



Experimental Study of Post-Combustion CO₂ Capture Process Using Aqueous Solution of Triethanolamine Enhanced by L-Arginine in a Micro-Reactor

B. Valadian¹, P. Valeh-e-Sheyda^{2*}

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology

E-mail: p.valeh-sheyda@kut.ac.ir

Abstract

The present study investigates the performance of CO₂ absorption in the presence of amino acid L-arginine (ARG) as a promoter in an aqueous solution of triethanolamine (TEA) in a micro-reactor. In order to experimentally evaluate the absorption process, the aqueous solution of 30% TEA and a mixture of TEA and arginine were used in four concentrations of ARG-TEA (0+30 wt%), (4+26 wt%), (8+22 wt%), and (12+18 wt%) under the solvent flow rate of 3-9 ml/min and the inlet gas flow rate of 120-300 ml/min at the temperature of 45 °C. The experimental mass transfer performance was evaluated in terms of the overall volumetric gas-phase mass transfer coefficient (K_{GAV}), absorption efficiency (AE), and volumetric mass transfer flux (N_{AAV}). The results of this investigation illustrated that in the medium flow rate of solvent and gas, by increasing the arginine concentration in the aqueous solution (30 %wt TEA) up to 12 wt% in the TEA+ARG (12+18%wt), the values of K_{GAV} increased from 11.09 to 83.37 kmol/m³ kPah so that the absorption efficiency improves up to about 40%.

Received: 18 September 2022

Accepted: 30 November 2022

Page Number: 124-136

Keywords:

Carbon Dioxide,
Arginine,
Triethanolamine,
Overall Mass Transfer
Coefficient,
Micro-Reactor

Please Cite this Article Using:

Valadian, B., & Valeh-e-Sheyda, P. (2023). Experimental Study of Post-Combustion CO₂ Capture Process Using Aqueous Solution of Triethanolamine Enhanced by L-Arginine in a Micro-Reactor. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 124-136, [In Persian].



بررسی آزمایشگاهی فرایند جذب کربن دی‌اکسید پس - احتراقی با استفاده از محلول آبی تری‌اتانول آمین اصلاح شده با ال - آرژنین در میکروراکتور

بیثا ولدیان^۱، پیوند والۀ شیدا^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه

پیام نگار: p.valeh-sheyda@kut.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۹
شماره صفحات: ۱۲۴ تا ۱۳۶

کلیدواژه‌ها:

جذب،
دی‌اکسیدکربن،
تری‌اتانول آمین،
ال - آرژنین،
ضریب کلی انتقال جرم،
میکروراکتور

مطالعه حاضر، عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن را در حضور اسید آمینه ال - آرژنین به‌عنوان بهبوددهنده در محلول آبی تری‌اتانول آمین (TEA) در یک میکروراکتور بررسی می‌کند. برای بررسی آزمایشگاهی فرایند جذب، از محلول آبی (۳۰+۰ درصد وزنی) ARG-TEA و مخلوط TEA و آرژنین در غلظت‌های (۲۶+۴ درصد وزنی) ARG-TEA، (۸+۲۲ درصد وزنی) و (۱۲+۱۸ درصد وزنی) تحت نرخ جریان حلال ۳-۹ میلی‌لیتر بر دقیقه و دبی‌گاز ورودی ۱۲۰-۳۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در دمای ۴۵ درجه سلسیوس استفاده شد. عملکرد انتقال جرم براساس مقادیر تجربی ضریب کلی انتقال جرم حجمی بر مبنای فاز گاز (KGaV)، بازده جذب (AE) و شار انتقال جرم حجمی (NAaV) ارزیابی شد. نتایج این بررسی نشان داد که در دبی متوسط مایع و گاز، با افزایش غلظت آرژنین در محلول آبی تا ۱۲ درصد وزنی، مقادیر KGaV در محلول آبی حاوی ۳۰ درصد وزنی TEA از مقدار ۱۱/۰۹ به ۳۷/۸۳ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال در محلول (۱۸+۱۲ درصد وزنی) ARG-TEA بهبود می‌یابد، به طوری که تحت این شرایط بازده جذب تا حدود ۴۰ درصد افزایش یافت.

* کرمانشاه، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

ولدیان، بیثا، و والۀ شیدا، پیوند. (۱۴۰۲). بررسی آزمایشگاهی فرایند جذب کربن دی‌اکسید پس - احتراقی با استفاده از محلول آبی تری‌اتانول آمین اصلاح شده با ال - آرژنین در میکروراکتور، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۲۹)، ۱۳۶-۱۲۴.

۱. مقدمه

استفاده از سوخت‌های فسیلی و صنعتی شدن جهان طی سال‌های گذشته، منجر به افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو و یک نگرانی جهانی محسوب شده است. به منظور کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو و جلوگیری از تغییرات آب‌وهوایی، جذب شیمیایی دی‌اکسید کربن از جریان گاز به وسیلهٔ محلول‌های آبی آلکانول آمینی نوع اول و دوم، به عنوان یک فناوری مؤثر در صنایع شیرین‌سازی گاز طبیعی و نفت شناخته شده است.

تری اتانول آمین (TEA^۱) و متیل دی اتانول آمین (N-MDEA^۲) از آلکانول آمین‌های نوع سوم هستند که برخلاف محلول‌های آلکانول آمینی نوع اول و دوم که در اثر واکنش با CO₂ کربامات تشکیل می‌دهند و گرمای واکنش بالایی دارند، آلکانول آمین‌های نوع سوم، در اثر واکنش با CO₂ بایوکربنات تشکیل می‌دهند [۱]. این بدان معناست که گرمای واکنش نسبتاً کم با H₂S و CO₂ دارند و تا حد زیادی با هیدروکربن‌ها غیرقابل اختلاط هستند. علاوه بر این، برتری‌هایی نظیر، فشار بخار پایین، اتلاف کم حلال در طول فرایند جذب، مقاومت در برابر تخریب حرارتی و شیمیایی و میزان خوردگی کمتری دارند که این امکان را فراهم می‌سازد تا بار حرارتی جوش‌آور کمتر شود و به دنبال آن، هزینه‌های عملیاتی کاهش یابد [۲]. طبق گزارش‌ها، اگرچه حلال صنعتی تری اتانول آمین در مقایسه با سایر آلکانول آمین‌ها از میزان خوردگی کمتری برخوردار است، دارای کاستی‌هایی نظیر سرعت واکنش پایین، آهستگی میزان تشکیل یون‌های بایوکربنات در مقایسه با تشکیل یون کربامات به وسیلهٔ آمین‌های اولیه و ثانویه است. لذا، حضور مواد جای‌گزین به عنوان بهبوددهندهٔ ارتقای سینتیک کند جذب CO₂ و ترکیب خواص مطلوب آمین نوع سوم با سایر حلال‌ها توجه محققان را به خود جلب کرده است [۳].

در این میان، استفاده از اسیدهای آمینه، به عنوان یک فعال‌کنندهٔ شیمیایی و نیز یک افزودنی آلی سبز، در ترکیب با محلول‌های آبی آلکانول آمینی پیشنهاد شده است. اسیدهای آمینه، ترکیبات آلی حاوی آمین (NH₂) و گروه‌های عاملی کربوکسیل (COOH)، همراه با زنجیرهٔ جانبی (گروه R) مخصوص هر اسید آمینه هستند و از این حیث با کربن دی‌اکسید به طور سریع واکنش می‌دهند. اسیدهای

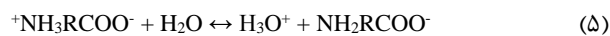
آمینه در مقایسه با آمین‌ها فشار بخار کمتری دارند و برخلاف آمین‌ها از سمیت کمتری برخوردارند [۴]. در مقایسه با آلکانول آمین‌ها کشش سطحی بالایی دارند، در برابر تجزیهٔ اکسایشی مقاوم‌اند، در طول فرایند جذب، خوردگی کمتری دارند [۵] و به انرژی کمتری برای احیا نیازمنداند. در این میان، آرژنین به عنوان یک زنجیرهٔ آلفاتیک سه کربنی با داشتن یک گروه آمین اولیه و یک گروه قوی گوانیدینیوم در زنجیرهٔ جانبی خود، دارای واکنش‌پذیری و ظرفیت جذب چشم‌گیری است که آن را از سایر گونه‌های اسید آمینه متمایز می‌سازد [۶].

در راستای استفاده از تماس‌دهنده‌های گاز-مایع نوین، فناوری میکروراکتور به عنوان یک فناوری با اختلاط مؤثر، سریع و زمان اقامت کوتاه می‌تواند ایمنی و بهبود کنترل فرایند را در مقایسه با دستگاه‌های متداول گاز-مایع فراهم سازد [۷]. مطالعهٔ آزمایشگاهی جذب شیمیایی CO₂ به وسیلهٔ محلول‌های آبی نمک‌های سدیم شامل ترونین، والین، آلانین و گلیسین نشان داد که سدیم گلیسینات در مقایسه با سایر نمک‌های اسید آمینه دارای بیشترین توانایی جذب دی‌اکسید کربن است. علاوه بر این، دی‌های بالای حلال و غلظت‌های بالاتر آن، مقادیر بالاتر ضریب انتقال جرم در فاز مایع را به دست می‌دهد [۸]. مشخصهٔ ضریب انتقال جرم جذب CO₂ در فاز مایع (K_{La}) به وسیلهٔ محلول آبی دوتایی MEA و N، N- دی اتیل اتانول آمین (DEEA^۳) در میکروکانال T- شکل در محدودهٔ ۳/۰۴ - ۲۰/۰۷ یک برثانه گزارش شد که در مقایسه با سایر تماس‌دهنده‌های گاز-مایع مرسوم ۲ الی ۳ برابر بیشتر است [۹]. محققان، عمل کرد انتقال جرم جذب CO₂ را به وسیلهٔ حلال‌های مخلوط TEA-MEA در بست‌های پر شده با جریان برگشتی تحت تأثیر متغیرهای فرایندی شامل غلظت آمین، دی‌های گاز و مایع را نیز بررسی کرده‌اند [۱۰]. علاوه بر این، سینتیک واکنش جذب CO₂ با استفاده از حلال‌های مخلوط (PZ) پپرازین^۴ TEA⁺ در غشای فیبر توخالی پلی‌وینیلیدین فلوراید در محدودهٔ دمایی ۳۰ تا ۱۰۹ درجهٔ سلسیوس و غلظت‌های معلوم نشان داد که ظرفیت جذب CO₂ با مخلوط آمینی TEA+PZ بیشتر به وسیلهٔ PZ کنترل می‌شود [۱۱]. مطالعهٔ حلالیت تعادلی دی‌اکسید کربن در مخلوط‌های آبی ARG+MDEA در دمای ۲۰ تا ۵۰ درجهٔ سلسیوس، در غلظت کل

3. N,N-Diethylethanolamine
 4. Piperazine

1. Triethanolamine
 2. Methyl-diethanolamine

در طی واکنش CO₂ با آمین نوع سوم، از آنجایی که TEA فاقد اتم هیدروژن متصل به نیتروژن است، قادر نیست به‌طور مستقیم با CO₂ واکنش دهد. لذا، به‌دلیل پیوند هیدروژنی بین آمین آزاد و آب، آمین بدون پروتون تنها به‌عنوان کاتالیست بازی عمل می‌کند و واکنش‌پذیری آب نسبت به CO₂ را برای تشکیل یون هیدروکسیل بالا می‌برد [۱۴]. با توجه به ساختار مولکولی اسید آمینه، سازوکار واکنش CO₂- اسید آمینه نیز مشابه سازوکار واکنش زوئتریون CO₂- آمین است؛ چنانچه اسید آمینه ARG (NH₃RCOO⁺)، که در آن R یک جای‌گزین آلی (زنجیره جانبی) است، در آب حل شود، گروه آمینه به‌طور کامل پروتونه خواهد شد (معادله (۵))، و کاربامات تشکیل می‌شود (معادله (۶)).



۲-۲ معرفی پاسخ‌ها

در حالت کلی، شار انتقال جرم حجمی (N_{Aav}) در حلال را می‌توان برحسب فشار کلی سامانه (P) و نیروی محرکه ($y_{A,G}^* - y_A^*$) به‌صورت ذیل تعریف کرد:

$$N_{Aav} = K_G a_V P (y_{A,G}^* - y_A^*) \quad (۷)$$

که در آن $y_{A,G}^*$ و y_A^* به ترتیب جزء مولی دی‌اکسیدکربن در فاز گازی و غلظت تعادلی دی‌اکسیدکربن در سطح مشترک هستند. av نیز به‌عنوان سطح مشترک بر واحد حجم (m^2/m^3) در نظر گرفته

۲ مول بر لیتر نشان داد که حلالیت CO₂ در فشارهای جزئی CO₂ زیر ۲۰ کیلو پاسکال با افزودن اسید آمینه ARG بهبود می‌یابد، حال آن‌که در فشار جزئی CO₂ بالای ۲۰ کیلو پاسکال، افزودن ARG باعث کاهش حلالیت CO₂ می‌شود [۱۲]. در اندازه‌گیری‌های تجربی حلالیت تعادلی کربن‌دی‌اکسید در محلول‌های DEA و DEA+ARG، با غلظت کل ثابت ۴۰ درصد وزنی در دماهای ۵۵-۹۰ درجه سلسیوس و در فشارهای کلی ۱-۳۸ بار معلوم شد که استفاده از ترکیب دوتایی (۳۰+۱۰ درصد وزنی) DEA+ARG، در مقایسه با محلول آبی DEA، بهبود حلالیت تعادلی CO₂ را به دنبال خواهد داشت و گواهی تأثیر مطلوب ال-آرژنین در سامانه‌های حاوی محلول‌های آبی آلکانول آمینی است [۱۳].

نظر به کاربردهای نوین ال-آرژنین و سایر اسیدهای آمینه قلیایی برای جذب دی‌اکسیدکربن پس‌احتراقی، اطلاعات موجود در خصوص اثربخشی اسید آمینه ال-آرژنین به‌عنوان حلال بر بهبود خواص انتقال جرم آلکانول آمین نوع سوم، تری‌اتانول آمین، در میکروراکتورها به‌خوبی شناخته شده نیست. از سوی دیگر، با وجود ظرفیت بالای انتقال جرم جذب CO₂ به‌وسیله حلال‌های مخلوط آلکانول آمینی و نیز کاربردهای صنعتی آن‌ها تاکنون مطالعه تجربی در زمینه فرایند انتقال جرم تری‌اتانول آمین-اسید آمینه انجام نگرفته است. در پژوهش حاضر، برای نخستین بار، عمل‌کرد جذب CO₂ با استفاده از حلال مخلوط تری‌اتانول آمین-آرژنین در یک میکروراکتور T- شکل در شرایط عملیاتی معین بررسی خواهد شد و تأثیر سه عامل غلظت آمین، غلظت اسید آمینه آرژنین، دبی محلول دوتایی آبی آمین+اسید آمینه و دبی جریان فاز گازی بر ضریب کلی انتقال جرم حجمی، شار انتقال جرم حجمی در فاز گاز و میزان جذب دی‌اکسیدکربن به‌طور تجربی مطالعه خواهد شد.

۲. تئوری

۲-۱ واکنش شیمیایی

نتایج واکنش شیمیایی CO₂ با ARG (NH₃RCOO⁺) و TEA (RR'R''N) به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود. همان‌طور که در معادلات (۱) و (۲)، مشاهده می‌شود، یون‌های کربنات و بی‌کربنات در سامانه‌های آبی با تجزیه CO₂ به آب تبدیل می‌شوند. در مرحله بعد، آب یونیزه شده، TEA پروتونه و جدا می‌شود. مطابق معادله (۴)

$$AE = \frac{Y_{in} - Y_{out}}{Y_{in}} \times 100 \quad (10)$$

$$N_A a_v = \frac{G}{z} (Y_{in} - Y_{out}) \quad (11)$$

در معادلات بالا، G سرعت جرمی گاز ورودی بر حسب کیلومول بر متر مکعب ساعت، Y_{in} و Y_{out} نسبت‌های مولی CO_2 ورودی و خروجی میکروکانال، P فشار بر حسب کیلوپاسکال، Z طول میکروراکتور بر حسب متر است.

۳. مواد و روش‌ها

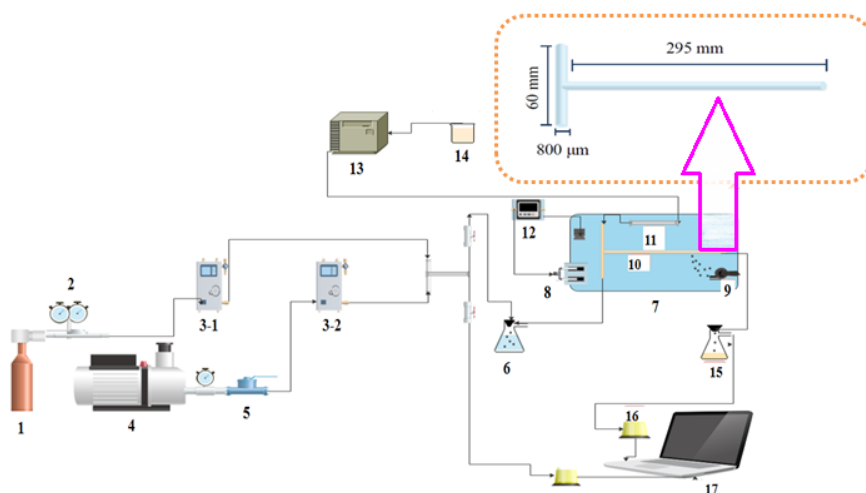
در مطالعه حاضر، گاز دی‌اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت البرزگازپارسیان، ایران تهیه شد. TEA با خلوص ۹۵ درصد از پتروشیمی شازند اراک، ایران خریداری شد. علاوه بر این، آرژنین با خلوص ۹۹/۰ درصد از شرکت مرک تهیه و استفاده شد. شکل (۱) نمودار گرافیکی دستگاه آزمایشگاهی جذب دی‌اکسیدکربن مورد استفاده را نمایش می‌دهد. مطابق شکل، یک میکروراکتور T- شکل از جنس پلاستیک شفاف با طول ۲۹۴ میلی‌متر و قطر ۸۰۰ میکرومتر استفاده شده است.

می‌شود [۱۵]. نظر به آن که فرایند جذب دی‌اکسیدکربن در هر طولی از میکروراکتور به المان dh روی می‌دهد، موازنه کلی جرم چنین تعریف می‌شود [۱۶]:

$$N_A a_v dh = G_I dY_A \quad (8)$$

که در آن Y_A و G_I به ترتیب نسبت مولی جزء A و دبی مولی گاز بی اثر تعریف می‌شوند. از ادغام معادلات (۷) و (۸)، می‌توان یک رابطه ساده برای محاسبه ضریب کلی انتقال جرم بر مبنای فاز گاز ($KGav$) ارائه کرد. در نهایت، ضریب کلی انتقال جرم حجمی بر مبنای فاز گاز ($KGav$) بر حسب کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال، شار انتقال جرم حجمی (N_{Aav}) بر حسب کیلومول بر متر مکعب ساعت) و بازده جذب دی‌اکسیدکربن (AE^1) به وسیله حلال TEA+ARG، مطابق معادلات (۹) تا (۱۱) به عنوان پاسخ معرفی شدند [۱۷].

$$KGav = \frac{G}{zP} \left\{ \ln \left(\frac{Y_{in}}{Y_{out}} \right) + (Y_{in} - Y_{out}) \right\} \quad (9)$$



شکل ۱. طرحواره دستگاه آزمایشگاهی جذب CO_2 با حلال TEA-ARG: ۱) کپسول CO_2 ۲) فشار سنج ۳-۱) تنظیم کننده جریان CO_2 (MFC) ۳-۲) تنظیم کننده جریان هوا (MFC) ۴) کمپرسور هوا ۵) شیر خروجی از کمپرسور ۶) ظرف مرطوب سازی گاز ۷) حمام آب ۸) هیتر ۹) پمپ گردش جریان آب ۱۰) میکروراکتور ۱۱) کویل گرمکن ۱۲) کنترل کننده دما ۱۳) پمپ پرستالیک ۱۴) مخزن حلال تازه (خوراک) ۱۵) جداکننده حلال خروجی ۱۶) سنسور اندازه گیری غلظت CO_2 ۱۷) رایانه.

Figure 1. Scheme of the laboratory set-up for CO_2 absorption by TEA-ARG solvent: 1) CO_2 capsule 2) Pressure gauge 3-1) CO_2 Mass Flow Controller (MFC) 3-2) Air Mass Flow Controller (MFC) 4) Air compressor 5) Compressor outlet valve 6) Gas humidification container 7) Water bath 8) Heater 9) Water circulation pump 10) Microreactor 11) Heating coil 12) Temperature controller 13) Peristaltic pump 14) Fresh solvent tank (feed) 15) Outlet solvent separator 16) CO_2 sensor 17) Computer.

آرژنین جای‌گزین آلکانول آمین شده‌است. مطابق شکل، در کلیه موارد، با کاهش غلظت تری‌اتانول آمین و به‌دنبال آن بالا رفتن سهم اسید آمینه در محلول، مقادیر بازده جذب و ضریب کلی انتقال جرم بر مبنای فاز گاز روند صعودی دارد. به‌طور خاص، در دبی حلال ۶ میلی‌لیتر بر دقیقه و دبی گاز ۲۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، با افزایش حضور آرژنین در محلول به ۱۸ درصد وزنی، مقادیر بازده جذب از ۳۶/۵۱ درصد به دو برابر خود یعنی به ۸۱/۱۳ درصد می‌رسد. لذا، غلظت بالاتر آرژنین، به‌منزله حضور مقادیر بالاتر گروه گوانیدینوم در زنجیره جانبی آرژنین است که باعث تسریع پروتون‌زدایی از کمپلکس CO_2 - اسید آمینه می‌شود و این امکان را فراهم می‌سازد تا ظرفیت جذب CO_2 افزایش یابد [۱۸]. این مورد مطابق با یافته‌های سایر محققان است، به‌طوری‌که مشاهده شد افزودن آرژنین حلالیت تعادلی دی‌اکسید کربن را در سامانه آبی $\text{DEA}+\text{ARG}$ بهبود می‌دهد [۱۳].

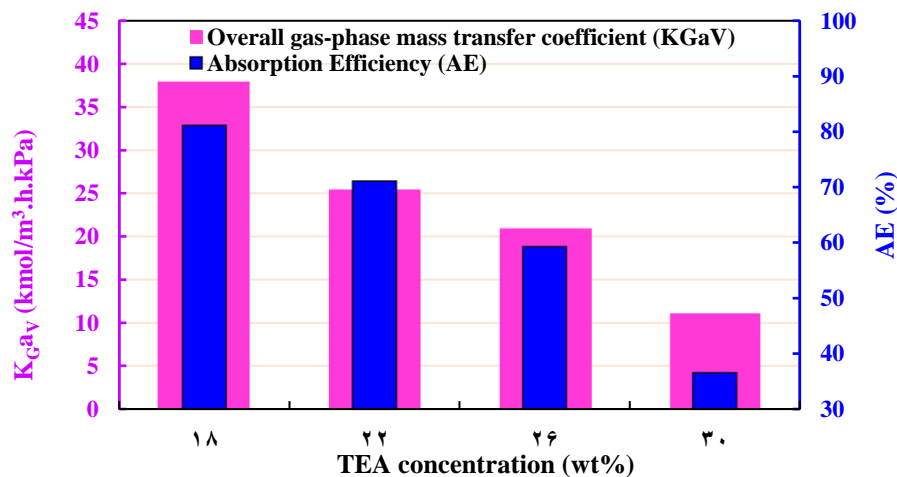
علاوه بر این، در دبی معلوم حلال و مخلوط گازی، ضریب کلی انتقال جرم حجمی در حلال آبی آلکانول آمینی، ($۰+۳۰$ درصد وزنی) $\text{TEA}+\text{ARG}$ ، مقدار ۳۶/۵۲ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال را به‌خود اختصاص داده‌است. با افزایش حضور اسید آمینه آرژنین در محلول به (۱۲+۱۸ درصد وزنی) $\text{TEA}+\text{ARG}$ ، مقدار ضریب کلی انتقال جرم حجمی با ۳/۴۱ برابر افزایش به ۸۱/۱۳ کیلومول بر متر

برای مطالعه عمل کرد جذب CO_2 به‌وسیله $\text{TEA}+\text{ARG}$ و به‌منظور شبیه‌سازی گاز حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، غلظت دی‌اکسید کربن کل در هوای ورودی در CO_2 با استفاده از کنترل‌کننده‌های دبی جریان در ۱۵ درصد حجمی ثابت شد. برای مرطوب‌سازی گاز خوراک با بخارهای محلول آبی $\text{TEA}+\text{ARG}$ ، جریان گاز از یک فلاسک حبابدار حاوی حلال عبور داده می‌شود. با تنظیم دمای میکرواکتور در حمام آب در نقطه معین ۴۵ درجه سلسیوس، محلول آبی $\text{TEA}+\text{ARG}$ با یک پمپ پرستالیک به سامانه میکرواکتور ارسال می‌شود. جریان گاز و مایع به‌طور هم‌زمان به میکرواکتور T- شکل وارد می‌شوند و پس از جذب دی‌اکسید کربن از گاز به‌وسیله حلال با غلظت مشخص، غلظت CO_2 در جریان خروجی میکروکانال کاهش می‌یابد که با حسگر گاز CO_2 برحسب زمان در رایانه ثبت می‌شود.

۴. بحث و نتایج

۴-۱ اثر غلظت اسید آمینه و TEA

شکل (۲)، تغییرات ضریب کلی انتقال جرم حجمی و بازده جذب را برحسب غلظت حلال آلکانول آمینی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس نمایش می‌دهد. لازم به یادآوری است که در طی آزمایش‌ها، غلظت کل حلال آبی در ۳۰ درصد وزنی ثابت شده‌است؛ به‌طوری‌که سهم



شکل ۲. تغییرات ضریب کلی انتقال جرم بر مبنای فاز گاز و بازده جذب برحسب غلظت TEA در محلول آبی در دبی مایع ثابت $Q_l=6$ ml/min و دبی گاز $Q_g=210$ ml/min.

Figure 2. Variations of the overall mass transfer coefficient based on the gas phase and absorption efficiency versus TEA concentration in aqueous solution at a fixed $Q_l=6$ ml/min and $Q_g=210$ ml/min.

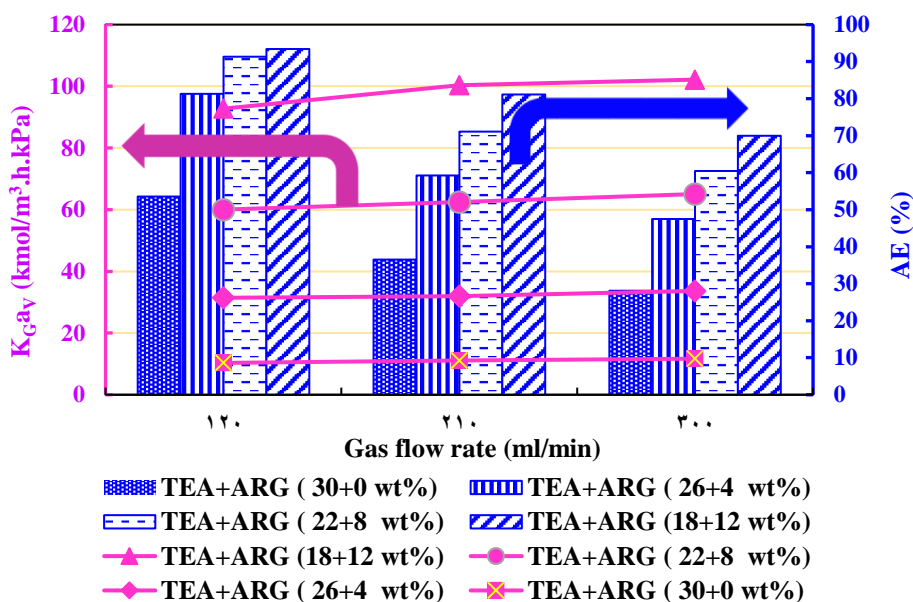
درحالی که بازده جذب CO₂ در محدوده ۹۳/۳۹ تا ۲۸/۱۰ درصد تقلیل می یابد.

این بدان علت است که سرعت بالای گاز با کاهش زمان اقامت در فاز گاز، افزایش تعداد مولکول های CO₂ و افزایش غلظت CO₂ خروجی میکروراکتور مرتبط است، که براساس معادله (۱۰)، بازده جذب را کاهش می دهد [۹]. این روند برای کلیه غلظت های محلول آبی آلکانول آمینی ثابت است، با این تفاوت که در غلظت های بالاتر از اسید آمینه یعنی (۱۲+۱۸ درصد وزنی) TEA+ARG درمقایسه با محلول های رقیق از آن، (۳۰+۰ درصد وزنی) TEA+ARG، شیب نزولی نمودار قابل ملاحظه خواهد شد. نظر به تئوری انتقال جرم دوفازی، افزایش دبی گاز، به دنبال تغییر در ابعاد طول حباب، باعث ایجاد رژیم جریان متلاطم در فاز گاز می شود. این عدم یک نواختی توزیع گاز- مایع در میکروراکتور، فرکانس تشکیل حباب در خروجی را افزایش می دهد که خود باعث کاهش اندازه اسلاگ های مایع و کاهش مقاومت انتقال جرم در فاز گاز می شود [۲۰]. لذا، با افزایش دبی گاز ورودی، مقادیر ضریب انتقال جرم بر مبنای فاز گاز با شیب ملایمی افزایش می یابد.

مکعب ساعت کیلو پاسکال بهبود می یابد. علت این امر را می توان این گونه توضیح داد که با وجود افزایش گرانروی حلال با افزایش ترکیب درصد آرژنین در مخلوط TEA-ARG، تعداد مولکول های CO₂ که با آلکانول آمین در تعامل هستند کاهش می یابد، لذا سهم آمین نوع سوم TEA در واکنش به حد اقل مقدار خود می رسد. با توجه به ساختار مولکولی مشابه آرژنین با آمین نوع اول، سازوکار یون دوقطبی و تشکیل کربامات به وسیله اسید آمینه [۱۹]، مطابق واکنش های (۵) و (۶)، $-\text{OOCRNHCOO}^-$ ، حضور آرژنین منجر به تسریع واکنش جذب دی اکسید کربن می شود.

۲-۴ اثر دبی گاز

شکل (۳) تأثیر دبی مخلوط گازی در بازه ۳۰۰ تا ۱۲۰ میلی لیتر بر دقیقه را برای کلیه غلظت های محلول آبی TEA+ARG بر ضریب کلی انتقال جرم حجمی بر مبنای فاز گازی (K_{Gav}) و بازده جذب (AE) در دبی ثابت مایع ۶ میلی لیتر بر دقیقه نمایش می دهد. در یک نگاه کلی، در غلظت های ثابت حلال، با افزایش دبی گاز، ضریب کلی انتقال جرم حجمی یک روند صعودی را در محدوده ۱۰/۳۳ تا ۳۷/۱۰ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلو پاسکال دنبال می کند،



شکل ۳. مقادیر ضریب انتقال جرم حجمی بر مبنای فاز گاز (K_{Gav}) و بازده جذب (AE) بر حسب دبی جریان فاز گازی در $Q_l=6$ ml/min.

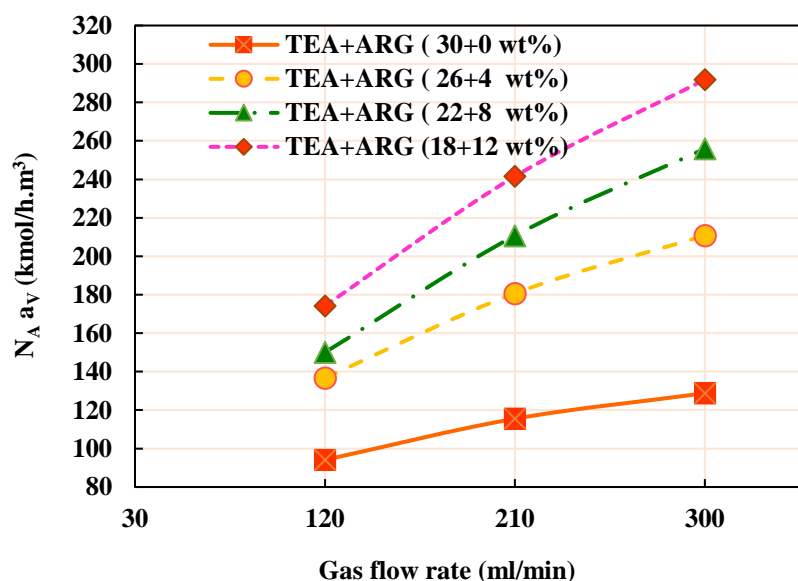
Figure 3. The values of a) volumetric gas-phase mass transfer coefficient (K_{Gav}) and b) absorption efficiency (AE) versus gas flow rate at $Q_l=6$ ml/min.

فاز گاز و بازده جذب دی‌اکسید کربن را در محدوده ۳ تا ۹ میلی‌لیتر بر دقیقه دبی حلال مخلوط و در دبی ثابت فاز گازی ارائه می‌دهد. مطابق شکل، مشاهده می‌شود که افزایش دبی حلال آمین+اسید آمینه، مقادیر هر دو پاسخ را به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌دهد. به نظر می‌رسد که افزایش دبی حلال، غلظت محلول دوتایی اسید آمینه ال-آرژنین و آلکانول آمین را در داخل میکروراکتور در بالاترین حد خود نگه می‌دارد. این عامل باعث می‌شود که تعداد جایگاه‌های فعال تازه بیشتری در مخلوط در دسترس باشد، لذا مساحت سطح بین حلال و فازگازی بهبود می‌یابد و باعث بهبود مقادیر هر دو پاسخ می‌شود [۲۱، ۲۲]. مقایسه شیب صعودی در غلظت‌های گوناگون حلال نشان می‌دهد که این روند صعودی در محلول‌های غلیظ از اسید آمینه ال- آرژنین محسوس‌تر است به‌طوری‌که مقادیر KG_{AV} و AE در غلظت (۱۸+۱۲ درصد وزنی) TEA+ARG از محلول دوتایی اسید آمینه+آلکانول آمین، به‌ترتیب به بیشینه مقدار ۴۲/۹۱ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال و ۸۶/۱۸ درصد می‌رسد. این نتیجه، سهم مهم غلظت اسید آمینه ال- آرژنین را در عمل کرد انتقال جرم جذب دی‌اکسید کربن نمایش می‌دهد.

مقادیر شار انتقال جرم حجمی N_{AaV} ، برحسب دبی جریان فاز گازی از ۱۲۰ تا ۳۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و در دبی ثابت جریان حلال ۶ میلی‌لیتر بر دقیقه در شکل (۴) ارائه شده‌است. مطابق شکل، افزایش دبی گاز، فشار جزئی CO_2 را در طول میکروراکتور بهبود می‌دهد که مشخصه مطلوب در افزایش شار انتقال جرم به‌شمار می‌رود. معادله (۱۱) نیز رابطه مستقیم بین دبی گاز ورودی و شار انتقال را ارائه می‌دهد. مقایسه شار انتقال جرم در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد که در محلول آبی آلکانول آمینی (۳۰+۰ درصد وزنی) TEA+ARG با افزایش دبی گاز، مقدار شار انتقال جرم حجمی از ۹۴/۱۳ به ۱۲۸/۷۷ کیلومول بر متر مکعب ساعت رسیده‌است، این درحالی است که در مخلوط دوتایی حاوی ۱۲ درصد وزنی آرژنین، مقادیر بهبود شار انتقال جرم حجمی با افزایش دبی جریان گازی به‌مراتب قابل ملاحظه‌تر است؛ به‌طوری‌که ابتدا با شیب تندتری از ۱۷۴/۲۵ به ۲۴۱/۵۲ کیلومول بر متر مکعب ساعت و سپس با شیب ملایم‌تر به ۲۹۱/۸۵ کیلومول بر متر مکعب ساعت ارتقا یافته‌است.

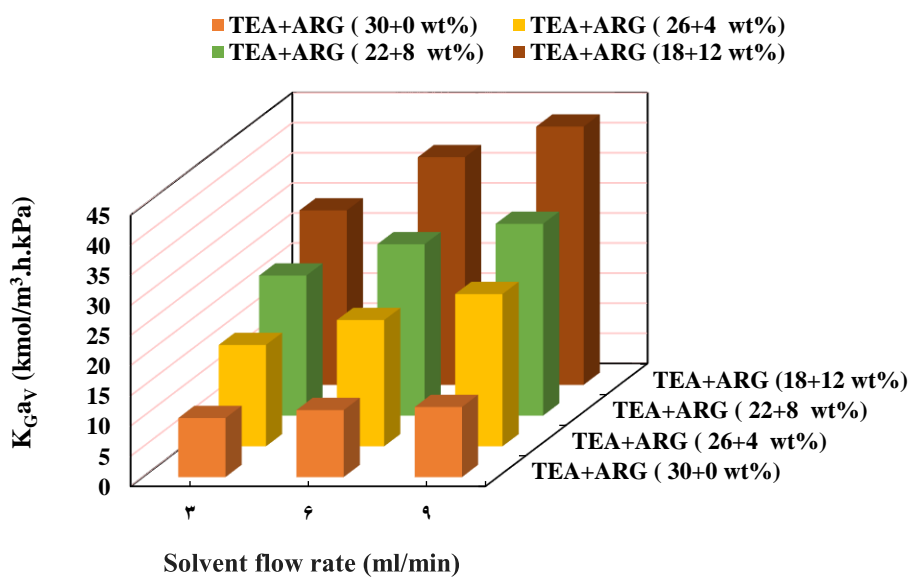
۳-۴ اثر دبی حلال

شکل (۵) مقادیر حاصل از ضرب کلی انتقال جرم حجمی بر مبنای

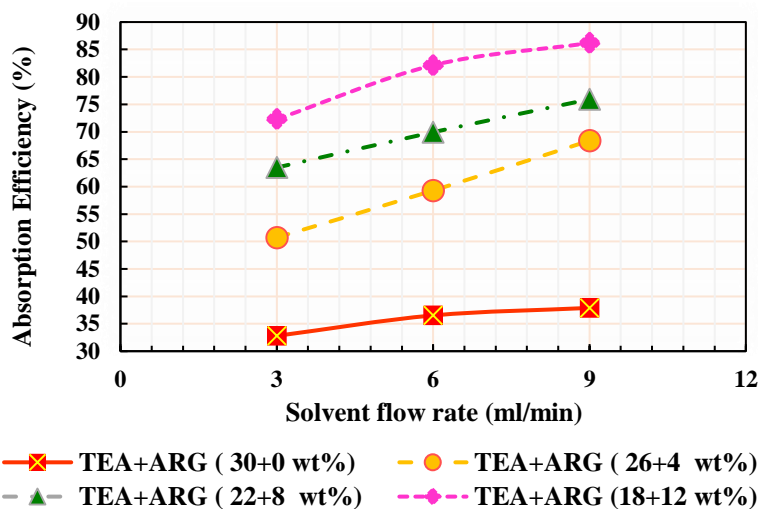


شکل ۴. مقادیر شار انتقال جرم حجمی (N_{AaV}) برحسب دبی جریان فاز گازی در $Q_i=6$ ml/min.

Figure 4. Volumetric molar flux values (N_{AaV}) versus gas flow rate at $Q_i=6$ ml/min.



(a)



(b)

شکل 5. مقادیر (a) ضریب انتقال جرم حجمی بر مبنای فاز گاز (K_{Gav})، و (b) بازده جذب بر حسب دبی حلال بر در $Q_g=210$ ml/min و غلظت ثابت TEA+ARG (18+12 wt%).

Figure 5. The values of (a) volumetric gas-phase mass transfer coefficient (K_{Gav}) and (b) Absorption efficiency (AE) versus solvent flow rate at $Q_g=210$ ml/min and TEA+ARG (12+18 wt%).

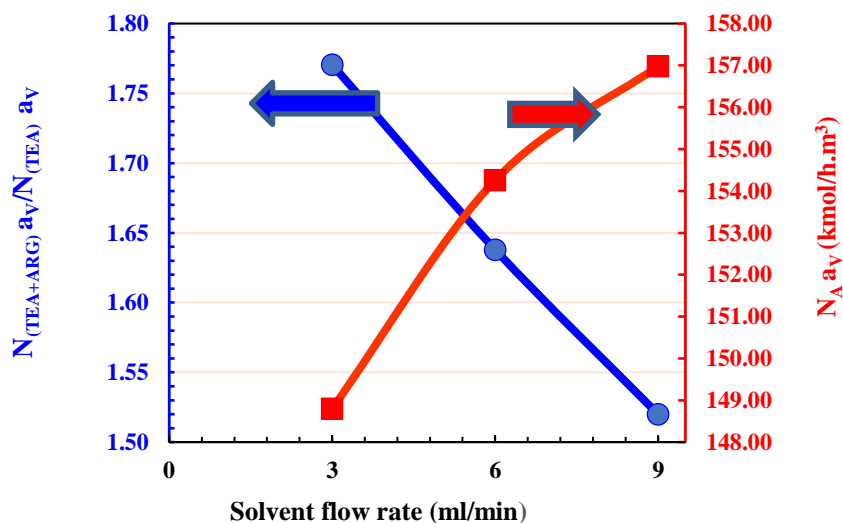
دوتایی (12+18 درصد وزنی) TEA+ARG بررسی شده است. شکل (6) تغییرات شار انتقال جرم و مقادیر فاکتور بهبود را در دبی های مختلف حلال از 3 به 9 میلی لیتر بر دقیقه نمایش می دهد. همان طور که مشاهده می شود، در بیشینه غلظت اسید آمینه آرژنین (12 درصد وزنی)، با افزایش دبی محلول آبی آمین-اسید آمینه، مقادیر شار انتقال جرم حجمی از 148 به حدود 157 کیلومول بر متر مکعب ساعت رسیده است. دبی های بالای جریان حلال به معنای

نظر به اهمیت حضور اسید آمینه در محلول آلکانول آمینی TEA، بازده حضور ال- آرژنین از نسبت شار انتقال جرم در شرایط حضور و عدم حضور ال- آرژنین به عنوان "فاکتور بهبود" تعریف شد. از آنجایی که در بررسی حاضر بیشترین میزان بازده جذب در حد اکثر غلظت آرژنین 12 درصد وزنی رخ داده است، شار انتقال جرم حجمی $N_{A(av)}$ و فاکتور بهبود $(\frac{N_{(TEA+ARG)av}}{N_{(TEA)av}})$ در مخلوط

به‌عنوان حلال‌های آلکانول آمینی برای فرایند جذب CO₂ استفاده شده، مقادیر KGav آن کمتر از میکروراکتور طراحی شده است، با این حال، تحت شرایط عملیاتی یکسان، مقادیر ضریب کلی انتقال جرم حجمی KGav برای حلال MDEA-ARG در بازه ۱۲/۰۴ تا ۶۲/۹۸ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال گزارش شده است که در مقایسه با مطالعه حاضر، مقدار مشخصه مذکور در محدوده ۹-۱۱/۰۹-۴۲/۹۱ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال متغیر است. این روند، گواه درستی مقادیر تجربی گزارش شده است، هر چند که به دلیل سینتیک جذب پایین تر TEA در مقایسه با MDEA، مقادیر پاسخ در محدوده پایین تری قرار گرفته‌اند. در نهایت، نظر به بهبود مقادیر پاسخ جذب دی‌اکسید کربن با حلال آلکانول آمینی نوع سوم، TEA، در حضور اسید آمینه ال-آرژنین، نقش قابل ملاحظه این بهبوددهنده قلیایی در فرایندهای شیرین‌سازی گاز بر پایه حلال‌های آبی آلکانول آمینی متداول را نباید نادیده گرفت.

در دسترس بودن بیشتر آن است که به دنبال کاهش مقاومت انتقال جرم، تقریباً بهتری از جذب CO₂ به وسیله حلال شیمیایی دوتایی TEA+ARG به دست می‌دهد [۲۳، ۲۴]. در مقابل این افزایش، فاکتور بهبود از میزان ۱/۷۷ به ۱/۵۲ یک روند نزولی خواهد داشت. این امر نشان‌دهنده آن است که گرچه شار انتقال جرم حجمی با افزایش غلظت اسید آمینه افزایش می‌یابد، سهم مثبت حضور ال-آرژنین بر فاکتور بهبود، در دبی‌های پایین جریان مایع ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه بیشتر از دبی‌های بالای جریان حلال ۹ میلی‌لیتر بر دقیقه است، که خود گویای اثر متقابل این دو مؤلفه بر یکدیگر است.

در جدول (۱)، مقادیر ضریب انتقال جرم کلی بر مبنای فاز گاز که در تماس دهنده‌های مختلف و بر مبنای حلال‌های مخلوط دوتایی آلکانول آمین نوع سوم صورت گرفته است، مقایسه شده‌اند. از مقایسه دستگاه‌های متداول جذب CO₂ و میکروراکتور مورد مطالعه، معلوم می‌شود که در کلیه موارد که از مخلوط MDEA، AMP^۱ و MEA



شکل ۶. مقادیر شار انتقال جرم حجمی (N_{Aav}) و فاکتور بهبود بر حسب دبی حلال در دبی ثابت گاز $Q_g=6$ ml/min

و در غلظت ثابت (TEA+ARG (۱۸+۱۲wt%)).

Figure 6. The values of volumetric molar flux values (N_{Aav}) and enhancement factor versus solvent flow rate at $Q_g=6$ ml/min and TEA +ARG (12+18 wt%).

جدول ۱. مقایسه مقادیر K_{Gav} گزارش شده در دستگاه‌های تماس دهنده گاز-مایع متداول و میکروراکتور مورد مطالعه.

Table 1. Comparison of K_{Gav} values reported in conventional gas-liquid contacting devices and the studied micro-reactor.

Contactor	Solvent	Operating Condition	K_{Gav} ($Kmol/m^3.h.KPa$)	Ref.
Rotating packed bed	MDEA-PZ MEA-PZ AMP-PZ	T: 32 °C C: 1M Qg: 6-10 L/min QL: 50-90 cc/min	4.012 – 0.82 5.2 – 1.67 5 – 0.16	[25]
Packed bed	MDEA-PZ	T: 25-60 °C C amine: 1-3 M Qg: 40 $Kmol/m^2.hr$ QL: 2-8 $m^3/m^2.h$	4.52 – 0.22	[26]
Packed bed	MDEA-MEA	T: 21-40 °C C amine: (3-27), (5-25), (7-23) wt% Qg: 15.99, 17.78, 18.65 $Kmol/m^2.hr$ QL: 5 $m^3/m^2.h$	0.65 – 0.89	[27]
Micro-reactor	MDEA-ARG	T: 45 °C C amine: 38-50 wt% Qg: 120-300 ml/min QL: 3-9 ml/min	12.04 – 62.98	[28]
Micro-reactor	TEA-ARG	T: 45 °C C amine: Qg: 120-300 ml/min QL: 3-9 ml/min	8.75 – 42.91	Current study

جذب به ترتیب از ۲۸/۹۸ به ۴۲/۹۱ کیلومول بر متر مکعب ساعت کیلوپاسکال، و از ۷۲/۳۰ درصد به ۸۶/۱۸ درصد بهبود می‌یابد. بدین ترتیب، حضور اسید آمینه ال- آرژنین سهم به‌سزایی در ارتقای فرایند جداسازی و جذب دی‌اکسید کربن در میکروراکتور مورد مطالعه داشت. به طوری که بزرگی مقادیر مشخصه‌های انتقال جرم به وسیله حلال مخلوط پیشنهادی در سامانه میکروراکتور در مقایسه با سایر تماس‌دهنده‌های متداول جذب CO_2 ، ۲-۳ مرتبه بیشتر است.

۶. تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب طرح پژوهشی شماره ۱۳۵/ط/ت/پ/ص با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی کرمانشاه انجام شده است.

مراجع

- [1] Etemad, E., Ghaemi, A., & Shirvani, M. (2015). Prediction of CO_2 mass transfer flux in amine solutions using neural networks". *Chemical Engineering Journal*, 14 (79). 98-106, [In persian].

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، عمل‌کرد انتقال جرم جذب دی‌اکسید کربن در دو سامانه شامل محلول آبی آلکانول آمینی نوع سوم TEA و حلال آبی مخلوط دوتایی TEA+ARG، در یک میکروراکتور T- شکل طول ۲۹۴ میلی‌متر و قطر ۸۰۰ میکرومتر مطالعه شد. در شرایطی که غلظت کل مخلوط در ۳۰ درصد وزنی ثابت نگه داشته شد، اثر حضور غلظت اسید آمینه ال- آرژنین، دبی جریان گاز و جریان محلول دوتایی آلکانول آمین- اسید آمینه در دمای ثابت ۴۵ درجه سلسیوس مطالعه شد. مطابق نتایج، حلال مخلوط آمینی نوع سوم در حضور اسید آمینه، ظرفیت بالایی در جذب دی‌اکسید کربن داشت؛ به طوری که با کاهش غلظت TEA از ۳۰ به ۱۸ درصد وزنی و به دنبال آن جای‌گزینی ال- آرژنین در مخلوط تا ۱۲ درصد وزنی، مقدار شار انتقال جرم حجمی به حد اکثر مقدار خود ۲۹۱/۸۵ کیلومول بر متر مکعب ساعت ارتقا می‌یابد.

هم‌چنین، در بیشینه غلظت اسید آمینه در مخلوط (۱۲+۱۸) درصد وزنی (TEA+ARG)، با افزایش دبی جریان حلال از ۳ به ۹ میلی‌لیتر بر دقیقه، مقادیر ضریب کلی انتقال جرم بر مبنای فاز گاز، و بازده

- [2] Shokrollahi, F., Lau, K., Partoon, B., & Smith, A. (2022). A review on the selection criteria for slow and medium kinetic solvents used in CO₂ absorption for natural gas purification. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 98, 104390.
- [3] Rashidi, H., Rasouli, P., & Azimi, H. (2022). A green vapor suppressing agent for aqueous ammonia carbon dioxide capture solvent: Microcontactor mass transfer study. *Energy*, 244, 122711.
- [4] Hu, G., Smith, K. H., Wu, Y., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2017). Screening amino acid salts as rate promoters in potassium carbonate solvent for carbon dioxide absorption. *Energy & fuels*, 31(4), 4280-4286.
- [5] Mahmud, N., Benamor, A., Nasser, M. S., Al-Marri, M. J., Qiblawey, H., & Tontiwachwuthikul, P. (2017). Reaction kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of L-Arginine, Glycine & Sarcosine using the stopped flow technique. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63, 47-58.
- [6] Meng, C., Da-ming, F., Lue-lue, H., Yi-shu, G., Jian-lian, H., Jian-xin, Z., & Hao, Z. (2017). A new approach to microwave food research: Analyzing the electromagnetic response of basic amino acids. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 41, 100-108.
- [7] Choubtashani, S., & Rashidi, H. (2023). CO₂ capture process intensification of water-lean methyl diethanolamine-piperazine solvent: Experiments and response surface modeling. *Energy*, 267, 126447.
- [8] Zhang Y., Zhu, C., Chu, Ch., Fu, T., & Ma Y. (2022). Mass transfer and capture of carbon dioxide using amino acids sodium aqueous solution in microchannel. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 173, 108831.
- [9] Kiani, M. R., Makarem, M. A., Farsi, M., & Rahimpour, M. R. (2020). Chapter 7 - Novel gas-liquid contactors for CO₂ capture: Mini- and micro-channels, and rotating packed beds. In M. R. Rahimpour, M. Farsi, & M. A. Makarem (Eds.), *Advances in Carbon Capture* (pp. 151-170): Woodhead Publishing.
- [10] Singh, A. K., Sharma, Y., Wupardrasta, Y., & Desai, K. (2016). Selection of amine combination for CO₂ capture in a packed bed scrubber. *Resource-Efficient Technologies*, 2, 165170.
- [11] Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y. -I., Lee, K. -S., & Lee, K. -H. (2004). Absorption of Carbon Dioxide Characterized by Using the Absorbent Composed of Piperazine and Triethanolamine. *Separation Science and Technology*, 39, 3280-3300.
- [12] Talkhan, A. G., Benamor, A., Nasser, M., El-Naas, M. H., El-Tayeb, S. A., & El-Marsafy, S. (2020). Absorption of CO₂ in aqueous blend of methyl diethanolamine and arginine. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 15(3), e2460.
- [13] Haghtalab, A., & Gholami, V. (2019). Carbon dioxide solubility in the aqueous mixtures of diisopropanolamine+ l-arginine and diethanolamine+ l-arginine at high pressures. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111064.
- [14] Park, S. -W., Choi, B. -S., & Lee, J. -W. (2006). Chemical absorption of carbon dioxide with triethanolamine in non-aqueous solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 138-143.
- [15] Asadi, M., Abolghasemi, H., & Esmaeeli, M. (2012). Absorption of carbon dioxide by sodium hydroxide aqueous solution in a packed column: mass transfer coefficient and absorption rate. *Chemical Engineering Journal*. 11(62), 27-33.
- [16] Aroonwilas, A., & Tontiwachwuthikul, P. (1998). Mass transfer coefficients and correlation for CO₂ absorption into 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) using structured packing. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(2), 569-575.
- [17] Chiang, C. -Y., Lee, D. -W., & Liu, H. -S. (2017). Carbon dioxide capture by sodium hydroxide-glycerol aqueous solution in a rotating packed bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 29-36.
- [18] Ma, S., Zang, B., Song, H., Chen, G., & Yang, J. (2013). Research on mass transfer of CO₂ absorption using ammonia solution in spray tower. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 67, 696-703.
- [19] Benamor, A., Al-Marri, M. J., Khraishah, M., Nasser, M. S., & Tontiwachwuthikul, P. (2016). Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyl diethanolamine and glycine using the stopped flow technique. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33, 186-195.
- [20] Zhu, C., Guo, H., Chu, C., Fu, T., & Ma, Y. (2020). Gas-liquid distribution and mass transfer of CO₂ absorption into sodium glycinate aqueous solution in parallel multi-channel microreactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 157, 119943.
- [21] Kittiampon, N., Kaewchada, A., & Jaree, A. (2017). Carbon dioxide absorption using ammonia solution in a microchannel. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63, 431-441.
- [22] Rashidi, H., Rasouli, P., & Azimi, H. (2022). A green vapor suppressing agent for aqueous ammonia carbon dioxide capture solvent: Microcontactor mass transfer study. *Energy*, 244, 122711.
- [23] Chen, J. F., Chen, G. Z., Wang, J. X., Shao, L., & Li, P. F. (2011). High-throughput microporous tube-in-tube microreactor as novel gas-liquid contactor: Mass transfer study. *AIChE journal*, 57(1), 239-249.

- [24] Zhang, L. -L., Wang, J. -X., Xiang, Y., Zeng, X. -F., & Chen, J. -F. (2011). Absorption of carbon dioxide with ionic liquid in a rotating packed bed contactor: mass transfer study. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(11), 6957-6964.
- [25] Tan, C. -S., & Chen, J. -E. (2006). Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed. *Separation and Purification Technology*, 49(2), 174-180.
- [26] Saidi, M. (2017). Rate-Based Modeling of CO₂ Absorption into Piperazine-Activated Aqueous N-Methyldiethanolamine Solution: Kinetic and Mass Transfer Analysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 49(9), 690-708.
- [27] Naami, A., Sema, T., Edali, M., Liang, Z., Idem, R., & Tontiwachwuthikul, P. (2013). Analysis and predictive correlation of mass transfer coefficient KGav of blended MDEA-MEA for use in post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 3-12.
- [28] Sarlak, S., & Valeh-e-Sheyda, P. (2022). The contribution of l-Arginine to the mass transfer performance of CO₂ absorption by an aqueous solution of methyl diethanolamine in a microreactor. *Energy*, 239, 122349.