

## مطالعه تجربی جذب کربن دی اکسید در حلال مونواتانول آمین با استفاده از روش سطح پاسخ

امیرحسین محسنی<sup>۱</sup>، احد قائمی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

### چکیده

گاز دی اکسید کربن یکی از اصلی ترین آلاینده های محیط زیست است که با تغییر آب و هوا می تواند خسارات جبران ناپذیری وارد کند؛ از این رو حل این معضل نیاز به توجهی جدی دارد. در حال حاضر جذب شیمیایی  $CO_2$  با محلول های آبی آلکانو آمینی متداول ترین روش تجاری جداسازی با بازدهی بالا در صنعت است. در میان روش های مختلف حذف گاز دی اکسید کربن از گازهای دودکش، فرایند جذب واکنش دار با حلال آبی مونواتانول آمین (MEA)، مهم ترین گزینه در کاربردهای صنعتی سال های اخیر بوده است. در این تحقیق از حلال MEA برای بررسی میزان جذب  $CO_2$  استفاده شده است. محدوده تجربی مؤلفه های مطالعه شونده شامل دمای ۲۰-۶۰ درجه سلسیوس، فشار ۳/۵-۹/۵ بار و غلظت حلال ۲/۵-۸/۵ درصد وزنی است. بارگیری و درصد جذب  $CO_2$  به ترتیب در محلول آبی MEA در محدوده ۰/۶۱۵-۰/۲۷۰ و ۴۸/۶۵-۱۷/۸۱ درصد به دست آمده است. برای تجزیه نتایج از الگوی چند جمله ای درجه دو با روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شده است. همچنین برای یافتن بیشینه مقدار بارگیری و درصد جذب تحت شرایط بهینه، بهینه سازی عددی به کار گرفته شده است. در شرایط بهینه بیشینه مقدار بارگیری و درصد جذب به ترتیب برابر ۰/۵۵۲ و ۴۴/۱۷ تخمین زده شده است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۰۷

شماره صفحات: ۴۳ تا ۵۴

**کلیدواژه ها:** دی اکسید کربن،

محلول آبی مونواتانول آمین، روش

سطح پاسخ

### ۱. مقدمه

انتشار گاز دی اکسید کربن حاصل از مصرف سوخت های فسیلی و معدنی باعث به خطر افتادن شرایط جوی جهان و گرم شدن کره زمین می شود. امروزه بیش از نود درصد انرژی مورد نیاز دنیا از راه سوخت های فسیلی تأمین می شود که موجب افزایش میزان  $CO_2$

به عنوان گاز گلخانه ای شده است. با توجه به این واقعیت که گاز دی اکسید کربن مهم ترین گاز گلخانه ای و به تنهایی بیش از هشتاد درصد آن است، کاهش و کنترل میزان این گاز در هواکره بسیار ضروری است. تاکنون فناوری های گوناگونی برای حذف و کاهش گاز دی اکسید کربن به کار رفته است که هر کدام از آنها شرایط عملیاتی مختلفی دارند [۱]. برای حذف و ذخیره سازی گاز دی اکسید کربن سه روش کلی شامل حذف پیش احتراق، فرایند

\* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

## Archive of SID

و PZ به ترتیب ۰/۴۰۹ و ۰/۳۹۵ به دست آمده است [۱۷]. ذوالقدری و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از فرایند جذب ناپیوسته و ساخت یک راکتور دو لیتری، میزان حلالیت گاز CO<sub>2</sub> را در محلول MEA در غلظت ۱۵، ۲۰، ۲۵ درصد وزنی و فشار ۱، ۲ و ۳ بار و دماهای مختلف اندازه گیری و تأثیر سه مؤلفه فرایند دما، فشار و غلظت MEA را بر میزان جذب گازهای اسیدی بررسی کردند؛ نتایج نشان داد که افزایش غلظت و فشار، میزان جذب CO<sub>2</sub> را افزایش می دهد و افزایش دما باعث کاهش در میزان جذب CO<sub>2</sub> می شود [۱۸]. قائمی و میرزائی با استفاده از محلول های MEA و MDEA-MEA<sup>۱</sup> برای جذب دی اکسید کربن در شرایط مختلف عملیاتی یعنی دما، فشار و غلظت محلول، استفاده کردند؛ نتایج نشان داد که ظرفیت جذب دی اکسید کربن در آمین های ترکیبی بیشتر است [۲۰-۱۹]. بررسی های تجربی نشان می دهد که مونو اتانول آمین معمولاً در صنعت بین ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی و در فشارهای ۱۰ تا ۴۰ بار و دمای ۲۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس استفاده می شود.

نتایج مطالعات نشان می دهد که جذب دی اکسید کربن با محلول های آمینی مهم ترین فناوری در عصر حاضر است. ظرفیت بالا، استفاده در شرایط مختلف عملیاتی و حضور آمین های متنوع، از برتری های این فناوری است. محلول آبی مونواتانول آمین یکی از محلول های پر کاربرد در صنعت به ویژه در صنعت نفت و گاز و پتروشیمی است. در این تحقیق برای شناسایی رفتار این فرایند و بررسی تأثیر مؤلفه های عملیاتی بر عملکرد و کارایی آن، از روش سطح پاسخ برای مطالعه تجربی این فرایند استفاده شده است. با استفاده از روش سطح پاسخ، تعداد آزمایش های بهینه، تأثیر مؤلفه های عملیاتی و شرایط بهینه فرایند به دست آمده است.

### ۲. حلال شیمیایی آمینی

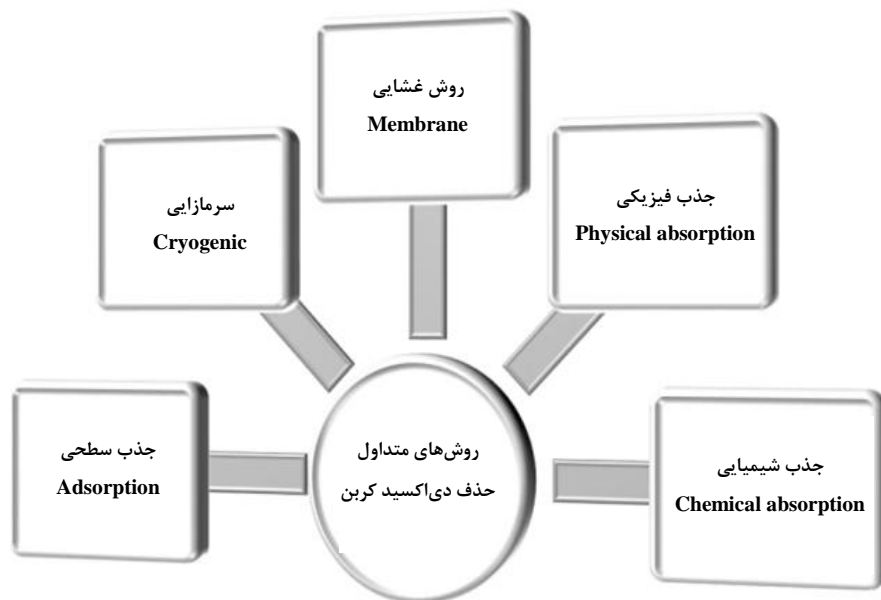
جذب شیمیایی با آلکانو آمین ها یگانه فناوری حذف پس احتراق در مقیاس صنعتی است؛ آمین ها انتخاب پذیر، برگشت پذیر، نسبتاً غیر فرار و ارزان و دارای واکنش پذیری بالا هستند. محلول های آلکانو آمینی که در فرایندهای صنعتی حذف دی اکسید کربن استفاده می شوند شامل مونو اتانول آمین، دی اتانول آمین، متیل پروپانول، دی اتیلن گلیکول آمین، دیزوپروپانول آمین،

سوخت اکسیدی و حذف پس احتراق وجود دارد. ویژگی های گاز حذفی از صنایع مختلف مانند سیمان، پتروشیمی، دودکش ها (غلظت دی اکسید کربن، دما و فشار) مؤلفه های مؤثر در انتخاب فرایند مناسب جداسازی هستند [۲]. همچنین روش های متفاوتی برای جداسازی و حذف CO<sub>2</sub> وجود دارد؛ مانند جذب، جذب سطحی، جداسازی غشایی و تقطیر برودتی که در میان این روش ها، جذب به عنوان روش مناسب تری شناخته شده است [۷-۳]. تقطیر برودتی یک فرایند جداسازی گاز با استفاده از تقطیر در دماهای خیلی پایین و فشار بالا است که مشابه با سایر فرایندهای مرسوم تقطیر است؛ با این تفاوت که در این روش قرار است به جای مایع، اجزای مخلوط گاز بر اساس تفاوت نقطه جوششان از هم جدا شوند. در فرایند جداسازی غشایی، از غشا برای نفوذ گاز دی اکسید کربن از ترکیب گازهای مختلف استفاده می شود [۸]. در فرایند جذب سطحی از جاذب جامد برای جذب CO<sub>2</sub> در سطح آن استفاده می شود؛ مساحت سطح، انتخاب پذیری و قابلیت احیای بالا از شاخص های مهم در انتخاب جاذب است [۱۲-۹]. جذب گاز مایع فناوری مهمی برای حذف CO<sub>2</sub> از گاز دودکش است؛ در واقع در فرایند جذب، گاز دودکش در تماس با حلال مایع قرار می گیرد و CO<sub>2</sub> به وسیله این حلال جذب می شود [۱۴-۱۳].

مامون و همکاران در سال ۲۰۰۷ ظرفیت جذب حلال های ۲- بوتیل آمینواتانول، متیل دی اتانول آمین، ۲- متیل آمینو اتانول، ۲- اتیل آمینو اتانول و آمینو اتیل آمینو اتانول را با مونواتانول آمین مقایسه کردند و به این نتیجه دست یافتند که فقط آمینو اتیل آمینو اتانول می تواند با مونو اتانول آمین رقابت کند؛ سایر حلال ها کارایی جذب پایین تری نسبت به مونواتانول آمین دارند [۱۵]. آرونو و همکاران در سال ۲۰۱۱ حلالیت دی اکسید کربن را در غلظت های مختلف MEA در محدوده دمایی ۴۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس مطالعه کردند [۱۶]. گومز و همکاران در سال ۲۰۱۴ بارگیری CO<sub>2</sub> را در حلال های دی اتیل آمین، MEA<sup>۱</sup>، PZ<sup>۲</sup> و EDA<sup>۳</sup> با غلظت ۱۰ درصد وزنی بررسی کردند. آزمایش ها از ۱۸۰ تا ۲۴۰ دقیقه برای تمام حلال های آمینی انجام شد. با توجه به نتایج بیشترین بارگیری مربوط به حلال دی اتانول آمین با مقدار ۰/۴۹۲ و کمترین مقدار بارگیری مربوط به حلال EDA با مقدار ۰/۳۲۱ است. مقدار بارگیری حلال های MEA

1. Monoethanolamine
2. Piperazine
3. Ethylenediamine

4. Methyl Diethanolamine



شکل ۱. روش های متفاوت جذب دی اکسید کربن [۳].

دی سولفید کربن بهترین حلال است. وزن مولکولی کم، ظرفیت جذب زیاد، سرعت جذب بالای دی اکسید کربن، تمایل بسیار کم آن در جذب هیدروکربن ها، پایداری حرارتی بالا و سادگی احیا از برتری های آن است. مونواتانول آمین از نظر شیمیایی پایدار است و به آسانی می توان گازهای اسیدی را از آن جدا کرد. به علت جذب بالایی که دارد مقدار محلول در گردش آن پایین است، همچنین به دلیل هزینه پایین و در عین حال داشتن ظرفیت بالای جذب گازهای اسیدی، می توان آن را به عنوان یکی از اقتصادی ترین آمین ها معرفی کرد [۲۳].

### ۳. روش انجام آزمایش و محاسبات

#### ۳-۱ مواد مورد آزمایش

برای انجام آزمایش، میزان جذب دی اکسید کربن از حلال مونواتانول آمین با خلوص بالای ۹۹ درصد تهیه و برای ساختن محلول ها از آب مقطر استفاده شده است. محلول ها پس از تهیه در داخل ظرف های دربسته برای جلوگیری از تماس با هوا نگه داشته شدند. همچنین گاز  $CO_2$  از شرکت همتا گاز مهرآباد با خلوص بالای ۹۹ درصد به عنوان گاز جذب شونده به کار گرفته شد.

پیپرازین و تری اتانول آمین هستند [۲۱]. آلکانو آمین ها حداقل از یک OH و گروه آمینی تشکیل شده اند. حضور حداقل یک گروه OH به کاهش فشار بخار و همچنین افزایش حلالیتشان در محلول های آبی کمک می کند. گروه آمینی قلیابیت کافی برای جذب  $CO_2$  را فراهم می کند [۳]. افزون بر این، محلول های آمینی برخلاف حلال های شیمیایی قادر به حذف مرکاپتان هستند؛ اگرچه فرایند جذب با محلول های آبی آمینی  $CO_2$  را به طور مؤثری حذف می کند؛ ولی مشکلات اقتصادی و محیطی زیادی دارد؛ از قبیل هزینه بالای انرژی برای احیای حلال، اتلاف حلال به دلیل تبخیر، تخریب پذیری حرارتی و خوردگی تجهیزات در طول فرایند [۲۲]. مونواتانول آمین از معمول ترین آمین هایی است که سال ها است برای جذب دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید از گازهای طبیعی و یا مخلوط گازها استفاده شده است؛ معمولاً مونواتانول آمین به صورت محلول آبی با غلظت ۲۰-۱۰ درصد وزنی به کار گرفته می شود. غلظت متداول در صنعت تاکنون ۱۵٪ وزنی است. مونواتانول آمین از آمین های نوع اول است و پیوندهای قوی تری با دی اکسید کربن تشکیل می دهد؛ این ترکیب، به ویژه برای تصفیه گازهای حاوی مقادیر جزئی از دی اکسید کربن، هیدروژن سولفید، فاقد ترکیبات سولفید کربونیل و

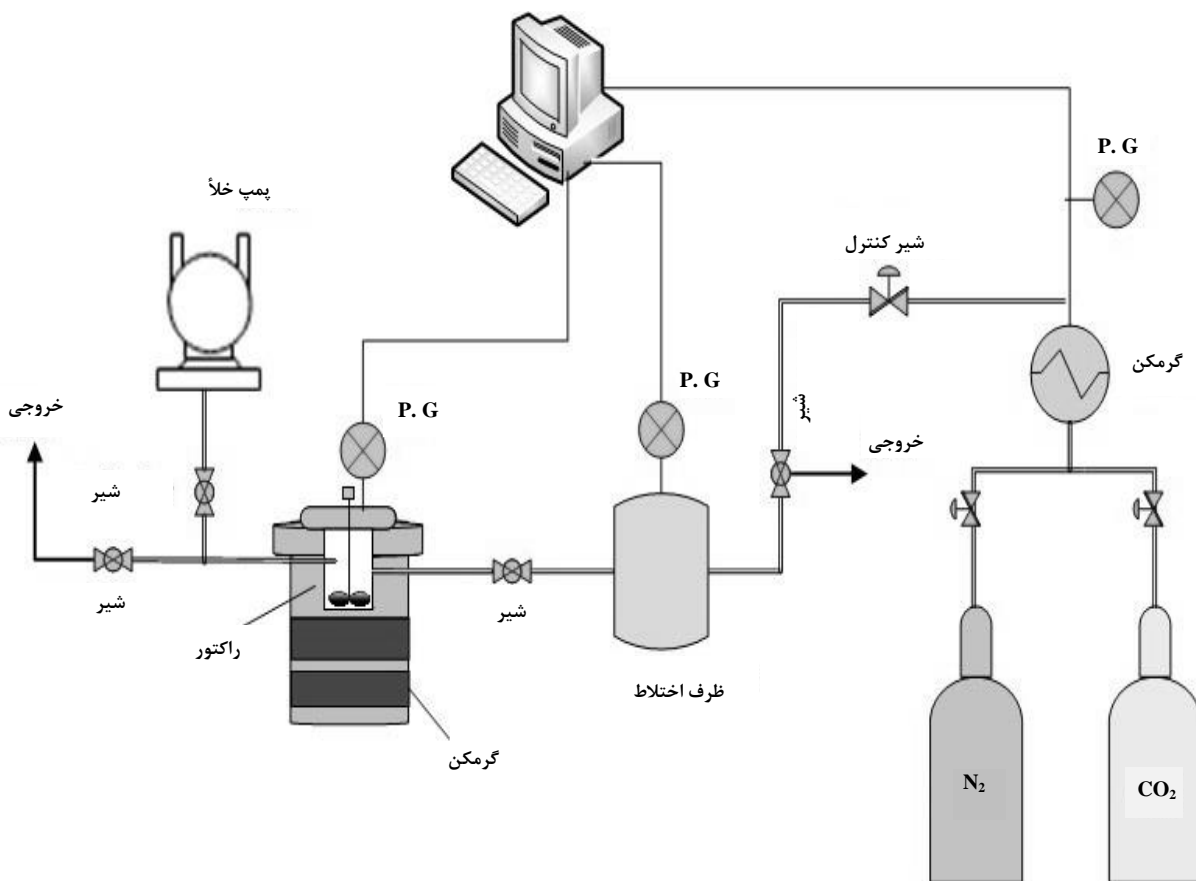
جدول ۱. خواص حلال به کار رفته در آزمایش.

نام ماده	جرم مولکولی (گرم بر مول)	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی	محل تهیه
مونواتانول آمین	۶۱/۰۸	$C_2H_7NO$	<chem>NCCO</chem>	شرکت مرک

## ۲-۲ شرح دستگاه آزمایش

و خروجی برای انتقال  $CO_2$  به داخل راکتور و خارج از آن در دستگاه تعبیه شده‌اند. علاوه بر این، دستگاه حاوی یک پنل کنترلی است که دما و فشار داخلی راکتور را در حین انجام آزمایش نشان می‌دهد. در واقع مقدار دما و فشار در کل محدوده زمانی مورد آزمایش، ثبت و بارگیری  $CO_2$  و مقدار  $CO_2$  جذب شده بر اساس این مقادیر حساب می‌شود.

آزمایش‌های تجربی جذب  $CO_2$  به وسیله حلال MEA در یک دستگاه آزمایشگاهی که طرحواره کلی آن در شکل (۳) نشان داده شده، انجام شده است. مطابق شکل (۳)، این دستگاه شامل یک کپسول گاز همراه با رگلاتور، فشارسنج و هیتر، و یک راکتور از جنس استیل ضد زنگ دارای همزن از بالا است. ترموکوپل کالیبره و سنسور فشار به ترتیب برای اندازه‌گیری دما و فشار و شیرهای ورودی



شکل ۲. طرحواره کلی دستگاه جذب دی‌اکسید کربن.

## ۳-۳ نحوه انجام آزمایش

پس از تهیه محلول آبی حلال با درصد وزنی مشخص از هرکدام از حلال‌ها و پس از همگن‌سازی، ۲۰ میلی‌لیتر از این محلول درون سل موجود ریخته و درون راکتور قرار داده؛ سپس دما تنظیم می‌شود. با رسیدن دما به مقدار مورد نظر درحالی که شیر خروجی راکتور باز است، گاز CO<sub>2</sub> خالص برای حذف هوای موجود در راکتور طی چند ثانیه از راکتور عبور داده می‌شود. پس از آن با بستن شیر خروجی راکتور و بازکردن شیر ورودی، گاز با فشار مورد نظر به داخل راکتور فرستاده می‌شود. مقدار این گاز از راه شیر ورودی قابل کنترل است. پس از بستن شیر ورودی راکتور، همزن روشن می‌شود که سرعت همزن در همه آزمایش‌ها ۱۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده است. از این لحظه جذب با کاهش فشار با زمان آغاز می‌شود تا زمانی که به تعادل برسد؛ تعادل زمانی حاصل می‌شود که فشار ثابت بماند. زمان انجام آزمایش‌ها ۱ ساعت در نظر گرفته شده است، به طوری که در این زمان تعادل حاصل شود. در پایان، پس از ثابت شدن فشار و به پایان رسیدن فرایند جذب، شیر خروجی گاز باز می‌شود تا CO<sub>2</sub> باقی‌مانده درون محفظه خارج شود، سپس با باز کردن درب محفظه حلال مصرف‌شده خارج می‌شود. این روند با تغییر مؤلفه‌های مختلفی از قبیل دما، فشار و درصد وزنی‌های متفاوت از آمین برای بررسی روند جذب، تأثیر مؤلفه‌ها و به‌دست‌آوردن حالت بهینه تکرار شده و به این منظور از طراحی آزمایش استفاده شده است.

۴-۳ محاسبات بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub>

درصد جذب CO<sub>2</sub> به وسیله معادله (۱) حساب می‌شود؛ به طوری که P<sub>f</sub> و P<sub>i</sub> به ترتیب به فشار ورودی و خروجی در راکتور ناپیوسته اشاره دارند [۲۴].

$$\text{درصد جذب} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

بارگیری CO<sub>2</sub> به صورت مول CO<sub>2</sub> جذب‌شده به مول جاذب برحسب رابطه (۲) تعریف می‌شود [۲۵].

$$\text{بارگیری CO}_2 = \frac{n_{CO_2}}{n_{\text{آمین}}} \quad (2)$$

## ۴. طراحی آزمایش

هدف از این مطالعه فراهم کردن داده‌های تجربی جذب CO<sub>2</sub> با حلال مونواتانول آمین است؛ از این رو داده‌های تجربی بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub> در این محلول‌ها اندازه‌گیری شده‌اند. از آنجایی که طی سال‌های اخیر، روش سطح پاسخ (RSM)، به‌عنوان روشی کارآمد برای بهینه‌سازی توجه زیادی را در بین پژوهشگران به خود جلب کرده است، برای کاهش تعداد داده‌های تجربی، طراحی آزمایش‌ها با روش RSM و بر اساس یک طرح مرکب مرکزی (CCD) در نرم‌افزار طراحی آزمایش نسخه ۱۲ انجام شده است [۲۶]. RSM یک روش مهم آماری است که برای طراحی و تجزیه داده‌های تجربی استفاده می‌شود، در مقابل CCD نیز برای ارزیابی تعامل بین مؤلفه‌های مؤثر به کار گرفته می‌شود. در واقع RSM همراه با CCD یک روش مؤثر برای شناخت تجربی ارتباط بین مؤلفه‌های بررسی‌شده و پاسخ سامانه است. RSM به تحلیل تعاملات بین مؤلفه‌های مختلف، کاهش زمان و هزینه، فراهم کردن پاسخ بهینه کلی کمک می‌کند و جدول مؤلفه‌های انتخابی و محدوده آن‌ها را نشان می‌دهد [۲۷]. روند طراحی برای RSM به صورت زیر است:

- طراحی مجموعه‌ای از آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری قابل اعتماد و کافی برای رسیدن به پاسخی مطلوب.
- توسعه یک الگوی ریاضی با سطح پاسخ درجه دو با بیشترین تطابق.
- تعیین مطلوب‌ترین مؤلفه‌های تجربی که منجر به کمینه و بیشینه کردن پاسخ می‌شود.
- بیان تأثیرهای مستقیم و تعاملی مؤلفه‌های فرایند با نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی.

مؤلفه‌های عملیاتی اصلی شامل دما، فشار و غلظت حلال، فرایند جذب CO<sub>2</sub> را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ در طراحی آزمایش‌های مربوطه شرایط مناسبی برای حذف CO<sub>2</sub> با استفاده از حلال در نظر گرفته شده به طوری که محدوده تجربی برای هر متغیر بر اساس مطالعات قبلی، نتایج آزمایش‌های مقدماتی و دستگاه موجود انتخاب شده است. همان طور که گفته شد RSM برای تجزیه داده‌های تجربی و بررسی تأثیر مؤلفه‌های مستقل بر پاسخ به کار گرفته شده است. CCD به سه نوع تست نیاز دارد، 2k تست‌های فاکتوریل، 2k تست‌های محوری و nc تست نقاط مرکزی که k تعداد مؤلفه‌های

درجه سلسیوس و فشار ۳/۵ تا ۹/۵ بار و غلظت حلال بین ۲/۵ تا ۸/۵ درصد وزنی برای حذف CO<sub>2</sub> هستند. بازه مطالعه برای هر کدام از مؤلفه‌ها در این حلال در جدول (۲) نشان داده شده است. طراحی CCD با این ۳ مؤلفه در ۵ سطح انجام شده است. کلیه آزمایش‌ها شامل ۲۰ تست حاوی ۵ تکرار برای نقطه مرکزی است. جدول (۳) آزمایش‌های انجام شده را به همراه پاسخ‌شان نشان می‌دهد.

جدول ۲. محدوده مؤلفه‌های طراحی آزمایش.

مؤلفه	واحد	حد پایین	حد بالا
T	کلوبین	۲۹۳	۳۳۳
P	بار	۳/۵	۹/۵
C <sub>MEDIA</sub>	درصد وزنی	۲/۵	۸/۵

جدول ۳. نتایج تجربی جذب دی‌اکسیدکربن با حلال مونواتانول‌آمین.

درصد جذب (R) (%)	بارگیری CO <sub>2</sub>	C <sub>MEDIA</sub> (wt%)	فشار (Bar)	دما (K)
۳۰/۰۲	۰/۴۶۲	۵/۵	۶/۵	۳۱۳
۳۱/۰۸	۰/۴۹۱	۵/۵	۶/۵	۲۹۳
۲۷/۸۴	۰/۳۵۳	۵/۵	۶/۵	۳۳۳
۱۸/۲۵	۰/۳۹۱	۴/۰	۸/۰	۳۰۳
۲۹/۷۱	۰/۴۵۲	۵/۵	۶/۵	۳۱۳
۲۳/۱۲	۰/۴۸۰	۵/۵	۹/۵	۳۱۳
۲۹/۸۰	۰/۴۵۵	۵/۵	۶/۵	۳۱۳
۴۷/۶۳	۰/۵۴۸	۷/۰	۵/۰	۳۰۳
۱۷/۸۱	۰/۳۴۱	۴/۰	۸/۰	۳۲۳
۲۵/۱۲	۰/۵۸۳	۷/۰	۸/۰	۳۰۳
۲۹/۴۱	۰/۴۳۵	۵/۵	۶/۵	۳۱۳
۴۰/۶۴	۰/۴۶۷	۷/۰	۵/۰	۳۲۳
۴۵/۲۱	۰/۶۱۵	۸/۵	۶/۵	۳۱۳
۲۵/۷۳	۰/۳۱۲	۴/۰	۵/۰	۳۲۳
۲۶/۰۹	۰/۴۸۵	۷/۰	۸/۰	۳۲۳
۲۹/۴۱	۰/۴۳۵	۵/۵	۶/۵	۳۱۳
۲۸/۸۷	۰/۳۵۷	۴/۰	۵/۰	۳۰۳
۱۸/۸۷	۰/۲۷۰	۲/۵	۶/۵	۳۱۳
۴۸/۶۵	۰/۴۳۲	۵/۵	۳/۵	۳۱۳
۲۹/۴۴	۰/۴۴۱	۵/۵	۶/۵	۳۱۳

مطالعه شده در آزمایش است. برای قابل مقایسه بودن، طراحی در ۵ سطح  $+1, 0, -1, -\alpha, +\alpha$  ارائه می‌شود که  $\alpha$  برابر با  $(2k)^{0.25}$  است. این ویژگی واریانس ثابتی را در نقاطی که به فاصله ثابتی از نقاط مرکزی قرار دارند، تضمین می‌کند و دقت مساوی از تخمین پاسخ را در هر جهتی از طراحی فراهم می‌کند [۲۷].

پس از وارد کردن مقادیر عددی هر یک از پاسخ‌ها، عملکرد فرایند از راه تحلیل پاسخ (y) ارزیابی می‌شود؛ ارتباط بین پاسخ و مؤلفه‌های ورودی فرایند به صورت زیر است:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (3)$$

طبق رابطه (۳) y به مؤلفه‌های ورودی  $x_1, x_2, \dots, x_k$  بستگی دارد و  $\varepsilon$  مؤلفه باقی‌مانده مرتبط با آزمایش‌ها است. برای RSM معادله چندجمله‌ای درجه دو رایج‌ترین الگویی است که برای تطابق دادن با داده‌های تجربی استفاده می‌شود. بر این اساس از داده‌های تجربی برای توسعه الگوی چندجمله‌ای درجه دو مطابق رابطه زیر استفاده می‌شود [۲۸].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (4)$$

این روش یک روش ارزیابی مؤثر است که کیفیت داده‌های تجربی را بهبود می‌بخشد. در رابطه (۴)  $\beta_0$  یک ترم ثابت،  $\beta_i$  و  $\beta_j$  ضرایب مؤلفه‌های خطی،  $\beta_{ij}$  ضرایب مؤلفه‌های تعاملی،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{jj}$  ضرایب مؤلفه‌های درجه دو و  $\varepsilon$  خطای باقی‌مانده است. در واقع مقادیر نقاط مرکزی برای تشخیص انحنای پاسخ و کمک به تخمین ضرایب ترم‌های درجه دو، نقاط محوری (واقع شده در فاصله آلفا از نقطه مرکزی) برای تخمین ضرایب ترم‌های درجه دو، نقاط فاکتوریل (واقع شده در مرکز مکعبی با طول جانبی برابر ۲) به طور عمده برای تخمین ضرایب ترم‌های خطی استفاده می‌شوند [۲۷].

در این مطالعه طراحی آزمایش‌ها با مؤلفه‌های دما، فشار و غلظت حلال انجام شده است و پاسخ‌ها شامل میزان بارگیری CO<sub>2</sub> برحسب (mol CO<sub>2</sub>/mol solvent) و درصد جذب CO<sub>2</sub> برحسب (%) هستند. شرایط عملیاتی بر اساس آزمایش‌های مقدماتی، مطالعات قبلی و محدودیت‌های دستگاه موجود از لحاظ اندازه‌گیری دما و فشار انتخاب شده است. کلیه آزمایش‌ها در محدوده دمایی ۲۰ تا ۶۰

$$CO_2 \text{ Loading} = 0.549903 - 0.007896T + 0.015283P + 0.101944C_{MEA} - 0.000183T \times P - 0.000700T \times C_{MEA} - 0.000556P \times C_{MEA} - 0.000074T^2 + 0.000303P^2 - 0.001197C_{MEA}^2 \quad (5)$$

رابطه بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده برای بارگیری CO<sub>2</sub> در شکل (۳) نشان داده شده است؛ مقادیر تجربی بارگیری CO<sub>2</sub> در تطابق با مقادیر تخمین زده شده به وسیله روش RSM است. همان‌طور که مشخص است مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده کاملاً به هم نزدیک‌اند و همخوانی خوبی باهم دارند.

جدول ۴. تحلیل واریانس جذب CO<sub>2</sub> با حلال MEA.

الگو	مجموع مربعات	میانگین مربعات	درجه آزادی	مقدار F	مقدار P
مدل	۰/۱۳۸۴	۰/۰۱۵۴	۹	۲۴۵/۱۴	>۰/۰۰۰۱
A-T	۰/۰۱۵۴	۰/۰۱۵۴	۱	۲۴۵/۱۵	>۰/۰۰۰۱
B-P	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۲۸	۱	۴۴/۷۹	>۰/۰۰۰۱
C-C <sub>MEA</sub>	۰/۱۱۷۶	۰/۱۱۷۶	۱	۱۸۷۵/۷۷	>۰/۰۰۰۱
AB	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۹۶۴۶	۰/۳۴۹۲
AC	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۹	۱	۱۴/۰۶	۰/۰۰۳۸
BC	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۱۹۹۳	۰/۶۶۴۸
A <sup>2</sup>	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۱۴	۱	۲۲/۲۱	۰/۰۰۰۸
B <sup>2</sup>	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۱۸۶۴	۰/۶۷۵۱
C <sup>2</sup>	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۲	۱	۲/۹۱	۰/۱۱۹۰
باقیمانده	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۱	۱۰		
عامل عدم برازش	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۱	۵	۲/۹۸	۰/۱۲۷۸
خطا	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰	۵		
جمع کل	۰/۱۳۹۰		۱۹		

## ۵. نتایج و بحث

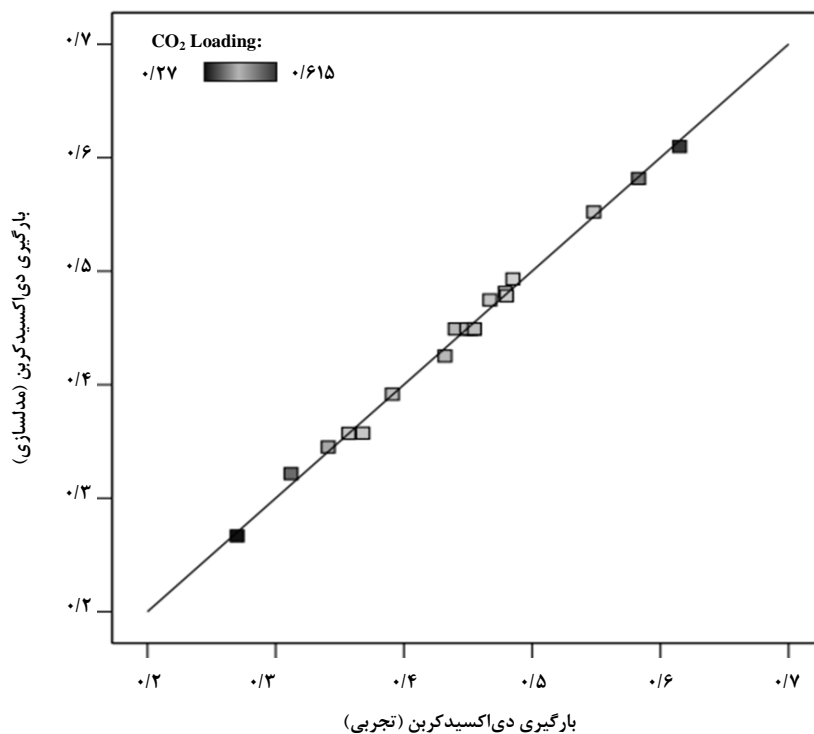
بر اساس نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۲) بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub> به ترتیب در محدوده ۰/۲۷۰ تا ۰/۶۱۵ و ۱۷/۸۱ تا ۴۸/۶۵ درصد بوده‌اند. در ادامه نتایج الگوسازی و تأثیر مؤلفه‌ها ارائه شده است.

### ۱-۵ تجزیه ANOVA

تعیین اهمیت هر ترم در معادله با تجزیه واریانس ارزیابی می‌شود؛ از این رو تجزیه و تحلیل واریانس برای آزمون اهمیت الگو ضروری است؛ این تجزیه نشان می‌دهد که اختلاف ناشی از الگو در مقایسه با اختلاف خطای باقی‌مانده از آزمایش‌های تجربی قابل توجه است یا خیر؟ این نتیجه از اطلاعات داده‌شده در ستون p-value از جدول مربوط به این بخش به دست می‌آید. برای p-value های کمتر از ۰/۰۵ و ۰/۰۰۱ ترم‌های الگو به ترتیب مهم و بسیار مهم‌اند؛ ترم‌های با p-value بیشتر از ۰/۱ مهم نیستند [۲۴]. همان‌طور که در جدول (۳) نشان داده شده است p-value الگوی کمتر از ۰/۰۰۱ است که نشان می‌دهد ترم‌های الگو اهمیت بالایی دارند. طبق ستون p-value ترم‌های A، B، C، AC و A<sup>2</sup> ترم‌های مهم محسوب می‌شوند و متغیرهای پاسخ را به‌صورت قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار می‌دهند.

برای اینکه سطح پاسخ به‌دست‌آمده قابل قبول باشد لازم است ضریب تبیین تعدیل شده (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) و ضریب تبیین پیش‌بینی (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) بیشتر از ۰/۵ باشد که برای الگوی درجه دو به ترتیب برابر ۰/۹۹۱۴ و ۰/۹۷۱۲ است و در محدوده مطلوب قرار دارند، هم‌چنین به دلیل کمتر بودن اختلافشان از ۰/۲ در تطابق خوبی باهم قرار دارند. هرچقدر مقدار ضریب تبیین (R<sup>2</sup>) به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد برای الگوی طراحی شده بهتر است که مقدار R<sup>2</sup> برای این الگو برابر با ۰/۹۹۵۵ است که مناسب و منطقی است. معادله برحسب مؤلفه‌های واقعی می‌تواند برای پیش‌بینی پاسخ‌ها در سطوح داده‌شده هر مؤلفه استفاده شود. معادله الگو درجه دو مطابق رابطه (۵) بر اساس ضرایب و مؤلفه‌های ورودی در رابطه (۴) نشان داده شده است. معادله به‌دست‌آمده، رفتار پاسخ را در محدوده تجربی به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل شرح می‌دهد؛ مقادیر مثبت تأثیر مطلوبی را بر پاسخ می‌گذارند و مقادیر منفی رابطه معکوس بین پاسخ و مؤلفه را نشان می‌دهند.



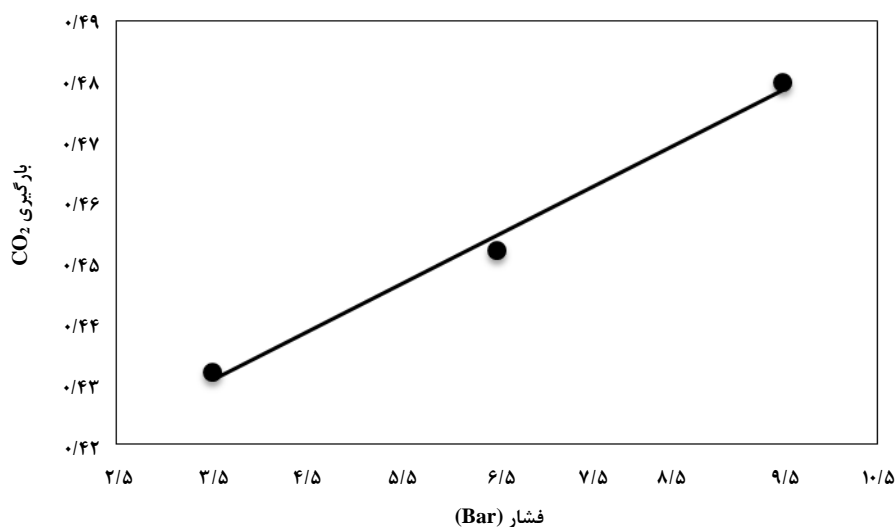


شکل ۳. مقایسه مقادیر تجربی و تخمینی بارگیری CO<sub>2</sub> در حلال MEA.

واضح است که بارگیری با افزایش فشار جزئی CO<sub>2</sub> افزایش می‌یابد؛ بنابراین فشار دارای تأثیر مثبت بر بارگیری CO<sub>2</sub> است. در حقیقت افزایش فشار جزئی CO<sub>2</sub> میزان CO<sub>2</sub> موجود در جریان ورودی را بیشتر می‌کند و در نتیجه تعداد مول‌های گاز جذب‌شده زیاد می‌شود.

#### ۲-۵ تأثیر فشار

برای ارزیابی تأثیر فشار بر بارگیری CO<sub>2</sub>، سه حلال با شرایط یکسان ۵/۵ درصد وزنی MEA و دمای ۳۱۳ کلوین در فشارهای ۳/۵، ۶/۵ و ۹/۵ بار بررسی شدند. شکل (۴) بارگیری CO<sub>2</sub> در برابر فشار را نشان می‌دهد. بیشترین بارگیری در فشار ۹/۵ بار مشاهده شده است؛



شکل ۴. اثر فشار بر بارگیری CO<sub>2</sub> در دمای ۳۱۳ کلوین و غلظت حلال ۵/۵ درصد وزنی.



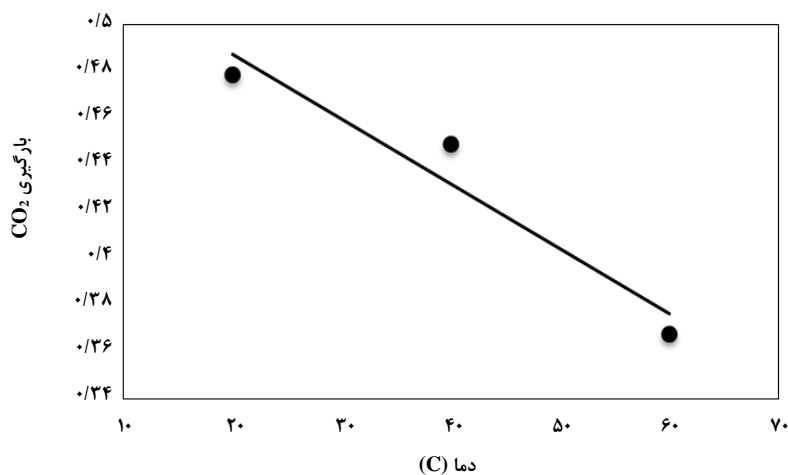
## ۳-۵ تأثیر دما

نشان دهنده گرمازا بودن واکنش به وسیله این حلال است که با افزایش درجه حرارت میزان جذب  $\text{CO}_2$  کاهش می یابد.

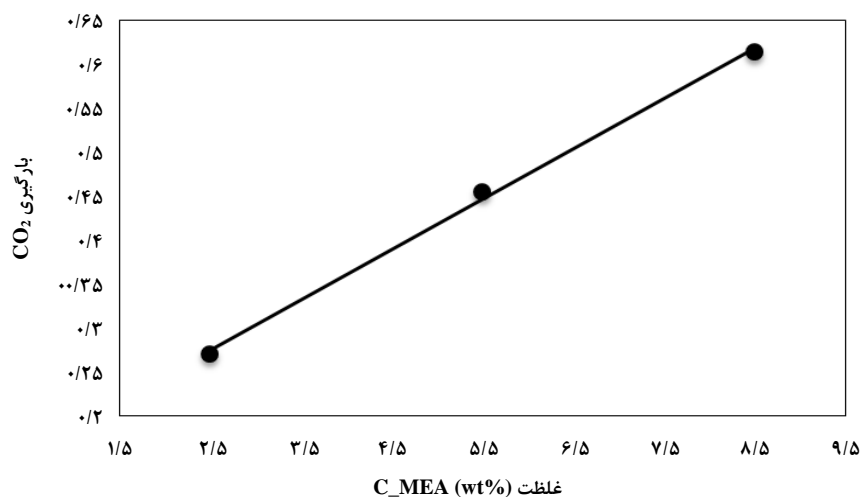
شکل (۵) نتایج حاصل از تأثیر دما بر بارگیری  $\text{CO}_2$  را در حلال MEA با ۵/۵ درصد وزنی MEA در فشار ۶/۵ بار نشان می دهد. آزمایش های مقایسه ای در سه حلال یکسان در دماهای متفاوت ۲۹۳، ۳۱۳ و ۳۳۳ کلوین انجام شده است. طبق نتایج به دست آمده، بالاترین میزان جذب مربوط به دمای ۲۹۳ کلوین است. نتایج نشان می دهد که افزایش دما در شرایطی که مؤلفه های دیگر ثابت باشند دارای تأثیر منفی بر بارگیری  $\text{CO}_2$  است و میزان جذب  $\text{CO}_2$  به تدریج کاهش می یابد. این نتایج به دلیل فشار بخار بالا در دمای بالا است که منجر به بارگیری کمتر  $\text{CO}_2$  می شود. این امر

## ۴-۵ تأثیر غلظت حلال

شکل (۶) نتایج حاصل از تأثیر غلظت بر بارگیری  $\text{CO}_2$  را در غلظت های ۲/۵، ۵/۵ و ۸/۵ درصد وزنی حلال MEA، فشار ۶/۵ بار و دمای ۳۱۳ کلوین نشان می دهد. با توجه به نمودار با افزایش غلظت حلال، میزان بارگیری افزایش می یابد. بنابراین هرچه درصد غلظت حلال افزایش پیدا کند مول های بیشتری از  $\text{CO}_2$  را جذب می کند و همچنین مقدار درصد جذب را افزایش می دهد.



شکل ۵. اثر دما بر بارگیری  $\text{CO}_2$  در دمای فشار ۶/۵ بار و غلظت حلال ۵/۵ درصد وزنی.

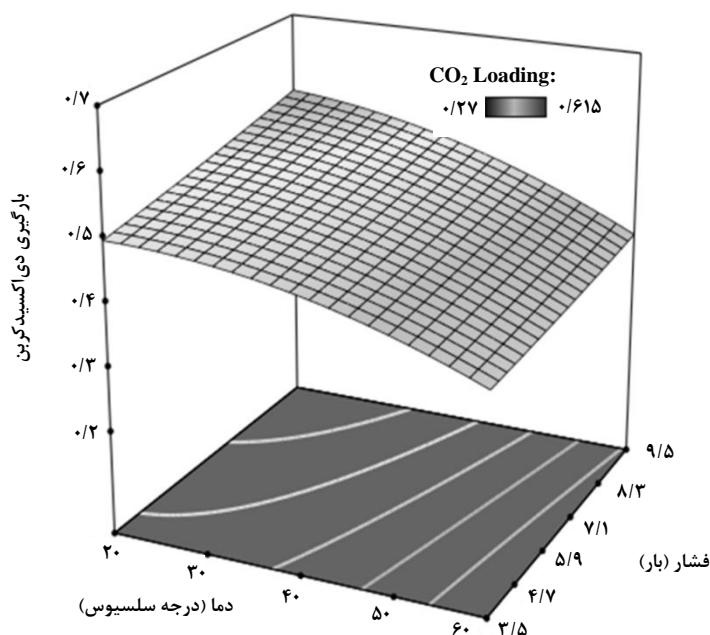


شکل ۶. اثر غلظت حلال بر بارگیری  $\text{CO}_2$  در دمای ۳۱۳ کلوین و فشار ۶/۵ بار.

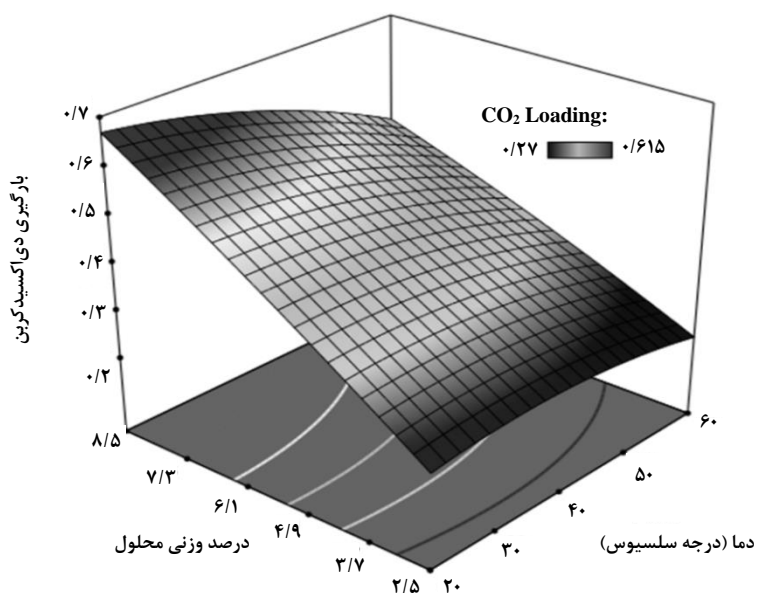
نشان می‌دهد. تأثیرات دما، فشار و غلظت حلال رابطه آن‌ها با استفاده از RSM ارزیابی شده‌اند. شکل (۷) تأثیر دما و فشار و شکل (۸) تأثیر غلظت MEA و دما را به‌طور هم‌زمان بر جذب  $\text{CO}_2$  نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها با افزایش فشار و درصد وزنی حلال، میزان بارگیری افزایش و با زیاد شدن دما میزان بارگیری کاهش می‌یابد.

#### ۵-۵ ارزیابی تأثیر مؤلفه‌ها با RSM

سطح پاسخ، نمودار چندجمله‌ای در جدول را در حالی که یک متغیر ثابت و دو متغیر دیگر در محدوده تجربی تعیین شده متغیراند رسم می‌کند. در این قسمت تأثیرات مؤلفه‌های عملیاتی بر بارگیری  $\text{CO}_2$  و تعاملات بین متغیرها با استفاده از CCD در نمودارهای سه‌بعدی نشان داده شده است. شکل‌های (۷) و (۸) نمودارهای سه‌بعدی بارگیری  $\text{CO}_2$  را به‌صورت تابعی از شرایط عملیاتی



شکل ۷. بارگیری  $\text{CO}_2$  در حلال MEA برحسب دما و فشار در غلظت ۵/۵ درصد وزنی.



شکل ۸. بارگیری  $\text{CO}_2$  در حلال MEA برحسب دما و غلظت حلال در فشار ۶/۵ بار.

CO<sub>2</sub> به ترتیب در محدوده ۰/۲۷۰-۰/۶۱۵ و ۴۸/۶۵-۱۷/۸۱ درصد است. نتایج نشان داد که بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول‌آمین با افزایش فشار افزایش می‌یابد. همچنین بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول‌آمین با افزایش دما کاهش می‌یابد. به‌علاوه بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول‌آمین با افزایش غلظت حلال افزایش می‌یابد. همچنین بهینه‌سازی عددی برای یافتن بیشینه مقدار بارگیری و درصد جذب تحت شرایط بهینه برای حلال MEA با الگوی چندجمله‌ای درجه دو به کار گرفته شده است. این مقادیر برای حلال MEA به ترتیب برابر ۰/۵۵۲ و ۴۴/۱۷ درصد تخمین زده شده است. مقادیر بهینه متغیرهای مستقل برای رسیدن به بیشینه مقدار جذب دمای ۳۰ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار، غلظت ۷ درصد وزنی است.

### مراجع

- [1] Apergis, N., Aye, G. C., Barros, C. P., Gupta, R., Wanke, P., "Energy efficiency of selected OECD countries: A slacks based model with undesirable outputs", *Energy Economics*, 51: pp. 45-53, (2015).
- [2] Tian, H., Lu, C., Ciais, P., Michalak, A. M., Canadell, J. G., Saikawa, E., Yang, J., "The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere", *Nature*, 531(7593), pp. 225-228, (2016).
- [3] Rinprasertmeechai, S., Chavadej, S., Rangsunvigit, P., Kulprathipanja, S., "Carbon dioxide removal from flue gas using amine-based hybrid solvent absorption", *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 6: pp. 296-300, (2012).
- [4] Ghaemi, A., Shahhosseini, S., Maragheh, M. G., "Nonequilibrium dynamic modeling of carbon dioxide absorption by partially carbonated ammonia solutions", *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): pp. 110-117, (2009).
- [5] Norouzbahari, S., Shahhosseini, S., Ghaemi, A., "Modeling of CO<sub>2</sub> loading in aqueous solutions of piperazine: Application of an enhanced artificial neural network algorithm", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 24: pp. 18-25, (2015).
- [6] Khajeh Amiri, M., Ghaemi, A., Arjomandi, H., "Experimental, Kinetics and Isotherm Modeling of Carbon Dioxide Adsorption with 13X Zeolite in a fixed bed column". *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 16(1): pp. 54-64, (2019).
- [7] Pashaei, H., Ghaemi, A., Nasiri, M., "Experimental investigation of CO<sub>2</sub> removal using Piperazine solution in a stirrer bubble column", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63: pp. 226-240, (2017).

برای مؤثر واقع شدن فرایند جذب لازم است که CO<sub>2</sub> بارگیری نسبتاً بالایی داشته باشد؛ علاوه بر جذب بالا باید توجیه اقتصادی نیز داشته باشد؛ از این رو یکی از اهداف اصلی این پروژه به‌دست‌آوردن مؤلفه‌های بهینه برای بیشینه‌کردن بارگیری CO<sub>2</sub> است. روش RSM برای بهینه‌سازی رایجی است که برای تعیین مقادیر بهینه متغیرها برای بهترین پاسخ بارگیری CO<sub>2</sub> استفاده می‌شود. به این ترتیب الگوی معادله درجه دوم برای رسیدن به بیشینه جذب CO<sub>2</sub> در محدوده تجربی از قبل تعیین شده، بهینه شده و در بخش بهینه‌سازی عددی متغیرهای عملیاتی شامل دما، فشار و غلظت MEA برای کاهش هزینه‌های فرایند و تقاضای انرژی کمتر کمینه انتخاب شدند و بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub> برای رسیدن به بهترین عملکرد، بیشینه انتخاب شدند. شرایط بهینه فرایند جذب CO<sub>2</sub> از بهینه‌سازی عددی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش به دست آمده و در جدول (۵) ارائه شده است. در اینجا هر یک از مؤلفه‌ها برای بهینه‌سازی می‌تواند به‌صورت در محدوده، حداکثر، حداقل، هدف و هیچ (برای پاسخ‌ها) به‌منظور دستیابی به خروجی بهینه‌شده برای مجموعه‌ای از شرایط استفاده شود. مقدار بیشینه بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub> تحت مؤلفه‌های بهینه تعیین شده به ترتیب برابر ۰/۵۵۲ و ۴۴/۱۷ درصد تخمین زده شده است.

جدول ۵. مقدار عددی مؤلفه‌های بهینه در حلال MEA.

مؤلفه	مقدار بهینه
دما (کلوین)	۳۰۳
فشار (بار)	۵
غلظت محلول مونواتانول‌آمین (درصد)	۷

### ۶. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق جذب دی‌اکسیدکربن در یک راکتور همزن‌دار ناپیوسته به‌وسیله حلال مونواتانول‌آمین انجام و اثر مؤلفه‌های دما، فشار و غلظت حلال بررسی شد. بر این اساس آزمایش‌های مختلفی برای بررسی اثر مؤلفه‌های عملیاتی به‌وسیله RSM طراحی شد و مقادیر عددی میزان بارگیری و درصد جذب CO<sub>2</sub> از نتایج آن‌ها به دست آمد. برای محلول آبی MEA مقدار بارگیری و درصد جذب

- [8] Hayer, H., Ghaemi, A., "Modeling of simultaneous heat and mass transfer in hollow fiber membranes", *International Journal of Chemical Modeling*, 6(1): pp. 25, (2014).
- [9] Ghaemi, A., Behroozi, A. H., "Comparison of hydroxide-based adsorbents of Mg (OH)<sub>2</sub> and Ca (OH)<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> capture: utilization of response surface methodology, kinetic, and isotherm modeling", *Greenhouse Gases: Science and Technology*, (2020).
- [10] Taheri, F. S., Ghaemi, A., Maleki, A., Shahhosseini, S., "High CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized improved mesoporous silica nanotube as an eco-friendly nanocomposite". *Energy & Fuels*, 33(6): pp. 5384-5397, (2019).
- [11] Mohammad, N. K., Ghaemi, A., Tahvildari, K., "Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO<sub>2</sub> adsorption: experimental and modeling". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 88: pp. 24-37, (2019).
- [12] Khajeh, M., Ghaemi, A., "Exploiting response surface methodology for experimental modeling and optimization of CO<sub>2</sub> adsorption onto NaOH-modified nanoclay montmorillonite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2): pp. 103663, (2020).
- [13] Pashaei, H., Ghaemi, A., Nasiri, M., Karami, B., "Experimental modeling and optimization of CO<sub>2</sub> absorption into piperazine solutions using RSM-CCD methodology", *ACS omega*, 5(15): pp. 8432-8448, (2020).
- [14] Fashi, F., Ghaemi, A., Behroozi, A. H., "Piperazine impregnation on Zeolite 13X as a novel adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: experimental and modeling", *Chemical Engineering Communications*, pp. 1-17, (2020).
- [15] Lee, D. H., Choi, W. J., Moon, S. J., Ha, S. H., Kim, I. G., Oh, K. J., "Characteristics of absorption and regeneration of carbon dioxide in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol/ammonia solutions", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(2): pp. 279-284, (2008).
- [16] Aronu, U. E., Gondal, S., Hessen, E. T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K. A., Svendsen, H. F., "Solubility of CO<sub>2</sub> in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 C and model representation using the extended UNIQUAC framework", *Chemical Engineering Science*, 66(24): pp. 6393-6406, (2011).
- [17] Gomes, J., Santos, S., Bordado, J., "Choosing amine-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture". *Environmental technology*, 36(1): pp. 19-25, (2015).
- [18] ذوالفقاری، س.، هنرور، د.، ب.، "بررسی تأثیر غلظت، دما و فشار بر حلالیت گاز CO<sub>2</sub> بر محلول MEA"، پنجمین کنفرانس بین‌المللی پژوهش‌های کاربردی در شیمی و مهندسی شیمی با تأکید بر فناوری‌های بومی ایران، ۱۱-۱، (۱۳۹۶).
- [19] Ghaemi, A., "Mass transfer and thermodynamic modeling of carbon dioxide absorption into MEA aqueous solution", *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(3): pp. 75-82, (2017).
- [20] Ghaemi, A., "Mass Transfer Modeling of CO<sub>2</sub> Absorption into Blended MDEA-MEA Solution". *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 54(1): pp. 111-128, (2020).
- [21] Karnwiboon, K., Saiwan, C., Iden, R., Supap, T., "Tontiwachwuthikul, P., Solvent Extraction of Degradation Products in Amine Absorption Solution for CO<sub>2</sub> Capture in Flue Gases from Coal Combustion: Effect of Amines", *Energy Procedia*, 114: pp.1980-1985, (2017).
- [22] Neagu, M., Onuțu, I., "The Study of CO<sub>2</sub> Removal by Aqueous Solution of Methyldiethanolamine through Absorption Process", *Petroleum-Gas University of Ploiesti Bulletin, Technical Series*, 68(2), (2016).
- [23] Gupta, M., Coyle, I., "Thambimuthu, K., CO<sub>2</sub> capture technologies and opportunities in Canada", In 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 18: 19, (2003).
- [24] Saeidi, M., Ghaemi, A., Tahvildari, K., Derakhshi, P., "Exploiting response surface methodology (RSM) as a novel approach for the optimization of carbon dioxide adsorption by dry sodium hydroxide", *Journal of The Chinese Chemical Society*, 65(12): pp. 1465-1475, (2018).
- [25] Kim, Y. E., Lim, J. A., Jeong, S. K., Yoon, Y. I., Bae, S. T., Nam, S. C., "Comparison of carbon dioxide absorption in aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP solutions", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(3): pp. 783-787, (2013).
- [26] Amiri, M., Shahhosseini, S., Ghaemi, A., "Optimization of CO<sub>2</sub> capture process from simulated flue gas by dry regenerable alkali metal carbonate based adsorbent using response surface methodology", *Energy & Fuels*, 31(5): pp. 5286-5296, (2017).
- [27] Leonzio, G., "Optimization through response surface methodology of a reactor producing methanol by the hydrogenation of carbon dioxide", *Processes*, 5(4): p. 62, (2017).
- [28] Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., Taitai, A., "Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite", *Arabian Journal of Chemistry*, 10: pp. S3292-S3302, (2017).