌اکسید در این بازه فشاری باشد.

مشاهده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش فشار جزئی گاز کربن‌دی‌اکسید، میزان بارگذاری گاز نیز افزایش می‌یابد. با توجه به اصل لوشاتلیه، افزایش فشار جزئی گاز کربن‌دی‌اکسید در سامانه‌های آلکانول‌آمینی باعث می‌شود که سامانه برای کم کردن اثر این تغییر فشار، برای واکنش را به نحوی تغییر دهد که انحلال‌پذیری افزایش یابد.



شکل ۷- مقایسه آنتالپی فزونی محاسباتی و آنتالپی فزونی آزمایشگاهی مخلوط حلال‌های آب و AEEA در دمای C^{۴۰}.

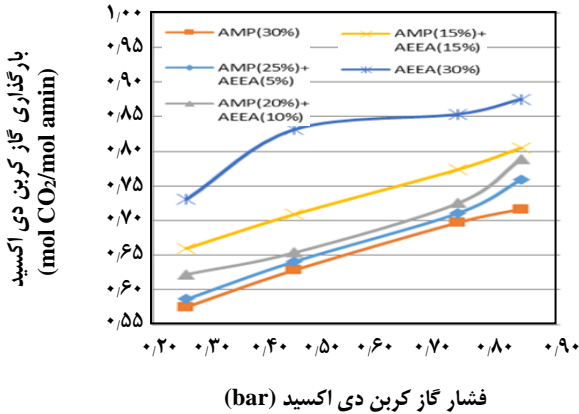
بسیار کم می‌باشد، انرژی برهم‌کنش اجزا به‌صورت جدول ۱۰ به دست می‌آیند. این اعداد با توجه به انرژی برهم‌کنش اجزایی که در مرحله‌های پیش محاسبه‌شده، به‌دست‌آمده است. میانگین خطای نسبی فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن‌دی‌اکسید در مخلوط حلال‌های ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و آمینواتیل‌اتانول‌آمین طبق داده‌های گزارش‌شده در مرجع [۳۱] ۱۷٫۵۴٪ به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

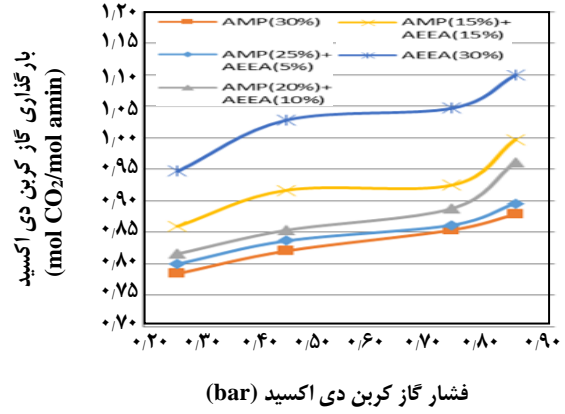
شکل ۸ میزان بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید را در مخلوط حلال‌های آبی AEEA+AMP در دمای C^{۳۰} مقایسه کرده است.

جدول ۱۱- مقایسه فشار تعادلی محاسباتی و فشار تعادلی آزمایشگاهی گاز کربن دی اکسید در سامانه چهار جزئی H₂O-AMP-AEEA-CO₂

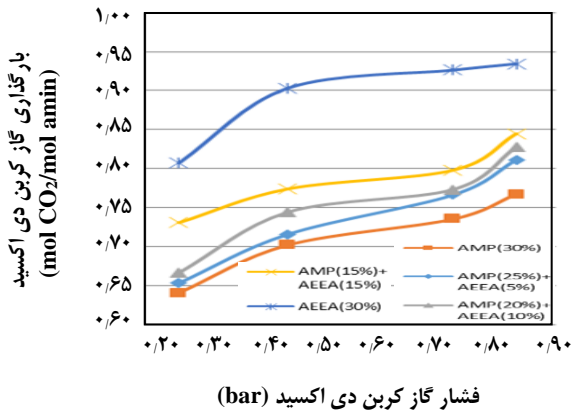
AD (%)	P _{cal} (kPa)	P _{exp} (kPa)	α $\left(\frac{mol\ CO_2}{mol\ amin}\right)$	محلول	AD (%)	P _{cal} (kPa)	P _{exp} (kPa)	α $\left(\frac{mol\ CO_2}{mol\ amin}\right)$	محلول
T=۳۰۳K					T=۳۲۳K				
-۱۱/۹	۸۵/۲۸	۷۵/۱۵	۰/۸۹۶	AMP(%۲۵) AEEA(%۵)	۱۲/۳	۸۵/۲۸	۹۵/۷۹	۰/۸۱۱	AMP(%۲۵) AEEA(%۵)
-۱۱/۵	۷۴/۱۳	۶۵/۶۰	۰/۸۶۱		-۴/۶	۷۴/۱۳	۷۰/۷۵	۰/۷۶۶	
-۳	۴۴/۶۷	۴۳/۳۲	۰/۸۳۶		۱۲/۹	۴۴/۶۷	۵۰/۴۴	۰/۷۱۶	
۳۷/۴	۲۵/۵۳	۳۵/۰۹	۰/۷۹۹		۲۷/۹	۲۵/۵۳	۳۲/۶۵	۰/۶۵۳	
-۵/۵	۸۵/۲۸	۸۰/۶۲	۰/۹۶۱	AMP(%۲۰) AEEA(%۱۰)	-۲/۵	۸۵/۲۸	۸۳/۱۸	۰/۸۲۸	AMP(%۲۰) AEEA(%۱۰)
-۴۰/۵	۷۴/۱۳	۴۴/۱۱	۰/۸۸۸		-۲۴	۷۴/۱۳	۵۶/۳۲	۰/۷۷۳	
-۲۳/۵	۴۴/۶۷	۳۴/۱۹	۰/۸۵۳		۱/۴	۴۴/۶۷	۴۵/۳۲	۰/۷۴۴	
۱۵/۷	۲۵/۵۳	۲۹/۵۳	۰/۸۱۶		۱/۹	۲۵/۵۳	۲۶/۰۱	۰/۶۶۶	
۴۱/۴	۸۵/۲۸	۱۲۰/۵۸	۰/۹۹۷	AMP(%۱۵) AEEA(%۱۵)	-۱۲/۴	۸۵/۲۸	۷۴/۷۰	۰/۸۴۵	AMP(%۱۵) AEEA(%۱۵)
-۴۱/۲	۷۴/۱۳	۴۳/۶	۰/۹۲۵		-۳۱/۲	۷۴/۱۳	۵۱/۰۲	۰/۷۹۸	
-۱۳/۶	۴۴/۶۷	۳۸/۶	۰/۹۱۷		-۷/۵	۴۴/۶۷	۴۱/۳۰	۰/۷۷۴	
۷/۹	۲۵/۵۳	۲۷/۵۵	۰/۸۵۹		۱۴/۸	۲۵/۵۳	۲۹/۳۰	۰/۷۳۱	
T=۳۱۳K					T=۳۳۳K				
-۲۴	۸۵/۲۸	۶۴/۸۲	۰/۸۳۷	AMP(%۲۵) AEEA(%۵)	۳۸/۵	۸۵/۲۸	۱۱۸/۱۴	۰/۷۵۹	AMP(%۲۵) AEEA(%۵)
-۳۵/۴	۷۴/۱۳	۴۷/۹	۰/۷۹۱		۱۲/۳	۷۴/۱۳	۸۳/۲۱	۰/۷۱۱	
-۱/۳	۴۴/۶۷	۴۴/۱	۰/۷۸۱		۹/۸	۴۴/۶۷	۴۹/۰۵	۰/۶۴۱	
۲۰/۸	۲۵/۵۳	۳۰/۸۳	۰/۷۲۴		۲۸	۲۵/۵۳	۳۲/۶۸	۰/۵۸۷	
-۱۷/۳	۸۵/۲۸	۷۰/۵۶	۰/۸۸۴	AMP(%۲۰) AEEA(%۱۰)	۳۴/۸	۸۵/۲۸	۱۱۴/۹۳	۰/۷۸۸	AMP(%۲۰) AEEA(%۱۰)
-۴۲/۴	۷۴/۱۳	۴۲/۷	۰/۸۰۷		-۰/۸	۷۴/۱۳	۷۳/۵۶	۰/۷۲۵	
-۱۲/۳	۴۴/۶۷	۳۹/۱۹	۰/۷۹۷		-۹/۵	۴۴/۶۷	۴۰/۴۳	۰/۶۵۴	
۱۳	۲۵/۵۳	۲۸/۸۵	۰/۷۳۹		۱۸/۷	۲۵/۵۳	۳۰/۳۲	۰/۵۹۸	
-۲۴	۸۵/۲۸	۶۴/۷۹	۰/۹۰۳	AMP(%۱۵) AEEA(%۱۵)	۱۷/۳	۸۵/۲۸	۱۰۰/۰۳	۰/۸۰۵	AMP(%۱۵) AEEA(%۱۵)
-۳۵/۴	۷۴/۱۳	۴۷/۸۸	۰/۸۵۹		۲/۳	۷۴/۱۳	۷۵/۸۷	۰/۷۷۴	
-۱۴/۶	۴۴/۶۷	۳۸/۱۶	۰/۸۲۸		-۵/۷	۴۴/۶۷	۴۲/۱۲	۰/۷۰۹	
۹/۷	۲۵/۵۳	۲۸	۰/۷۸		-۷/۶	۲۵/۵۳	۲۳/۵۸	۰/۶۶	



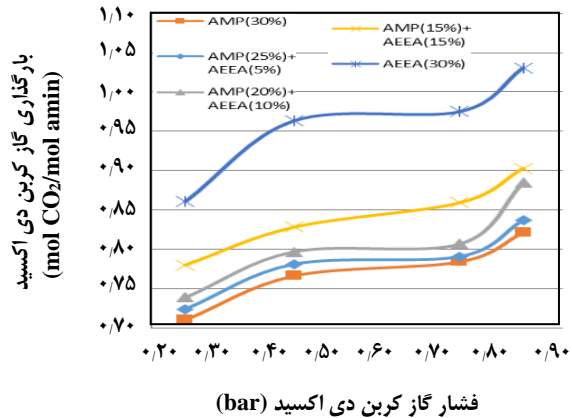
شکل ۱۰- مقایسه بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی مخلوط حلال‌های AMP+AEEA در دمای ۳۵°C.



شکل ۸- مقایسه بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی مخلوط حلال‌های AMP+AEEA در دمای ۳۰°C.



شکل ۱۱- مقایسه بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی مخلوط حلال‌های AMP+AEEA در دمای ۶۰°C.



شکل ۹- مقایسه بارگذاری گاز کربن‌دی‌اکسید در محلول آبی مخلوط حلال‌های AMP+AEEA در دمای ۴۰°C.

باعث کاهش شدید غلظت یون $AMPCOO^-$ و افزایش غلظت $AMPH^+$ در داخل محلول می‌شود. این افزایش، دلیل افزایش انحلال‌پذیری گاز و سرعت بالای جذب کربن‌دی‌اکسید می‌باشد. همچنین مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که در داخل محلول آبی مخلوط حلال‌های آمینواتیل‌اتانول‌آمین و ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول غلظت یون $AMPH^+$ برخلاف یون $AEEAH^+$ در محلول بالا بوده و بیش‌تر مولکول‌های AEEA تبدیل به مولکول‌های $HAEEACOO_P$ و $HAEEACOO_S$ می‌شوند. تشکیل این اجزا به افزایش حلالیت کربن‌دی‌اکسید هنگام افزودن حلال AEEA به حلال AMP کمک می‌کند.

برخلاف افزایش فشار جزئی گاز کربن‌دی‌اکسید، افزایش دما در مخلوط حلال‌های ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول و آمینواتیل‌اتانول‌آمین سبب کاهش جذب کربن‌دی‌اکسید می‌شود. با توجه به این که فرایند انحلال گاز کربن‌دی‌اکسید در حلال‌های آلکانول آمینی گرماده می‌باشد، طبق اصل لوشاتلیه با افزایش دما سامانه چنان عمل می‌کند که واکنش به سمت واکنش‌دهنده‌ها میل کرده و از افزایش دما و انحلال گاز کربن‌دی‌اکسید جلوگیری شود.

مطالعه‌های چاو و همکاران^(۱) [۳۲] اثبات می‌کند که در محلول آبی AMP اتصال کربن نوع سوم به گروه آمینی و شکل فضایی آن باعث ایجاد یون کاربامات بسیار ناپایدار شده است. این موضوع

(۱) Guo C. et al

نتیجه گیری

فهرست نمادها

Y	درصد مولی فاز بخار	در این پژوهش میزان بارگذاری گاز کربن دی اکسید در مخلوط
X	درصد مولی فاز مایع	حلال های آبی AEEA+AMP در بازه ی دمایی ۳۰ C تا ۶۰ C
A	ثابت دبای هوکل	اندازه گیری شده است. همان گونه که دیده می شود، با افزایش سهم
I	قدرت یونی	حلال آمینواتیل اتانول آمین در محلول آبی ۳۰٪ وزنی مخلوط این دو
G	انرژی گیبس	آمین، میزان بارگذاری گاز کربن دی اکسید افزایش می یابد. همچنین
H	ثابت هنری	این اثر بهبوددهندگی حلال آمینواتیل اتانول آمین در بیش تر موارد در
N _A	عدد آووگاردو	فشارهای بالاتر بیش تر نیز می شود.
P	فشار	اندازه گیری ها نشان می دهد که میزان بارگذاری گاز
R	ثابت گازها	کربن دی اکسید در محلول آبی ۳۰٪ وزنی (AEEA) در مقایسه با
F	ثابت فارادی	محلول آبی ۳۰٪ (AMP) در بازه ی دمایی ۳۰ C تا ۶۰ C، ۲۵٪ و ۶۰ C
γ	ضریب فعالیت	بیش تر می باشد. همچنین در بازه ی دمایی ۳۰ C تا ۶۰ C میزان
τ _{ij}	ثابت برهم کنش دوجزئی	بارگذاری گاز کربن دی اکسید در محلول های آبی ۳۰٪ وزنی
u _{ij}	انرژی برهم کنش دوجزئی	(AMP)+۲۵٪(AEEA)+۵٪، (AMP)+۲۰٪(AEEA)+۱۰٪ و
φ _i	کسر سطحی	(AMP)+۱۵٪(AEEA)+۱۵٪ در مقایسه با محلول آبی ۳۰٪ وزنی
θ _i	کسر حجمی	(AMP) به ترتیب به میزان ۲۵٪، ۵٪ و ۱۰٪ افزایش داشته
d	چگالی	است. حلال ۲-آمینو-۲-متیل پروپانول با ایجاد یون کاربامات بسیار
Z _i	بار الکتریکی	ناپایدار باعث افزایش انحلال پذیری گاز کربن دی اکسید می شود.
α	بارگذاری گاز	حلال آمینواتیل اتانول آمین نیز به دلیل وجود دو گروه آمینی در ساختار
Φ	ضریب فوگاسیته	خود ظرفیت جذب بالایی داشته به طوری که اندازه گیری ها
v	ضریب استوکیومتری	نشان دادند که میزان بارگذاری گاز کربن دی اکسید در محلول آبی
		آمینواتیل اتانول آمین در دمای ۳۰ C و فشارهای نزدیک به فشار
		اتمسفر، بالاتر از یک می باشد.
e	مشخصه مازاد	هم چنین مدل یونی کوکاک توسعه یافته با میانگین درصد خطای
i, j	اجزای سامانه	نسبی ۱۷٫۵۴٪ در محاسبه فشار جزئی گاز کربن دی اکسید در سامانه
w	آب	چهار جزئی H ₂ O-AMP-AEEA-CO ₂ نتیجه های قابل پذیرشی
c	بخش ترکیبی	را محاسبه کرده و پارامترهای انرژی برهم کنش اجزای گوناگون
r	بخش پسماند	در بازه ی قابل پذیرشی به دست آمده است.

بالانویس ها و زیرنویس ها

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۶

مراجع

- [1] Kohl A., Nielsen R., *Gas Purification*, 5th Edition, Houston, (1997).
- [2] Sartori G., Savage D.W., *Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from Gases*, *Ind Eng Chem Fundam*, **22**: 239-249 (1983).

- [3] Tong D.M.G., Trusler M., Fennell P., [Solubility of carbon Dioxide In Aqueous Blends of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Piperazine](#), *Chemical Engineering Science*, **101**: 851–864 (2013).
- [4] Zoghi A.T., Feyzi F., [Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2-\(\(2-aminoethyl\)amino\)ethanol and N-methyldiethanolamine Solution and Modeling By Electrolyte mPR-CPA EoS](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **67**: 153–162 (2013).
- [5] Ahmad R., "Vapor Liquid Equilibrium (VLE) in H₂O-Amine-CO₂ System", Master's Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway, (2012).
- [6] Ma'mun S., Jakobsen J.P., Svendsen H.F., [Experimental and Modeling Study of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 30% Mass 2-\(\(2-Aminoethyl\)amino\)ethanol Solution](#), *Ind. Eng. Chem. Res*, **45**: 2505-2512 (2006).
- [7] Bindwal A.B., Vaidya P.D., Kenig E.Y., [Kinetics of Carbon Dioxide Removal by Aqueous Diamines](#), *Chem. Eng. J.*, **169**: 144-150 (2011).
- [8] Shariff A.M., Murshid G., Lau K., Bustam M. A., [Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol at High Pressure](#), *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, **5**: 825-828 (2011).
- [9] Pahlavanzadeh H., Nourani S., Saber M., [Xperimental Analysis and Modeling of CO₂ Solubility in AMP \(2-amino-2-methyl-1-propanol\) at Low CO₂ Partial Pressure Using the Models of Deshmukh–Mather and the Artificial Neural Network](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **43**: 1775–1783 (2011).
- [10] Aroua M., Haji-Sulaiman M., Ramasam K., [Modelling of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Solutions of AMP and MDEA and their Blends Using Aspen Plus](#), *Separation and Purification Technology*, **29**: 153-162 (2002).
- [11] Kundu M., Bandyopadhyaya S., [Solubility of CO₂ in Water +Diethanolamine+ 2-Amino-2-methyl-1-Propanol](#), *J. Chem. Eng. Data*, **51**: 398–405, (2006).
- [12] Dash S. K., Samanta A. N., Bandyopadhyay S. S., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solution of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Piperazine](#), *Fluid Phase Equilibria*, **307**: 166–174 (2011).
- [13] Choi W., Seo J., Jang S., Jung J., Joong Oh K., [Removal Characteristics of CO₂ Using Aqueous MEA/AMP Solutions in the Absorption and Regeneration Process](#), *Journal of Environmental Sciences*, **21**: 907–913 (2009).
- [14] Haghtalab A., Izadi A., [Simultaneous Measurement Solubility of Carbon Dioxide + Hydrogen Sulfide into Aqueous Blends of Alkanolamines at High Pressure](#), *Fluid Phase Equilibria*, **375**: 181–190 (2014).
- [15] Zoghi A.T., Feyzi F., Zarrinpashneh S., [Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in a 30% wt Aqueous Solution of 2-\(\(2-aminoethyl\)amino\)ethanol at Pressures between Atmospheric and 4400 kPa: an Experimental and Modelling Study](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **44**: 66–74 (2012).

- [16] Najafloo A., Zoghi A., Feyzi F., [Measuring Solubility of Carbon Dioxide In Aqueous Blends of N-methyldiethanolamine and 2-\(\(2-aminoethyl\)amino\)ethanol at Low CO₂ Loadings and Modelling by Electrolyte SAFT-HR EoS](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **82**: 143–155 (2015).
- [17] Kim I., Svendsen H. F., [Heat of Absorption of Carbon Dioxide \(CO₂\) in Monoethanolamine \(MEA\) and 2-\(Aminoethyl\)ethanolamine \(AEEA\) Solutions](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 5803–5809 (2007).
- [18] Bajpai A., Mondal M.K., [Equilibrium Solubility of CO₂ in Aqueous Mixtures of DEA and AEEA](#), *J. Chem. Eng. Data*, **58**: 1490–1495 (2013).
- [19] Haghtalab A., Zare Talavaki M., [Measurement of Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Diisopropanolamine Solutions Blended by N-\(2-aminoethyl\)ethanolamine + Piperazine and Density Measurement of Solutions](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **46**: 242–250 (2017).
- [20] Prausnitz J., Lichtenthaler R., Ageredo E., “[Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium](#)”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nj, (1999).
- [21] Sadegh N., Stenby E.H., Thomsen K., [Thermodynamic Modeling of CO₂ Absorption in Aqueous N-Methyldiethanolamine Using Extended UNIQUAC Model](#), *Fuel*, **144**: 295–306 (2015).
- [22] Ermatchkov V., Kamps Á., Maurer G., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Low Gas Loading Region](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**: 6081–6091 (2006).
- [23] Rho S., Yoo K., Lee J., Nam S., Son J., Min B., [Solubility of CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *J. Chem. Eng. Data*, **42**: 1161–1164 (1997).
- [24] Aronu E., Gondal S., Hessen T., Haug-Warberg T., Hartono A., [Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40°C to 120°C and Model Representation Using the Extended UNIQUAC Framework](#), *Chemical Engineering Science*, **66**: 6393–6406 (2011).
- [25] Lindholdt A., "Thermodynamic Modeling of Hydrogen Sulfide Solubility in Weak Electrolyte Solutions," Master Thesis, The Technical University of Denmark (2008).
- [26] Mundhwa M., Henni A., [Molar Excess Enthalpy for Various {alkanolamine \(1\) + water \(2\)} Systems at T = \(298.15, 313.15, and 323.15\)K](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **39**: 1439–1451 (2007).
- [27] Mehdizadeh H., Gupta M., Kim I., Da Silva E.F., [AMP–CO₂–Water Thermodynamics; A Combination of UNIQUAC Model Computational Chemistry and Experimental Data](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **18**: 173–182 (2013).
- [28] Dash S., Samanta A., Bandyopadhyay S., [\(Vapour + liquid\) Equilibria \(VLE\) of CO₂ in Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol: New Data and Modelling Using eNRTL-Equation](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **43**: 1278–1285 (2011).
- [29] Belabbaci A., Chiali-Baba Ahmed N., Mokbel I., [Investigation of the Isothermal \(Vapour + Liquid\) Equilibria of Aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol \(AMP\), N-benzylethanolamine, or 3-dimethylamino-1-propanol Solutions at Several Temperatures](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **42**: 1158–1162 (2010).

- [30] Maham Y., Mather A., Hepler L., [Excess Molar Enthalpies of \(Water Monoalkanolamine\) Mixtures at 298.15K and 308.15K](#), *J. Chem. Eng. Data*, **42**: 993-995 (1997).
- [31] Banofateme M., "[Measurement and Thermodynamic Modeling of the Solubility of CO₂ in the Aqueous Mixtures 2-Amino-2-methyl-1-propanol \(AMP\) and Aminoethylethanolamine \(AEEA\)](#) ", Master's Thesis, University of Tarbiat Modares, Iran, (2016).
- [32] Guo C., Chen S., Zhang Y., [NMR Study of Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Pure and Blended 2-\(2-aminoethylamine\)ethanol \(AEEA\) and 2-amino-2-methyl-1-propanol \(AMP\) Solutions](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **28**: 88–95 (2014).