

# اندازه‌گیری آزمایشگاهی میزان انحلال‌پذیری و تخمین گرمای واکنش کربن دی‌اکسید در محلول آبی منواتانول آمین و دی‌آمینوپروپان

محمدجواد خدادادی، سیاوش ریاحی\*<sup>+</sup>، مژگان عباسی

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

**چکیده:** در این پژوهش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول‌های آبی اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی و اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی در دماهای ۳۱۳٫۱۵، ۳۲۳٫۱۵، ۳۳۳٫۱۵ کلوین و بازه‌ی فشار تعادلی ۱۳ تا ۲۱۵ کیلوپاسکال با استفاده از روش کاهش فشار اندازه‌گیری شد. غلظت کلی محلول آبی در مقدار ۱۵ درصد وزنی ثابت نگه داشته شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاهش دما در فشار ثابت و همچنین افزایش فشار در دمای ثابت باعث افزایش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید می‌شود. همچنین افزایش میزان افزودنی دی‌آمینوپروپان در محلول موجب افزایش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول آبی می‌شود. با استفاده از معادله گیبس - هلمهولتز گرمای واکنش این دو محلول آبی تخمین زده شدند. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد با افزایش غلظت افزودنی دی‌آمینوپروپان گرمای واکنش کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** جداسازی کربن دی‌اکسید؛ آمین؛ جذب شیمیایی؛ شیرین‌سازی؛ گرمای واکنش؛ دی‌آمینوپروپان.

**KEYWORDS:** CO<sub>2</sub> absorption; Amine; Absorption; Treating; Heat of reaction; DAP.

## مقدمه

افزایش روز افزون تولید کربن دی‌اکسید در نتیجه گسترش صنایع تولیدکننده این ماده از جمله صنایع سیمان، فولاد، تولید قدرت و وجود مشکل‌هایی برآمده از خوردگی و کاهش ارزش گرمایی سوخت توجه ویژه‌ای را به سمت جذب و فرایندهای گوناگون جداسازی کربن دی‌اکسید جذب کرده است [۱]. همچنین گاز طبیعی دارای ناخالصی‌هایی مانند کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید می‌باشد که یکی از روش‌های جداسازی این ناخالصی‌ها استفاده از محلول آلکانول آمین می‌باشد [۲]. از فرایندهای مختلفی برای جداسازی کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود که متداول‌ترین روش جذب شیمیایی است که یکی از مسئله‌های مهمی که در این نوع نوع جذب باید به آن توجه داشت انتخاب محلولی با ویژگی‌هایی همچون واکنش سریع با کربن دی‌اکسید،

خوردگی کم، پایداری گرمایی بالا، ظرفیت جذب بالا و گرمای واکنش کم است [۳، ۴].

آلکانول آمین‌ها به سه دسته اصلی آمین‌های نوع اول، دوم و سوم تقسیم می‌شوند. در بین آن‌ها آلکانول آمین‌های نوع اول و دوم به دلیل ایجاد کاربامات در اثر واکنش با کربن دی‌اکسید سرعت واکنش بالایی دارند ولی انحلال‌پذیری<sup>(۱)</sup> کربن دی‌اکسید در آن‌ها کم می‌باشد که مقدار استوکیومتری آن  $0.75 \text{ mole CO}_2/\text{mole amine}$  است اما آلکانول آمین‌های نوع سوم در واکنش با کربن دی‌اکسید کاربامات تشکیل نداده و یک واکنش آهسته دارند اما دارای ظرفیت جذب بالایی از کربن دی‌اکسید می‌باشند که مقدار آن در حدود یک مول CO<sub>2</sub> به ازای هر مول آمین است [۵].

محلول منواتانول آمین به دلیل واکنش سریع، قیمت پایین،

افزایش روز افزون تولید کربن دی‌اکسید در نتیجه گسترش صنایع تولیدکننده این ماده از جمله صنایع سیمان، فولاد، تولید قدرت و وجود مشکل‌هایی برآمده از خوردگی و کاهش ارزش گرمایی سوخت توجه ویژه‌ای را به سمت جذب و فرایندهای گوناگون جداسازی کربن دی‌اکسید جذب کرده است [۱]. همچنین گاز طبیعی دارای ناخالصی‌هایی مانند کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید می‌باشد که یکی از روش‌های جداسازی این ناخالصی‌ها استفاده از محلول آلکانول آمین می‌باشد [۲]. از فرایندهای مختلفی برای جداسازی کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود که متداول‌ترین روش جذب شیمیایی است که یکی از مسئله‌های مهمی که در این نوع نوع جذب باید به آن توجه داشت انتخاب محلولی با ویژگی‌هایی همچون واکنش سریع با کربن دی‌اکسید،

\*عهده دار مکاتبات

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

(۱) Solubility

صورت گرفته و مقدار کربن دی‌اکسید جذب شده به روش اسیدی شدن<sup>(۱۱)</sup> با استفاده از یک بورت درجه بندی اندازه‌گیری شده است. این ماده مانند دیگر آمین‌های با ساختار و سامانه می‌تواند مانند ترکیب‌های با ساختار غیرفضایی احیا شود. از برتری‌های دیگر این ماده می‌توان به خوردگی و شدت از بین رفتن کم آن در طی فرایند اشاره کرد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش فشار جزئی کربن دی‌اکسید یا افزایش نسبت MEA در محلول، حلالیت افزایش می‌یابد و افزایش دمای محلول موجب کاهش حلالیت می‌شود.

از دی‌آمین‌های گوناگونی به عنوان بهبود دهنده در حلال‌ها استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به PZ [۱۱، ۱۰] و AEEA [۴، ۱] اشاره نمود. با توجه به برتری‌های دی‌آمین‌ها نسبت به سایر آمین‌ها، در این پژوهش از دی‌آمینوپروپان به‌عنوان افزودنی به منواتانول آمین استفاده شده است. ویژگی‌های فیزیکی منواتانول آمین و دی‌آمینوپروپان<sup>(۱۳)</sup> در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در این جدول نشان داده شده است دی‌آمینوپروپان یک دی‌آمین با دو گروه عاملی  $NH_2$  است که دارای سرعت واکنش بالایی با کربن دی‌اکسید می‌باشد و به دلیل داشتن دو گروه عاملی  $NH_2$  و تشکیل کاربامات‌های پایدار نوع اول و دوم توانایی جذب مقدار زیادی گاز اسیدی را داراست که تاکنون داده‌های آزمایشگاهی در مورد این محلول گزارش نشده است.

در این پژوهش پس از اطمینان از صحت نتیجه‌ها، انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول‌های آبی اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی و اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی اندازه‌گیری می‌شود. بازه‌های دمایی و فشاری انتخابی به ترتیب ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵، ۳۳۳/۱۵ کلون و ۱۳ تا ۲۱۵ کیلوپاسکال است. همچنین گرمای واکنش جذب کربن دی‌اکسید در این دو محلول توسط معادله گیبس - هلمهولتز<sup>(۱۴)</sup> با استفاده از داده‌های تعادلی فشار کربن دی‌اکسید در دماهای گوناگون و مقادیرهای انحلال‌پذیری یکسان کربن دی‌اکسید محاسبه می‌شود.

خوردگی کم و پایداری گرمایی بالا به طور گسترده در جذب کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود [۶]. با توجه به این برتری‌ها استفاده از فضایی<sup>(۱۲)</sup> نمی‌تواند به آسانی با کربن دی‌اکسید واکنش دهد در نتیجه تشکیل ترکیب‌های با پیوند قوی از کاربامت‌ها، کم است مخلوط آمین‌ها برای ترکیب‌کردن ویژگی‌های مثبت آمین‌های تنها، از جمله ظرفیت جذب بالا، سرعت واکنش بالا، گرمای جذب کم، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و خوردگی کم ارزنده است. در دهه‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در به‌کارگیری مخلوط محلول‌های آمینی برای جداسازی کربن دی‌اکسید انجام گرفته است. نجف‌لو<sup>(۱)</sup> و همکاران [۱] به بررسی انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول MDEA+AEEA<sup>(۲)</sup> در بازه‌ی دما ۳۱۳ تا ۳۵۸ کلون و فشار ۷٫۳ تا ۳۸۶٫۶ کیلوپاسکال پرداختند و دیدند که AEEA اثر مثبتی بر افزایش حلالیت دارد. شکوهی<sup>(۳)</sup> و همکاران [۷] انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در مخلوط MDEA+AEEA در بازه‌ی دمای بین ۳۱۳ تا ۳۵۸ کلون و فشار تا ۲٫۵ مگاپاسکال را اندازه‌گیری کردند و نتیجه گرفتند که AEEA به دلیل داشتن دو گروه آمینی نوع اول و سوم میزان انحلال‌پذیری را به میزان خوبی بهبود می‌دهد. حق‌طلب<sup>(۴)</sup> و همکاران [۴] به بررسی انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول متشکل از  $DIPA^{(۵)}+AMP^{(۶)}+PZ^{(۷)}$  در بازه‌ی دمایی ۳۱۳ تا ۳۴۳ کلون و فشار بین ۱ تا ۴۰ بار پرداختند آن‌ها نتیجه گرفتند که وقتی AMP و PZ به DIPA افزوده می‌شوند میزان حلالیت کربن دی‌اکسید بهبود می‌دهند و اثر PZ به‌علت داشتن دو گروه NH بیش‌تر از AMP است. تونگ<sup>(۸)</sup> و همکاران [۸] انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در محلول AMP+PZ را در بازه‌ی دمای ۳۱۳ تا ۳۹۳ کلون و فشار تا ۴۶۰ کیلوپاسکال بررسی کردند و اعلام کردند که حلالیت کربن دی‌اکسید با افزایش غلظت PZ در محلول AMP افزایش می‌یابد. دانشور<sup>(۹)</sup> و همکاران [۹] به اندازه‌گیری میزان حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول  $TIPA^{(۱۰)}$  و MEA در بازه‌ی دمای ۳۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس و فشارهای پایین پرداختند. آزمایش‌ها در یک سامانه جذب گاز اتمسفری

(۱) Najafloo

(۲) 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol

(۳) Shokouhi

(۴) Haghtalab

(۵) Diisopropanolamine

(۶) 2-amino-2-methyl-1-propanol

(۷) Piperazine

(۸) Tong

(۹) Daneshvar

(۱۰) Triisopropanolamine

(۱۱) Acidification method

(۱۲) Hundred amines

(۱۳) Diaminopropane (DAP)

(۱۴) Gibbs-Helmholtz

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی منواتانول‌آمین و دی‌آمینوپروپان.

انحلال‌پذیری در آب	دمای جوش (°C)	دانسیته (g/L)	وزن مولکولی (g/mole)	ساختار	نام
انحلال‌پذیر	۱۷۰	۱۰۱۲	۶۱٫۰۸	<chem>NCCO</chem>	منواتانول‌آمین
انحلال‌پذیر	۱۴۰٫۱	۸۸۸	۷۴٫۱۳	<chem>NCCCN</chem>	دی‌آمینوپروپان

## بخش تجربی

### مواد

منواتانول‌آمین و دی‌آمینوپروپان با درصد خلوص جرمی ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. گاز کربن دی‌اکسید از شرکت رهاگاز با خلوص ۹۹٪ تأمین شد. همه مواد بدون هیچگونه خالص‌سازی پیش‌تری استفاده شدند. از یک ترازوی دیجیتال با دقت  $\pm 0.001$  g برای وزن کردن آمین و آب استفاده شد. جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی منواتانول‌آمین و دی‌آمینوپروپان را نشان می‌دهد.

### روش انجام آزمایش‌ها

روش آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه به‌منظور اندازه‌گیری انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در آمین‌ها، کاهش فشار می‌باشد که پیش‌تر توسط بهلول<sup>(۱)</sup> و همکاران [۱۳، ۱۲]، آژگان<sup>(۲)</sup> و همکاران [۱۴] و تیب<sup>(۳)</sup> و همکاران [۱۵] مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۱ شمایی از دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده نشان داده شده است. دستگاه متشکل از یک مخزن گاز کربن دی‌اکسید، رگولاتور، سل میانی، راکتور، ترموکوپل، فشارسنج، پمپ خلا و سامانه ثبت داده می‌باشد. مخزن میانی راکتور از فولاد ضدزنگ ۳۱۶ به ترتیب با حجم‌های داخلی تقریبی ۵۰۰ و ۳۶۰ میلی‌لیتر و قابلیت تحمل فشار تا ۱۰۰ بار ساخته شده‌اند. هدف استفاده از مخزن میانی تنظیم کردن دما و فشار کربن دی‌اکسید پیش از ورود به راکتور جذب است. از ترموکوپل PT-100 برای اندازه‌گیری دمای محلول در راکتور جذب استفاده می‌شود. فشار کربن دی‌اکسید در مخزن میانی و راکتور جذب به طور مداوم توسط یک حسگر فشاری با مدل Sensys- PSHH0020BiiG و دقت ۰٫۰۱ بار اندازه‌گیری می‌شود. همه وسیله‌ها و تجهیزها از جمله مخزن میانی، راکتور، لوله‌های انتقال و اتصال‌ها توسط

حمام هوا گرم می‌شدند و دمای حمام هوا در حالت پایا با دقت  $\pm 0.2$  کلون ثابت نگه داشته می‌شد. در درون راکتور جذب از یک همزن مغناطیسی استفاده شد تا زمان رسیدن به تعادل کاهش یابد. در همه آزمایش‌ها سرعت همزن در مقدار ۲۴۰ دور بر دقیقه ثابت نگه داشته شد تا یک جریان آرام در داخل محلول برقرار شود و از ایجاد هرگونه گردابه در داخل محلول جلوگیری شود؛ تا اطمینان به دست آید که اختلاط کامل فازهای گاز و مایع صورت گرفته است.

برای انجام آزمایش‌ها کربن دی‌اکسید با فشار مورد نظر کنترل شده توسط رگلاتور به مخزن میانی وارد شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول در درون راکتور قرار گرفت و توسط حمام هوا دمای آن در راکتور به میزان مورد نظر رسانده شد. سرانجام گاز به راکتور ارسال شده و فرایند جذب آغاز شد. پیش از آغاز آزمایش‌ها برای جلوگیری از ایجاد خطاهای احتمالی همه هوای موجود در مخزن میانی، راکتور، لوله‌ها و اتصال‌ها توسط پمپ خلا (Value v-180N) تخلیه شد. در طول مدت فرایند جذب افت فشار توسط دستگاه ثبت داده ثبت شد و مقدار کربن دی‌اکسید جذب شده از اختلاف بین فشار اولیه و نهایی (تعادلی) در راکتور به‌دست آمد.

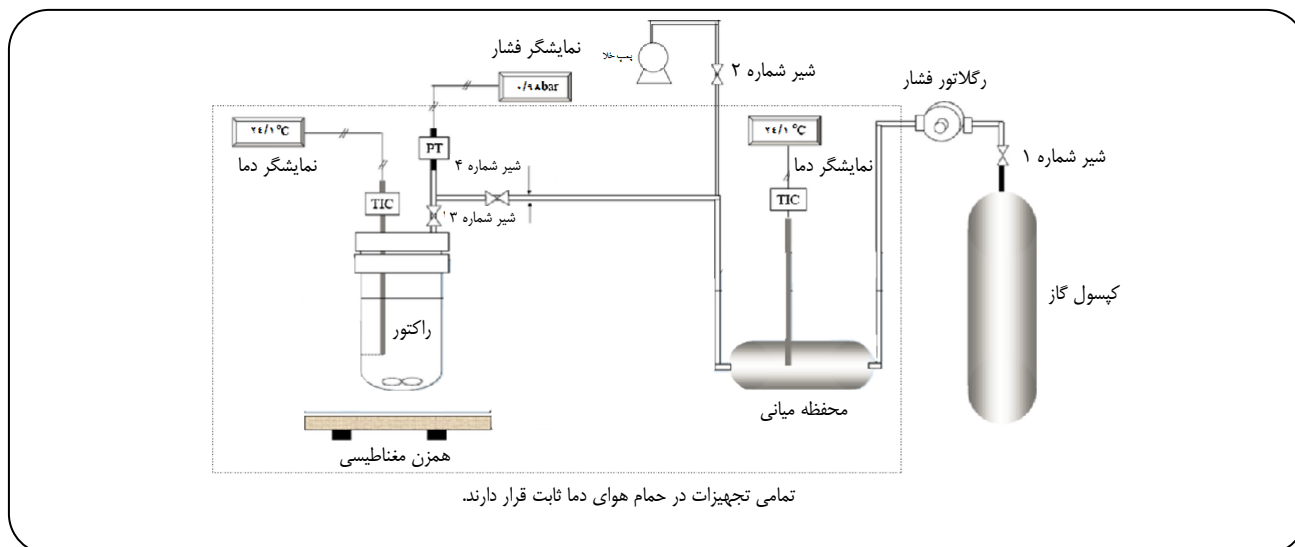
یکی از ویژگی‌های این روش نیاز نداشتن به آنالیز فاز مایع برای تعیین میزان انحلال‌پذیری می‌باشد، زیرا تغییرهای فشار کربن دی‌اکسید در طول فرایند جذب برای محاسبه سینتیک واکنش و فشار آغاز و پایان برای تعیین میزان مول‌های کربن دی‌اکسید جذب شده استفاده می‌شود. از قانون گاز واقعی برای تعیین میزان مول‌های کربن دی‌اکسید جذب شده استفاده می‌شود که در معادله (۱) ارایه شده است.

$$n_{CO_2} = \frac{P_i \times V_i}{Z_i \times R \times T_i} - \frac{P_f \times V_f}{Z_f \times R \times T_f} = \frac{V_G}{R \times T} \times \left( \frac{P_i}{Z_i} - \frac{P_f}{Z_f} \right) \quad (1)$$

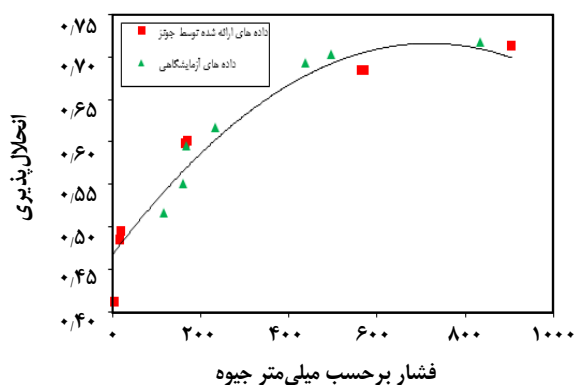
(۱) Bohloul

(۲) Azhgan

(۳) Taib



شکل ۱- شمای دستگاه آزمایشگاهی.



شکل ۲- انحلال پذیری دی اکسید کربن در محلول ۱۵/۳ درصد وزنی منواتانول آمین در ۴۰ °C.

و اتانول آمین ۱۲/۵٪ وزنی و دی آمینوپروپان ۲/۵٪ وزنی در ماههای ۳۱۳/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ کلون و بازه‌ی فشار کربن دی اکسید بین ۱۳ تا ۲۱۵ کیلوپاسکال را نشان می‌دهند. همه آزمایش‌ها سه مرتبه بار شدند تا درستی نتیجه‌ها مورد تأیید قرار گیرد. انحلال پذیری کربن دی اکسید مطابق معادله (۲) تعریف شده است.

$$\alpha = \frac{\text{mole CO}_2}{\text{mole amine}} \quad (2)$$

با توجه به نتیجه‌های ارائه شده در شکل‌های ۳ و ۴، مشخص است که میزان انحلال پذیری در یک دمای ثابت با افزایش فشار،

که در این معادله، نشان دهنده مول کربن دی اکسید جذب شده در محلول،  $P_i$  و  $P_f$  فشارهای اولیه و پایانی کربن دی اکسید،  $V_f$  و  $V_i$  حجم‌های اولیه و نهایی گاز،  $Z_f$  و  $Z_i$  ضرایب تراکم پذیری گاز در آغاز و پایان فرایند جذب هستند.  $V_G$  حجم فاز گاز در راکتور است و با اختلاف بین حجم راکتور و حجم محلول درون آن محاسبه می‌شود. ضرایب تراکم پذیری با استفاده از معادله حالت پنگ - رابینسون<sup>(۱)</sup> محاسبه می‌شود. پیش و پس از هر آزمایش حجم محلول توسط استوانه مدرج اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها بیانگر آن است که حجم محلول تغییر نمی‌کند و در نتیجه  $V_f$  و  $V_i$  با هم برابرند.

## نتیجه‌ها و بحث

### انحلال پذیری کربن دی اکسید

درستی و دقت نتیجه‌های آزمایشگاهی از مقایسه انحلال پذیری کربن دی اکسید در محلول ۱۵/۳ درصد وزنی منواتانول آمین در دمای ۴۰ °C با داده‌های منتشر شده توسط چونز<sup>(۲)</sup> و همکاران [۱۶] بررسی شد. شکل ۲ مقایسه بین داده‌های تجربی این پژوهش و نتیجه‌های پیشین [۱۶] را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار دیده می‌شود تطابق خوبی بین داده‌های انحلال پذیری در فشارهای یکسان وجود دارد.

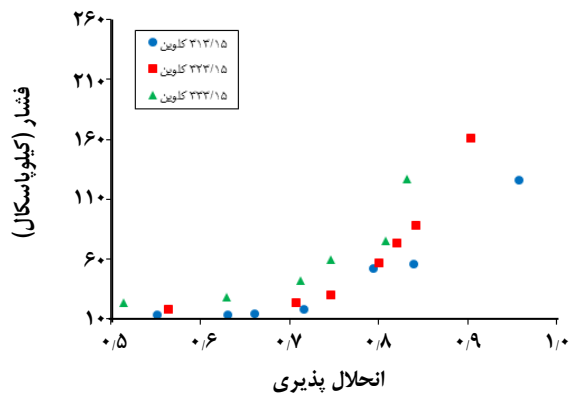
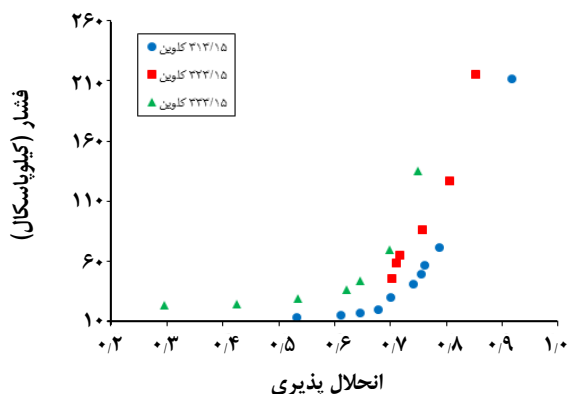
شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب انحلال پذیری تعادلی کربن دی اکسید در محلول‌های اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی آمینوپروپان ۵٪ وزنی

(۱) Peng- Robinson EOS

(۲) Jones

جدول ۲- میزان حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی.

۳۱۳/۱۵ کلون		۳۲۳/۱۵ کلون		۳۳۳/۱۵ کلون	
حلالیت	فشار (کیلوپاسکال)	حلالیت	فشار (کیلوپاسکال)	حلالیت	فشار (کیلوپاسکال)
۰٫۵۱۴	۲۴٫۰۶	۰٫۵۶۴	۱۷٫۷۹	۰٫۵۱۴	۲۴٫۰۶
۰٫۶۳	۲۸٫۳۴	۰٫۷۰۸	۲۳٫۴۴	۰٫۶۳	۲۸٫۳۴
۰٫۷۱۲	۴۲٫۵۴	۰٫۷۴۶	۲۹٫۹۹	۰٫۷۱۲	۴۲٫۵۴
۰٫۷۴۷	۵۹٫۴۳	۰٫۸۰۱	۵۶٫۵۶	۰٫۷۴۷	۵۹٫۴۳
۰٫۸۰۸	۷۵٫۵۳	۰٫۸۲	۷۳٫۳۶	۰٫۸۰۸	۷۵٫۵۳
۰٫۸۳۲	۱۲۷٫۱۷	۰٫۸۴۲	۸۷٫۹۴	۰٫۸۳۲	۱۲۷٫۱۷
-	-	۰٫۹۰۴	۱۶۰٫۶۵	-	-



شکل ۴- انحلال‌پذیری تعادلی کربن دی‌اکسید در محلول اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی.

شکل ۳- انحلال‌پذیری تعادلی کربن دی‌اکسید در محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی.

### گرمای جذب کربن دی‌اکسید

یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای جذب گرمای واکنش می‌باشد، زیرا این پارامتر انرژی مورد نیاز برای احیا حلال را مشخص می‌کند [۱۷]. روش معمول برای تعیین این پارامتر استفاده از روش‌های آزمایشگاهی همانند گرماسنجی می‌باشد. روش دیگری که برای محاسبه این پارامتر با تقریب خوبی مورد استفاده قرار می‌گیرد به کار بردن معادله گیبس - هلمهولتز می‌باشد [۲۰ - ۱۸]. در این پژوهش هاکیم<sup>(۱)</sup> و همکاران [۱۸]، لی<sup>(۲)</sup> و همکاران و رو<sup>(۳)</sup> و همکاران با استفاده از معادله گیبس هلمهولتز به محاسبه گرمای واکنش پرداختند و نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد می‌توان با تقریب خوبی از این معادله برای محاسبه گرمای واکنش

افزایش می‌یابد و همچنین در یک فشار ثابت با افزایش دما، کاهش می‌یابد. از مقایسه دو نمودار می‌توان دریافت که در سامانه کربن دی‌اکسید - اتانول آمین - دی‌آمینوپروپان، با افزایش غلظت دی‌آمینوپروپان، میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید نیز افزایش می‌یابد که دلیل این افزایش میزان جذب به دلیل وجود دو گروه عاملی  $NH_2$  در ساختار دی‌آمینوپروپان می‌باشد که موجب می‌شود سایت‌های بیش‌تری برای واکنش با کربن دی‌اکسید در اختیار محلول قرار گیرد. در شکل‌های ۵ تا ۷ اثر افزایش میزان دی‌آمینوپروپان در مقدار کربن دی‌اکسید جذب شده در دماهای گوناگون نشان داده شده است. داده‌های آزمایشگاهی تعادلی بخار - مایع برای محلول مونواتانول آمین و دی‌آمینوپروپان در جدول‌های ۲ و ۳ ارائه شده است.

(۱) Kim

(۳) Rho

(۲) Lee

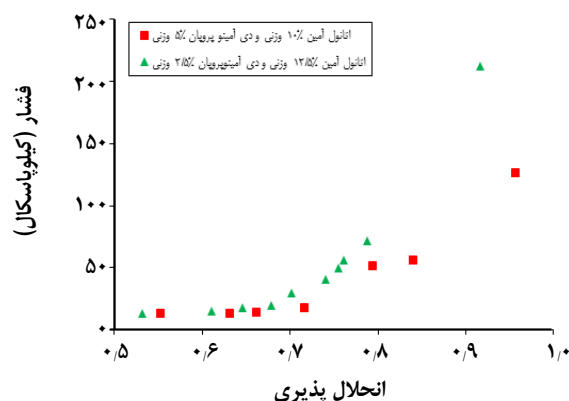
استفاده کرد. در این روش با تعیین شیب بین فشارجزیی کربن دی‌اکسید در مقدار انحلال‌پذیری‌های یکسان در برابر (1/T) برای دماهای متفاوت بر اساس معادله (۳) می‌توان گرمای انحلال را محاسبه نمود.

$$\frac{d(\ln(P_{CO_2}))}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_a}{R} \quad (3)$$

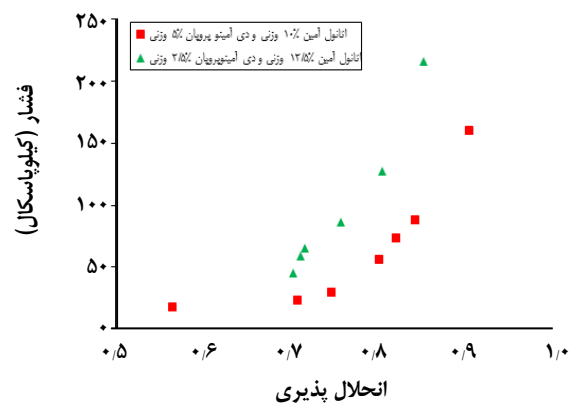
که  $\Delta H_a$  نشان‌دهنده گرمای جذب کربن دی‌اکسید (J/mole) و R ثابت جهانی گازها (J/mol.K) می‌باشد. در این مطالعه گرمای واکنش کربن دی‌اکسید در محلول‌های اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی و اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی در بازه‌ی دمای ۳۱۳٫۱۵ تا ۳۳۳٫۱۵ کلوین و مقدارهای انحلال‌پذیری ۰٫۵۴ تا ۰٫۸۳ محاسبه شدند که نتیجه‌ها در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده‌است. در شکل ۸، شیب‌های محاسبه شده از روی معادله گیبس - هلمهولتز برای سه مقدار انحلال‌پذیری ۰٫۶۳، ۰٫۷۱۳ و ۰٫۸۳ به ترتیب برابر با -۳۸۰۶، -۴۳۴۴ و -۴۲۵۳ می‌باشند. شیب متوسط متناسب با این سه مقدار انحلال‌پذیری برابر با -۴۱۳۴٫۳۳ است و در نتیجه متوسط گرمای جذب کربن دی‌اکسید ( $\Delta H_a$ ) در محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی مقدار  $-۳۴٫۳۷۲$  kJ/mole محاسبه می‌شود. به همین ترتیب در نمودار ۸ شیب‌های محاسبه شده از روی معادله گیبس - هلمهولتز برای پنج مقدار انحلال‌پذیری ۰٫۵۴، ۰٫۶۳، ۰٫۶۶، ۰٫۷۱۸ و ۰٫۷۶۳ به ترتیب برابر با -۲۸۷۵، -۴۶۶۴، -۴۷۴۲، -۴۳۹۷ و -۵۱۸۵ می‌باشند. شیب متوسط متناسب با این پنج مقدار انحلال‌پذیری برابر با -۴۳۷۲٫۶ است و در نتیجه متوسط گرمای جذب کربن دی‌اکسید ( $\Delta H_a$ ) در محلول اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی مقدار  $-۳۶٫۳۵۳$  kJ/mole محاسبه می‌شود.

در جدول ۴ گرمای جذب محلول‌های آمین ارایه شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود گرمای واکنش دو محلول منواتانول‌آمین و دی‌آمینوپروپان از محلول‌های منواتانول‌آمین، دی‌اتانول‌آمین و متیل‌دی‌اتانول‌آمین کمتر است.

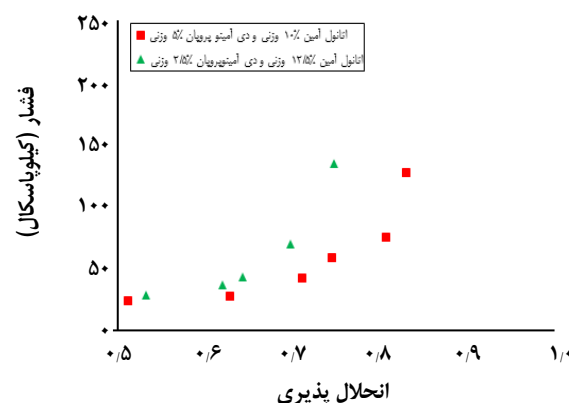
از مقدارهای به‌دست آمده برای گرمای جذب این نتیجه به دست می‌آید که با افزایش میزان دی‌آمینوپروپان در محلول از ۲٫۵ درصد وزنی به ۵ درصد وزنی گرمای جذب ۵ درصد کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد افزایش میزان دی‌آمینوپروپان در محلول اثری مثبت بر کاهش گرمای واکنش دارد.



نمودار ۴- اثر میزان افزودنی دی‌آمینوپروپان بر انحلال‌پذیری در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین.



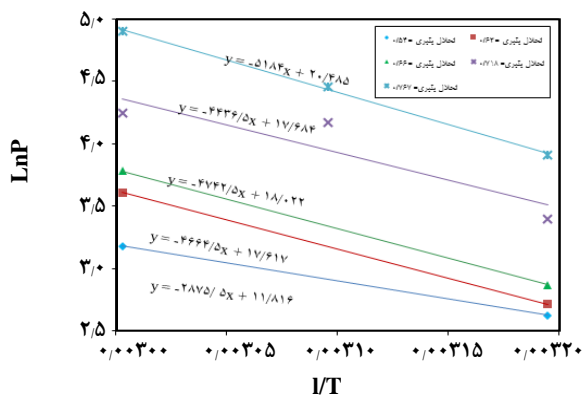
نمودار ۵- اثر میزان افزودنی دی‌آمینوپروپان بر انحلال‌پذیری در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین.



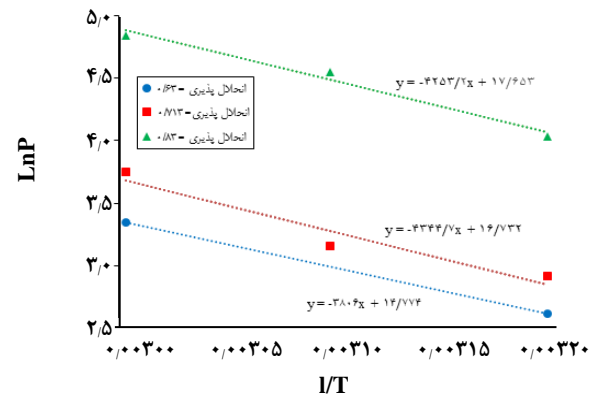
نمودار ۶- اثر میزان افزودنی دی‌آمینوپروپان بر انحلال‌پذیری در دمای ۳۳۳/۱۵ کلوین.

جدول ۳- میزان حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی.

۳۱۳/۱۵ کلون		۳۲۳/۱۵ کلون		۳۳۳/۱۵ کلون	
فشار (کیلوپاسکال)	حلالیت	فشار (کیلوپاسکال)	حلالیت	فشار (کیلوپاسکال)	حلالیت
۱۳٫۸۶	۰٫۵۳۲	۴۵٫۳۷	۰٫۷۰۳	۲۳٫۴۴	۰٫۲۹۶
۱۵٫۰۹	۰٫۶۱۱	۵۸٫۹۵	۰٫۷۱۱	۲۴٫۴۱	۰٫۴۲۵
۱۷٫۶۵	۰٫۶۴۶	۶۵٫۰۲	۰٫۷۱۶	۲۹٫۰۳	۰٫۵۳۴
۲۰٫۰۶	۰٫۶۷۹	۸۶٫۱۲	۰٫۷۵۸	۳۶٫۹۵	۰٫۶۲۱
۲۹٫۹۹	۰٫۷۰۱	۱۲۷٫۲۱	۰٫۸۰۵	۴۳٫۸۵	۰٫۶۴۵
۴۱٫۱۶	۰٫۷۴۱	۲۱۵٫۴۶	۰٫۸۵۲	۶۹٫۷۷	۰٫۶۹۹
۴۹٫۸۵	۰٫۷۵۵	-	-	۱۳۴٫۷۲	۰٫۷۴۹
۵۶٫۳۹	۰٫۷۶۱	-	-	-	-
۷۱٫۵۷	۰٫۷۸۸	-	-	-	-
۲۱۱٫۹۵	۰٫۹۱۷	-	-	-	-



شکل ۹- انحلال‌پذیری تعادلی کربن دی‌اکسید در محلول اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی.



شکل ۸- Ln(P) برحسب 1/T برای محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی.

### نتیجه‌گیری

با توجه به روند افزایش تولید کربن دی‌اکسید در جهان و بروز مشکل‌هایی از جمله گرم شدن زمین، مطالعه‌ها در زمینه جذب کربن دی‌اکسید از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مطالعه عملکرد دو محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۵٪ وزنی و اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی‌آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی از لحاظ مقدار انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید و گرمای جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش فشار کربن دی‌اکسید و کاهش دما، انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید افزایش می‌یابد. همچنین افزایش غلظت دی‌آمینوپروپان در محلول از ۲٫۵ به ۵ درصد وزنی باعث افزایش میزان مقدار انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید می‌شود.

با استفاده از معادله گیبس - هلمهولتز گرمای جذب کربن دی‌اکسید در این دو محلول محاسبه شد و مقایسه‌ای با میزان گرمای واکنش آمین‌های متداول در صنعت از جمله منو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین صورت گرفت و با توجه به کم بودن مقدار گرمای واکنش این دو محلول نسبت به موارد دیگر، این محلول می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسبی برای استفاده در فرایندهای جداسازی کربن دی‌اکسید مورد استفاده قرار گیرد.

### قدردانی

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند از حمایت‌های مالی پارک علم و فناوری دانشگاه تهران در راستای انجام این پژوهش

جدول ۴- گرمای جذب در محلول‌های آمینی [۱۹-۲۱].

آمین	$\Delta H_a$ (KJ/mole) گرمای جذب از همین معادله گیبس به دست آمده و مقدار آزمایشی با روش کالری متر	
	معادله گیبس - هلمهولتز	آزمایش
منواتانول آمین	-۸۴٫۳	-۸۲
دی اتانول آمین	-۶۶٫۹	-۶۹
متیل دی اتانول آمین	-۵۴٫۶	-۴۹
محلول اتانول آمین ۱۰٪ وزنی و دی آمینوپروپان ۵٪ وزنی	-۳۴٫۳۷۲	-
محلول اتانول آمین ۱۲٫۵٪ وزنی و دی آمینوپروپان ۲٫۵٪ وزنی	-۳۶٫۳۵۳	-

تشکر و قدردانی نماینده. همچنین نویسندگان از شرکت دانش بنیان به اندیشان بهره‌ور سنجش تهران برای راه‌اندازی دستگاه تشکر ویژه می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

## مراجع

- [1] Najafloo A., Zoghi A.T., Feyzi F., [Measuring Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Blends of N-methyldiethanolamine and 2-\(\(2-aminoethyl\)amino\)ethanol at Low CO<sub>2</sub> Loadings and Modelling by Electrolyte SAFT-HR EoS](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **82**: 143–155 (2015).
- [۲] حسینی، سید حمید؛ ایزدپناه، امیرعباس؛ رهدیده، حسین؛ مدل‌سازی ترمودینامیکی حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین با استفاده از معادله حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۴۵: ۳۴ تا ۵۷ (۱۳۹۴).
- [3] Liang Y., Liu H., Rongwong W., Liang Z., Idem R., Tontiwachwuthikul P., [Solubility, Absorption Heat and Mass Transfer Studies of CO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous Solution of 1-Dimethylamino-2-propanol](#), *Fuel.*, **144**: 121–129 (2015).
- [4] Haghtalab A., Eghbali H., Shojaeian A., [Experiment and Modeling Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of Diisopropanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine at High Pressures](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **71**: 71–83 (2014).
- [5] Adeosun A., Hadri N.El., Goetheer E., Abu- M.R.M., [Absorption of CO<sub>2</sub> by Amine Blends Solution : An Experimental Evaluation](#), *Int. J. Eng. Sci.* **3**: 12–23 (2013).
- [6] Li J., Lin X., Ning P., Cao H., Zhang Y., [Measurement and Modelling of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 1, 8-p-menthane-diamine Solution](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **71**: 64–70 (2014).
- [7] Shokouhi M., Zoghi A.T., Vahidi M., Moshtari B., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and N-methyldiethanolamine](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **60**: 1250–1258 (2015).



- [8] Tong D., Maitland G.C., Trusler, M.J.P., Fennell P.S., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Piperazine](#), *Chem. Eng. Sci.*, **101**: 851–864 (2013).
- [9] Daneshvar N., Moattar Z., Mohammad T., Abdi A., [The Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in the Mixed Aqueous Solutions of Triisopropanolamine and Monoethanolamine in the Range 30-70 ° C and Low Partial Pressures](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **23**(1): 109-115 (2004).
- [10] Chung P.Y., Soriano A.N., Leron R.B., Li M.H., [Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in the Amine Solvent System of \(Triethanolamine + Piperazine + Water\)](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **42**: 802–807 (2010).
- [11] Derks P.W.J., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F., [Experimental and Theoretical Study of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Blends of Piperazine and N-methyldiethanolamine](#), *J. Chem. Thermodyn.* **42**: 151–163 (2010)
- [12] Bohloul M.R., Peyghambarzadeh S.M., Lee A., Vatani A., [Experimental and Analytical Study of Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Potassium Carbonate](#), *Int. J. Greenh. Gas Control.* **29**: 169–175 (2014).
- [13] Bohloul M.R., Vatani A., Peyghambarzadeh S.M., [Experimental and Theoretical Study of CO<sub>2</sub> Solubility in N-methyl-2-pyrrolidone \(NMP\)](#), *Fluid Phase Equilib*, **365**: 106–111 (2014).
- [14] Azhgan M., Farsi M., Eslamloueyan R., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solution of 1,5-diamino-2-methylpentane: Absorption and Desorption Property](#), *Int. J. Greenh. Gas Control.* **51**: 409–414 (2016).
- [15] Taib M.M., Murugesan T., [Solubilities of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of Ionic Liquids \(ILs\) and Monoethanolamine \(MEA\) at Pressures from 100 to 1600kPa](#), *Chem. Eng. J.*, **181-182**: 56–62 (2012).
- [16] Jones J.H., Froning H.R., Claytor E.E., [Solubility of Acidic Gases in Aqueous Monoethanolamine](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **4**: 85–92 (1959).
- [17] Baek J., Yoon J., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **9568**: 635–637 (1998).
- [18] Kim I., [Heat of Absorption of Carbon Dioxide \(CO<sub>2</sub>\) in Monoethanolamine \(MEA\) and 2-\(aminoethyl\) Ethanolamine \(AEEA\) Solutions](#), *Ind. & Eng. Chem.* **46**: 5803–5809 (2007).
- [19] Lee J.I., Otto F.D., Mather A.E., [Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **17**: 465–8 (1972).
- [20] Rho S.W., Lee Y.K.P., Nam J.S., Son S.C., Min J.E.B.M., [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **42**: 1161–4 (1997).
- [21] Carson J.K., Marsh K.N., Mather A.E., [Enthalpy of Solution of Carbondioxide in \(Water + Monoethanolamine, or Diethanolamine, or Nmethyldiethanolamine\) and \(Water + Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine\) at T = 298.15 K](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **32**: 1285–96 (2000).