

بررسی عملکرد فرآیند تراکم و خالص سازی - آمین در جداسازی دی اکسید کربن حاصل از احتراق با اکسیژن خالص

اسماعیل کوهستانیان⁺*

گروه مهندسی شیمی، واحد ایرانشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ایرانشهر، ایران

چکیده: به دلیل اثرات مخرب CO₂ به عنوان یک گاز گلخانه‌ای فناوری حصر و ذخیره کربن برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از منابع اصلی انتشار آن توسعه یافته است. به این منظور روش‌های بسیاری برای حذف CO₂ پیشنهاد شده است که انتخاب فرآیند مناسب با توجه به غلظت CO₂، شرایط عملیاتی و اقتصادی بودن فرآیند، صورت می‌گیرد. یکی از این روش‌ها واحد تراکم و خالص سازی CO₂ می‌باشد که برای جداسازی CO₂ از گاز احتراق حاصل از فرآیند احتراق در اکسیژن نسبتاً خالص است. با این حال راندمان پایین جداسازی و تخلیه بخش قابل توجهی از CO₂ به اتمسفر یکی از بزرگترین چالش‌های پیش روی این فرآیند است. در این پژوهش برای اولین بار سیستم هیبرید آمین-تراکم و خالص سازی در جداسازی دی اکسید کربن حاصل از احتراق با اکسیژن خالص طراحی و عملکرد آن بررسی شد. مطالعه و شبیه سازی پایای فرآیند در محیط نرم افزار اسپن پلاس انجام گرفت. مدل ترمودینامیکی پنگ-رابینسون و مدل غیر تصادفی دو مایع برای محلول‌های الکترولیت برای تخمین خصوصیات ترمودینامیکی به ترتیب در واحدهای CPU و آمین استفاده شدند. به منظور افزایش دقت، ضرایب ترمودینامیکی در مدل پنگ-رابینسون با استفاده از مقادیر تجربی موجود در مقالات بهبود یافت. انتگراسیون حرارتی به منظور بهینه تر شدن انرژی مصرفی فرآیند بکار گرفته شد. نتایج انتگراسیون فرایند نشان می‌دهد که کمک افزودن دو تبادل گر گرمایی در حدود ۱۹۶ GJ در سال از بار گرمایی واحد پشتیبانی کاسته می‌شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد سیستم پیشنهادی حاضر سبب کاهش CO₂ خروجی به اتمسفر از ۲۷/۱۳ به حدود ۰/۳ درصد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: احتراق با اکسیژن خالص؛ حصر CO₂؛ شبیه سازی و طراحی فرآیند؛ واحد CO₂-CPU؛ فرآیند آمین؛ انتگراسیون انرژی.

KEYWORDS: Oxy-fuel combustion; CO₂ capture; Simulation and process design; CO₂-CPU; Amine scrubbing process; Heat integration.

مقدمه

ویسکوزیته نفت خام مورد استفاده بوده است، اما در سال‌های اخیر با توجه به الزامات زیست محیطی و به دلیل اثرات گازهای گلخانه‌ای در افزایش دما، فرآیند حصر و ذخیره سازی CO₂ به منظور کاهش گازهای آلاینده‌ی خروجی از منابع اصلی تولید کننده‌ی این آلاینده همچون نیروگاه‌ها توسعه یافته است [۱]. شکل ۱ مهمترین منابع انتشار این آلاینده را نشان می‌دهد [۲].

دی اکسید کربن به دلیل میزان انتشار و طول عمر زیاد در اتمسفر، بیشترین تاثیر را بر گرمایش کره زمین دارد. اگرچه جداسازی گاز دی اکسید کربن (CO₂) از گذشته به منظور مصارف مختلف همچون صنایع غذایی، صنایع فلزی، جوشکاری، تزریق به چاه‌های نفتی به منظور ازدیاد برداشت از مخازن نفتی^۱ و افزایش فشار چاه و همچنین کاهش

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: koohestanian@pgs.usb.ac.ir & koohestanian@iaua.ac.ir

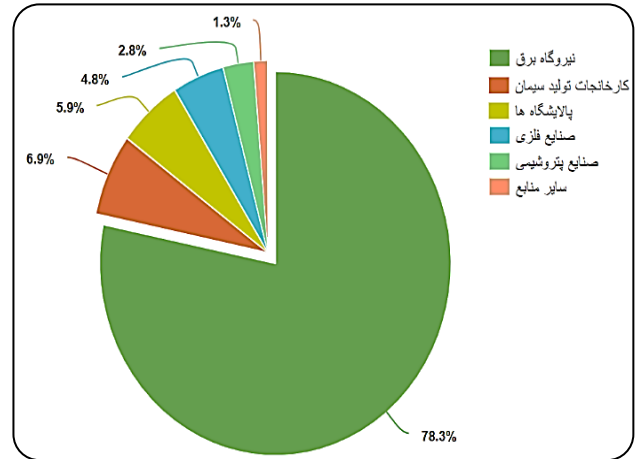
(۱) Enhanced oil recovery (EOR)

صنعتی شدن می‌باشد، لازم است مقدار بازیافت CO₂ از منابع عمده انتشار آن افزایش یابد [۱۳]. با اینحال علی‌رغم تحقیقات گسترده انجام شده، مطابق جدول ۱، راندمان جداسازی واحد CPU همچنان مطلوب نیست که این مساله سبب شده بخش قابل توجهی از CO₂ به‌عنوان مهمترین آلاینده زیست محیطی موثر در گرمایش کره زمین و ماده اولیه‌ای پرکاربرد در صنایع گوناگون، به اتمسفر تخلیه شود. این یکی از بزرگترین چالش‌های پیش روی فرآیند CPU است که علی‌رغم مطالعات گسترده انجام شده، این مساله تا کنون بررسی و مرتفع نشده است.

در این تحقیق برای اولین بار سیستم هیبرید تراکم و خالص‌سازی-آمین در جداسازی دی‌اکسید کربن حاصل از فرآیند OFC طراحی و عملکرد پایایی آن در محیط نرم افزار اسپن پلاس^۷ شبیه‌سازی و بررسی شده است. همچنین انتگراسیون انرژی به منظور بهینه‌تر شدن انرژی مصرفی فرآیند بکار گرفته شده است.

حصر دی‌اکسید کربن با فرآیند جذب

از دیگر فرآیندهای متداول که از سال ۱۹۳۰ تاکنون در بیشتر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرآیند جذب توسط آمین‌هاست. آمین‌ها ترکیبات بازی ضعیفی هستند که با گازهای اسیدی (همانند CO₂ و H₂S) واکنش داده و با آنها پیوندهای شیمیایی ضعیفی ایجاد می‌کنند. این پیوندهای شیمیایی در اثر حرارت به راحتی شکسته شده و بازیابی آمین به سهولت انجام می‌پذیرد. با اینحال خوردگی و افزایش نرخ خوردگی در اثر افزایش CO₂ خوراک ورودی یکی از مهمترین عواملی است که مانع از بکارگیری این حلال‌ها بصورت مستقیم در جداسازی CO₂ حاصل از فرآیند OFC می‌شود [۱۴]. با این حال با توجه به کاهش غلظت CO₂ خروجی از واحد CPU می‌توان میزان بازیافت CO₂ از جریان نهایی تخلیه شده به اتمسفر را افزایش داد که تا کنون بررسی نشده است. متداول‌ترین آمین مورد استفاده، مونو اتانول آمین^۸ (MEA) می‌باشد که از حدود ۱۹۶۰ تا کنون مورد استفاده و مطالعه واقع شده است [۱۵]. MEA تقریباً ارزان بوده و گرمای جذب و ظرفیت بالا و سینتیک واکنش سریعی دارد [۱۶]. عموماً محلول آبی با غلظت ۳۰ درصد وزنی MEA، به عنوان حلال معیار برای جذب CO₂ در نظر گرفته می‌شود [۱۷].



شکل ۱ - مراکز اصلی انتشار CO₂

عموماً چهار روش کلی جهت جداسازی CO₂ پیشنهاد شده است. جداسازی پیش از احتراق^۱، پس از احتراق^۲، احتراق توسط اکسیژن تقریباً خالص^۳ (OFC) و جداسازی توسط چرخه احتراق شیمیایی^۴ که روش اخیر در بیشتر منابع به عنوان زیرمجموعه روش OFC محسوب می‌شود [۲]. احتراق توسط اکسیژن تقریباً خالص سبب افزایش دمای احتراق می‌شود. از اینرو یا باید مقاومت محفظه احتراق در دماهای بالا افزایش یابد یا بخشی از گازهای احتراق که عمدتاً شامل CO₂ و H₂O است، به ابتدای محفظه احتراق برای رقیق سازی اکسیژن باز گردد. این موضوع سبب افزایش غلظت CO₂ در جریان خروجی (معمولاً به بیش از ۷۵٪ مولی) می‌شود. فرآیند پیشنهادی مرسوم برای حذف CO₂ حاصل از روش OFC، واحد تراکم و خالص‌سازی دی‌اکسید کربن^۵ (CO₂-CPU) است که اخیراً توسط واحد تحقیقات و توسعه‌ی آژانس بین‌المللی گازهای گلخانه‌ای (IEAGHG^۶) پیشنهاد شده است [۳]. زمانی که غلظت CO₂ در جریان گاز احتراق بالا باشد، همانند روش OFC، واحد CO₂-CPU نسبت به سایر روش‌های جداسازی از جمله تقطیر اقتصادی‌تر و مناسب‌تر به نظر می‌رسد [۴]. در جدول ۱ مهمترین مطالعات انجام یافته در این خصوص گزارش و مقایسه شده است.

اگرچه جداسازی بیش از ۹۰ درصد از گاز احتراق عموماً امکان پذیر است، در بیشتر مراجع حدود ۹۰٪ بازیافت CO₂ را مطلوب ارزیابی می‌کند. اما تحقیقات اخیر نشان می‌دهد برای رسیدن به اهداف قید شده در معاهده پاریس، که محدود کردن افزایش دمای کره زمین به زیر ۱/۵°C بالاتر از سطح قبل از

(۱) Pre-combustion

(۳) Oxy-fuel combustion

(۵) CO₂ compression and purification unit

(۷) Aspen Plus

(۲) Post-combustion

(۴) Chemical looping combustion

(۶) The International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme

(۸) Mono ethanol amine

جدول ۱ - سیر مطالعات انجام شده بر روی واحد CO₂-CPU

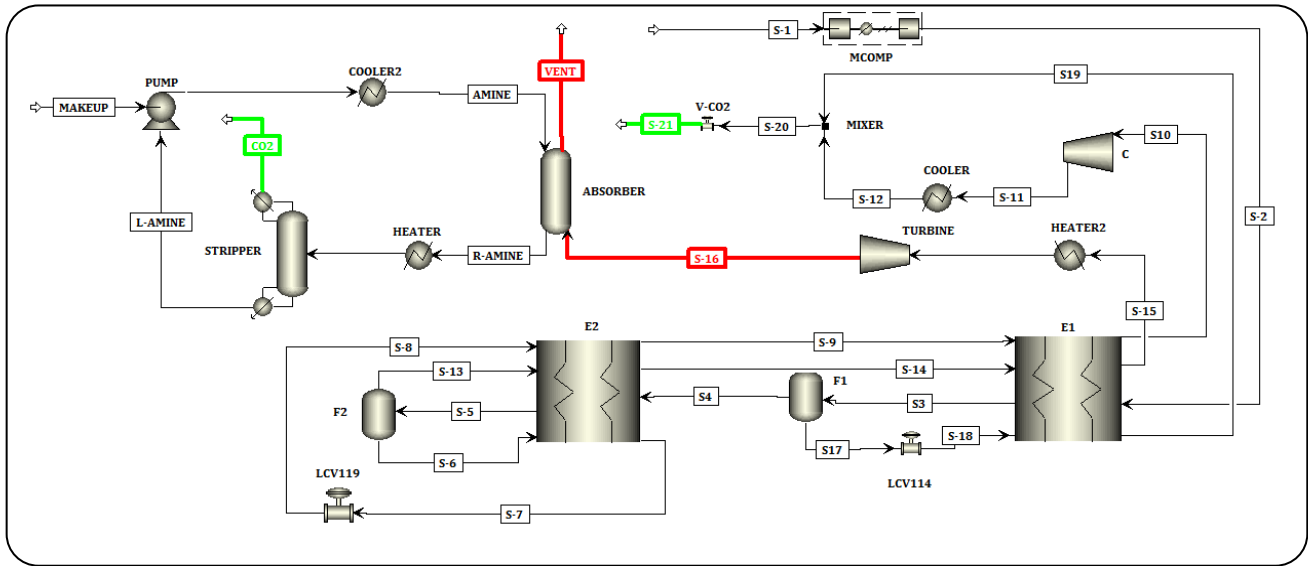
مراجع	بررسی نتایج	یافته‌ها	موارد بررسی
[۵]	راندمان پایین جداسازی انرژی مصرفی بالا	با افزایش تعداد مراحل در یک خلوص ثابت، میزان بازیافت افزایش و انرژی مصرفی کاهش و هزینه‌ی کل به نحو قابل توجهی افزایش می‌یابد. فرآیند CO ₂ -CPU با دو جداکننده‌ی فازی نسبت به سایر ساختارها اقتصادی‌تر است.	طراحی و مقایسه فنی و اقتصادی سه ساختار CO ₂ -CPU شامل یک، دو و سه جداکننده‌ی فازی ^۱
[۴]	نامناسب بودن فرآیند تقطیر با توجه به وجود گازهای غیر قابل کنده‌اندس که نتایج گزارش شده مبنی بر انرژی مصرفی بالای فرآیند تقطیر، نیز موید این موضوع است. پایین بودن راندمان جداسازی در حالت بدون برج تقطیر	ساختار CO ₂ -CPU همراه با دو جداکننده فازی سرمایه‌ی و انرژی کمتری نیاز دارد. ساختار CO ₂ -CPU همراه با برج تقطیر اگرچه سبب افزایش خلوص می‌شود اما سبب افزایش ۳۰٪ هزینه بیشتر در مقایسه با ساختار CO ₂ -CPU همراه با دو جداکننده‌ی فازی خواهد شد. با افزایش فشار، بازده فرآیند افزایش می‌یابد. افزایش فشار بیش از ۳۵ bar سبب حل شدن برخی اجزای دیگر شده که در نتیجه خلوص کاهش می‌یابد.	بهینه‌سازی و مقایسه فرآیند CO ₂ -CPU با حالتی که همراه با واحد تقطیر باشد.
[۶]	راندمان پایین جداسازی	رفتار این سیستم به شدت غیرخطی است. شرایط عملیاتی اولین جداکننده‌ی فازی نقش کلیدی در عملکرد این فرآیند ایفا می‌کند. میزان بازیافت CO ₂ بیشتر به شرایط عملیاتی و میزان خلوص بیشتر به ترکیب اجزای خوراک وابسته است.	مدلسازی دینامیکی رفتار فرآیند CO ₂ -CPU
[۸]	راندمان پایین جداسازی عدم لحاظ نمودن برهمکنش پارامترها که تاثیر بسزایی در نتیجه بهینه‌سازی دارند. پیچیدگی و عدم پایداری ^۲ ساختار کنترلی [۷].	CO ₂ -CPU	بهینه‌سازی و کنترل فرآیند CO ₂ -CPU
[۷]	راندمان پایین جداسازی عدم تثبیت دمای جداکننده‌ی فازی اول که می‌تواند در طولانی مدت منجر به اشباع شدن شیرهای کنترلی شود و ازدیاد فشار در بخش‌های دیگر فرآیند شود [۹]. افزایش سطح تبادلگرهای چند جریان، نسبت به سایر طراحی‌ها و در نتیجه هزینه سرمایه‌گذاری بیشتر	ارائه ساختار کنترلی ساده‌تر	طراحی ساختار جدید با افزایش تعداد تبادلگرهای چند جریانی ^۳ به ۳ عدد، که سبب افزایش درجه آزادی سیستم و ساختار کنترلی ساده‌تری شد.
[۱۰]	راندمان پایین جداسازی سطح تبادلگرهای چند جریانی در قیده‌های بهینه‌سازی لحاظ نشد.	دمای جداکننده‌ی فازی اول نقش کلیدی در میزان کار و انرژی فرآیند دارد. گزارش شرایط عملیاتی بهینه جدید و کاهش ۵ bar در فشار عملیاتی نسبت به طراحی‌های پیشین. کاهش هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری	آنالیز حساسیت و بهینه‌سازی فرآیند CO ₂ -CPU با استفاده از روش سطح پاسخ ^۴ و در نظر گرفتن برهمکنش پارامترها و آنالیز آماری
[۱۱]	راندمان پایین جداسازی افزایش تعداد کمپرسورها و متعاقبا افزایش هزینه سرمایه‌گذاری	کاهش سطح تبادل حرارت در تبادلگر چند جریانی ارائه ساده‌ترین ساختار کنترلی	ارائه طراحی جدید با کاهش سطح تبادل حرارت در تبادلگر چند جریانی بررسی رفتار دینامیک واحد جدید
[۱۲]	راندمان پایین جداسازی	کاهش سطح تبادل حرارت در تبادلگرهای چند جریانی نسبت به کلیه طراحی‌های پیشین کاهش تعداد کمپرسورها و متعاقبا کاهش هزینه سرمایه‌گذاری	تامین سرمایه‌ی واحد CPU از واحد جداسازی هوا

(۱) Separator

(۲) Robust

(۳) Cold-box

(۴) Response surface methodology



شکل ۲ - واحد جداسازی پیشنهادی در این تحقیق

نخست با توجه به فشار بالای جریان S-15، فشار این جریان پیش از ورود به واحد آمین توسط یک توربین تا حدود ۲ bar کاهش می‌یابد. به منظور افزایش انرژی بازیافتی توسط توربین و اجتناب از دو فازی شدن سیال، دمای این جریان قبل از ورود به توربین تا 210°C افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که افزایش دمای مذکور در اثر رخ دادن پدیده‌ی ژول-تامسون در توربین، پیش از ورود به برج جذب به حدود 30°C تعدیل می‌یابد. برج جذب دارای ۲۰ سینی بوده که جریان گاز از انتها وارد آن شده و توسط حلال آمین که از بالای برج وارد می‌شود، جزء CO_2 موجود در آن جدا شده و از انتهای برج به منظور جداسازی CO_2 و بازیابی آمین وارد برج دفع (STRIPPER) می‌شود. جریان گاز تصفیه شده حاوی حدود $0/3$ درصد CO_2 بوده که از اینرو می‌تواند مستقیماً به اتمسفر دفع شود. نظر به اینکه راندمان فرایند دفع در فشار پایین و دمای بالا افزایش می‌یابد، آمین غنی شده از آلاینده‌ی CO_2 پیش از ورود به برج دفع دمای آن افزایش می‌یابد. برج دفع دارای ۲۰ سینی، جوش آور و یک چگالنده‌ی جزئی می‌باشد که در این برج، آمین بازیابی شده و جزء CO_2 با خلوص بیش از ۹۵ درصد از چگالنده خارج می‌شود. آمین تصفیه شده مجدداً پس از افزایش فشار به برج جذب باز می‌گردد. با توجه به اینکه بخشی از آمین در جریان‌های VENT و CO_2 هدر می‌رود، این اتلاف به صورت ناپیوسته توسط جریان MAKEUP جبران می‌شود که با توجه به انجام شبیه‌سازی در حالت پایا، در این تحقیق به عنوان فرض ساده شونده جریان جبرانی و اثر جریان برگشتی، بر روی سیستم لحاظ نشده است.

معرفی فرآیند هیبرید تراکم و خالص‌سازی-آمین

شکل ۲ دیاگرام جریان فرآیندی^۱ (PFD) واحد پیشنهادی در این تحقیق را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲، گاز حاصل از فرایند OFC بعد از سرمایش و آبدزایی تا حدود ۲۵/۳۴ bar به کمک کمپرسور چند مرحله‌ای (MCOMP) مجهز به کولر میانی افزایش فشار می‌یابد. استفاده از کمپرسور چند مرحله‌ای اگرچه سبب افزایش هزینه‌ی ثابت می‌شود اما به دلیل نسبت تراکم بالای مورد نیاز این فرآیند، اجتناب ناپذیر است [۱۸]. گاز خروجی از کمپرسور به منظور کاهش دما و میعان CO_2 وارد تبادلاگر چند جریان‌ی (E1) شده و پس از کاهش دما وارد اولین جداکننده‌ی فازی (F1) می‌شود. با توجه به اختلاف دمای نقطه‌ی جوش اجزاء، بخشی از CO_2 در این جداکننده که در دمای 35°C عمل می‌کند، مایع شده و با خلوص بیش از ۹۶٪ از انتهای آن خارج می‌گردد. به منظور کاهش هزینه‌های انرژی، ادامه‌ی جداسازی در دومین جداکننده‌ی فازی (F2) که در دمای پایین‌تری (55°C) کار می‌کند، انجام می‌شود. بنابراین جریان خروجی از بالای اولین جداکننده‌ی فازی (جریان S-4)، پس از سرمایش بیشتر در تبادلاگر چند جریان‌ی دوم (E2) به دومین جداکننده‌ی فازی (F2) فرستاده می‌شود.

با توجه به عدم امکان جداسازی بیشتر CO_2 به کمک فرایند CPU، در طراحی پیشین [۷، ۸، ۱۰] جریان خروجی از این مرحله (جریان S-15) به اتمسفر تخلیه می‌شد. در این طراحی، جریان مذکور به منظور جداسازی و خالص‌سازی بیشتر وارد واحد آمین می‌شود. از این‌رو،

(۱) Process flow diagram

(۲) حداقل خلوص ۹۵ درصد برای دی‌اکسید کربن، از الزامات توصیه شده برای این جزء در اکثر مراجع است

روش تحقیق و نرم افزارهای مورد استفاده

مدل‌های ترمودینامیکی مورد استفاده

یکی از پایه‌های اصلی شبیه‌سازی انتخاب معادله ترمودینامیکی مناسب می‌باشد. هر معادله تنها برای دسته‌ی خاصی از مواد و شرایط عملیاتی محدودی مناسب است و معادله باید قادر به پیش‌بینی صحیح خصوصیات فیزیکی مخلوط برحسب تابعی از دما و فشار باشد. انتخاب معادله ترمودینامیکی نامناسب ممکن است منجر به نتایج شبیه‌سازی اشتباه، مخصوصاً در فرآیندهای جداسازی گردد. در این تحقیق جهت انتخاب معادله ترمودینامیکی مناسب از الگوریتم پیشنهادی اریک کارلسون [۱۹] استفاده شد که مطابق آن، مدل‌های ترمودینامیکی پنگ-رابینسون^۱ (PR) و مدل غیر تصادفی دو مایع برای محلول‌های الکترولیت^۲ (ElecNRTL) به طور همزمان برای تخمین خصوصیات ترمودینامیکی به ترتیب در واحدهای CPU و آمین مناسب تشخیص داده شدند.

معادله‌ی ترمودینامیکی PR جهت تخمین خصوصیات ترمودینامیکی مخلوط‌های غیرقطبی یا اندکی قطبی مناسب بوده و بیشتر نیز در منابع گوناگون برای واحد CPU بکار رفته است [۲۰]. همچنین به منظور افزایش دقت شبیه‌سازی، ضرایب برهمکنش ترمودینامیکی (kij) با استفاده از داده‌های تجربی جدول ۲ بهبود داده شدند.

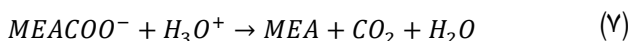
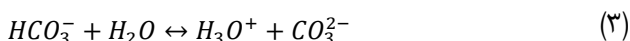
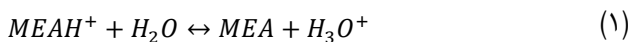
در محلول‌های الکترولیت در فاز مایع به دلیل تجزیه مولکول‌ها در حلال، تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجاد می‌شود. ممکن است در اثر تجزیه، مولکول‌ها بصورت نمک رسوب نمایند. ترمودینامیک محلول‌های الکترولیت با واکنش‌های انجام شده و ترکیبات تجزیه شده در حلال، ارتباط مستقیم دارد [۲۱]. شبیه‌سازی واکنش‌های الکترولیتی نسبت به واکنش‌های غیرالکترولیتی پیچیده‌تر بوده و با توجه به غیرایده‌آل بودن محلول الکترولیت برای محاسبات تعادل فازی و شیمیایی، محاسبات موازنه جرم و انرژی، ضرایب فعالیت، انتالپی و انرژی آزاد گیبس در شرایط دمایی و فشاری مورد نظر، محاسبه می‌شوند [۲۲]. مدل‌های ترمودینامیکی مناسب برای محلول‌های الکترولیت پیتزر^۳ و ElecNRTL می‌باشند که مدل اخیر، قویترین مدل برای توصیف خواص محلول‌های الکترولیت می‌باشد. در این مدل برای اجزای غیرقابل تجزیه به یون‌ها و حلالیت گازهای فوق بحرانی از قانون هنری استفاده شده است [۲۳]. در این تحقیق اجزای CO₂، N₂، O₂ و Ar به‌عنوان اجزای هنری به نرم افزار معرفی شدند که برای آنها قانون هنری اعمال می‌شود.

جدول ۲ - ضرایب برهمکنش ترمودینامیکی برای معادله‌ی PR [۴]

جزء i	جزء j	kij
CO ₂	Ar	۰/۱۲۳۰
CO ₂	O ₂	۰/۱۱۶۰
CO ₂	N ₂	-۰/۰۱۱۵
CO ₂	SO ₂	۰/۰۵۵۹
O ₂	N ₂	۰/۰۱۱۹

واکنش‌ها و معادلات واحد آمین

در این پژوهش جداسازی CO₂ با استفاده از حلال MEA انجام شده است. MEA یک ترکیب شیمیایی آلی با فرمول C₂H₇NO یا HOCH₂CH₂NH₂ است که دارای دو بخش آمینی و الکلی است. یعنی هم حاوی یک آمین اولیه است و هم یک الکل اولیه دارد. واکنش‌های MEA به منظور جذب CO₂ در کلیه سینی‌های برج‌های جذب و دفع انجام می‌شوند و به شرح زیر است [۲۴].



واکنش‌های ۱ تا ۳ تعادلی بوده که ثابت تعادل برای واکنش‌ها از انرژی آزاد گیبس بدست می‌آید. برای واکنش‌های یک طرفه ۴ تا ۷، معادله قانون توانی^۴ استفاده می‌شود که فرم آن در حالت کلی به صورت زیر است [۲۵]:

$$r = k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp \left[\left(\frac{-E}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \right] \prod_{i=0}^N C_i^{a_i} \quad (۸)$$

که در این معادله r سرعت واکنش، k ضریب برخورد، T دمای مطلق، T₀ دمای مینا، E انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی گازها، N تعداد اجزای شرکت کننده در واکنش، n توان دمایی، C_i غلظت جزء i و a_i ضریب استوکیومتری جزء i در معادله واکنش می‌باشد. چنانچه T₀ مشخص نشده باشد، می‌توان از فرم کاهش یافته‌ی

(۱) Peng-Robinson

(۳) Pitzer

(۲) The non-random two-liquid model

(۴) The power law expressions

با توجه به شرایط عملیاتی فرآیند پیشنهادی، تغییر فاز در جریان‌ها وجود نداشته و ظرفیت حرارتی ثابت فرض شده است. چنانچه تغییر فاز وجود داشته باشد در نظر گرفتن این مساله الزامی است و فرض ظرفیت حرارتی ثابت برای سیال دارای تغییر فاز، سبب خطای محاسباتی فاحش در محاسبات سطح مقطع مبدل خواهد شد [۲۸].

الکتریسیته مصرفی به ازای هر تن CO₂ جداسازی شده معمولاً به عنوان شاخص کلیدی در تعیین کارایی سیستم در نظر گرفته می‌شود. در سیستم جداسازی بر اساس تراکم و تبرید، انرژی مصرفی فرآیند عموماً به دلیل انرژی مصرفی توسط کمپرسورها در نظر گرفته می‌شود [۲۹]. از اینرو انرژی مصرفی سیستم به ازای هر تن CO₂ تولیدی به کمک معادله ۱۵ تخمین زده می‌شود:

$$E_{consumption} = \frac{W_{Comp} - W_{Turb}}{m_{CO_2 Captured}} \quad (15)$$

در این معادله E_{consumption} الکتریسیته مصرفی سیستم به ازای هر تن CO₂ جداسازی شده (بر حسب kWh/t_{CO₂})، W_{comp} انرژی مصرفی توسط کمپرسورها (kW)، W_{Turb} انرژی تولید شده توسط توربین (kW) و m_{CO₂} نرخ دبی جرمی CO₂ حصر شده (t_{CO₂}/h) است. در انتها به منظور ارزیابی عملکرد سیستم به لحاظ اثرات زیست محیطی، درصد بازیافت CO₂ محاسبه می‌گردد که این شاخص به کمک معادله ۱۶ قابل محاسبه است:

$$CO_2 recovery = \frac{m_{CO_2 captured}}{m_{CO_2 in}} \times 100 \quad (16)$$

نتایج و بحث

جزئیات موازنه جرم و انرژی حالت مبنا (*) [۱۰] و حالت بهینه‌ی طراحی پیشنهادی در این تحقیق در جدول ۴ نشان داده شده است. به منظور امکان مقایسه‌پذیری بیشتر نتایج، تغییر عمده‌ای در واحد CPU انجام نشده است. تنها تغییر در مسیر جریان S-15 نسبت به حالت مبنا است که به جای شیر تخلیه، توربین قرار داده شده است. همچنین به منظور افزایش الکتریسیته یا کار تولیدی توسط شفت توربین، جلوگیری از یخ زدگی و ایجاد مشکلات مکانیکی در برج جذب، جریان پیش از ورود به توربین تا ۲۱۰ °C گرم شده است. فشار خروجی از توربین تا حدود ۲ bar کاهش یافته که منجر به تولید ۵/۲۷ kW الکتریسیته شده است. مطابق جدول ۴ در طراحی پیشین جریان خروجی به اتمسفر (جریان S-16) حاوی ۲۷/۱۳ درصد CO₂ بود که در طراحی ارائه شده در این تحقیق، میزان این آلاینده در جریان خروجی به اتمسفر (جریان VENT) به حدود ۰/۳ درصد کاهش

جدول ۳ - مقادیر ضریب برخورد و انرژی فعال‌سازی واکنش‌های ۴ تا ۷

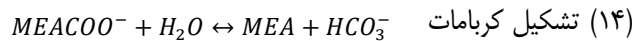
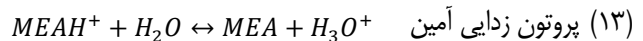
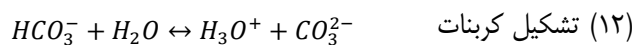
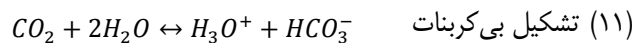
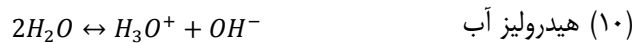
شماره واکنش	K	E(cal/mol)
۴	۴/۳۲×۱۰ ^{۱۳}	۱۳۲۴۹
۵	۲/۳۸×۱۰ ^{۱۷}	۲۹۴۵۱
۶	۹/۷۷×۱۰ ^{۱۰}	۹۸۵۵/۸
۷	۳/۲۳×۱۰ ^{۱۹}	۱۵۶۵۵

معادله ۸ به صورت زیر استفاده کرد که در این تحقیق نیز از این فرم استفاده شده است.

$$r = k \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \prod_{i=0}^N C_i^{a_i} \quad (9)$$

مقادیر k و E برای واکنش‌های ۴ تا ۷ در جدول ۳ گزارش شده است [۲۴].

در چگالنده و جوش‌آور برج دفع، واکنش‌های تعادلی ۱۰ تا ۱۴ انجام می‌شود [۲۶]. کلیه واکنش‌ها تعادلی بوده که ثابت تعادل برای واکنش‌ها از انرژی آزاد گیبس محاسبه شده است.



انرژی مصرفی فرآیند و انتگراسیون انرژی

در سال‌های اخیر، افزایش قیمت حامل‌های انرژی و مباحث زیست محیطی مرتبط با کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای سبب توجه بیشتر صنایع به صرفه‌جویی مصرف انرژی شده است. انتگراسیون انرژی فرآیند یکی از ابزارهای مفید در این خصوص می‌باشد تا اینکه بتوان تا حد ممکن نیازهای گرمایی واحد را از خود آن تامین کرده و مصرف انرژی از منابع خارجی را به حداقل رساند [۲۷]. در این پژوهش انتگراسیون انرژی به منظور بهینه‌تر شدن انرژی مصرفی فرآیند پیشنهادی بکار گرفته شده است. اختلاف دمای ۱۰ °C در طراحی شبکه تبادل گرهای گرمایی (HEN) لحاظ شد. به منظور دقت بیشتر، محاسبه‌ی نقطه‌ی پینچ^۲ بصورت محاسبات دستی و نرم افزاری با نرم افزار Aspen Energy Analyzer انجام گرفت.

(۱) Heat exchanger network

(۲) Pinch

جدول ۵ - شرایط عملیاتی جریان‌های مورد بررسی پیش از انتگراسیون انرژی

نام جریان	نوع جریان	دمای ورودی (°C)	دمای خروجی (°C)	FCp (kJ/h°C)
Rich-Out	سرد	۵۹/۲	۶۶/۹	۲۰۵۷
Lean-Out	گرم	۹۳/۱۵	۲۷	۱۶۶۰
S-15	سرد	۱۳/۴	۲۱۰	۱۱۷/۶
S-11	گرم	۹۲/۸	۴۰	۶۸/۵۷

نتایج این تحقیق با در نظر گرفتن فرضیات و ملاحظات ذکر شده در بخش روش تحقیق نشان داد به ازای هر تن CO₂ جداسازی شده ۸۹/۸ kWh الکتریسیته مصرف می‌شود. همچنین با افزودن واحد آمین به انتهای واحد CPU، میزان بازیافت CO₂ از ۹۳٪ به بیش از ۹۹٪ افزایش خواهد یافت که از اینرو می‌تواند ورود آلاینده CO₂ به اتمسفر را به حداقل برساند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش سیستم هیبرید آمین-تراکم و خالص سازی، در جداسازی CO₂ حاصل از احتراق با اکسیژن خالص در محیط نرم افزار اسپن پلاس شبیه سازی گردید. مدل ترمودینامیکی PR و مدل ElecNRTL برای تخمین خصوصیات ترمودینامیکی به ترتیب در واحدهای CPU و آمین استفاده شدند. به منظور افزایش دقت، ضرایب ترمودینامیکی در مدل PR با استفاده از مقادیر تجربی موجود در مقالات بهبود یافت. همچنین واکنش‌های فرآیند آمین با توجه به داده‌ها و اطلاعات موجود در مقالات به نرم افزار معرفی شدند. مطالعه بر روی داده‌های موجود در مقالات و مقایسه‌ی آن با نتایج حاصل از شبیه سازی انجام یافته در این پژوهش نشان داد که سیستم پیشنهادی ارائه شده می‌تواند به طور قابل توجهی در کاهش CO₂ خروجی به اتمسفر موثر واقع شود. به طوریکه فرآیند حاضر در این تحقیق سبب کاهش CO₂ خروجی به اتمسفر از ۲۷/۱۳ به حدود ۰/۳ درصد گردید که در نتیجه می‌تواند سالانه مانع از ورود بیش از ۲۷۸ تن CO₂ به اتمسفر شود. با توجه به اینکه فرآیند پیشنهادی در این تحقیق از تلفیق دو واحد جداسازی مکانیکی و شیمیایی ارائه شده است، امکان ارائه خلوص بالای CO₂ در محصول نهایی حاصل از واحد آمین برای استفاده در صنایع گوناگون همچون صنایع غذایی و شیمیایی وجود دارد.

جدول ۴ - جزئیات موازنه جرم و انرژی حالت مبنا (*) [۱۰] و طراحی پیشنهادی در این تحقیق

نام جریان	VENT	S-16*	CO ₂	S-21 ^۱
ترکیب درصد مولی				
CO ₂	۰/۳۱	۲۷/۱۳	۹۵/۶۴	۹۷/۱۹
O ₂	۲۲/۷۷	۱۶/۹۲	۰	-/۷۸
N ₂	۵۳/۸۰	۳۹/۹۷	۰	۱/۳۴
Ar	۲۱/۴۶	۱۵/۹۴	۰	-/۶۷
CO (ppm)	۰	۱۳۰	۰	۴
SO ₂ (ppm)	۰	-/۰۶۷۵	۰	۱۷
SO ₃ (ppb)	۰	-/۰۰۰۸	۰	۱۰۵
NO (ppm)	۰	۷۳	۰	۵
NO ₂ (ppb)	۰	-/۰۰۲۴	۰	۴۸
MEA	۰/۰۱	۰	۰	۰
H ₂ O	۱/۶۵	۰	۴/۳۴	۰
دبی جرمی (kg/h)	۱۱۶/۴۲۳	۱۲۶/۴۶	۴۵/۷۷	۵۹۰/۷۳
دما (°C)	۶۸	۱۳/۴۰	۲۳/۸۵	۱۶/۳۳
فشار (bar)	۱	۲۴/۲۴	-/۶۸	۱۸/۳۹

پیدا کرده است. با در نظر گرفتن ۸۱۵۰ ساعت در سال برای فرآیند پیوسته [۲۸] فرآیند حاضر سالانه مانع از ورود بیش از ۲۷۸ تن CO₂ به اتمسفر خواهد شد.

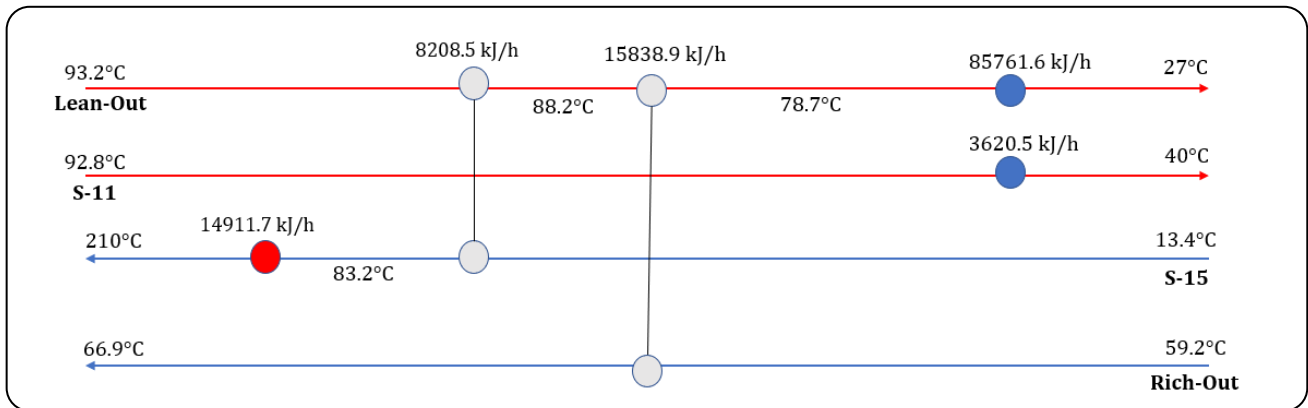
انتگراسیون انرژی

در این پژوهش انتگراسیون انرژی به منظور بهینه تر شدن انرژی مصرفی فرآیند پیشنهادی بکار گرفته شده است. با توجه به شکل ۳، جریان‌های S-11، S-15، Rich-Amine و Lean-Amine توسط هیتر و کولر به دمای مطلوب خود رسیده است. شرایط عملیاتی جریان‌های مورد نظر پیش از انتگراسیون انرژی در جدول ۵ خلاصه شده است.

در این فرآیند به کمک افزودن دو تبادل گر گرمایی در حدود ۶/۷ kW از بار گرمایی واحد پشتیبانی کاسته شد. با در نظر گرفتن ۸۱۵۰ ساعت در سال برای فرآیند پیوسته [۲۸] این میزان صرفه جویی انرژی به حدود ۱۹۶ GJ در یکسال خواهد رسید. الباقی تامین انرژی برای رسیدن به دمای هدف، توسط منابع خارجی برای گرمایش و سرمایش انجام خواهد پذیرفت. شایان ذکر است که هدف از انتگراسیون فرآیند حذف جریان‌های سرد و گرم واحد پشتیبانی^۲ نیست، بلکه به حداقل رساندن میزان استفاده از آنهاست که در این تحقیق این امر به خوبی محقق گردید.

(۲) Utility

(۱) با توجه به عدم تغییر در تجهیزات قبل از این جریان، مشخصات S-21 در هر دو طراحی یکسان است.



شکل ۳ - نمودار شبکه‌ای بهینه‌سازی انرژی جریان‌های فرآیندی

علائم و نمادهای اختصاری

N	تعداد اجزای شرکت کننده در واکنش
n	توان دمایی
OFC	احتراق توسط اکسیژن تقریباً خالص
PFD	دیگرام جریان فرآیندی
PR	معادله پنگ-رابینسون
R	ثابت جهانی گازها
r	سرعت واکنش
T	دمای مطلق
T ₀	دمای مینا
W _{comp}	انرژی مصرفی توسط کمپرسورها
W _{Turb}	انرژی تولید شده توسط توربین
a _i	ضریب استوکیومتری جزء i در معادله واکنش
C _i	غلظت جزء i
CO ₂ -CPU	واحد تراکم و خالص‌سازی دی‌اکسید کربن
E	انرژی فعال‌سازی واکنش
E _{consumption}	الکتروسیته مصرفی سیستم به ازای هر تن CO ₂ جداسازی شده
ElecNRTL	مدل غیر تصادفی دو مایع برای محلول‌های الکترولیت
HEN	شبکه تبادل گرهای گرمایی
IEAGHG	واحد تحقیقات و توسعه‌ی آژانس بین‌المللی گازهای گلخانه‌ای
k	ضریب برخورد
k _{ij}	ضرایب برهمکنش ترمودینامیکی
m _{CO₂}	نرخ دبی جرمی CO ₂ حصر شده
MEA	مونو اتانول آمین

در ادامه بررسی بیشتر به کمک فناوری پینچ به منظور بهینه‌تر شدن انرژی مصرفی فرآیند انجام پذیرفت. نتایج انتگراسیون انرژی نشان داد که با افزودن دو تبادل گر گرمایی، در حدود ۱۹۶ GJ در سال از بار گرمایی واحد پشتیبانی کاسته می‌شود که سبب کاهش هزینه‌های عملیاتی خواهد شد. شبیه‌سازی و بهینه‌سازی یکپارچه واحد پیشنهادی، بررسی بر همکنش‌های متقابل پارامترهای فرآیندی، بررسی رفتار دینامیک و کنترل یکپارچه واحد می‌تواند به رفع گلوگاه‌های فرآیندی و عملیاتی‌تر شدن این واحد کمک کند که به عنوان زمینه‌های تحقیقاتی در آینده پیشنهاد می‌گردد. همچنین در این پژوهش از آمین نوع اول که ساده‌ترین، ارزان‌ترین و در دسترس‌ترین نوع آمین است استفاده شد. با این حال نرخ خوردگی در هنگام استفاده از MEA بالاست. از اینرو بررسی سایر آمین‌ها یا ترکیب آنها و پیدا کردن درصد ترکیب بهینه در تحقیقات آتی می‌تواند مفید باشد.

همچنین همانگونه که بیان شد، بخشی از آمین در طی فرآیند هدر می‌رود، این اتلاف به صورت ناپیوسته توسط جریان جبرانی مرتفع می‌شود که در این تحقیق به عنوان فرض ساده شونده، لحاظ نشد. بررسی تاثیر جریان برگشتی و رفتار دینامیک سیستم در حالت پویا به طراحی دقیق‌تر این سیستم کمک کرده که پیشنهاد می‌شود به عنوان موضوع تحقیقاتی بررسی گردد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱

مراجع

- [۱] اسماعیل کوهستانیان، فرهاد شهرکی، آنالیز حساسیت و بهینه سازی فرآیند بهبود یافته ی تراکم و خالص سازی CO₂ با استفاده از روش سطح پاسخ. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۲: ۱۸۷ تا ۲۰۱ (۱۴۰۲).
- [2] Metz B., Davidson O., Coninck H.C., Loos M., Meyer L., *Carbon Dioxide Capture and Storage*. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, (2005).
- [3] Koohestanian E., Sadeghi, J., Mohebbi-Kalhari D., Shahraki F., Samimi A., *A Novel Process for CO₂ Capture from the Flue Gases to Produce Urea and Ammonia*. *Energy*, **144**: 279-285 (2018).
- [4] Posch S., Haider M., *Optimization of CO₂ Compression and Purification Units (CO₂CPU) for CCS Power Plants*. *Fuel*, **101**: 254-263 (2012).
- [5] Fu C., Gundersen T., *Techno-Economic Analysis of CO₂ Conditioning Processes in a Coal Based Oxy-Combustion Power Plant*. *International journal of greenhouse gas control*, **9**: 419-427 (2012).
- [6] Chansomwong A., Zanganeh K.E., Shafeen A., Douglas P.L., Croiset E., Ricardez-Sandoval L.A., *Dynamic Modelling of a CO₂ Capture and Purification Unit for an Oxy-Coal-Fired Power Plant*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **22**: 111-122 (2014).
- [7] Luyben W.L., *Simple Control Structure for a Compression Purification Process in an Oxy-Combustion Power Plant*. *AIChE Journal*, **61(5)**: 1581-1588 (2015).
- [8] Jin, B., Zhao H., Zheng C., *Optimization and Control for CO₂ Compression and Purification Unit in Oxy-Combustion Power Plants*. *Energy*, **83**: 416-430 (2015).
- [9] API, R., *521. Recommended Practice*, **521** (1997).
- [10] Koohestanian E., Samimi A., Mohebbi-Kalhari D., Sadeghi J., *Sensitivity Analysis and Multi-Objective Optimization of CO₂CPU Process Using Response Surface Methodology*. *Energy*, **122**: 570-578 (2017).
- [11] Koohestanian E., Sadeghi J., Mohebbi Kalhari D., Shahraki F., Samimi A., *New Process Flowsheet for CO₂ Compression and Purification Unit; Dynamic Investigation and Control*. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **40(2)**: 593-604 (2021).
- [12] Koohestanian E., Shahraki F., *Retrofit Design of CO₂ Compression and Purification Process Using Intensification with Cryogenic Air Separation Unit*. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **42(2)**: 652-663 (2023).
- [13] Brandl P., Bui M., Hallett J.P., Dowell N.M., *Beyond 90% capture: Possible, but at what cost?* *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **105**: 103239 (2021).
- [14] Veawab A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., *Corrosion Behavior of Carbon Steel in the CO₂ Absorption Process Using Aqueous Amine Solutions*. *Industrial & engineering chemistry research*, **38(10)**: 3917-3924 (1999).

- [15] Wagaarachchige, J.D., Idris Z., Khatibzadeh A., Drageset A., Jens K., Halstensen M., [Demonstration of CO₂ Capture Process Monitoring and Solvent Degradation Detection by Chemometrics at the Technology Centre Mongstad CO₂ Capture Plant](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62(25)**: 9747–9754 (2023).
- [16] Oexmann J., Kather A., [Minimising the Regeneration Heat Duty of Post-Combustion CO₂ Capture by Wet Chemical Absorption: The Misguided Focus on Low Heat of Absorption Solvents](#). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4(1)**: 36-43 (2010)
- [17] Rochelle G.T., [Amine Scrubbing for CO₂ Capture](#). *Science*, **325(5948)**: 1652-1654 (2009).
- [18] Ludwig E.E., [Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants: Volume 2](#). *Gulf Professional Publishing*, **2**: (1997).
- [19] Carlson E.C., [Don't Gamble with Physical Properties for Simulations](#). *Chemical Engineering Progress*, **92(10)**: 35-46 (1996).
- [20] Koohestanian E., Shahraki F., [Review on Principles, Recent Progress, and Future Challenges for Oxy-Fuel Combustion CO₂ Capture Using Compression and Purification Unit](#). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(4)**: 105777 (2021).
- [۲۱] اسماعیل کوهستانیان، جعفر صادقی و داود محبی کلهری، [شبیه‌سازی و طراحی فرآیندهای نفت، گاز و شیمیایی با Aspen Plus](#)، انتشارات جهاد دانشگاهی، چاپ اول، (۱۳۹۶).
- [22] Wang S., Song Y., Zhang Y., Chen C., [Electrolyte Thermodynamic Models in Aspen Process Simulators and Their Applications](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61(42)**: 15649-15660 (2022).
- [23] Mackay D., Shiu W.Y., [A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest](#). *Journal of physical and chemical reference data*, **10(4)**: 1175-1199 (1981).
- [24] Aspen Plus, [Rate Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus](#). Aspen Technology Inc, Cambridge, MA, USA, (2008).
- [25] Plaza J.M., [Modeling of Carbon Dioxide Absorption using Aqueous Monoethanolamine, Piperazine and Promoted Potassium Carbonate](#). (2012).
- [26] Bravo J., Drapanauskaite D., Sarunac N., Romero C., Jesikiewicz T., Baltrusaitis J., [Optimization of Energy Requirements for CO₂ Post-Combustion Capture Process Through Advanced Thermal Integration](#). *Fuel*, **283**: 118940 (2021).
- [27] Yoro K.O., Sekoai P.T., Isafiade A.J., Daramola M.O., [A Review on Heat and Mass Integration Techniques for Energy and Material Minimization During CO₂ Capture](#). *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, **10**: 367-387 (2019).
- [28] Douglas J.M., [Conceptual Design of Chemical Processes](#). *McGraw-Hill New York*, **1110**: (1988).
- [29] Costa A., Coppitters D., Dubois L., Contino F., Thomas D., Weireld G.D., [Energy, Exergy, Economic and Environmental \(4E\) Analysis of a Cryogenic Carbon Purification Unit with Membrane for Oxyfuel Cement Plant Flue Gas](#). *Applied Energy*, **357**: 122431 (2024).