

# مدل سازی ضریب کلی حجمی انتقال جرم برای سامانه‌های جذب گاز CO<sub>2</sub> با حلال‌های NaOH، MEA و AMP در برج‌های پر شده

پریسا یزدانی، محمد اسماعیلی، حسین ابوالقاسمی\*

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳ - ۱۱۳۶۵

**چکیده:** فرایند جذب گاز با واکنش شیمیایی توسط حلال‌های مایع به طور گسترده‌ای در عملیات تصفیه گازهای اسیدی و خالص سازی گاز و همچنین در بسیاری از فرایندهای صنایع شیمیایی و نفت به کار می‌رود. در این مقاله، مدل سازی ضریب انتقال جرم کلی حجمی (K<sub>GA</sub>) برای فرایند جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> توسط حلال‌های سدیم هیدروکسید (NaOH)، مونواتانول آمین (MEA) و ۲-آمینو-۲-متیل-۱-پروپانول (AMP) در برج‌های پر شده برای پنج سامانه با پرکن‌های مختلف انجام شده است. مدل تجربی ارائه شده برای این سامانه‌ها به صورت تابعی از پارامترهای متغیر عملیاتی اصلی فرایند می‌باشد. این پارامترها شامل شار حجمی مایع، غلظت اولیه محلول جذب، میزان بارگیری CO<sub>2</sub> در محلول و کسر مولی CO<sub>2</sub> در جریان گاز ورودی به برج می‌باشند. برای مدل سازی در این مقاله، از نرم افزار Eviews و همچنین از داده‌های تجربی به دست آمده از انجام آزمایش‌های جذب CO<sub>2</sub> توسط حلال‌های NaOH و MEA و AMP در برج پر شده و با پرکن‌های متفاوت استفاده شده است. سرانجام پارامترهای ثابت این مدل برای پنج سامانه مورد بررسی تعیین شده است. تفسیر نتیجه‌های مدل سازی نشان می‌دهد که تطابق بسیار خوبی بین نتیجه‌های مدل‌های ارائه شده و نتیجه‌های تجربی برای این سامانه‌ها وجود دارد. همچنین در این مقاله اثر نوع حلال و نوع پرکن بر عملکرد فرایند جذب گاز CO<sub>2</sub> و میزان ضریب انتقال جرم بررسی شده است.

**واژه‌های کلیدی:** مدل سازی، ضریب انتقال جرم، فرایند جذب گاز، برج پر شده.

**KEY WORDS:** Modeling, Mass transfer coefficient, Gas absorption, Packed column.

## مقدمه

برروی جامدات، جداسازی بیش سرمایه، نفوذ از میان غشاهای و تبدیل‌های شیمیایی انجام داد [۱، ۲]. از میان این روش‌ها، جذب درون یک حلال مایع مناسب ترین فرایند برای حذف CO<sub>2</sub> از حجم‌های زیاد جریان‌های گاز سوختی است. متداول ترین حلال‌های جذب که مورد استفاده قرار می‌گیرند، محلول‌های آبی

جداسازی گاز CO<sub>2</sub> به منظور جلوگیری از ایجاد مسئله‌های محیط زیستی و مشکلات خوردگی و عملیاتی در سامانه‌های شیمیایی در بسیاری از صنایع دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. حذف CO<sub>2</sub> از جریان‌های گازی را می‌توان با روش‌های بسیاری از فنون جداسازی از جمله جذب درون حلال‌های مایع، جذب سطحی

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: hoab@ut.ac.ir

که از نظر شیمیایی به دلیل وجود دافعه های فضایی شیمیایی سرعت واکنش جذب را کاهش می دهد. AMP در مقایسه با MEA، سرعت جذب  $CO_2$  به نسبت کمتری دارد ولی در مرحله بازیابی حلال، سرعت آزادسازی  $CO_2$  از محلول اشباع AMP حدود ۸۰ درصد بیشتر از محلول اشباع MEA است. بنابراین AMP در مقایسه با MEA آسان تر و با گرمای مورد نیاز کمتری قابل بازیابی می باشد [۱۴ - ۱۰]. در این مقاله، مدل سازی ضریب انتقال جرم برای فرایند جذب گاز  $CO_2$  در برج های پر شده با پرکن های منظم و نامنظم توسط حلال های مختلف از جمله هیدروکسید سدیم، مونو اتانول آمین و ۲- آمینو - ۲- متیل - ۱- پروپانول انجام شده است. همچنین با استفاده از داده های تجربی به دست آمده از پژوهش های آزمایشگاهی، یک مدل تجربی برای ضریب انتقال جرم این سامانه ها ارائه شده است.

## بخش تجربی

### دستگاه آزمایش

برج جذب پر شده از دو بخش استوانه ای شیشه ای متصل به هم ساخته شده است که هر قسمت ارتفاع ۰٫۷ m دارد. ارتفاع کل برج معادل ۱٫۴ m است و قطر داخلی برج معادل ۷٫۵ cm می باشد. بدنه برج از جنس شیشه ساخته شده است. برج شامل دو بستر پر شده می باشد که با حلقه های راشینگ  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  از جنس شیشه پر شده است که نوع پرکن استفاده شده در فرایند جذب گاز را نشان می دهد. ارتفاع کل قسمت پرکن معادل ۱٫۱ m است. شکل ۱ شمای دستگاه مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود، دستگاه آزمایش دارای سه جریان سنج می باشد که برای اندازه گیری شدت جریان حجمی جریان های ورودی هوا و گاز  $CO_2$  و محلول مایع بر روی سامانه تعبیه شده است. گاز دی اکسید کربن از یک مخزن  $CO_2$  تحت فشار تأمین می شود. مخزن گاز  $CO_2$  با فشار ۷۰ bar به همراه رگلاتور فشار نصب شده بر روی آن در کنار سامانه وجود دارد. همچنین دستگاه آزمایش شامل دو مانومتر برای اندازه گیری فشار می باشد. نقطه های نمونه گیری گاز و اندازه گیری فشار در بالا، مرکز و پایین برج تعبیه شده اند.

### روش آزمایش

برای انجام آزمایش های جذب  $CO_2$ ، حلال جذب مورد نیاز برای فرایند با غلظت معین در یک مخزن خوراک با ظرفیت ۵۰ L

آلکانول آمین ها هستند [۳]. نمونه هایی از این آلکانول آمین ها، مونو اتانول آمین (MEA)، دی اتانول آمین (DEA)، دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA) می باشند [۴]. آلکانول آمین ها به صورت سه دسته شیمیایی طبقه بندی می شوند: آمین های نوع اول، نوع دوم و نوع سوم. مشهورترین و متداول ترین حلال، مونو اتانول آمین (MEA) است که به دسته شیمیایی نوع اول تعلق دارد و این به دلیل سرعت واکنش بالای آن با  $CO_2$  است. این آلکانول آمین ها، با دسته جدید دیگری از حلال های تصفیه گاز اسیدی رقابت می کنند که آمین های با ممانعت فضایی شیمیایی<sup>(۱)</sup> نامیده می شوند. معروف ترین آمین این دسته، ۲- آمینو - ۲- متیل - ۱- پروپانول (AMP) است. از میان این حلال ها، MEA بیشترین کاربرد را در صنعت دارد زیرا MEA با  $CO_2$  تندتر واکنش می دهد و بنابراین سبب می شود تا فرایند جذب برای رسیدن به یک راندمان معین برای حذف  $CO_2$  در یک برج کوتاه تر با ارتفاع پرکن مورد نیاز کمتری اتفاق افتد. با این وجود، هزینه عملیاتی فرایند جذب با استفاده از MEA بالا است چون یکی اینکه میزان قابل ملاحظه ای از انرژی برای بازیابی حلال مورد نیاز است و دوم اینکه مشکلات عملیاتی شدیدی از قبیل خوردگی و تجزیه شیمیایی حلال وجود دارد [۶، ۵]. DEA و DIPA و AMP سرعت های متوسط واکنش با  $CO_2$  را دارند و به درجه اندکی از خوردگی و تجزیه حلال مستعد می باشند [۸]. در حالی که MDEA در سرعت پایینی با  $CO_2$  واکنش می دهد و به نظر می رسد که نسبت به هر دو مشکل عملیاتی فرایند مصون باشد. در حال حاضر، AMP و MDEA مورد توجه زیادی قرار گرفته اند زیرا این حلال ها به نسبت به انرژی کمتری برای بازیابی حلال نیاز دارند و در نتیجه، موجب صرفه جویی های چشمگیری در هزینه های فرایند می شوند [۹، ۸]. براساس استوکیومتری، AMP می تواند با  $CO_2$  در یک نسبت نظری ( $1 \text{ mol } CO_2 / \text{mol amine}$ ) واکنش دهد. این نسبت یک مشخصه برتر از AMP که آمین با ممانعت فضایی شیمیایی نامیده شده در مقایسه با MEA متداول است که نسبت تئوری واکنش آن فقط ( $0.5 \text{ mol } CO_2 / \text{mol amine}$ ) است. علاوه بر این ظرفیت جذب بالا، حلال AMP موجب خوردگی کمتری می شود در حالی که مسئله خوردگی به عنوان یک مشکل عملیاتی بزرگ در سامانه های جذب  $CO_2$ -MEA متداول مورد توجه قرار گرفته است. با وجود این، استفاده از AMP از طریق واکنش پذیری آن با  $CO_2$  محدود شده است زیرا AMP یک آمین شاخه دار با ممانعت فضایی است

(۱) Sterically hindered amines

در انتهای پایین برج گرفته می شوند. سپس میزان  $CO_2$  جذب شده در نمونه مایع از روش تیتراسیون با هیدروکلریک اسید استاندارد در طی دو مرحله به ترتیب در حضور معرف های فتالین فنل و متیل اورانژ تعیین می شود. از نتیجه های آنالیز برای تعیین غلظت های جریان های خروجی از برج و محاسبه ضرایب انتقال جرم کلی حجمی مربوط به هر آزمایش جذب استفاده شده است.

### بخش نظری

#### تعیین ضریب انتقال جرم کلی حجمی ( $K_G a$ )

برای تعیین ضریب انتقال جرم کلی حجمی ( $K_G a$ ) از داده های تجربی، با در نظر گرفتن یک المان انتقال جرم برای جزء  $i$  ( $i = CO_2$ ) از فاز گاز به فاز مایع در یک برج پر شده با ارتفاع  $dZ$ ، فلاکس انتقال جرم جزء  $i$  ( $N_i$ ) را می توان برحسب جمله های ضریب انتقال جرم  $K_G$  و نیروی محرکه فاز گاز با معادله زیر بیان کرد:

$$N_i = K_G P (y_i - y_i^*) \quad (1)$$

که  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  در بالک گاز و  $y_i^*$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز گاز در تعادل با بالک مایع را نشان می دهد.  $P$  فشار کل سامانه می باشد. با در نظر گرفتن یک المان از برج پر شده با ارتفاع  $dZ$ ، یک معادله دیفرانسیل به صورت زیر می توان به دست آورد.

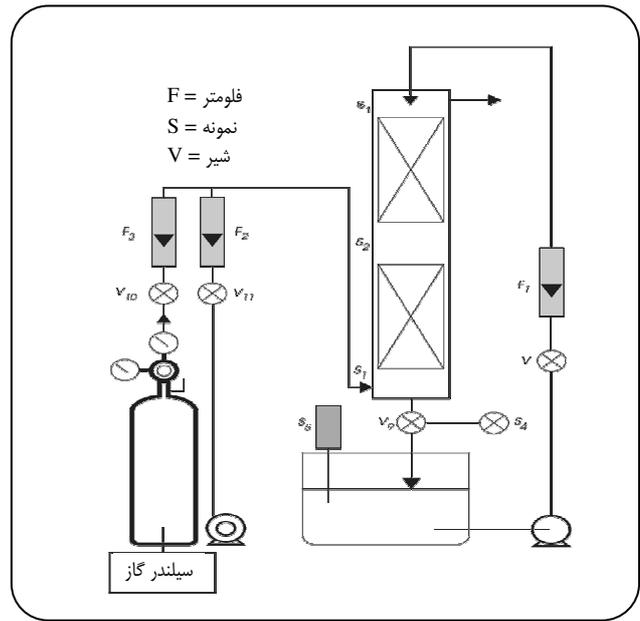
$$K_G a = \frac{G_1}{P} \frac{dy_i}{(y_i - y_i^*) dz} \quad (2)$$

که  $G_1$  شدت جریان گاز بی اثر است.

از روش مشابه، معادله دیفرانسیل دیگری می تواند براساس موازنه جرم بر روی المان حاصل شود:

$$N_i adz = K_G a P (y_i - y_i^*) dz = G_1 dY_i = G dy_i \quad (3)$$

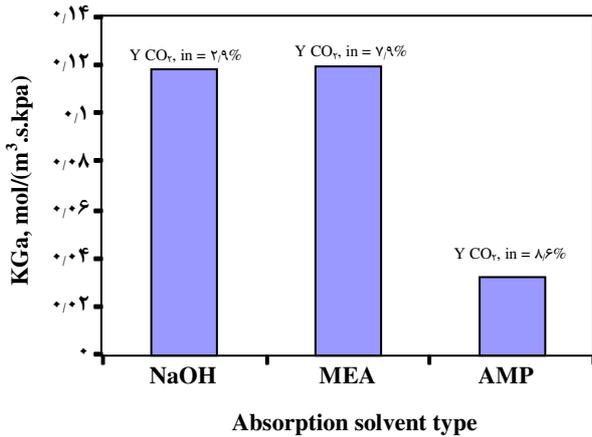
به طوری که  $K_G a$  ضریب انتقال جرم کلی حجمی براساس فاز گاز می باشد. و  $Y_i$  کسر معادل  $(y_i / (1 - y_i))$  می باشد  $(Y_i = y_i / (1 - y_i))$ . وقتی که غلظت جزء  $i$  در فاز گاز خیلی کوچک است،  $(Y_i \approx y_i)$  و  $((y_i / (1 - y_i)) \approx y_i)$  است.  $G_1 \approx G$  است.  $G$  شدت جریان کل گاز می باشد. در این پژوهش تجربی، به دلیل اینکه واکنش  $CO_2$  با سود و آمین ها به طور لحظه ای و تند می باشد، بنابراین مقدار  $CO_2$  در مایع صفر بوده و مقادیر  $y_i^*$  را می توان به تقریب معادل صفر فرض کرد.



شکل ۱- شمای سامانه آزمایش فرایند جذب گاز.

تهیه و ذخیره می شود. از یک پمپ سانتریفوژ برای انتقال مایع به بالای برج جهت ریزش بر روی پرکن ها استفاده می شود. محلول مایع از روی پرکن ها پایین می آید و در نهایت به ظرف نگهداری خروجی برج تخلیه می شود. گاز  $CO_2$  از جریان سنج عبور کرده و با جریان هوا مخلوط می شود و در یک خط گاز یکسان به درون پایین برج جریان می یابد. شدت جریان هوا توسط یک کمپرسور چرخشی فراهم می شود و به درون برج پمپ می شود. بنابراین نسبت گاز  $CO_2$  به هوا در مخلوط گاز ورودی به برج معلوم و به سادگی قابل کنترل است. مخلوط گاز ورودی در پایین برج، از روی بستر پر شده بالا رفته و به صورت ناهمسو با مایع در حال پایین آمدن در داخل برج در تماس قرار می گیرد و در نتیجه  $CO_2$  موجود در فاز گاز جذب می شود. گاز خروجی که حاوی مقدار کمی  $CO_2$  است سرانجام از بالای برج و محلول غنی از  $CO_2$  از پایین برج خارج می شوند و در مخزن ذخیره خروجی جمع آوری می گردند. برای انجام هر آزمایش، پس از روشن کردن پمپ و کمپرسور سامانه و تنظیم جریان سنج های هوا و گاز  $CO_2$  و مایع در شدت جریان های مشخص مورد نظر برای هر آزمایش مدت زمانی حدود چند دقیقه صبر کرده تا اینکه سامانه به شرایط حالت یکنواخت<sup>(۱)</sup> برسد و پس از آن نمونه گیری های لازم از فاز مایع انجام می شود. نمونه های مایع مورد نیاز برای آنالیز از یک شیر کوچک

(۱) Steady state



شکل ۲- مقایسه ضریب انتقال جرم برای سه حلال جذب NaOH و MEA و AMP در شرایط عملیاتی یکسان در یک برج پر شده با پرکن های Ceramic berl saddles ۱۲/۷ mm (۱/۲ in) با پارامترهای (L = ۰.۰۰۲۶ m<sup>۳</sup>/(m<sup>۲</sup>.s), C<sub>free solvent</sub> = ۲ mol/L).

به طور کلی، کشش سطحی کمتر، سطح مؤثر انتقال جرم بزرگتری را فراهم می کند، و بنابراین KGa بزرگتری را نتیجه می دهد. مطابق با جدول ۱، کشش سطحی محلول آبی AMP از کشش سطحی محلول آبی NaOH کمتر است، به طوری که از طرف دیگر در سامانه CO<sub>2</sub>-AMP ضریب انتقال جرم (KGa) بیشتری را سبب می شود. اما به هر صورت در این مورد، به نظر می رسد که تأثیر k<sub>۲</sub> بر تأثیر کشش سطحی غلبه کرده است، در نتیجه در سامانه CO<sub>2</sub>-AMP KGa کمتری به دست می آید. همچنین از شکل ۲ مشاهده می شود که، مقدار KGa در سامانه CO<sub>2</sub>-MEA بیشتر از مقدار آن در سامانه CO<sub>2</sub>-NaOH است. مطابق با جدول ۱، محلول آبی MEA، k<sub>۲</sub> کمتری دارد بنابراین انتظار می رود که KGa کمتری را در سامانه نتیجه دهد.

از طرف دیگر این محلول MEA کشش سطحی کمتری در مقایسه با محلول آبی NaOH نیز دارد، که انتظار می رود KGa بزرگتری را در سامانه به علت a(a<sub>wet</sub>) بزرگتر نتیجه دهد. اما به هر صورت، نتیجه های تجربی نشان می دهند که تأثیر کشش سطحی کمتر می تواند بر تأثیر k<sub>۲</sub> کمتر، غلبه کند و در نتیجه به مقدار KGa بیشتری را در سامانه CO<sub>2</sub>-MEA منجر شود.

همچنین از مقایسه حلالهای MEA و AMP مشاهده می شود که حلال MEA در مقایسه با حلال AMP عملکرد انتقال جرم بهتری دارد و در نتیجه سرعت های جذب برای MEA بسیار بیشتر از AMP هستند. البته باید توجه شود که تا زمانی که میزان بارگیری CO<sub>2</sub> در محلول مایع به تقریب کمتر از ۰.۵ مول CO<sub>2</sub> به ازای یک مول آمین

بنابراین، معادله (۳) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$-\frac{dy_i}{y_i} = \frac{K_G a P}{G} dz \quad (4)$$

انتگرال گیری از معادله (۴) در طول ستون به صورت زیر بیان می شود:

$$\int_{y_{i,1}}^{y_{i,2}} \left( -\frac{1}{y_i} \right) dy_i = \int_0^Z \frac{K_G a P}{G} dz \quad (5)$$

انتگرال معادله (۵) رابطه زیر را نتیجه می دهد:

$$-\ln \frac{y_{i,2}}{y_{i,1}} = \frac{K_G a P}{G} Z \quad (6)$$

معادله برای محاسبه KGa را می توان از معادله (۶) به دست آورد:

$$K_G a = \frac{G}{PZ} \ln \frac{y_{i,1}}{y_{i,2}} \quad (7)$$

که اندیس های ۱ و ۲ به ترتیب ورودی و خروجی برج جذب را نشان می دهند. Z معرف ارتفاع معادل پرکن می باشد. بدیهی است که، معادله (۷) برای محاسبه KGa تحت شرایطی که غلظت پایین جزء i در فاز گاز و غلظت پایین جزء i در فاز مایع وجود داشته باشد، کاربرد دارد [۹].

در نتیجه معادله نهایی برای محاسبه ضریب انتقال جرم کلی حجمی در فرایند جذب گاز CO<sub>2</sub> در برج پر شده به صورت زیر می باشد:

$$K_G a = \frac{G}{PZ} \ln \left( \frac{y_{CO_2, in}}{y_{CO_2, out}} \right) \quad (8)$$

### بررسی اثر نوع حلال جذب

نوع حلال از عامل های اصلی می باشد که بر راندمان انتقال جرم در فرایند جذب CO<sub>2</sub> تأثیر می گذارد. یک محلول جذب خاص به طور اصولی یک بازه ی خاصی از مقادیر KGa را نتیجه می دهد. شکل ۲ مقایسه ضریب کلی انتقال جرم برای سه حلال جذب NaOH و MEA و AMP در شرایط عملیاتی یکسان در یک برج پر شده با پرکن های نامنظم Ceramic Berl Saddles ۱۲/۷mm (۱/۲ in) را نشان می دهد. تفاوت بین مقادیر KGa از این سه سامانه جذب به طور اصولی متأثر از ثابت سرعت واکنش مرتبه دوم (k<sub>۲</sub>) می باشد. ثابت سرعت بزرگتر، مقدار KGa بیشتری را نتیجه می دهد. بر طبق جدول ۱، k<sub>۲</sub> مربوط به سامانه CO<sub>2</sub>-NaOH بزرگتر از k<sub>۲</sub> مربوط به سامانه CO<sub>2</sub>-SMP است، در نتیجه منجر به KGa بیشتر می شود. علاوه بر تأثیر k<sub>۲</sub>، کشش سطحی حلال های مایع نیز نقش مهمی را بر روی میزان ضریب انتقال جرم (KGa) بازی می کند.

جدول ۱- ثابت سرعت واکنش مرتبه دوم و کشتش سطحی حلال های جذب CO<sub>2</sub> [۲۰ - ۱۷].

پارامتر	محلول آبی NaOH	محلول آبی MEA	محلول آبی AMP
$k_p, m^3/(kmol.s)$	۱۳۱۹۰ در ۲۵°C	۵۵۴۵ در ۲۵°C	۵۲۰ در ۲۵°C
کشتش سطحی در ۳۰ °C, N/m	$۷۰/۹ \times ۱۰^{-۳}$ در ۲ kmol/m <sup>۳</sup>	$۶۱/۸ \times ۱۰^{-۳}$ در ۳/۰ kmol/m <sup>۳</sup>	$۵۲/۹ \times ۱۰^{-۳}$ در ۱/۱ kmol/m <sup>۳</sup>

$$K_{Ga_v} = ۲,۱۱۹ L^{۰.۵} \{ (\alpha_{eq} - \alpha) C / P_{CO_2} - ۰,۰۱۹۳ \} \quad (۱۰)$$

به طوری که در این رابطه  $(\alpha_{eq} - \alpha) C$  غلظت آمین آزاد که برای واکنش CO<sub>2</sub> در دسترس است، را نشان می دهد. L میزان بارگیری مایع و  $P_{CO_2}$  فشار جزئی CO<sub>2</sub> می باشد.

باتوجه به مدل های تجربی پژوهشگران دیگر برای ضریب انتقال جرم سامانه های جذب CO<sub>2</sub>-amine و همچنین از بررسی و مطالعه روابط تجربی دیگران مانند معادله های (۹) و (۱۰) و ایده گرفتن از چگونگی تغییر ضریب انتقال جرم براساس پارامترهای عملیاتی ورودی آزمایش های جذب، مدل های ریاضی بسیاری پیشنهاد و بررسی شده است که از جمله می توان به رابطه های ریاضی با شکل های پیشنهادی به صورت  $K_{Ga} = C_1 (L)^{C_2} [(1-F)C]^{C_3} F^{C_4} y_{CO_2}^{C_5}$  و  $K_{Ga} = C_0 + C_1 (L)^{C_2} [(1-F)C]^{C_3} / y_{CO_2}^{C_4}$  اشاره نمود که نتیجه های مدل سازی نشان داد که این مدل ها تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی ندارند و سرانجام شکل ریاضی مدل برای ضریب انتقال جرم کلی حجمی برای سامانه های جذب شیمیایی CO<sub>2</sub>-amine و CO<sub>2</sub>-NaOH در یک برج پر شده به صورت زیر پیشنهاد و ارایه شده است. لازم به ذکر است چنین مدلی که بتواند حالت کلی داشته باشد و برای انواع سامانه ها قابل استفاده باشد، برای اولین بار در این پروژه و توسط این گروه پژوهشی ارایه شده است.

$$K_{Ga} = C_1 (L)^{C_2} [(1-F)C]^{C_3} \exp(C_4 F + C_5 y_{CO_2}) \quad (۱۱)$$

به طوری که در این رابطه،  $K_{Ga}$  ضریب انتقال جرم کلی حجمی بر حسب  $mol/(m^3.s.kpa)$  و L فلاکس حجمی مایع ورودی به برج بر حسب  $m^3/(m^2.s)$  و C غلظت مولی اولیه محلول جذب (سود یا آمین) در جریان مایع ورودی به برج بر حسب mol/L یا  $kmol/m^3$  و F میزان بارگیری CO<sub>2</sub> در محلول مایع ورودی به برج و  $y_{CO_2}$  کسر مولی CO<sub>2</sub> در جریان گاز ورودی به برج می باشند. البته قابل ذکر است که این پارامتر F که نشان دهند بارگیری CO<sub>2</sub> محلول جذب می باشد، فقط برای محلول های آمین (MEA و AMP) تعریف می شود و برای محلول سود معادل صفر می باشد.

(۱) CO<sub>2</sub> Loading

باشد، حلال MEA بهتر از AMP می باشد. اما وقتی که میزان بارگیری های CO<sub>2</sub> در فاز مایع به بالای این مقدار افزایش یابد، از اینجا به بعد حلال AMP مؤثرتر از MEA می شود. بنابراین انتخاب حلال جذب فقط وابسته به سرعت جذب نمی باشد بلکه به ظرفیت جذب حلال نیز بستگی دارد. حلال AMP در مقایسه با حلال MEA، ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> بالاتر و سرعت جذب کمتری دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که حلال AMP برای تصفیه گازهای غنی از CO<sub>2</sub> به خوبی مناسب است [۲۱ - ۱۶].

### مدل سازی ضریب انتقال جرم

*Riesensfeld* و *kohl* در سال ۱۹۸۵ میلادی، یک رابطه تجربی برای ضریب انتقال جرم  $(K_{Ga_v})$  برای سامانه جذب CO<sub>2</sub>-MEA در برج های پر شده با پرکن های نامنظم به صورت زیر پیشنهاد کردند [۱۰]:

$$K_{Ga_v} = F \{ L' / \mu_L \}^{1/2} \times \{ 1 + 5.7 (\alpha_{eq} - \alpha) \text{Ce}^{0.067T - 3.74 P_{CO_2}} \} \quad (۹)$$

به طوری که در این رابطه  $K_{Ga_v}$  ضریب کلی انتقال جرم بر حسب  $(lb - mol)/(ft^2.h.atm)$  است. F ضریب تصحیح آکنه (پرکن)،  $L'$  شار جرمی مایع بر حسب  $\frac{lb}{(ft^2.h)}$ ،  $\mu_L$  ویسکوزیته مایع بر حسب سنتی پویز (cp)،  $\alpha_{eq}$  میزان بارگیری CO<sub>2</sub> محلول در تعادل با  $P_{CO_2}$  (mol CO<sub>2</sub>/mol amine)،  $\alpha$  میزان بارگیری CO<sub>2</sub> محلول (mol CO<sub>2</sub>/mol amine)، C غلظت آمین محلول ( $kmol/m^3$ )، T دما بر حسب (°F) و  $P_{CO_2}$  فشار جزئی CO<sub>2</sub> روی محلول بر حسب (atm) است.

همچنین در سال ۱۹۹۸ میلادی، رابطه تجربی دیگری برای ضریب کلی انتقال جرم برای سامانه جذب CO<sub>2</sub>-AMP در یک برج پر شده با پرکن های منظم توسط *Sulzer EX* توسط *Adisorn Aroonwilas* و *Paitoon Tontiwachwuthikul* به صورت معادله (۱۰) ارایه شده است [۱۰]:

جدول ۲- مشخصات برج‌های پرشده برای سامانه‌های جذب شیمیایی CO<sub>2</sub> مورد استفاده در این پژوهش.

شماره سیستم	نوع حلال جاذب	نوع آکنه‌ها	ارتفاع آکنه‌ها	قطر داخلی ستون
سیستم ۱	NaOH	Glass Raschig rings ۱۰ mm	۱٫۱ m	۰٫۰۷۵ m
سیستم ۲	NaOH	Ceramic Berl saddles ۱۲٫۷ mm (۱٫۲ in)	۱٫۱ m	۰٫۱ m
سیستم ۳	MEA	Ceramic Berl saddles ۱۲٫۷ mm (۱٫۲ in)	۱٫۱ m	۰٫۰۷۵ m
سیستم ۴	AMP	Ceramic Berl saddles ۱۲٫۷ mm (۱٫۲ in)	۱٫۱ m	۰٫۱ m
سیستم ۵	AMP	EX type Laboratory structured packing	۱٫۱ m	۰٫۰۱۹ m

پارامترهای متغیر عملیاتی فرایند مانند شدت جریان مایع ورودی و غلظت CO<sub>2</sub> در فاز گاز ورودی و غلظت حلال جاذب استخراج کرد. و سپس با کاربرد نظریه‌های انتقال جرم و فرضیه‌های موجود در پژوهش تجربی این گروه پژوهشی، ضریب‌های انتقال جرم کلی حجمی برای این سامانه‌ها محاسبه شده‌اند. که از این نتیجه‌های به دست آمده برای مدل‌سازی ضریب انتقال جرم سامانه‌های دوم و چهارم استفاده شده است و برای مدل‌سازی ضریب انتقال جرم سامانه پنجم از داده‌های تجربی مراجع [۱۱، ۱۰] استفاده شده است.

نتیجه‌های تخمین ضرایب مدل با استفاده از نرم افزار Eviews برای سامانه‌های جذب شیمیایی CO<sub>2</sub>-NaOH و CO<sub>2</sub>-MEA و CO<sub>2</sub>-AMP با پرکن‌های متفاوت Glass Raschig Ring و Ceramic Berl Saddles و Sulzer EX به ترتیب شماره سامانه‌ها براساس جدول ۲، در جدول ۳ ارائه شده اند. چکیده‌ی نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی به صورت پارامترهای ثابت مدل ضریب انتقال جرم ارائه شده برای سامانه‌های CO<sub>2</sub>-NaOH و CO<sub>2</sub>-MEA و CO<sub>2</sub>-AMP با پرکن‌های متفاوت Glass Raschig Rings و Ceramic Berl Saddles و Sulzer EX همراه با درصد خطای AARE در جدول ۴ گزارش شده‌اند.

به‌طور کلی نتیجه‌های مدل‌سازی ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهند که مقدارهای بسیار بالا برای R-Squared (R<sup>2</sup>) و Adjusted R-Squared (AR<sup>2</sup>) ناشی از مطابقت خوب داده‌ها با مدل هستند و همچنین مقدارهای Prob. در جدول مذکور صفر می‌باشند که نشان از تطابق خوب داده‌ها با شکل ریاضی مدل پیشنهادی دارد. همچنین مقدارهای Durbin-Watson stat Test (D.W.T) برای مدل‌سازی داده‌های همه سامانه‌ها بیشتر از ۱٫۲ می‌باشد که عدم وجود همبستگی را نشان می‌دهد و بر صحت و دقت بالای مدل‌سازی تأکید می‌کند. در نتیجه، با توجه به مقدارهای جدول ۳

C<sub>1</sub>، C<sub>2</sub>، C<sub>3</sub> و C<sub>4</sub> و C<sub>5</sub> پارامترهای ثابت مدل هستند که با استفاده از داده‌های تجربی انتقال جرم تعیین می‌شوند.

داده‌های تجربی انتقال جرم از انجام آزمایش‌های جذب CO<sub>2</sub> در شرایط عملیاتی متفاوت و تعیین ضریب کلی انتقال جرم مربوط به هر آزمایش به دست آمده است.

برای تخمین پارامترهای مدل از نرم افزار Eviews version 3.1 استفاده شده است. در این مدل‌سازی از روش مشهور OLS (Ordinary Least Square) به منظور کمینه کردن مجموع مجذورهای پسماندها (انحراف‌ها) استفاده شده است. همچنین، صحت و دقت مدل‌های ارائه شده نسبت به سنجش نتیجه‌های تجربی به کمک شاخص آماری خطای نسبی مطلق متوسط<sup>(۱)</sup> ارزیابی شده است که این شاخص آماری برای n تعداد داده، به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$AARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{X^{model} - X^{experimental}}{X^{experimental}} \quad (12)$$

در این پژوهش، مدل‌سازی ضریب انتقال جرم برای فرایند جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> توسط حلال‌های سدیم هیدروکسید (NaOH)، مونواتانول آمین (MEA) و ۲- آمینو -۲- متیل -۱- پروپانول (AMP) در برج‌های پرشده برای پنج سامانه‌ی با پرکن‌های مختلف انجام شده است. در جدول ۲، مشخصات برج‌های پرشده با پرکن‌های متفاوت برای سامانه‌های جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> با سه حلال NaOH، MEA و AMP مورد استفاده ارائه شده است.

برای مدل‌سازی ضریب انتقال جرم مربوط به سامانه‌های اول و سوم از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از کار تجربی این گروه پژوهشی استفاده شده است و برای مدل‌سازی سامانه‌های دوم و چهارم از داده‌های تجربی مرجع [۱۶]، به گونه‌ای استفاده شده است که با در نظر گرفتن فرضیه‌ها و اصلاحاتی بتوان آنها را به صورت پروفیل‌های غلظت CO<sub>2</sub> در فاز گاز خروجی بر اساس

(۱) Average Absolute Relative Error (AARE)

جدول ۳- خلاصه نتیجه‌های تخمین ضرایب مدل ضریب انتقال جرم ارایه شده برای سامانه‌های جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> با حلال‌ها و پرکن‌های مختلف برای سامانه‌های (۱) تا (۵) از نرم افزار Eviews.

Sys. No.	ضریب	Prob.	R <sup>۲</sup>	AR <sup>۲</sup>	D.W.T
۱	C <sub>۱</sub> = ۱۶,۷۸ C <sub>۲</sub> = ۰,۷۵۷ C <sub>۳</sub> = ۰,۶۶۱ C <sub>۴</sub> = ۰ C <sub>۵</sub> = -۱۳,۰	۰,۰۰	۰,۹۵	۰,۹۴	۲,۰۴
۲	C <sub>۱</sub> = ۶,۷ C <sub>۲</sub> = ۰,۷۵۴ C <sub>۳</sub> = ۰,۶۹۵ C <sub>۴</sub> = ۰ C <sub>۵</sub> = -۳,۲۶	۰,۰۰	۰,۹۵	۰,۹۴	۱,۸۹
۳	C <sub>۱</sub> = ۵۶,۱۷ C <sub>۲</sub> = ۱,۱۵۵ C <sub>۳</sub> = ۱,۳۹۶ C <sub>۴</sub> = -۴,۸۱۳ C <sub>۵</sub> = ۱,۰۵	۰,۰۰	۰,۹۵	۰,۹۴	۱,۸۶
۴	C <sub>۱</sub> = ۰,۲۷۶ C <sub>۲</sub> = ۰,۵۴۹ C <sub>۳</sub> = ۱,۹۶۲ C <sub>۴</sub> = ۰ C <sub>۵</sub> = -۲,۵۲	۰,۰۰	۰,۹۸	۰,۹۸	۱,۲۶
۵	C <sub>۱</sub> = ۳,۷۷۷ C <sub>۲</sub> = ۰,۴۵۴ C <sub>۳</sub> = ۰,۶۱ C <sub>۴</sub> = -۱,۶۸۶ C <sub>۵</sub> = -۲,۶۶	۰,۰۰	۰,۷۵	۰,۷۲	۱,۱۰

و از بررسی این کمیت‌های آماری مهم برای نتیجه‌های تخمین ضریب‌های مدل، دیده می‌شود که این شرایط مطلوب و بهینه در تفسیر عملکرد مدل سازی با نرم افزار Eviews برای تعیین پارامترهای ثابت مدل برای سامانه‌های جذب سه حلال مورد بررسی در این پژوهش و با کاربرد پرکن‌های مختلف به خوبی صادق است. البته بررسی نتایج مدل سازی نشان می‌دهد که شکل مدل ضریب انتقال جرم ارایه شده در این پژوهش برای پرکن‌های نامنظم نسبت به پرکن‌های منظم دارای دقت بیشتری می‌باشد. سرانجام، شکل ریاضی مدل‌های ضریب انتقال جرم برای سامانه‌های جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> با حلال‌های مختلف و پرکن‌های متفاوت، در جدول ۵ ارایه شده‌اند.

جدول ۴ - درصد خطای AARE محاسبه شده برای تطابق بین نتیجه‌های مدل با نتیجه‌های تجربی برای سامانه‌های (۱) تا (۵).

شماره سامانه	% AARE
۱	۴,۷
۲	۳,۹
۳	۸,۸
۴	۱,۷
۵	۶,۶

جدول ۵ - مدل‌های ضریب انتقال جرم برای سامانه‌های جذب شیمیایی گاز CO<sub>2</sub> با حلال‌های مختلف و پرکن‌های متفاوت.

سامانه و نوع آکنه	مدل
CO <sub>2</sub> - NaOH and glass raschig rings	$K_{G,a} = 16,775L^{1/2} (C_{OH^-})^{1/661} e^{-13,437y_{CO_2}}$
CO <sub>2</sub> - NaOH and ceramic berl saddles	$K_{G,a} = 6,77L^{1/2} (C_{OH^-})^{1/695} e^{-3,2587y_{CO_2}}$
CO <sub>2</sub> - MEA and ceramic berl saddles	$K_{G,a} = 56,17L^{1/2} [(1-F)C_{MEA}]^{1,3955} e^{(-4,813+1,0477y_{CO_2})}$
CO <sub>2</sub> - AMP and ceramic berl saddles	$K_{G,a} = 0,276L^{1/2} [(1-F)C_{AMP}]^{1,62} e^{-2,5244y_{CO_2}}$
CO <sub>2</sub> - AMP and Sulzer EX structured	$K_{G,a} = 3,777L^{1/2} [(1-F)C_{AMP}]^{1,61} e^{(-1,6858-2,6559y_{CO_2})}$

### نتیجه گیری

به‌طور کلی از پژوهش‌های انجام شده، نتیجه‌های زیر به‌دست آمده است:

نوع حلال جاذب و نوع پرکن بر میزان ضریب انتقال جرم در فرایند جذب CO<sub>2</sub> تأثیر فراوانی دارد. بررسی و مقایسه ضریب کلی انتقال جرم در فرایند جذب CO<sub>2</sub> با سه حلال NaOH، MEA و AMP در یک برج پر شده و در شرایط عملیاتی یکسان نشان داده است که میزان ضریب انتقال جرم در سامانه CO<sub>2</sub>-NaOH بیشتر از سامانه CO<sub>2</sub>-AMP است، اما این سامانه CO<sub>2</sub>-NaOH در مقایسه با سامانه CO<sub>2</sub>-MEA ضریب انتقال جرم کمتری دارد. ثابت سرعت واکنش مرتبه دوم جذب CO<sub>2</sub> (K<sub>p</sub>) و کشش سطحی حلال‌های گوناگون عامل‌هایی هستند که در چگونگی رفتار و عملکرد انتقال جرم این سامانه‌ها مؤثر می‌باشند. در پایان، یک مدل تجربی جدید برای ضریب انتقال جرم کلی حجمی (K<sub>Ga</sub>) سامانه‌های جذب شیمیایی CO<sub>2</sub>-NaOH و CO<sub>2</sub>-MEA و

CO<sub>2</sub>-AMP در برج‌های پر شده برای پنج سامانه با پرکن‌های گوناگون ارائه شده است. مدل تجربی ارائه شده برای این سامانه‌ها به‌صورت تابعی از پارامترهای متغیر عملیاتی اصلی فرایند می‌باشد. پارامترهای ثابت مدل برای این سامانه‌ها و برای سه نوع پرکن Glass Raschig Rings و Ceramic Berl Saddles و Sulzer EX Structured Packing با استفاده از داده‌های تجربی انتقال جرم تعیین شده اند. تفسیر نتیجه‌ها مدل سازی ضریب انتقال جرم، نشان می‌دهد که تطابق بسیار خوبی بین نتیجه‌های مدل‌های ارائه شده و نتیجه‌های تجربی برای این سامانه‌ها وجود دارد. به‌طوری که برای حلال NaOH خطای کمتر از ۵ درصد و برای حلال MEA خطای کمتر از ۹ درصد و برای حلال AMP خطای کمتر از ۷ درصد را پیش‌بینی کرده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶، ۵، ۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸، ۱۰، ۱۴

### مراجع

- [1] Kohl A.L., Nielsen R.B., "Gas Purification" , 5th ed., Gulf Publishing Company, Houston, (1997).
- [2] Adisorn Aroonwilas, Amornvadee Veawab, Characterization and Comparison of the CO<sub>2</sub> Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p. 2228 (2004).
- [3] James T. Yeh, Henry W. Pennline, Kevin P. Resnik , Study of CO<sub>2</sub> Absorption and Desorption in a Packed Column, *Energy & Fuels*, **15**, p. 274 (2001).
- [4] Chia-Chang Lin, Wen-Tzong Liu, Chung-Sung Tan, Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, p. 2381 (2003).

- [5] Mandal B.P., Bandyopadhyay S.S., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Monoethanolamine, *Chemical Engineering Science*, **61**, p. 5440 (2006).
- [6] Adisorn Aroonwilas, Amornvadee Veawab, "Characterization and Comparison of the CO<sub>2</sub> Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p. 2228 (2004).
- [7] Mandal B.P., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Diethanolamine, *Chemical Engineering Science*, **58**, p. 4137 (2003).
- [8] Mandal B.P., Guha M., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S., Removal of Carbon Dioxide by Absorption in Mixed Amines: Modeling of Absorption in Aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA Solutions, *Chemical Engineering Science*, **56**, 6217 (2001).
- [9] Sartori G., Ho W.S., Thaler W.A., Chludzinski G.R., Wilbur J.C., "Sterically Hindered Amines for Acid Gas Absorption. In Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues"; Paul J., Pradier C., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, (1994).
- [10] Aroonwilas A., Tontiwachwuthikul P., Mass Transfer Coefficients and Correlation for CO<sub>2</sub> Absorption into 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) Using Structured Packing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, p. 569 (1998).
- [11] Adisorn Aroonwilas, Amornvadee Veawab, and Paitoon Tontiwachwuthikul , Behavior of the Mass-Transfer Coefficient of Structured Packings in CO<sub>2</sub> Absorbers with Chemical Reactions , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p. 2044 (1999).
- [12] Aroonwilas A., Tontiwachwuthikul P., High-efficiency Structured Packing for CO<sub>2</sub> Separation Using 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP). *Sep. Purific. Technol.*, **12**, p. 67 (1997).
- [13] Liu G.B., Yu K.T., Yuan X.G., Liu C.J., New Model for Turbulent Mass Transfer and Its Application to the Simulations of a Pilot-Scale Randomly Packed Column for CO<sub>2</sub>-NaOH Chemical Absorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, p. 3220 (2006).
- [14] Adisorn Aroonwilas, Amit Chakma, Paitoon Tontiwachwuthikul, Amornvadee Veawab, Mathematical Modelling of Mass-Transfer and Hydrodynamics in CO<sub>2</sub> Absorbers Packed with Structured Packings, *Chemical Engineering Science*, **58**, p. 4037 (2003).
- [15] Nikolai Kolev, Svetoslav Nakov, Ljutzkan Ljutzkanov, Dimitar Kolev, Effective Area of a Highly Efficient Random Packing, *Chemical Engineering and Processing*, **45**, p. 429 (2006).
- [16] Paitoon Tontiwachwuthikul , Axel Meisen , C.Jim Lim , CO<sub>2</sub> Absorption by NaOH , Monoethanolamine and 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solutions in a Packed Column, *Chemical Engineering Science*, **47** (2), p. 381 (1992).
- [17] Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., A Study on the Reaction Between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines in Aqueous Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, p. 207 (1984).

- [18] Vazquez G., Alvarez E., Navaza J.M., Rendo R., Romero E., Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Monoethanolamine and Water+2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Tertiary Mixtures of These Amines with Water from 25 °C to 50 °C, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, p. 57 (1997).
- [19] Pohorecki R., Moniuk W., Kinetics of Reaction Between Carbon Dioxide and Hydroxyl Ions in Aqueous Electrolyte Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, p. 1677 (1988).
- [20] Alper E., Reaction Mechanism and Kinetics of Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 1725 (1990).
- [21] Jimmy Xiao, Chih-Wei Li, Meng-Hui Li, Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol + Monoethanolamine, *Chemical Engineering Science*, **55**, p. 161 (2000).