

# مدل سازی ترمودینامیکی جذب کربن دی اکسید در محلول آبی متیل دی اتانول آمین

اعظم نجف لو\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

**چکیده:** نظریه سیال مجتمع آماری (Statistical Associating Fluid Theory) یا به اختصار SAFT، روشی برای تخمین ویژگی های سیال های دارای تجمع بر اساس نظریه ورتایم است. SAFT و دیگر روش های مبتنی بر مکانیک آماری غیرایده آلی را به برهم کنش های بین ملکولی ارتباط می دهند و در واقع تجمع را از منظر فیزیکی بررسی می کنند. برتری چنین نظریه های فیزیکی این است که نخست توسط شبیه سازی ملکولی می توان آن ها را مورد آزمایش قرار داد، و دوم گسترش و تغییر آن ها به صورت سیستمی قابل انجام است. یکی از پر کاربردترین و موفق ترین ویرایش های SAFT، معادله حالت SAFT-HR است که قادر به توصیف ویژگی های ترمودینامیکی مخلوط سیال های پیچیده با دقت بالا است. در این پژوهش، به منظور تعیین حلالیت گاز کربن دی اکسید در محلول آبی متیل دی اتانول آمین (MDEA) از معادله حالت SAFT-HR استفاده شده است و با استفاده از پارامترهای موجود در مقاله ها و پارامترهای تنظیم شده در این کار، برای محدوده دمایی ۲۹۸-۴۱۳/۱۵ کلوین و محدوده فشار ۰/۱۱-۵۰۳۶/۷ کیلو پاسکال، پیش بینی حلالیت تعادلی کربن دی اکسید انجام شده است. درصد متوسط قدر مطلق خطای نسبی برای ۲۹۳ داده برابر با ۲۷/۹ است.

**کلمات کلیدی:** کربن دی اکسید؛ تعادل شیمیایی؛ محلول آبی MDEA؛ معادله حالت SAFT-HR.

**KEYWORDS:** Carbon dioxide absorption, Chemical equilibrium, MDEA aqueous solution, SAFT-HR equation of state

## مقدمه

افزایش سریع جمعیت و مصرف انرژی بوده و همچنان که کشورهای پیش تری صنعتی می شوند، میزان مصرف انرژی در قرن بیست و یکم میلادی افزایش بیشتری خواهد داشت. افزایش تقاضای انرژی به میزان ۵۷٪ بین سال های ۲۰۰۴ تا ۲۰۳۰ میلادی پیش بینی می شود. در حال حاضر، بیش از ۸۵٪ انرژی مورد نیاز جهان، از سوخت های فسیلی تأمین می شود. نیروگاه های با سوخت فسیلی عهده دار حدود ۴۰٪ کل انتشار کربن دی اکسید هستند و از مهم ترین منابع آلوده کننده هوا به شمار می روند [۲].

یکی از اصلی ترین عامل های در گرمایش زمین انتشار گازهای گلخانه ای است. بر اثر افزایش بی رویه گازهای گلخانه ای دمای زمین به اندازه ای افزایش می یابد که شاید انسان ها نتوانند به زندگی در زمین ادامه دهند. بنابراین، به کمینه کردن انتشار گازهای گلخانه ای نیاز است. در بین این گازها، کربن دی اکسید دارای بیش ترین سهم در هوا است [۱]. گرمایش کره زمین به افزایش سریع دمای متوسط اتمسفر و اقیانوس ها، از زمان نیمه دوم قرن بیستم برمی گردد. قرن بیستم میلادی شاهد

\*عده دار مکاتبات

+E-mail: najaflooazam@gmail.com

گونگون فرایند مشخص و محاسبه شوند. از آنجایی که در این گونه فرایندها شرایط گوناگونی مانند شرایط خوراک (دما، فشار و ترکیب اجزا) و شرایط عملیاتی وجود دارد، امکان جمع‌آوری داده‌های تعادلی در همه شرایط ممکن نیست. بنابراین نیاز به یک مدل ترمودینامیکی مناسب برای انجام محاسبه‌های تعادلی در شرایط گوناگون بسیار ضروری است. مدل‌هایی که تاکنون برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آبی آلکانول آمین به کار گرفته شده‌اند به سه دسته: ۱- مدل‌های تجربی [۱۲، ۱۱]، ۲- مدل‌های بر مبنای انرژی آزاد گیبس یا مدل‌های ضریب فعالیت [۱۴، ۱۳]، ۳- مدل‌های بر مبنای انرژی آزاد هلمهولتز یا مدل‌های معادله حالت [۱۶، ۱۵]، تقسیم می‌شوند [۱۷]. بیش‌تر از مدل‌های ضریب فعالیت به منظور مدل‌سازی جذب گازهای اسیدی در حلال‌های آمینی استفاده شده است. علت این امر دقت به نسبت بالای مدل‌های ضریب فعالیت برای فاز مایع است. اما این مدل‌ها قادر به تعیین چگالی فاز مایع نیستند. استفاده از معادله‌های حالت برای مدل‌سازی چنین سامانه‌هایی این ضعف را برطرف نموده ولیکن در عوض دارای محاسبه‌های پیچیده‌تری است. نظریه سیال مجتمع آماری<sup>۱</sup> یا به اختصار SAFT، روشی برای تخمین خواص سیالات دارای تجمع بر اساس نظریه ورتایم است. SAFT و دیگر روش‌های مبتنی بر مکانیک آماری غیرایده آلی را به برهم کنش‌های بین ملکولی ارتباط می‌دهند و در واقع تجمع را از منظر فیزیکی بررسی می‌کنند. برتری چنین نظریه‌های فیزیکی این است که نخست توسط شبیه‌سازی ملکولی می‌توان آن‌ها را مورد آزمایش قرار داد، و دوم گسترش و تغییر آن‌ها به صورت سیستمی قابل انجام است. یکی از پر کاربردترین و موفق‌ترین ویرایش‌های SAFT، معادله حالت SAFT-HR است که قادر به توصیف ویژگی‌های ترمودینامیکی مخلوط سیال‌های پیچیده با دقت بالا است. با توجه به دلیل‌های گفته شده در این پژوهش از معادله حالت SAFT-HR [۱۸، ۱۹] به منظور مدل‌سازی ترمودینامیکی تعیین حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA استفاده شده است.

## بخش نظری

### چهار چوب ترمودینامیکی

جذب کربن دی‌اکسید توسط محلول‌های آبی MDEA در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول کربن دی‌اکسید از فاز گاز به فاز مایع منتقل می‌شود. در مرحله دوم کربن دی‌اکسید

از سوی دیگر حضور کربن دی‌اکسید در گاز طبیعی سبب خوردگی خطوط لوله و تجهیزات انتقال، فرآورش و توزیع گاز و کاهش ارزش گرمایی گاز طبیعی می‌شود.

بر اساس اطلاعات آماری بانک جهانی، ایران در سال ۲۰۱۵ میلادی، هشتمین کشور جهان از نظر انتشار گاز کربن دی‌اکسید نسبت به تولید ناخالص داخل است. با تولید ۱/۷۶ درصد کل گازهای گلخانه‌ای جهان، سالانه ۶۳۳/۷۵۰ میلیون تن کربن دی‌اکسید تولید می‌کند رتبه نخست را در منطقه خاورمیانه دارا بوده است [۳]. با توجه به مطالب گفته شده، روشن است که جداسازی کربن دی‌اکسید از جنبه‌های صنعتی و زیست محیطی برای کشور الزامی است. اهمیت موضوع سبب گشته از گذشته تاکنون در بخش‌های پژوهشی، پژوهش‌های گوناگونی جهت دستیابی به روش‌های کارآمدتر و ارزان‌تر صورت پذیرد. روش‌های گوناگونی برای جذب کربن دی‌اکسید وجود دارد که از آن جمله می‌توان به جذب شیمیایی، جذب فیزیکی، جذب سطحی، روش جداسازی هیبرید و جداسازی توسط سامانه‌های غشایی اشاره نمود. در بین این روش‌ها، مرسوم‌ترین و پرکاربردترین روش، جذب شیمیایی توسط آلکانول آمین‌ها است [۴، ۵]. آلکانول آمین‌ها از حداقل یک گروه هیدروکسیل و حداقل یک گروه آمینو تشکیل شده‌اند. آلکانول آمین‌های مرسوم که برای شیرین‌سازی گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از آمین‌های نوع اول مانند مونو اتانول آمین، آمین‌های نوع دوم مانند دی‌اتانول آمین و آمین‌های نوع سوم مانند متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA) [۶، ۷]. در سال‌های اخیر، حلال متیل‌دی‌اتانول آمین به علت برتری‌های فراوانی که نسبت به دیگر آلکانول آمین‌های مرسوم دارد، مانند انرژی کم مورد نیاز برای احیا، کاهش اندازه تجهیزات، توانایی جداسازی گزینش‌پذیر هیدروژن سولفید در حضور کربن دی‌اکسید، خوردگی کم، جذب کم هیدروکربن‌ها، مقاومت بالا برای تجزیه شدن، کاهش یون‌های ناخواسته مانند کاربامات، کف کم و مشکلات رسوب گذاری کم کاربرد بسیار گسترده‌ای برای شیرین‌سازی گاز در جهان پیدا کرده است [۸ - ۱۰]. امروزه فرایندهای جداسازی کربن دی‌اکسید بسیار گسترده و متنوع شده است و بنابراین مدل‌سازی این گونه فرایندها از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا استفاده از مدل‌ها در توسعه یک فرایند بسیار اقتصادی‌تر از انجام آزمایش‌های پرهزینه است. برای طراحی تجهیزات فرایندی واحدهای تصفیه گاز، نیاز به اطلاعات تعادلی بخار-مایع است. این اطلاعات بایستی در شرایط

(۱) Statistical Associating Fluid Theory

که در معادله بالا

$$\zeta_j = \frac{\pi N_{AV} \rho}{6} \sum_i x_i m_i d_{ii}^j, \quad j=0,1,2,3 \quad (6)$$

$\rho$  دانسیته مولی کلی مخلوط،  $x_i$  کسر مولی ماده  $i$  در مخلوط،  $N_{AV}$  عدد آووگادرو،  $j$  توان برای  $d$  و  $d_{ii}$  قطر قطعه وابسته به دما است:

$$d_{ii} = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3u^0}{kT}\right) \right] \quad (7)$$

که در آن

$$\sigma_i = \left( v_i^{00} \frac{6\tau}{\pi N_{AV}} \right)^{1/3} \quad (8)$$

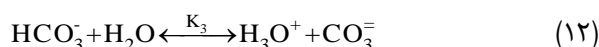
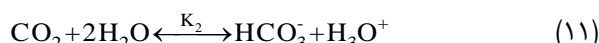
$\tau = \pi\sqrt{2}/6$  کسر پرشدگی برای کره‌های کاملاً مماس است. جمله پراکندگی با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\frac{A^{disp}}{Nk_B T} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left(\frac{u}{kT}\right)^i \left(\frac{\eta}{\tau}\right)^j \quad (9)$$

در مخلوط‌ها برای تعیین تعداد سگمنت‌های متوسط  $m$  انرژی متوسط سگمنت  $u$  و دانسیته کاهش‌یافته متوسط (کسر پرشدگی)  $\eta$ ، از قوانین اختلاط تک سیالی و اندروالس (vdW1) استفاده می‌شود که مخلوط را به صورت یک سیال خالص فرضی با ویژگی‌های باقیمانده برابر با مخلوط سیال واقعی در نظر می‌گیرد. معادله حالت SAFT برای توصیف سیالات ساده مونومری، حداقل ۲ پارامتر (اندازه و انرژی مشخصه سگمنت) نیاز دارد. پارامتر سوم ( $m$ ) نیز برای در نظر گرفتن اثرهای غیر کروی در سیال‌های بدون تجمع نیاز است. برای سیالات دارای تجمع، دو پارامتر اضافی دیگر برای بیان انرژی پیوند تجمع و حجم پیوند تجمع نیاز است [۲۲].

### معادله‌های مربوط به تعادل شیمیایی

از آنجایی که MDEA بازی ضعیف است، در اثر واکنش با کربن دی‌اکسید به طور جزئی یونیزه و به گونه‌های یونی تبدیل می‌شود:



جذب شده با محلول آبی MDEA واکنش شیمیایی می‌دهد و گونه‌های یونی تشکیل می‌شوند. در واقع در جذب کربن دی‌اکسید توسط محلول‌های آبی MDEA دو نوع تعادل وجود دارد: تعادل اول تعادل فیزیکی یا همان تعادل فاز است، تعادل دوم تعادل شیمیایی است. به‌طورکلی در مدل‌سازی حلالیت گاز کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA سه دسته از معادلات وجود دارد: ۱- معادله‌های مربوط به تعادل فاز ۲- معادله‌های مربوط به تعادل شیمیایی ۳- معادله‌های مربوط به موازنه جرم، موازنه بار و اصل خنثی بودن محلول الکترولیت. در ادامه به بررسی هر یک پرداخته خواهد شد.

### معادله‌های مربوط به تعادل فاز

برای سامانه تعادلی جذب کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA در فاز گاز سه ماده MDEA، کربن دی‌اکسید و آب موجود است. با توجه به این که مدل SAFT-HR یک معادله حالت است. بایستی برای محاسبه تعادل فاز از روش  $\phi - \phi$  استفاده شود. برای MDEA، کربن دی‌اکسید و آب روابط تعادل فاز به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۰]:

$$\phi_{MDEA}^v y_{MDEA} = \phi_{MDEA}^l x_{MDEA} \quad (1)$$

$$\phi_{CO_2}^v y_{CO_2} = \phi_{CO_2}^l x_{CO_2} \quad (2)$$

$$\phi_{H_2O}^v y_{H_2O} = \phi_{H_2O}^l x_{H_2O} \quad (3)$$

$\phi$ ،  $x$  و  $y$  به ترتیب ضریب فوگاسیته، جزء مولی در فاز مایع و جزء مولی در فاز بخار است. بالانویس  $v$  و  $l$  به ترتیب به فاز بخار و مایع اشاره دارد.

### معادله حالت SAFT-HR

معادله حالت SAFT-HR برحسب انرژی هلمهولتز باقیمانده را می‌توان به صورت مجموع ترم‌های کره‌سخت، پراکندگی، زنجیر و تجمع نوشت [۱۸، ۱۹]:

$$\frac{A^{res}}{Nk_B T} = \frac{A^{hs}}{Nk_B T} + \frac{A^{disp}}{Nk_B T} + \frac{A^{chain}}{Nk_B T} + \frac{A^{assoc}}{Nk_B T} \quad (4)$$

سه‌م کره‌سخت بر اساس یک معادله حالت برای سیال کره سخت، به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{A^{hs}}{Nk_B T} = \frac{6}{\pi \rho} \left[ \frac{\zeta_2^3 + 3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 - 3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3^2}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} - \left( \zeta_2 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3} \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (5)$$

موازنه بار و اصل خنثی بودن محلول الکترولیت باید به صورت همزمان حل شوند. در این پژوهش برای حل همزمان این معادله‌ها از روش/سمیت و میسن [۲۳] استفاده شده است.

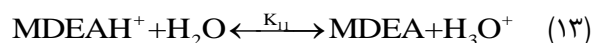
### برازش داده‌ها

#### مواد خالص

در معادله حالت SAFT-HR، حداقل ۲ پارامتر (اندازه  $v^{00}$ ) و انرژی مشخصه سگمنت ( $u^0$ ) برای توصیف سیال‌های ساده مونومری نیاز است. پارامتر سوم ( $m$ ) نیز برای در نظر گرفتن اثرهای غیرکروی در سیال‌های بدون تجمع مورد نیاز است. برای سیال‌های دارای تجمع یا همبستگی، دو پارامتر اضافی دیگر برای انرژی همبستگی ( $\varepsilon^{A_i B_j}$ ) و حجم پیوند همبستگی ( $\kappa^{A_i B_j}$ ) باید اختصاص داده شود. در این کار MDEA، آب و کربن دی‌اکسید به ترتیب به صورت موادی از نوع همبستگی 3B، 3B و بدون همبستگی (براساس مرجع [۹]) در نظر گرفته شده‌اند. همچنین برای پارامترهای MDEA از همان پارامترهای در نظر گرفته شده در مرجع [۹] و برای پارامترهای آب و کربن دی‌اکسید از همان پارامترهای در نظر گرفته شده توسط *Huang* و *Radosz* [۱۸] استفاده شده (جدول ۱) است.

#### سیستم سه‌جزیی H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-MDEA

با داشتن پارامترهای مدل برای اجزای خالص، برای محاسبه حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA، روش انجام محاسبه‌ها به این ترتیب است که با مشخص بودن دما، غلظت محلول آلکانول آمین و مقدار بارگذاری کربن دی‌اکسید در فاز مایع، فشار تعادلی توسط روش تعیین نقطه جوش محاسبه می‌شود. برای انجام محاسبه‌ها از دو حلقه تو در تو استفاده می‌شود. در حلقه درونی محاسبه‌های اجزای تعادلی در فاز مایع با استفاده از روش اسمیت و میسن [۲۳] انجام می‌شود. در اولین مرتبه از محاسبه‌ها پارامترهای برهمکنش زیرسیستم‌های دو جزیی (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>)، MDEA و CO<sub>2</sub>-MDEA برابر صفر در نظر گرفته شده و با مشخص بودن ترکیب اجزای فاز مایع و دما، محاسبه‌های نقطه حباب انجام و فشار تعادلی و ترکیب اجزای فاز بخار تعیین می‌شوند. در محاسبه‌های بعدی پارامترهای برهمکنش زیرسامانه‌های دو جزیی با استفاده از نرم افزار MATLAB تغییر و دوباره محاسبه‌های نقطه حباب انجام می‌شود. بنابراین پارامترهای تنظیم‌شونده



به طور کلی واکنش‌های فاز مایع، واکنش‌های تعادلی هستند و شکل عمومی آن‌ها به صورت زیر است:



که ثابت تعادل واکنش (۱۴) از رابطه (۱۵) به دست می‌آید:

$$K_{x,j} = \prod (x_i \gamma_i)^{v_{i,j}} = \exp(A_j^{(1)} + \frac{A_j^{(2)}}{T} + A_j^{(3)} \ln(T)) \quad (15)$$

که  $K_{x,j}$ ،  $\alpha_i$  و  $v_{i,j}$  به ترتیب ثابت تعادل مولی برای واکنش  $j$ ، کسر مولی  $i$ ، ضریب فعالیت مولی  $i$  و ضریب استوکیومتری  $i$  در واکنش  $j$  است. ضرایب  $A_j^{(1)}$ ،  $A_j^{(2)}$  و  $A_j^{(3)}$  ثابت‌هایی هستند که سه روش برای تعیین آنها وجود دارد: ۱- با انجام آزمایش‌های تیتراسیون و برون‌یابی تا غلظت‌های صفر، ۲- با انجام آزمایش‌های NMR، ۳- در صورت نبود این آزمایش‌ها، این ضرایب‌ها به عنوان پارامترهای تنظیم‌شونده در نظر گرفته می‌شوند و با تطابق با داده‌های تجربی به دست می‌آیند. ضرایب ثابت‌های مولی برای واکنش‌های ۱۰ تا ۱۳ در مرجع [۹] آورده شده است. در این پژوهش ضریب‌های فعالیت همه گونه‌ها یک در نظر گرفته شده است.

#### معادله‌های مربوط به موازنه جرم، موازنه بار و اصل خنثی بودن محلول الکترولیت

افزون بر معادله‌های مربوط به واکنش‌های شیمیایی، معادله‌های موازنه جرم، موازنه بار و بارگذاری نیز باید نوشته شود که به صورت زیر است:

$$n_{\text{CO}_2,t} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (16)$$

$$n_{\text{MDEA},t} = n_{\text{MDEA}} + n_{\text{MDEAH}^+} \quad (17)$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{MDEAH}^+} = n_{\text{HCO}_3^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} + n_{\text{OH}^-} \quad (18)$$

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^1}{n_{\text{MDEA}}} \quad (19)$$

به منظور مدل‌سازی حلالیت گاز کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA، معادله‌های مربوط به واکنش‌های شیمیایی، موازنه جرم،

جدول ۱- مقادیر پارامترهای معادله حالت SAFT-HR برای MDEA، آب و کربن دی‌اکسید [۹].

ماده شیمیایی	association scheme	T محدود /K	m	$u^0$ (k/K)	$v^{00}$ (mL/mol)	$\varepsilon^{A_i B_j}$ (k/K)	$\kappa^{A_i B_j}$
MDEA	۳B	۴۰۰-۲۹۰	۴/۱۵۵	۳۱۸/۸۸۱	۱۵/۵۸۴	۲۲۴۳/۵۶	۰/۰۲۵۸۶
H <sub>2</sub> O	۳B	۲۸۳-۶۱۳	۱/۱۷۹	۵۲۸/۱۷	۱۰/۰۰	۱۸۰۹/۰۰	۰/۰۱۵۹۳
CO <sub>2</sub>	-----	۲۱۸-۲۸۸	۱/۴۱۷	۲۱۶/۰۸	۱۳/۵۷۸	-----	-----

جدول ۲- ویژگی‌های پایگاه‌های داده‌های تجربی به کار رفته برای سامانه MDEA-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

مرجع داده‌ها	MDEA درصد وزنی	دما (کلوین)	بارگذاری دی‌اکسید کربن	تعداد داده‌ها
Lemoine et al. [25]	۲۳/۶۳	۲۹۸	۰/۰۲-۰/۲۶	۱۳
Sidi-Boumedine et al. [26]	۲۵/۷۳, ۴۶/۸۸	۲۹۸, ۳۱۳, ۳۴۸	۰/۰۰۸-۱/۳۰۳	۷۷
Mamun et al. [27]	۵۰	۳۲۸, ۳۴۳, ۳۵۸	۰/۱۶۵۸-۰/۸۱۳۳	۳۴
Kuranov et al. [28]	۱۸/۸, ۱۹/۲, ۳۲/۱	۳۱۳, ۳۳۳, ۳۷۳, ۳۹۳, ۴۱۳	۰/۱۰۵-۱/۱۵۷	۷۸
Rho et al. [29]	۲۰/۵, ۵۰	۳۲۳, ۳۴۸, ۳۷۳	۰/۰۰۸۷-۰/۸۴۷۸	۵۸
Kamps et al. [30]	۳۲/۱, ۴۸/۸	۳۱۳, ۳۵۳, ۳۹۳	۰/۱۲۶-۱/۲۴۳	۲۸
MacGregor and Mather [31]	۲۳/۳	۳۱۳	۰/۱۲۴-۱/۲۰۳	۵
تعداد تمام داده‌ها =				۲۹۳

تقسیم‌بندی براساس دما نشان می‌دهد که بیش‌ترین خطا به دمای ۲۹۸ کلوین و کم‌ترین خطا به دمای ۳۵۳ کلوین مربوط می‌شود. تقسیم‌بندی بر مبنای نویسندگان نشان می‌دهد که کم‌ترین و بیش‌ترین خطا، به ترتیب مربوط به داده‌های *Ma'mun* و همکاران [۲۷] و *Sidi-Boumedine* و همکاران [۲۶] است. متوسط درصد قدر مطلق خطای نسبی برای همه داده‌ها برابر با ۲۷/۹ است. که این میزان خطا برای سامانه‌های الکترولیت‌های ضعیف، خطای بسیار خوب و قابل‌پذیرشی است. به طور کلی یون‌ها در محلول‌های الکترولیت رفتار غیر ایده‌آل دارند که به علت وجود برهم‌کنش‌های بین آن‌هاست. در الکترولیت‌های ضعیف قسمت اعظم رفتار غیر ایده‌آل به علت برهم‌کنش‌های با برد بلند یون - یون در محلول است. بنابراین، در محلول الکترولیت میزان خطای مدل‌سازی افزایش می‌یابد. شکل‌های ۱ تا ۳ برای غلظت مشخص MDEA در محلول، اثر دما بر فشار CO<sub>2</sub> محاسباتی و آزمایشگاهی در بارگذاری‌های گوناگون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، نتیجه‌های محاسبه‌ها توافق قابل‌پذیرشی با داده‌های آزمایشگاهی دارند.

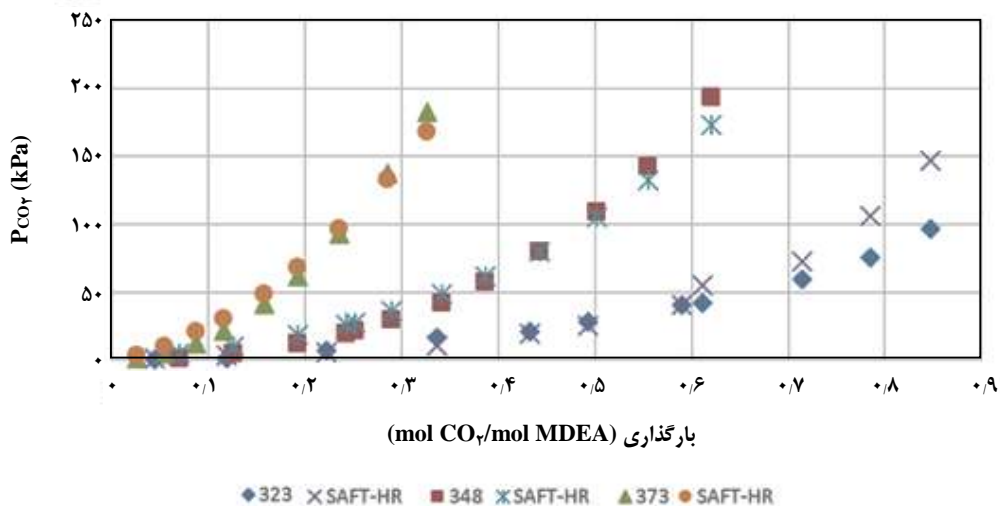
عبارتند از: پارامترهای برهم‌کنش زیرسامانه‌های دو جزئی. به منظور تعیین پارامترها باید تابع هدف موجود در رابطه (۲۰) کمینه شود.

$$OF = \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{CO_2,i}^{calc} - P_{CO_2,i}^{exp}}{P_{CO_2,i}^{exp}} \right| \quad (20)$$

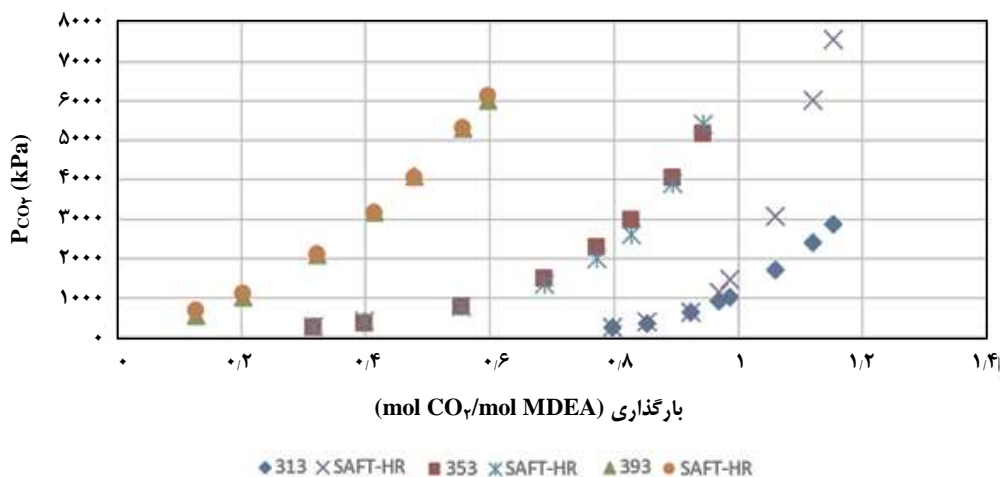
پارامترهای تنظیم‌شونده باید از طریق داده‌های حلالیت CO<sub>2</sub> در محلول آبی MDEA (جدول ۱) تعیین شود. با استفاده از فرضیه‌های به کار گرفته شده، پارامترهای تنظیم‌شونده برای دماهای گوناگون با کمینه کردن متوسط قدر مطلق خطای فشار جزئی کربن دی‌اکسید، توسط الگوریتم Nelder-Mead Simplex [۲۴] بهینه شدند. نتیجه‌های محاسبه‌ها بر اساس چهار عامل غلظت، بارگذاری، دما و نویسندگان در جدول ۳ آورده شده است. در این جدول خطا به دو صورت بیان شده است:

$$AAD\% = \frac{100}{np} \sum_{i=1}^{np} \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \quad \text{و} \quad BIAS\% = \frac{100}{np} \sum_{i=1}^{np} \frac{(P_{exp} - P_{cal})}{P_{exp}}$$

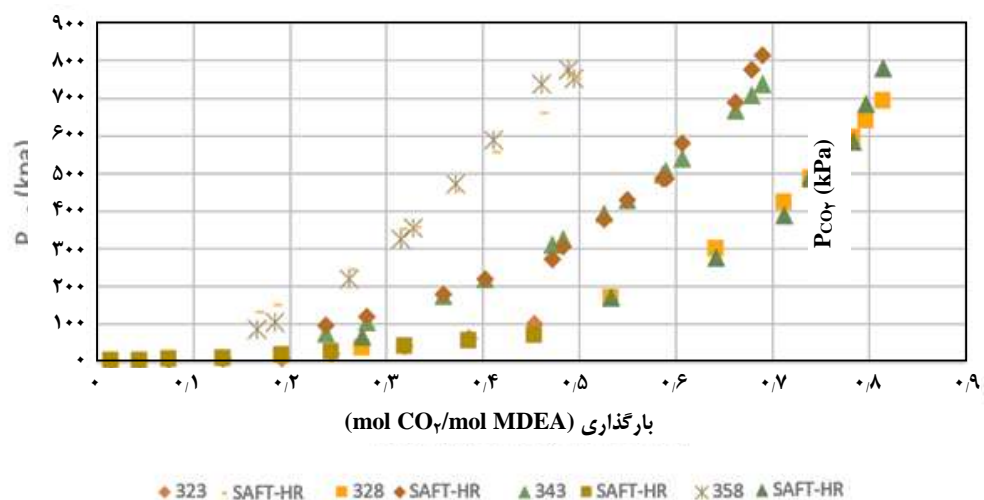
همان‌گونه که از جدول ۳ پیداست، بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار خطا به ترتیب مربوط به بارگذاری ۰/۱-۰/۱ و بیش‌تر از ۱ است.



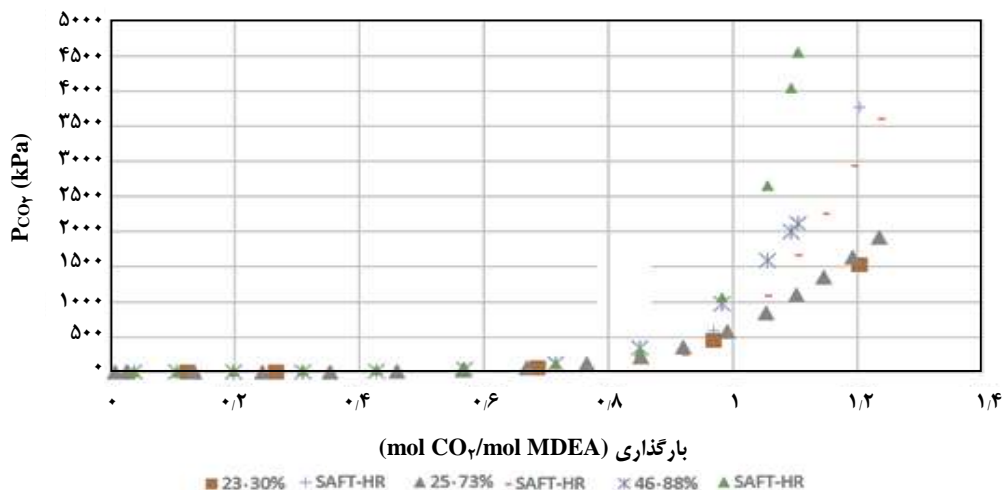
شکل ۱- حلالیت CO<sub>2</sub> بر حسب بارگذاری در محلول آبی ۲۰/۵ درصد وزنی MDEA در دماهای ۳۲۳-۳۴۸-۳۷۳ کلوین.



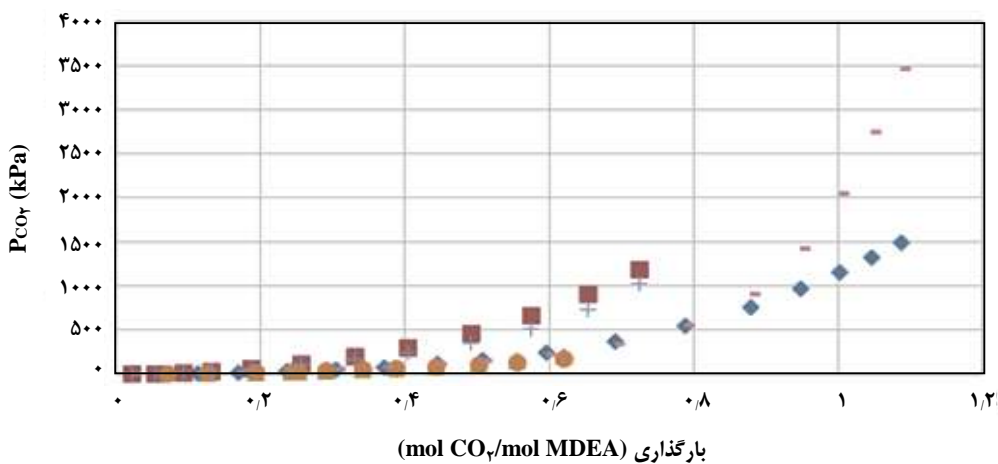
شکل ۲- حلالیت CO<sub>2</sub> بر حسب بارگذاری در محلول آبی ۴۸/۸ درصد وزنی MDEA در دماهای ۳۱۳-۳۵۳-۳۹۳ کلوین.



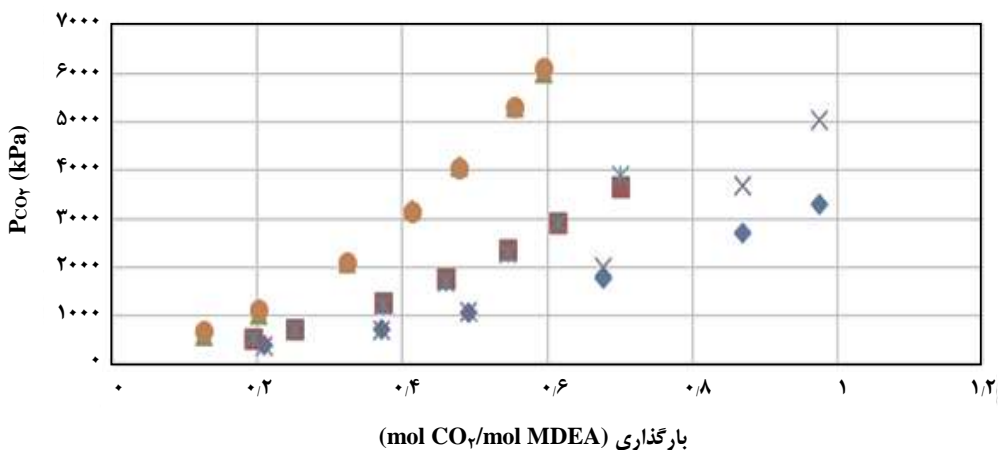
شکل ۳- حلالیت CO<sub>2</sub> بر حسب بارگذاری در محلول آبی ۵۰ درصد وزنی MDEA در دماهای ۳۲۳-۳۲۸-۳۴۳-۳۵۸ کلوین.



شکل ۴- حلالیت CO<sub>2</sub> در محلول آبی MDEA با درصد‌های وزنی گوناگون و در دمای ۳۱۳ کلوین.



شکل ۵- حلالیت CO<sub>2</sub> در محلول آبی MDEA با درصد‌های وزنی گوناگون و در دمای ۳۴۸ کلوین.



شکل ۶- حلالیت CO<sub>2</sub> در محلول آبی MDEA با درصد‌های وزنی گوناگون و در دمای ۳۹۳ کلوین.

به منظور تعیین اثر غلظت MDEA بر نتیجه‌های محاسبه‌ها تعادلی حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA، در غلظت‌های گوناگون MDEA و دماهای ثابت ۳۱۳-۳۴۸-۳۹۳ کلوین محاسبه‌های صورت گرفته و با داده‌های ارایه شده در مقاله‌ها مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود، نتیجه‌های محاسبه‌ها توافق قابل پذیرشی با داده‌های آزمایشگاهی دارند.

### نتیجه گیری

همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد جذب گازهای اسیدی توسط محلول‌های آبی آلکانول آمین طی دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول گاز اسیدی از فاز گاز به فاز مایع منتقل می‌شود. در مرحله دوم گاز اسیدی جذب شده با محلول آمین واکنش شیمیایی می‌دهد و گونه‌های یونی تشکیل می‌شوند. در این پژوهش از معادله حالت SAFT-HR برای مدل‌سازی ترمودینامیکی حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA استفاده شد. داده‌های اولیه از مقاله‌های مرتبط استخراج و جمع‌آوری شد، از این داده‌ها به منظور تعیین پارامترهای مدل استفاده شد. روش انجام محاسبه‌ها به این ترتیب بود که با مشخص بودن دما، غلظت محلول آبی آلکانول آمین و مقدار بارگذاری کربن دی‌اکسید در فاز مایع، فشار تعادلی کربن دی‌اکسید یا فشار کل محلول توسط روش محاسباتی نقطه جوش محاسبه شد.

درصد متوسط قدرمطلق خطای نسبی (AAD%) در دماهای ۲۹۸، ۳۱۳، ۳۲۳، ۳۲۸، ۳۳۳، ۳۴۳، ۳۴۸، ۳۵۳، ۳۵۸، ۳۷۳، ۳۹۳، ۴۱۳ کلوین برابر با ۴۷/۴۵، ۳۹/۹، ۳۶/۵، ۸/۸، ۱۷/۶، ۶/۶، ۲۹/۲، ۱۰/۵، ۱۰/۷، ۲۷/۲، ۶/۴، ۴/۵ درصد است و متوسط قدر مطلق خطای نسبی برابر با ۲۷/۹ درصد است.

### فهرست نمادها

a	پارامتر انرژی در معادله حالت
b	پارامتر حجم در معادله حالت
A	انرژی هلمهولتز
D	ثابت دی‌الکتریک
e	بار الکترونی، $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$
f	فوکاسیته

جدول ۳- خطاهای پیش‌بینی حلالیت کربن دی‌اکسید در محلول آبی MDEA توسط معادله حالت SAFT-HR بر اساس چهار متغیر غلظت، بارگذاری، دما و نویسندگان.

دسته بندی	تعداد داده‌ها	AAD% (SAFT-HR)	BIAS%
درصد وزنی MDEA			
۱۸-۲۶	۱۳۵	۳۱/۳۳	۱۷/۹۴
۳۲	۴۴	۱۹/۹	-۰/۱
>۴۵	۱۱۴	۲۶/۹	۱۷
بارگذاری دی‌اکسید کربن			
<۰/۰۱	۲	۸۸/۶	۸۸/۶
۰/۰۱-۰/۱	۳۴	۵۹/۲۷	۵۹/۲۷
۰/۱-۱	۲۱۶	۱۹/۳۰	۱/۶۱۲
>۱	۴۱	۴۴/۳	۴۴/۳
دما (کلوین)			
۲۹۸	۳۲	۴۷/۴۵	۲۳/۴۳
۳۱۳	۶۸	۳۹/۹	۲۱/۴
۳۲۳	۲۰	۳۶/۵	۲۲/۵
۳۲۸	۱۰	۸/۸	۴/۶
۳۳۳	۱۶	۱۷/۶	-۲/۰
۳۴۳	۱۴	۶/۶	۲/۵
۳۴۸	۵۰	۲۹/۲	۲۱/۲
۳۵۳	۸	۱۰/۵	-۰/۳
۳۵۸	۱۰	۱۰/۷	۵/۷
۳۷۳	۳۴	۲۷/۲	۱۲/۵
۳۹۳	۲۰	۶/۴	۴/۲
۴۱۳	۱۱	۴/۵	۲/۴
نویسندگان			
Lemoine et al. [25]	۱۳	۳۲/۱۳	۱۸/۵
Sidi-Boumedine et al. [26]	۷۷	۴۲/۷	۲۳/۳
Mamun et al. [27]	۳۴	۸/۴	۴/۱
Kuranov et al. [28]	۷۸	۱۹/۸	۳/۷
Rho et al. [29]	۵۸	۳۲/۷	۲۶
Kamps et al. [83]	۲۸	۱۹/۴	۹/۰
MacGregor and Mather [31]	۵	۴۰/۸	۲۶/۹
Overall	۲۹۳	۲۷/۹	۱۴/۹



$\rho$	دانسیتته مولی	g	تابع توزیع شعاعی
$\sigma$	قطر ملکول	G	انرژی آزاد گیبس، kJ/kmol
$\phi$	ضریب فوگاسیتته	I	قدرت یونی
$\gamma$	ضریب فعالیت	k	ثابت بولتزمن
$\varepsilon_0$	هدایت الکتریکی خلاء، $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J.M}$	k <sub>ij</sub>	پارامتر برهمکنش دوتایی
		m	تعداد واحدهای منومری
	<b>بالانویس</b>	M	تعداد سایت‌های تجمع روی ملکول
res	کمیت باقیمانده	N	تعداد ملکول‌ها
hs	کره سخت	N <sub>A</sub>	عدد آووگادرو
disp	پراکندگی	p	فشار
assos	تجمع یا همبستگی	R	ثابت جهانی گازها
SW	چاه مربعی	T	دما
sat	کمیت اشباع	u	پتانسیل برهمکنش بین ملکولی
l	حالت مایع	v	حجم مولی
		V	حجم کل
	<b>پایین‌نویس</b>	x	کسر مولی
a	آنیون	X	کسر سایت‌های بدون پیوند
c	کاتیون	Z	ضریب تراکم پذیری
calc	کمیت محاسباتی	z	بار یون
exp	کمیت آزمایشگاهی		
i,j	اندیس‌های تکرار		
w	آب	$\Delta$	<b>حروف یونانی</b> قدرت پیوند تجمع
		$\kappa$	حجم پیوند تجمع
		$\varepsilon$	انرژی پیوند تجمع
		$\eta$	کسر پرشدگی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۲۳

**مراجع**

- [1] Saghafi H., Arabloo M., Modeling of CO<sub>2</sub> solubility in MEA, DEA, TEA, and MDEA aqueous solutions using AdaBoost-Decision Tree and Artificial Neural Network, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **58**: 256-265 (2017).
- [2] Stewart C., Hessami M.-A., A study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration—the Sustainability of a Photosynthetic Bioreactor Approach, *Energy Conversion and Management*, **46**(3): 403-420 (2005).

- [3] Constantinou A., Barrass S., Gavriilidis A., [CO<sub>2</sub> Absorption in Polytetrafluoroethylene Membrane Microstructured Contactor Using Aqueous Solutions of Amines](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(22): 9236-9242 (2014).
- [4] Nwaoha C., Saiwan C., Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Rongwong W., Al-Marri M.J., Benamor A., [Carbon Dioxide \(CO<sub>2</sub>\) Capture Performance Of Aqueous Tri-Solvent Blends Containing 2-amino-2-methyl-1-propanol \(AMP\) and Methyldiethanolamine \(MDEA\) Promoted by Diethylenetriamine \(DETA\)](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **53**: 292-304 (2016).
- [5] Ghalib L., Ali B.S., Ahri W.M., Mazari Sh., Saeed M., [Modeling the Effect of Piperazine on CO<sub>2</sub> Loading in MDEA/PZ Mixture](#), *Fluid Phase Equilibria*, **434**: 233-243 (2017).
- [6] Afsharpour A., Haghtalab A., [Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous N-Methyldiethanolamine Solution Using Electrolyte Modified HKM Plus Association Equation of State](#), *Fluid Phase Equilibria*, **433**: 149-158 (2017).
- [7] Uyan M., Sieder G., Ingram T., Held Ch., [Predicting CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions with Epc-SAFT](#), *Fluid Phase Equilibria*, **393**(0): 91-100 (2015).
- [8] Park S.-B., Lee H., [Vapor-liquid Equilibria for the Binary Monoethanolamine+ Water and Monoethanolamine+Ethanol Systems](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **14**(2): 146-148 (1997).
- [9] 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](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **82**(0): 143-155 (2015).
- [10] Zhao B., Liu F., Cui Z., Liu Ch., Yue H., Tang S., Liu Y., Lu H., Liang B., [Enhancing the Energetic Efficiency of MDEA/PZ-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for a 650 MW Power Plant: Process Improvement](#). *Applied Energy*, **185**, Part 1: p. 362-375 (2017).
- [11] Kent R.L., Elsenberg B., [Better Data for Amine Treating](#), *Hydrocarbon Processing*, **55**(2): 87-90 (1976).
- [12] Mondal B.K., Bandyopadhyay S.S., Samanta A.N., [Experimental measurement and Kent-Eisenberg Modelling of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Mixture of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Hexamethylenediamine](#). *Fluid Phase Equilibria*, 437: 118-126 (2017).
- [13] Deshmukh R.D., Mather A.E., [A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions](#), *Chemical Engineering Science*, **36**(2): 355-362 (1981).
- [14] Haghtalab A., Dehghani Tafti M., [Electrolyte UNIQUAC–NRF Model to Study the Solubility of Acid Gases in Alkanolamines](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**(18): 6053-6060 (2007).

- [15] Fakouri Baygi S., Pahlavanzadeh H., [Application of the Perturbed Chain-SAFT Equation of State for Modeling CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Monoethanolamine Solutions](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **93**(0): 789-799 (2015) .
- [16] Pahlavanzadeh H., Fakouri Baygi S., [Modeling CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions by Perturbed Chain-SAFT Equation of State](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **59**(0): 214-221 (2013).
- [17] Haghtalab A., Mazloumi S.H., [Electrolyte cubic Square-Well Equation of State for Computation of the Solubility CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in Aqueous MDEA Solutions](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49**(13): 6221-6230 (2010).
- [18] Huang S.H., Radosz M., [Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29**(11): 2284-2294 (1990).
- [19] Huang S.H., Radosz M., [Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**(8): 1994-2005 (1991).
- [20] Al-Rashed O.A., Ali S.H., [Modeling the Solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in DEA-MDEA Alkanolamine Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model](#), *Separation and Purification Technology*, **94**(0): 71-83 (2012).
- [21] Chen S.S., Kreglewski A., [Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids](#), *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **81**(10): 1048-1052 (1977).
- [22] Tan S.P., Adidharma H., Radosz M., [Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(21) : 8063-8082 (2008).
- [23] Smith W.R., Missen R.W., [Strategies for Solving the Chemical Equilibrium Problem and an Efficient Microcomputer-Based Algorithm](#), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **66**(4): 591-598 (1988).
- [24] Lagarias J.C., Reeds J.A., Wright M.H., Wright E., [Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions](#), *SIAM J. on Optimization*, **9**(1): 112-147 (1998).
- [25] Lemoine B., Li Y.G., Cadours R., Bouallou C., Richon D., [Partial Vapor Pressure of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Over Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *Fluid Phase Equilibria*, **172**(2): 261-277 (2000).
- [26] Sidi-Boumedine R., Horstmann S., Fischer K., Provost E., Fürst W., Gmehling J., [Experimental Determination of Carbon Dioxide Solubility Data in Aqueous Alkanolamine Solutions](#), *Fluid Phase Equilibria*, **218**(1): 85-94 (2004).
- [27] Ma'mun S., Nilsen R., Swendsen H.F., Juliussen O., [Solubility of Carbon Dioxide in 30 Mass % Monoethanolamine and 50 Mass % Methyldiethanolamine Solutions](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **50**(2): 630-634 (2005).
- [28] Kuranov G., Rumpf B., Smirnova N.A., Maurer G., [Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Temperature Range 313-413 K at Pressures up to 5 MPa](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**(6): 1959-1966 (1996).

- [29] Rho, S.-W., Yoo K.P., Lee J.S., Nam S.Ch., Son J.K., Min B.M., [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **42**(6): 1161-1164 (1997).
- [30] Kamps Á.P.-S., Balaban A., Jödecke M., Kuranov G., Smirnova N.A., Maurer G., [Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine at Temperatures from 313 to 393 K and Pressures up to 7.6 MPa: New Experimental Data and Model Extension](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**(2): 696-706 (2000).
- [31] MacGregor R.J., Mather A.E., [Equilibrium Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> and Their Mixtures in a Mixed Solvent](#). *Can. J. Chem. Eng.*, **69**: 1357-1366 (1991).