

مطالعه تجربی جذب کربن دی‌اکسید در حلال مونواتانول آمین با استفاده از روش سطح پاسخ

امیرحسین محسنی^۱، احد قائمی^{۲*}

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 دی‌اکسید کربن یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های محیط زیست است که با تغییر آب و هوا می‌تواند خسارات جبران‌ناپذیری وارد کند؛ از این رو حل این معضل نیاز به توجهی جدی دارد. در حال حاضر جذب شیمیایی CO_2 با محلول‌های آبی آلکانوآمیسی متداول‌ترین روش تجاری جداسازی با بازدهی بالا در صنعت است. در میان روش‌های مختلف حذف گاز دی‌اکسید کربن از گازهای دودکش، فرایند جذب واکنش‌دار با حلال آبی مونواتانول آمین (MEA)، مهم‌ترین گزینه در کاربردهای صنعتی سال‌های اخیر بوده است. در این تحقیق از حلال MEA برای بررسی میزان جذب CO_2 استفاده شده است. محدوده تجربی مؤلفه‌های 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 چندجمله‌ای درجه دو با روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شده است. همچنین برای یافتن بیشینه مقدار بارگیری و درصد جذب تحت شرایط بهینه، بهینه‌سازی 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

کلیدواژه‌ها: دی‌اکسید کربن،

محلول آبی مونواتانول آمین، روش

سطح پاسخ

۱. مقدمه

انتشار گاز دی‌اکسید کربن حاصل از مصرف سوخت‌های فسیلی و معدنی باعث به‌خطراتادن شرایط جوی جهان و گرم شدن کره زمین می‌شود. امروزه بیش از نود درصد انرژی مورد نیاز دنیا از راه سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود که موجب افزایش میزان CO_2

به‌عنوان گاز گلخانه‌ای شده است. با توجه به این واقعیت که گاز دی‌اکسید کربن مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای و به‌تنهایی بیش از هشتاد درصد آن است، کاهش و کنترل میزان این گاز در هواکره بسیار ضروری است. تاکنون فناوری‌های گوناگونی برای حذف و کاهش گاز دی‌اکسید کربن به کار رفته است که هر کدام از آنها شرایط عملیاتی مختلفی دارند [۱]. برای حذف و ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسید کربن سه روش کلی شامل حذف پیش احتراق، فرایند

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

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 CO₂ 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 CO₂ را افزایش می دهد و افزایش دما باعث کاهش در میزان جذب CO₂ می شود [۱۸]. قائمی و میرزائی با استفاده از محلول های MEA و MDEA-MEA^۱ 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

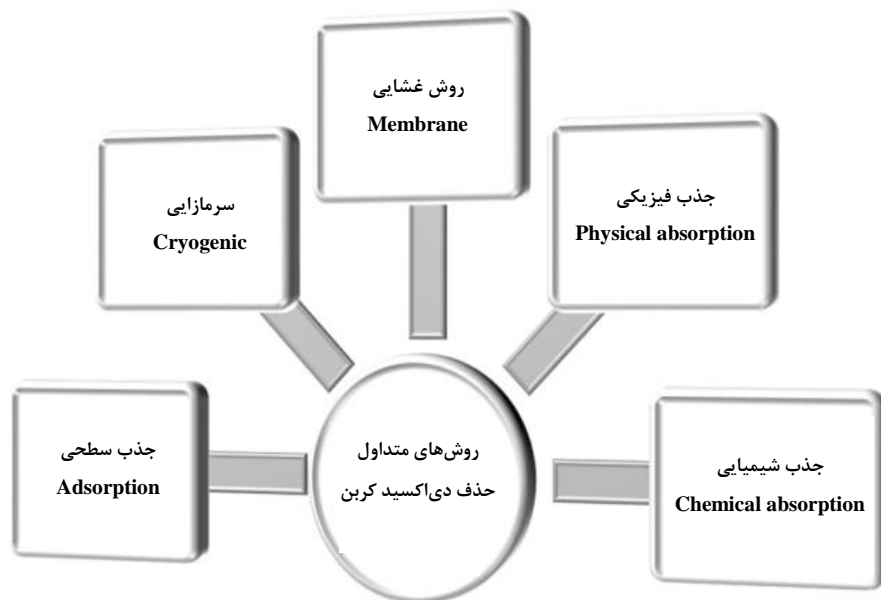
جذب شیمیایی با آلکانو آمین ها یگانه فناوری حذف پس احتراق در مقیاس صنعتی است؛ آمین ها انتخاب پذیر، برگشت پذیر، نسبتاً غیر فرار و ارزان و دارای واکنش پذیری بالا هستند. محلول های آلکانو آمینی که در فرایندهای صنعتی حذف دی اکسید کربن استفاده می شوند شامل مونو اتانول آمین، دی اتانول آمین، متیل پروپانول، دی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

سوخا 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ از گاز دودکش است؛ در واقع در فرایند جذب، گاز دودکش در تماس با حلال مایع قرار می گیرد و CO₂ 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 CO₂ را در حلال های دی اتیل آمین، MEA^۱، PZ^۲ و EDA^۳ 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

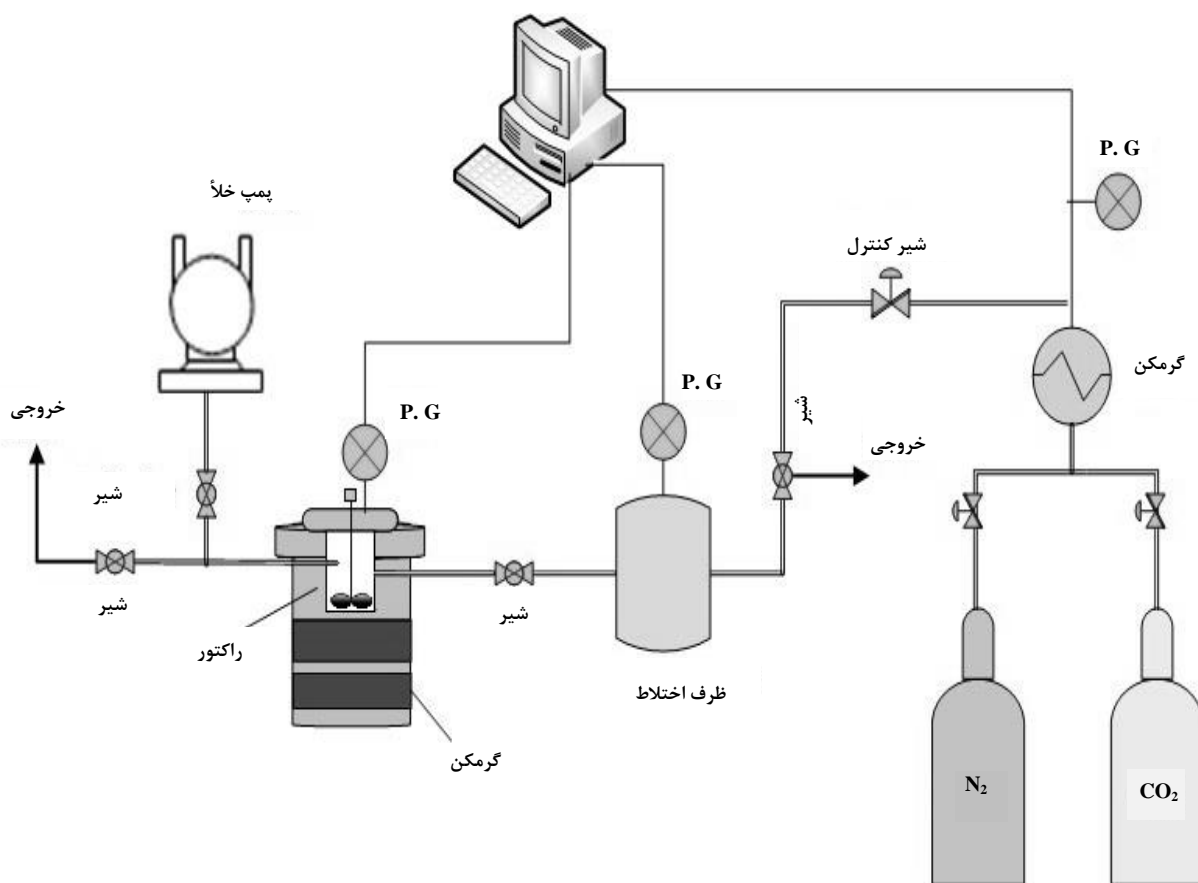
جدول ۱. خواص حلال به کار رفته در آزمایش.

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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂

درصد جذب CO₂ به وسیله معادله (۱) حساب می‌شود؛ به طوری که P_f و P_i 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 CO₂ به صورت مول CO₂ 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 CO₂ با حلال مونواتانول آمین است؛ از این رو داده‌های تجربی بارگیری و درصد جذب CO₂ 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 CO₂ را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ در طراحی آزمایش‌های مربوطه شرایط مناسبی برای حذف CO₂ 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. همان‌طور 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 CO₂ 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 _{MFA}	درصد وزنی	۲/۵	۸/۵

جدول ۳. نتایج تجربی جذب دی‌اکسیدکربن با حلال مونواتانول‌آمین.

درصد جذب (R) (%)	بارگیری CO ₂	C _{MFA} (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 $\alpha, +1, 0, -1, -\alpha$ ارائه می‌شود که α 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 ε 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) β_0 یک ترم ثابت، β_i و β_j ضرایب مؤلفه‌های خطی، β_{ij} ضرایب مؤلفه‌های تعاملی، β_{ii} و β_{jj} ضرایب مؤلفه‌های درجه دو و ε 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 CO₂ برحسب (mol CO₂/mol solvent) و درصد جذب CO₂ 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

۵. نتایج و بحث

بر اساس نتایج به دست آمده در جدول (۲) بارگیری و درصد جذب CO₂ 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 باقی مانده از آزمایش‌های تجربی قابل توجه است یا خیر؟ این نتیجه از اطلاعات داده شده 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 A² ترم‌های مهم محسوب می‌شوند و متغیرهای پاسخ را به صورت قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار می‌دهند.

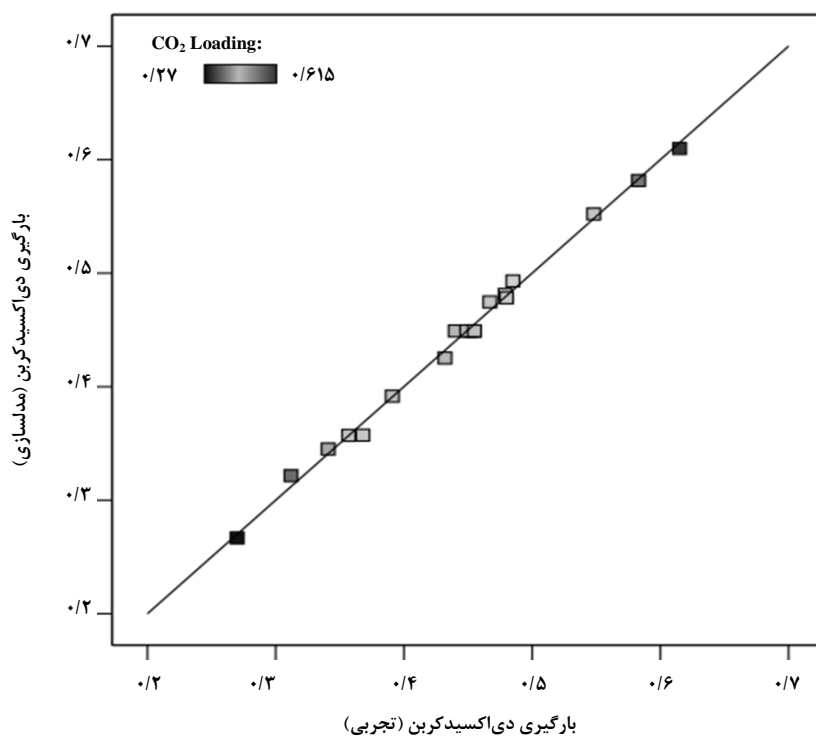
برای اینکه سطح پاسخ به دست آمده قابل قبول باشد لازم است ضریب تبیین تعدیل شده (R²_{adj}) و ضریب تبیین پیش‌بینی (R²_{pred}) بیشتر از ۰/۵ باشد که برای الگوی درجه دو به ترتیب برابر ۰/۹۹۱۴ و ۰/۹۷۱۲ است و در محدوده مطلوب قرار دارند، هم‌چنین به دلیل کمتر بودن اختلافشان از ۰/۲ در تطابق خوبی باهم قرار دارند. هرچقدر مقدار ضریب تبیین (R²) به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد برای الگوی طراحی شده بهتر است که مقدار R² برای این الگو برابر با ۰/۹۹۵۵ است که مناسب و منطقی است. معادله برحسب مؤلفه‌های واقعی می‌تواند برای پیش‌بینی پاسخ‌ها در سطوح داده شده 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 به دست آمده، رفتار پاسخ را در محدوده تجربی به عنوان 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.

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

رابطه بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده برای بارگیری CO₂ در شکل (۳) نشان داده شده است؛ مقادیر تجربی بارگیری CO₂ 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 CO₂ 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 _{MEA}	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 ²	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۱۴	۱	۲۲/۲۱	۰/۰۰۰۸
B ²	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۱۸۶۴	۰/۶۷۵۱
C ²	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		

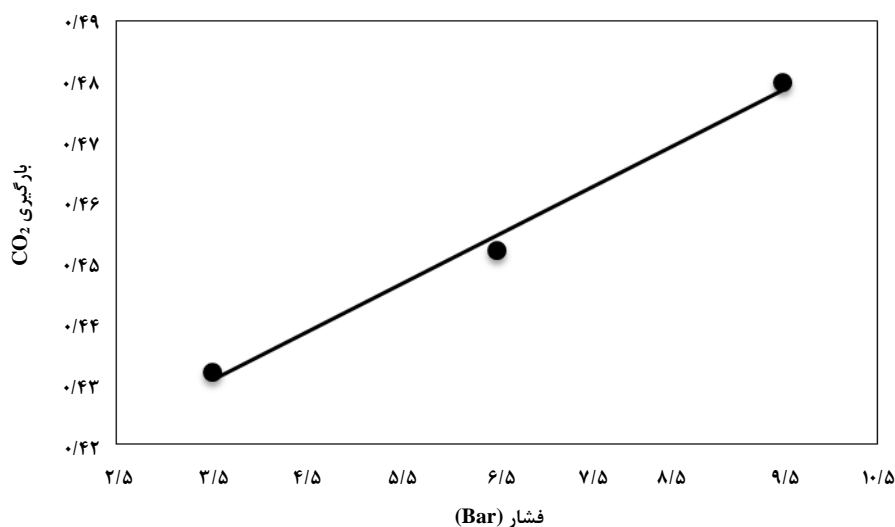


شکل ۳. مقایسه مقادیر تجربی و تخمینی بارگیری CO₂ در حلال MEA.

واضح است که بارگیری با افزایش فشار جزئی CO₂ افزایش می‌یابد؛ بنابراین فشار دارای تأثیر مثبت بر بارگیری CO₂ است. در حقیقت افزایش فشار جزئی CO₂ میزان CO₂ 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 CO₂، 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 CO₂ در برابر فشار را نشان می‌دهد. بیشترین بارگیری در فشار ۹/۵ بار مشاهده شده است؛



شکل ۴. اثر فشار بر بارگیری CO₂ در دمای ۳۱۳ کلوین و غلظت حلال ۵/۵ درصد وزنی.

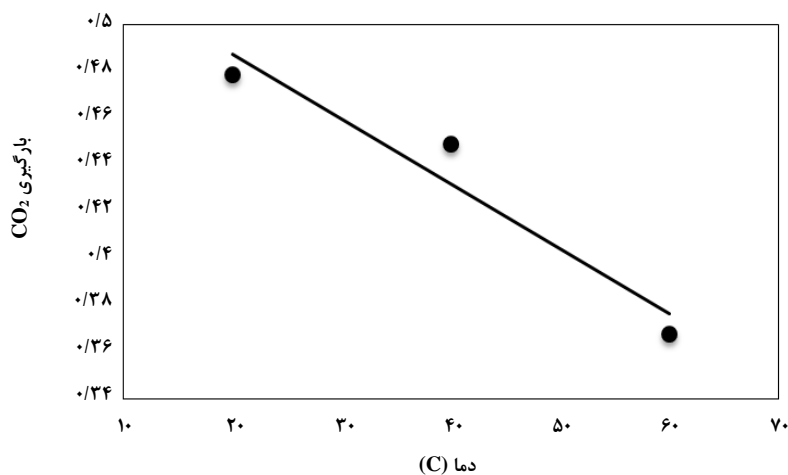
۳-۵ تأثیر دما

شکل (۵) نتایج حاصل از تأثیر دما بر بارگیری CO_2 را در حلال MEA با ۵/۵ درصد وزنی MEA در فشار ۶/۵ بار نشان می‌دهد. آزمایش‌های مقایسه‌ای 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 می‌دهد که افزایش دما در شرایطی که مؤلفه‌های دیگر ثابت باشند دارای تأثیر منفی بر بارگیری CO_2 است و میزان جذب CO_2 به تدریج کاهش می‌یابد. این نتایج به دلیل فشار بخار بالا در دمای بالا است که منجر به بارگیری کمتر CO_2 می‌شود. این امر

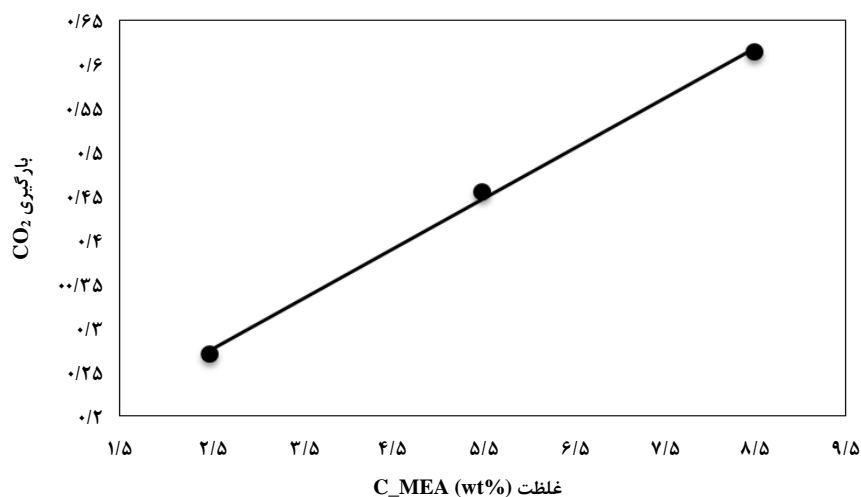
نشان‌دهنده گرمازا بودن واکنش به وسیله این حلال است که با افزایش درجه حرارت میزان جذب CO_2 کاهش می‌یابد.

۴-۵ تأثیر غلظت حلال

شکل (۶) نتایج حاصل از تأثیر غلظت بر بارگیری CO_2 را در غلظت‌های ۲/۵، ۵/۵ و ۸/۵ درصد وزنی حلال MEA، فشار ۶/۵ بار و دمای ۳۱۳ کلوین نشان می‌دهد. با توجه به نمودار با افزایش غلظت حلال، میزان بارگیری افزایش می‌یابد. بنابراین هرچه درصد غلظت حلال افزایش پیدا کند مول‌های بیشتری از CO_2 را جذب می‌کند و همچنین مقدار درصد جذب را افزایش می‌دهد.



شکل ۵. اثر دما بر بارگیری CO_2 در دمای فشار ۶/۵ بار و غلظت حلال ۵/۵ درصد وزنی.

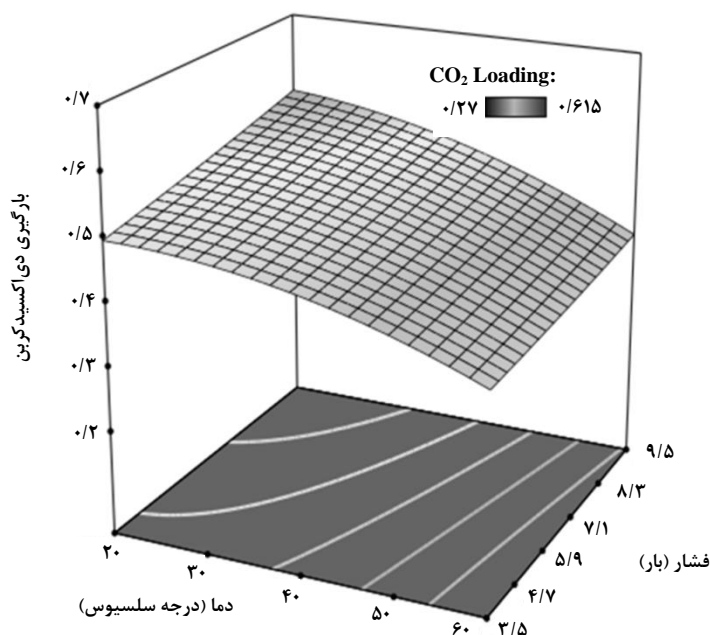


شکل ۶. اثر غلظت حلال بر بارگیری CO_2 در دمای ۳۱۳ کلوین و فشار ۶/۵ بار.

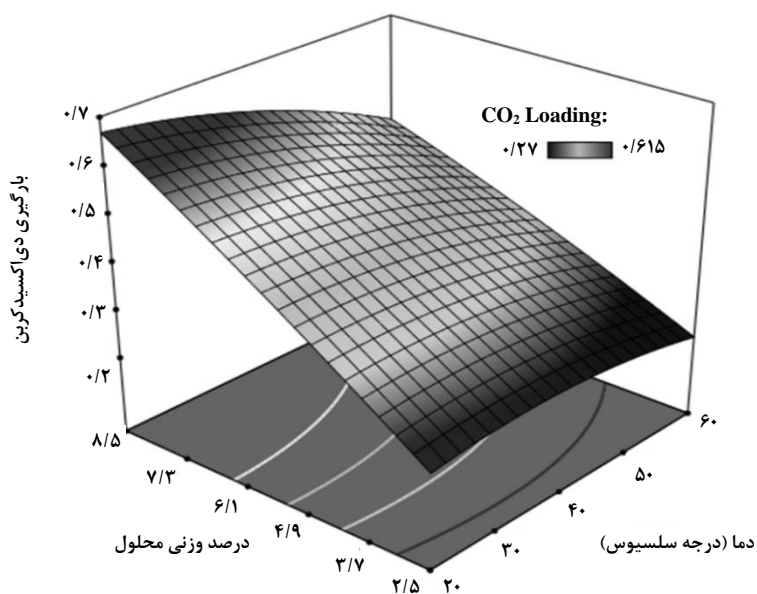
۵-۵ ارزیابی تأثیر مؤلفه‌ها با RSM

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 CO_2 و تعاملات بین متغیرها با استفاده از CCD در نمودارهای سه‌بعدی نشان داده شده است. شکل‌های (۷) و (۸) نمودارهای سه‌بعدی بارگیری CO_2 را به صورت تابعی از شرایط عملیاتی

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 به طور هم‌زمان بر جذب 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.



شکل ۷. بارگیری CO_2 در حلال MEA برحسب دما و فشار در غلظت ۵/۵ درصد وزنی.



شکل ۸. بارگیری CO_2 در حلال MEA برحسب دما و غلظت حلال در فشار ۶/۵ بار.

۵-۶ بهینه‌سازی

برای مؤثر واقع شدن فرایند جذب لازم است که CO₂ بارگیری نسبتاً بالایی داشته باشد؛ علاوه بر جذب بالا باید توجیه اقتصادی نیز داشته باشد؛ از این رو یکی از اهداف اصلی این پروژه به دست آوردن مؤلفه‌های بهینه برای بیشینه کردن بارگیری CO₂ است. روش RSM برای بهینه‌سازی رایجی است که برای تعیین مقادیر بهینه متغیرها برای بهترین پاسخ بارگیری CO₂ استفاده می‌شود. به این ترتیب الگوی معادله درجه دوم برای رسیدن به بیشینه جذب CO₂ 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 CO₂ برای رسیدن به بهترین عملکرد، بیشینه انتخاب شدند. شرایط بهینه فرایند جذب CO₂ 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 به صورت در محدوده، حداکثر، حداقل، هدف و هیچ (برای پاسخ‌ها) به منظور دستیابی به خروجی بهینه شده برای مجموعه‌ای از شرایط استفاده شود. مقدار بیشینه بارگیری و درصد جذب CO₂ 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 مونواتانول آمین (درصد)	۷

۶. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق جذب دی‌اکسیدکربن در یک راکتور همزن‌دار ناپیوسته به وسیله حلال مونواتانول آمین انجام و اثر مؤلفه‌های دما، فشار و غلظت حلال بررسی شد. بر این اساس آزمایش‌های مختلفی برای بررسی اثر مؤلفه‌های عملیاتی به وسیله RSM طراحی شد و مقادیر عددی میزان بارگیری و درصد جذب CO₂ از نتایج آن‌ها به دست آمد. برای محلول آبی MEA مقدار بارگیری و درصد جذب

CO₂ به ترتیب در محدوده ۰/۶۱۵-۰/۲۷۰ و ۴۸/۶۵-۱۷/۸۱ درصد است. نتایج نشان داد که بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول آمین با افزایش فشار افزایش می‌یابد. همچنین بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول آمین با افزایش دما کاهش می‌یابد. به علاوه بارگیری دی‌اکسیدکربن در حلال مونواتانول آمین 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 CO₂ 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 CO₂ removal using Piperazine solution in a stirrer bubble column", International Journal of Greenhouse Gas Control, 63: pp. 226-240, (2017).

- [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)₂ and Ca (OH)₂ for CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ capture". *Environmental technology*, 36(1): pp. 19-25, (2015).
- [18] ذوالفقاری، س.، هنرور، د.، ب.، "بررسی تأثیر غلظت، دما و فشار بر حلالیت گاز CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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., CO₂ 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 CO₂ 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).