

# مدل سازی حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در مخلوط حلال‌های آمین‌دار

حسن پهلوان‌زاده (دانشیار)

دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

حسن محسنی (کارشناس ارشد)

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد جنوب

فصلنامه علمی و پژوهشی شریف  
فردرغین پارسه بهشت ۱۳۸۷، شماره ۱ چهار و یکم ص. ۲۲-۲۳

جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از فرایندهای اصلی در پالایش گاز است. به منظور جدا کردن این گاز از جریان گاز طبیعی اغلب از ریش جذب به همراه واکنش شیمیایی توسط حلال‌های آلکانل آمین استفاده می‌شود. در این تحقیق، مدل ترمودینامیکی حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در مخلوط آبی از MEA و MDEA مورد مطالعه قرار گرفته، و پارامترهای مدل ارائه شده است. در این مدل برای محاسبه تیرهای برد کوتاه از مدل UNIQUAC - NRE به صورت یک مدل غیر الکترواستاتی، و برای محاسبه برد بلند از مدل پیترز - دیلی - هوکل استفاده شده است. با توسعه این مدل در دماهای مختلف، پارامترهای برهم‌کنش برای سیستم مخلوط CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - MEA - MDEA به دست آمد. نتایج حاصل از این مدل (در مقایسه با مدل Li - Mather) از دقت خوبی برخوردار است.

pahlavzh@modares.ac.ir  
hassan.mohseni2005@yahoo.com

## مقدمه

گاز طبیعی عمدتاً حاوی مقادیر متفاوتی از گاز دی‌اکسید کربن - که اصطلاحاً آن را «گاز ترش» می‌نامند - است. از آنجا که این گاز باعث بروز اشکالات فراوانی، از جمله خوردگی، می‌شود حذف آن از جریان گاز ضروری است. مهم‌ترین ریش جداسازی این گاز در صنایع گاز، ریش جذب همراه با واکنش شیمیایی توسط حلال‌های آلکانل آمین است. مهم‌ترین آمین‌هایی که در صنایع شیرین‌سازی گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارت‌اند از MEA و MDEA و DGA و TEA و DEA و ... که هر یک از آنها در جذب گازهای گوناگون خواص مختلفی دارند.

اخیراً برای بهبود کارایی جذب از مخلوط حلال‌ها با درصدهای مختلف نیز استفاده می‌شود. ادواردز و همکاران<sup>[۱]</sup> مدلی را براساس ترمودینامیک مولکولی توسعه دادند که برای محاسبات تعادل بخار-مایع برای سیستم‌های الکترواستاتی ضعیف فرار مثلاً سیستم آب ترش (مخلوط آب و گاز اسیدی) استفاده می‌شود. آنها در مورد تعادلات شیمیایی با صرف دقت زیاد و ضمن بررسی فعالیت تمام ترکیبات (به جای غلظت آنها)، از معادله‌ی شبه گونهایم<sup>[۲]</sup> برای محاسبه ضرایب فعالیت استفاده کردند. در مدل مذکور برهم‌کنش برد بلند یون - یون و برد کوتاه یون - یون و یون - مولکول و مولکول - مولکول مورد توجه قرار گرفته است. پارامترهای دوجزیی برهم‌کنش مولکول - مولکول یا برآزش داده‌های فعالیت مشخص می‌شوند. پارامترهای دوجزیی یون - یون به صورت تقریب، و با استفاده از مدل بروملی<sup>[۳]</sup> محاسبه می‌شوند.

پارامترهای مولکول - یون با داشتن پارامترهای مولکول - مولکول و یون - یون به صورت تقریبی محاسبه می‌شوند. عده‌ی از محققین از ریش ادواردز<sup>[۱]</sup> برای

محاسبه حلالیت H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> در محلول MEA استفاده کردند.<sup>[۴]</sup> آنها نیز از معادله‌ی گونهایم برای ارائه ضرایب فعالیت استفاده کردند. پارامترهای قابل تنظیم برهم‌کنش دوجزیی مدل برای داده‌های مایع - بخار سیستم سه‌جزیی MEA - H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S و H<sub>2</sub>O - MEA - CO<sub>2</sub> تطبیق داده شدند. آنها نیز وابستگی دمایی دو ثابت تعادلی در داده‌های تجربی را تعدیل کردند.

Li و Mather<sup>[۵]</sup> با به‌کارگیری معادله‌ی انرژی مازد گیبس Clegg-Pitzer<sup>[۶]</sup> محاسبات VLE سیستم‌های MEA - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> و MDEA - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> را انجام دادند. در ادامه‌ی کارهای قبلی Li و Mather سیستم‌های H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub> و TEA - CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O - MDEA - CO<sub>2</sub> را با استفاده از مدل قبلی مورد مطالعه قرار دادند.<sup>[۷]</sup>

محققین مدل Electrolyte - UNIQUAC را برای پیش‌بینی داده‌های تعادلی مایع-بخار سیستم‌های آمینی MEA و MDEA در مجاورت گازهای اسیدی و در نهایت مخلوط آنها ارائه دادند.<sup>[۸]</sup> همچنین در مورد حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در مخلوط MEA و MDEA کارهایی انجام داده‌اند.<sup>[۹]</sup> در این تحقیق نیز یک مدل ترمودینامیکی که بتواند حلالیت CO<sub>2</sub> را در سیستم مخلوط MDEA و MEA و H<sub>2</sub>O تخمین بزند ارائه شده است.

## ۱. مدل ترمودینامیکی

برای پیش‌بینی رفتار فازی و شیمیایی سیستم‌های چندتایی که هرکدام با محدودیت‌هایی قابل استفاده‌اند، مدل‌های مختلفی وجود دارد که از طریق آنها عموماً می‌توان خواص مواد را مورد مطالعه قرار داد. از آنجا که خواص مواد در حالت تعادل تعیین می‌شوند،

بیشتر مدل های ترمودینامیکی از نوع مدل های تعادل فازي اند و در مواردی نیز علاوه بر تعادل فازي، مد نظر قرار دادن تعادل شیمیایی نیز ضروری است. در سیستم مورد مطالعه ای این تحقیق (سیستم  $CO_2 - H_2O - MEA - MDEA$ ) هر دو تعادل باید مورد توجه قرار گیرد. شرط تعادل فازي در یک سیستم چندتایی عبارت است از:

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 = \dots = f_i^P \quad (1)$$

که در آن  $f_i^P$  فوگالیته ی ماده ی  $i$  در فاز  $P$  است. در سیستم هایی که تغییرات شیمیایی دارند، شرط رسیدن به تعادل شیمیایی برای یک واکنش شیمیایی عبارت است از:

$$\sum \nu_i m_i = 0 \quad (2)$$

$$K_j = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_{ij}}$$

که در آن  $a_i$  فعالیت ماده ی  $i$ ،  $K_j$  ثابت تعادل شیمیایی واکنش  $j$  و  $\nu_{ij}$  ضریب استوکیومتری ماده ی  $i$  در واکنش  $j$  است. از بسط رابطه ی ۲ به رابطه ی ۳ خواهیم رسید:

$$\prod_{i=1}^n (\gamma_i x_i)^{\nu_{ij}} = \prod_{i=1}^n \left( \frac{\phi_i P_i}{f_i^0} \right)^{\nu_{ij}} = K_j \quad j = 1, \dots, m \quad (3)$$

که در آن  $\gamma_i$  ضریب فعالیت،  $x_i$  کسرهای مولی در فاز مایع،  $\phi_i$  ضرایب فوگالیته در مخلوط،  $P_i$  فشار جزئی و  $f_i^0$  فوگالیته های حالت استاندارد هستند. ثابت های تعادل  $K_j$  ممکن است به صورت تجربی یا از طریق محاسبه به دست بیایند. روش کار به صورت تجربی بدین گونه است که در آزمایشگاه ابتدا غلظت را برای یک واکنش شیمیایی به دست می آورند؛ سپس با استفاده از رابطه ی تعادلی هر واکنش ثابت تعادل مربوطه محاسبه می شود. ضرایب فعالیت برای سیستم چندجزئی در مخلوط های یونی یا محلول جفت یونی با استفاده از مدل  $UNIQUAC - NRF$  به دست می آید:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 + \Gamma_{ii} - \sum_{j=1}^n \theta_j \Gamma_{ij} + (1 - \theta_i) \sum_{j=1}^n \theta_j \ln \left( \frac{\Gamma_{ij} \Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii} \Gamma_{jj}} \right) - \frac{1}{\psi} \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \theta_k \theta_l \ln \left( \frac{\Gamma_{kj} \Gamma_{lk}}{\Gamma_{kl} \Gamma_{ll}} \right) \right] \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{\psi} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (5)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (6)$$

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} / \tau_{ji} \quad (7)$$

$$l_i = \frac{z}{\psi} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (8)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad (9)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \quad (10)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (11)$$

$\tau$  پارامتر تنظیمی انرژی برهم کنش  $r$  و  $q$  پارامترهای حجمی و سطحی مدل هستند.

## ۱.۱. محاسبه ی کلی ضرایب فعالیت یون ها و مولکول ها

در سیستم های الکترولیتی به دلیل وجود کاتیون و آنیون، ضریب فعالیت یون ها متشکل از دو بخش نیروهای برد بلند و برد کوتاه است که طبق رابطه ی ۱۲ محاسبه می شود:

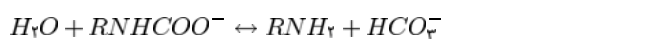
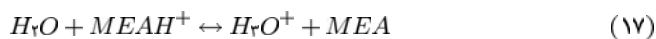
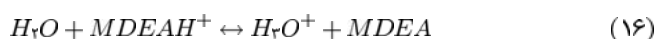
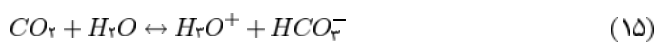
$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (12)$$

که در آن  $\ln \gamma_i^{LR}$ ،  $\ln \gamma_i^{SR}$  به ترتیب ترم های مربوط به برد کوتاه و برد بلند هستند که از روابط ۱۳ و ۱۴ محاسبه می شوند.

$$\ln \gamma_i^{SR} = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^{LR} = \ln \gamma_i^{PDH} \quad (14)$$

که در آن  $\ln \gamma_i^{PDH}$  مدل پیترز - دبای - هوکل است. [۱۰] در حل مسائل، برای انجام محاسبات به خواص فیزیکی، ثابت تعادلی و هنری نیازمندیم. با توجه به اهمیت این موارد خواص اجزای سیستم براساس دما در جداول ۱ و ۲ آورده شده است. در این جدول ها  $t$  برحسب سانتی گراد و  $T$  برحسب کلون است. [۱۱] واکنش های اصلی مورد نظر را می توان چنین نوشت:



ثابت تعادلی و هنری در جدول ۳ ارائه شده است.

## ۲. سیستم های دوجزیی

ابتدا سیستم های دوجزیی  $MEA - H_2O$  و  $MDEA - H_2O$  و  $MEA - MDEA$  را برحسب  $MDEA$  مورد مطالعه قرار گرفتند. رابطه ی وابستگی پارامترها به دما برحسب

جدول ۱. وابستگی چگالی حلال های خالص به دما. [۱۵]

| چگالی  | MW     | حلال             |
|--|--------|------------------|
| $d = 0.999382 + 0.00007208t - 7.28491 \times 10^{-6}t^2 + 2.65177 \times 10^{-8}t^3$ | ۱۸.۰۲  | H <sub>2</sub> O |
| $d = 1.0325 - 0.00007979t$   | ۶۱.۰۹  | MEA              |
| $d = 1.0553 - 0.00007663t$   | ۱۱۹.۱۶ | MDEA             |

جدول ۲. وابستگی دمایی ثابت دی الکتریک حلال های خالص. [۱۵]

| ثابت دی الکتریک  | حلال             |
|--|------------------|
| $D = 78.54[1 - 4.579 \times 10^{-2}(t - 25) + 1.19 \times 10^{-5}(t - 25)^2 - 2.8 \times 10^{-8}(t - 25)^3]$ | H <sub>2</sub> O |
| $D = 35.76 + 14.836 \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{1}{373.15} \right)$                            | MEA              |
| $D = 24.74 + 8.893 \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{1}{373.15} \right)$                             | MDEA             |

جدول ۶. پارامترهای برازش شده‌ی مدل  $UNQUAC - NRF$  برای سیستم  $MDEA - H_2O - CO_2$  و  $\tau_{ij} = \exp(-\frac{a_{ij}}{T})$  و  $T(k) = t + ۲۷۳,۱۵$

| دما         | $a_{1,2}$ | ۴۰       | ۶۰      | ۸۰      | ۱۰۰     |
|-------------|-----------|----------|---------|---------|---------|
| $a_{1, MX}$ | -۲۸۵,۳۲   | -۲۸۰,۲۱  | -۴۵۰,۸۷ | -۶۲۰,۸۵ | -۷۸۵,۳۲ |
| $a_{MX, 1}$ | -۵۶,۰۲۵   | -۱۰۴,۸۹۱ | -۱۲۰,۵۶ | -۱۲۸,۴۴ | -۱۳۰,۲۴ |
| $a_{2, MX}$ | -۲۳۰,۲۴   | -۵۰۰,۳۹  | -۷۲۵,۳۶ | -۹۵۵,۵۶ | -۱۲۸,۲۵ |
| $a_{MX, 2}$ | ۱۲۸,۲۵    | ۳۲۵,۰۴۷  | ۴۸۹,۲۰۱ | ۵۰۳,۸۲۵ | ۵۰۳,۸۲۵ |

فوق مجهول‌اند که همین منظور برای حل عددی و به دست آوردن مجهولات به تعداد دیگری معادله که همان معادلات موازنه‌ی جرم هستند نیاز داریم.

$$C_{MDEAH^+} = C_{MDEA}^{\alpha_{MDEA}} \quad (۲۱)$$

$$C_{MDEA} = C_{MDEA}^{\alpha_{MDEA}} (1 - \alpha_{MDEA}) \quad (۲۲)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^{\alpha_{MDEA}} - C_{MDEAH^+} \quad (۲۳)$$

$$C_{HCO_3^-} = C_{MDEA}^{\alpha_{MDEA}} \quad (۲۴)$$

$C$  نشانگر غلظت اجزای تعادلی،  $C^{\circ}$  نشانگر غلظت اولیه‌ی حلال، و  $\alpha$  (mol of  $CO_2$ /mol of Amine) پارامتری است که میزان غلظت اجزای تعادلی را با داشتن غلظت‌های تعادلی می‌توان پارامترهای ضرایب فعالیت اجزای تعادلی را به دست آورد. با ناچیز گرفتن غلظت  $H_2O^+$  و  $CO_2$  در سیستم اجزای اصلی عبارت‌اند از: دو حلال خنثی:  $H_2O(1)$ ,  $MDEA(2)$  و دو ذره‌ی یونی  $MDEAH^+(M)$ ,  $HCO_3^-(X)$  فشار جزئی گاز دی‌اکسید کربن نیز با استفاده از قانون هنری و ترکیب روابط ۱۹ و ۲۰ به دست می‌آید:

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2} K_2 x_M \gamma_M^* x_X \gamma_X^*}{K_1 x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2} \quad (۲۵)$$

در این صورت تابع هدف طبق رابطه‌ی ۲۶ تعریف می‌شود:

$$f = \sum \left| \frac{(P_{CO_2})_{cal} - (P_{CO_2})_{exp}}{(P_{CO_2})_{exp}} \right| \quad (۲۶)$$

بهینه‌سازی رابطه‌ی ۲۶ در برنامه نویسی  $MATLAB$  با استفاده از روش مارکوارت انجام می‌شود. با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای سیستم دوتایی پارامترهای سیستم سه‌جزئی فوق طبق جدول ۶ به دست آمد.

#### ۴. سیستم سه‌جزئی $MEA - H_2O - CO_2$

واکنش‌های اصلی این سیستم عبارت است از:

جدول ۳. وابستگی دمایی ثابت تعادلی واکنش‌های مورد نظر و ثابت هنری دی‌اکسید کربن.  $\ln H = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T$  و  $\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T$  [۵]

| واکنش   | $C_1$    | $C_2$     | $C_3$     | $C_4$     |
|---------|----------|-----------|-----------|-----------|
| (۱۵)    | ۲۳۱,۴۶۵  | -۱۲۰,۹۲,۱ | -۳۶,۷۸۱۶  | ۰         |
| (۱۶)    | -۹,۴۱۶۵  | -۴۲۳۴,۹۸  | ۰         | ۰         |
| (۱۷)    | ۲,۴۲۱۱   | -۸۱۸۹,۳۸  | ۰         | -۰,۰۰۷۴۸۴ |
| (۱۸)    | ۲,۸۸۹۸   | -۳۶۳۵,۰۹  | ۰         | ۰         |
| $HCO_2$ | ۱۷۰,۷۱۲۶ | -۸۴۷۷,۷۱۱ | -۲۱,۹۵۷۴۳ | ۰,۰۰۵۷۸۱  |

جدول ۴. پارامترهای دوجزیبی مدل  $UNQUAC - NRF$  برای سیستم‌های دوجزیبی.

| $b_{nn'}$ | $a_{nn'}$ | $\tau_{nn'}$ | $n - n'$     |
|-----------|-----------|--------------|--------------|
| ۲۶,۴۵۸۶   | ۰,۷۵۷۶    | $\tau_{12}$  | $H_2O, MDEA$ |
| ۱۲۱۵,۸۵   | -۱,۸۶۵۵   | $\tau_{21}$  | $MDEA, H_2O$ |
| ۵۳۵,۸۶۴۵  | ۰,۶۴      | $\tau_{13}$  | $H_2O, MEA$  |
| -۹۸,۳۶۵۱  | ۰,۵۵۸۱    | $\tau_{31}$  | $MEA, H_2O$  |
| ۴۲۰,۲۴    | -۰,۳۴۵۸   | $\tau_{32}$  | $MEA, MDEA$  |
| -۱۵۲۲,۳   | ۴۶,۵۵     | $\tau_{23}$  | $MDEA, MEA$  |

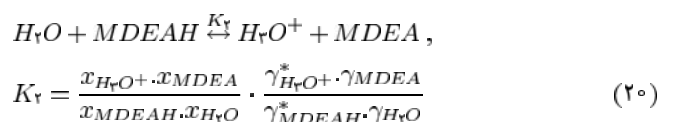
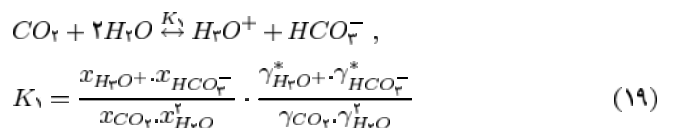
جدول ۵. پارامترهای  $q$  و  $r$  حلال‌ها. [۱۸]

| $q$   | $r$    | $MW$   | $Solvent$ |
|-------|--------|--------|-----------|
| ۱,۴   | ۰,۹۲   | ۱۸,۰۲  | $H_2O$    |
| ۲,۹۷۶ | ۳,۰۴۳۶ | ۶۱,۰۹  | $MEA$     |
| ۵,۵   | ۵,۸۸۴۴ | ۱۱۹,۱۶ | $MDEA$    |

کلوین عبارت است از:  $\tau_{nn'} = a_{nn'} + \frac{b_{nn'}}{T}$ . با استفاده از نرم‌افزار  $ASPEN$  پارامترهای دوتایی برهم‌کنش طبق جدول ۴ به دست آمد. [۱۸] مقادیر پارامترهای سطحی ( $q$ )، و حجمی ( $r$ ) با استفاده از نرم‌افزار  $ASPEN$  به دست آمده‌اند که در جدول ۵ ارائه شده است. [۱۸]

#### ۳. سیستم سه‌جزئی $MDEA - H_2O - CO_2$

در این سیستم سه‌جزئی دو واکنش اصلی ۱۹ و ۲۰ رخ می‌دهد:



که در آنها  $K_1$  و  $K_2$  ثابت‌های تعادلی واکنش،  $x$  کسر مولی اجزای تعادلی،  $\gamma^*$  ضرایب فعالیت برای یون و مولکول در مدل  $UNQUAC - NRF$  هستند. ۶ غلظت

جدول ۷. پارامترهای برازش شده مدل UNIQAC-NRF برای سیستم سه‌تایی  
 $T(k) = t + 273/15$  و  $\tau_{ij} = \exp(-\frac{a_{ij}}{T})$  MEA - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>

|  | ۱۰۰      | ۸۰       | ۶۰       | ۴۰       | a <sub>ij</sub><br>دما |
|--|----------|----------|----------|----------|------------------------|
|  | -۳۳۱۸٫۲۵ | -۱۹۰۰٫۳  | -۲۰۳۰٫۱  | -۲۱۲۵٫۲  | a <sub>۱,NX</sub>      |
|  | ۲۱۰۰٫۴۸۶ | ۱۸۰۰٫۲۴۲ | ۲۱۰۲٫۸۹۷ | ۲۱۲۵٫۲   | a <sub>NX,۱</sub>      |
|  | -۱۳۴۸٫۲۱ | -۱۵۲۳٫۵  | -۱۶۸۵٫۲  | -۱۹۹۰٫۳  | a <sub>۱,NY</sub>      |
|  | ۱۳۴۰٫۶۳  | ۱۷۶۲٫۰۵  | ۱۸۳۰٫۲۳۱ | ۱۸۲۶٫۵۵  | a <sub>NY,۱</sub>      |
|  | ۰٫۹۸     | ۱٫۴۰۱    | ۱٫۵۵     | -۸۵۵٫۸۵  | a <sub>۲,NY</sub>      |
|  | ۹۰۷٫۱۵   | ۱۲۳۳٫۹۸  | ۱۳۰۵٫۶۴  | ۱۳۲۵٫۸۸  | a <sub>NY,۲</sub>      |
|  | -۷۳۷٫۲۱  | -۱۲۹۸٫۴  | -۱۳۰۴٫۲  | -۱۲۲۸    | a <sub>Nx,۲</sub>      |
|  | ۱۰۹۳٫۵۳  | -۱۴۲۵٫۲۶ | -۱۸۷۵٫۴۱ | -۲۱۲۵٫۹۹ | a <sub>۲,NX</sub>      |
|  | -۱۱۰۲٫۸۱ | -۱۵۵۰٫۴۸ | -۱۶۸۵٫۹۳ | -۱۸۲۵٫۲۹ | a <sub>NX,NY</sub>     |
|  | ۲۳٫۶     | -۶۱٫۸    | ۲۲۰۰٫۱۵  | ۱۷۸۵٫۳۶  | a <sub>NY,NX</sub>     |

در این صورت تابع هدف طبق رابطه ۳۸ تعریف می‌شود:

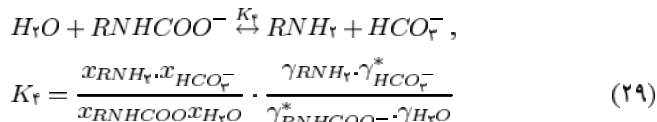
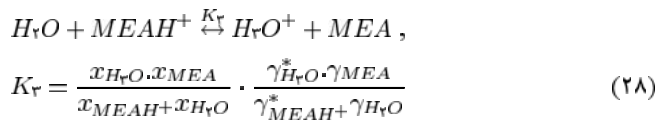
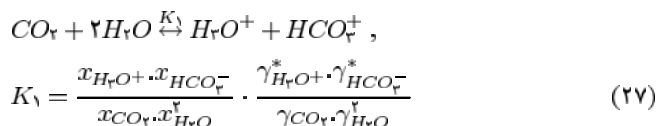
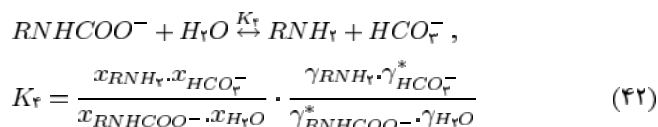
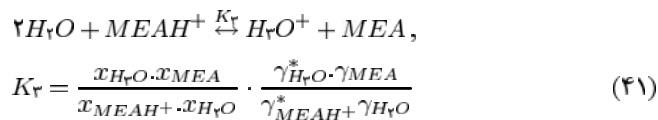
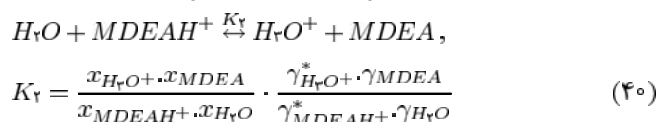
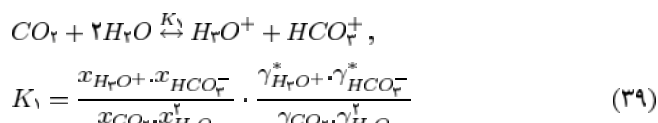
$$f = \sum \left| \frac{(P_{CO_2})_{cal} - (P_{CO_2})_{exp}}{(P_{CO_2})_{exp}} \right| + \sum \left| \frac{(P_{CO_2})_{cal} - (P_{CO_2})_{exp}}{(P_{CO_2})_{exp}} \right| \quad (38)$$

بهینه‌سازی تابع هدف در برنامه‌نویسی MATLAB با استفاده از روش مارکوارت انجام شد و پارامترهای مدل سیستم سه‌جزیی با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای دوتایی طبق جدول ۷ به دست آمد.

### ۵. سیستم چهارجزیی

#### MDEA - MEA - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>

واکنش‌های اصلی که در این سیستم صورت می‌گیرند عبارت‌اند از:



که در آنها  $K_1, K_2, K_3$  ثابت تعادلی‌اند و  $x$  کسر مولی اجزای  $\gamma, \gamma^*$  ضرایب فعالیت برای یون و مولکول در مدل UNIQAC - NRF هستند. براساس قانون بیلان جرم و اصل خشی بودن بار الکتریکی سیستم داریم:

$$C_{MEAH^+} = C_{MEA} \alpha_{MEA} \quad (30)$$

$$C_{RNHCOO^-} = \xi \quad (31)$$

$$C_{HCO_3^-} = C_{MEA} \alpha_{MEA} - \xi \quad (32)$$

$$C_{MEA} = C_{MEA}^0 (1 - \alpha_{MEA}) - \xi \quad (33)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 + C_{MEA} \alpha_{MEA} + \xi \quad (34)$$

که  $C$  نشانگر غلظت اجزای تعادلی،  $c^0$  نشانگر غلظت اولیه‌ی حلال و یون کربمیت ( $\xi$ ) چنین محاسبه می‌شود:

$$\xi = \left[ \left( C_{H_2O}^0 + \frac{C_{MEA}^0}{(K_c)_f} - C_{MEA} \alpha \right) - \left[ \left( C_{H_2O}^0 + \frac{C_{MEA}^0}{(K_c)_f} - C_{MEA} \alpha \right)^2 - 4 \left( \frac{1}{(K_c)_f} - 1 \right) \frac{C_{MEA}^0 \alpha (1 - \alpha)}{(K_c)_f} \right]^{1/2} \right] / \left( 2 \left[ \frac{1}{(K_c)_f} - 1 \right] - 1 \right) \quad (35)$$

در این رابطه چون مقدار  $(K_c)_f$  مجهول است، معادل همان  $(K)_f$  در نظر گرفته می‌شود. برای حل معادله‌ی مذکور با روش حدس و خطا و با برازش هم‌زمان پارامترهای مدل تصحیح‌شده برای سیستم‌های الکترولیت محاسبه می‌شوند. با حل هم‌زمان معادلات فوق به روش نیوتن - رافسون غلظت تعادلی اجزای به دست آمد. در این سیستم اجزای اصلی عبارت‌اند از:

۱. دو حلال خشی  $H_2O(1), MEA(2)$

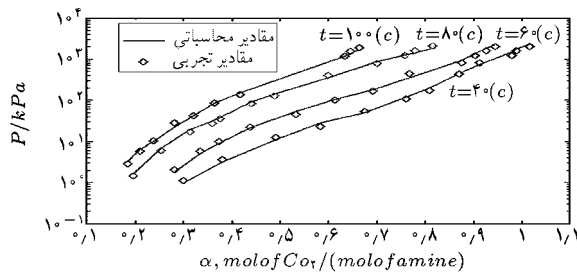
۲. سه ذره‌ی یونی  $MEAH^+(N), HCO_3^-(X), RNHCOO^-(Y)$

فشار جزئی گاز با استفاده از قانون هنری و ترکیب روابط ۲۷ و ۲۸ محاسبه می‌شود:

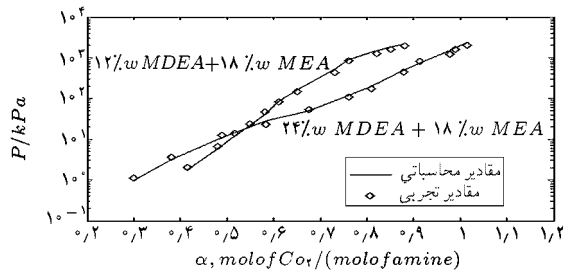
$$(P_{CO_2})_1 = \frac{H_{CO_2} K_2 x_N \gamma_N^* x_X \gamma_X^*}{K_1 x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2} \quad (36)$$

در حالت دوم نیز فشار جزئی گاز با استفاده از قانون هنری و ترکیب روابط ۲۷ و ۲۸ به دست می‌آید:

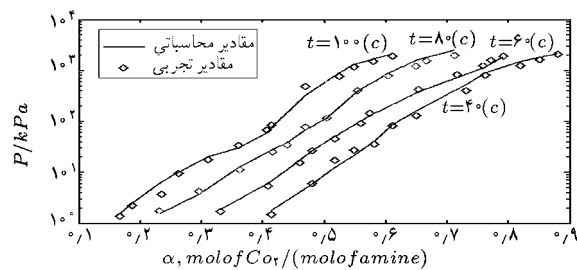
$$(P_{CO_2})_2 = \frac{H_{CO_2} K_2 K_4 x_N \gamma_N^* x_Y \gamma_Y^*}{K_1 (x_2 \gamma_2)^2} \quad (37)$$



نمودار ۱. اثر دما بر حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول آبی از ۲۴ درصد وزنی MDEA و ۶ درصد وزنی MEA.P فشار جزئی گاز  $CO_2$  بر حسب  $\alpha$  و بارگیری گاز  $CO_2$  و  $\delta = ۱۵,۷$ .



نمودار ۲. اثر غلظت بر حلالیت گاز  $CO_2$  در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد. P فشار جزئی گاز  $CO_2$  بر حسب  $\alpha$  و بارگیری گاز  $CO_2$ .



نمودار ۳. اثر دما بر حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول آبی از ۱۲ درصد وزنی MDEA و ۱۸ درصد وزنی P.MEA فشار جزئی گاز  $CO_2$  بر حسب  $\alpha$  و بارگیری گاز  $CO_2$  و  $\delta = ۱۶,۸$ .

## ۶. بحث و نتایج

در مخلوط حلال‌های MEA و MDEA برای محاسبه میزان حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در مدل UNIQUAC-NRF، برازش پارامترهای دوتایی اضافی در مخلوط آبی MEA-MDEA ضروری است. چون داده‌های تجربی کمی در این حالت برای برازش و بهینه‌سازی پارامترهای دوتایی در دماهای خیلی پایین و خیلی بالا در مقالات موجود است، با توجه به داده‌های تجربی موجود [۱۴] و برازش آنها در این تحقیق می‌توان گفت که نتایج حاصل، از دقت نسبتاً خوبی برخوردار است. در جداول ۴ و ۶ و ۷ و ۸ پارامترهای دوتایی مدل UNIQUAC-NRF آورده شده است.

نمودارهای ۱ و ۳ اثر دما را بر حلالیت گاز  $CO_2$  به ترتیب در مخلوط آبی از ۲۴ درصد وزنی حلال MDEA و ۶ درصد وزنی MEA و مخلوط آبی از ۱۲ درصد وزنی حلال MDEA و ۱۸ درصد وزنی MEA نشان می‌دهند. در این نمودارها با افزایش دما میزان بارگیری گاز  $CO_2$  در یک فشار جزئی معین از گاز کاهش پیدا می‌کند. علت را می‌توان به انجام واکنش شیمیایی مجدد بین اجزای موجود در سیستم نسبت داد. با افزایش دما واکنش برگشت در هر یک

که در آنها  $K_1, K_2, K_3, K_4$  ثابت تعادلی،  $x$  کسر مولی اجزا،  $\gamma^*$  ضرایب فعالیت برای یون و مولکول در مدل UNIQUAC-NRF هستند.

$$C_{MDEAH^+} = C_{MDEA}^{\alpha} C_{MDEA} \quad (۴۳)$$

$$C_{MEAH^+} = C_{MEA}^{\alpha} C_{MEA} \quad (۴۴)$$

$$C_{RNHCOO^-} = \xi \quad (۴۵)$$

$$C_{HCO_3^-} = C_{MDEA}^{\alpha} C_{MDEA} + C_{MEA}^{\alpha} C_{MEA} - \xi \quad (۴۶)$$

$$C_{MDEA} = C_{MDEA}^0 (1 - \alpha_{MDEA}) \quad (۴۷)$$

$$C_{MEA} = C_{MEA}^0 (1 - \alpha_{MEA}) - \xi \quad (۴۸)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 - C_{MDEA}^{\alpha} C_{MDEA} - C_{MEA}^{\alpha} C_{MEA} + \xi \quad (۴۹)$$

که  $C$  نشانگر غلظت اجزای تعادلی،  $c^0$  نشانگر غلظت اولیهی حلال این سیستم یون کربونیت وجود دارد که طبق رابطه ۳۵ مقدار آن به دست می‌آید. در این حالت مقدار کلی  $\alpha$  در فاز مایع توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{MEAH^+}^0 + C_{MDEAH^+}^0 = (C_{MEAH^+}^0 + C_{MDEAH^+}^0) \alpha \quad (۵۰)$$

در این سیستم هفت جزء اصلی داریم: ۱. سه حلال خنثی MEA(۲)،  $HCO_3^-$ (X)،  $MEAH^+$ (N)، چهار ذره یونی MDEA(۳)،  $H_2O$ (۱)،  $MEAH^+$ (M)،  $RNHCOO^-$ (Y). تابع هدف در این سیستم نیز مانند دو حالت قبل تعریف می‌شود. با بهینه‌سازی برنامه‌نویسی MATLAB بر روش مارکوارت پارامترهای سیستم چهارجزئی با ثابت نگه داشتن پارامترهای سیستم دوجزئی و سه‌جزئی طبق جدول ۸ به دست آمد.

جدول ۸. پارامترهای برهم‌کنش مدل UNIQUAC-NRF برای سیستم

$$T(k) = t + 273,1 \text{ و } \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \text{ MDEA-MEA-H}_2\text{O-CO}_2$$

| دما         | $a_{ij}$ | ۱۰۰      | ۸۰        | ۶۰       | ۴۰ |
|-------------|----------|----------|-----------|----------|----|
| $a_{1,MY}$  | -۱۱۵۶,۲۹ | -۱۳۰۰,۲۶ | -۱۵۲۵,۰۳  | -۱۸۰۰,۲۵ |    |
| $a_{MY,1}$  | ۰,۶۴     | ۰,۸۴     | ۱,۱۸۵     | ۱,۶۸     |    |
| $a_{2,MY}$  | -۹۳۰     | ۱۲۰۳,۵۹  | -۱۳۰۵,۳۲  | ۱۴۲,۲۶   |    |
| $a_{MY,2}$  | ۷۷,۰۵    | ۱۱۸,۰۶   | ۱۳۰,۰۰۵   | ۱۴۲,۲۶   |    |
| $a_{3,MY}$  | -۸۶۹,۳۰۲ | -۱۲۲۳,۵۸ | -۱۳۴۰,۲۵۶ | -۱۳۴۵,۸۶ |    |
| $a_{MY,3}$  | ۸۰۳,۷    | ۹۹۸,۴۹   | ۱۱۰۲,۹۱   | ۹۲۵,۷۹   |    |
| $a_{NY,MY}$ | -۰,۸۷    | -۱,۴     | -۱,۹۸     | -۲,۱۳    |    |
| $a_{MY,NY}$ | -۲۰۲,۴۸  | -۳۳۳,۷   | -۵۷۵,۲۱   | -۶۲۸,۸   |    |
| $a_{MX,MY}$ | -۸,۳     | -۱۲,۱۸   | -۱۸,۲۴    | -۲۰,۳۶   |    |
| $a_{MY,MX}$ | -۶۸۲,۴۳  | -۱۱۶۲,۵۶ | -۱۴۰۰,۴۶  | -۱۲۲۸,۶۶ |    |
| $a_{NY,MY}$ | ۶۸۸,۱۳   | ۱۱۹۸,۲   | ۱۴۰۹      | ۱۶۰۰     |    |
| $a_{MY,NX}$ | -۲۳۸,۱۶  | -۶۴۸,۶۷  | -۸۰۰,۱۲   | -۸۵۵,۹۹  |    |

که در آن  $n$  تعداد پارامترهای مدل است. بنابراین می‌توان با استفاده از مدل  $UNIQUAC - NRF$  حلالیت گاز  $CO_2$  را در مخلوط آبی  $MEA$  و  $MDEA$  با دقت خوبی پیش‌بینی کرد. این نکته در طراحی دقیق تجهیزات فرایند جداسازی و شیرین‌سازی گاز طبیعی از اهمیت خاصی برخوردار است.

## ۷. نتیجه‌گیری

در این تحقیق از مدل  $UNIQUAC - NRF$  برای پیش‌بینی حلالیت گاز  $CO_2$  در مخلوط آبی  $MDEA - MEA$  استفاده شد. مدل مذکور یک مدل غیر الکترولیتی است که حالت توسعه‌یافته‌ی آن برای سیستم مدل‌سازی حلالیت گاز در سیستم الکترولیتی به کار گرفته شد.

در حالت توسعه‌یافته‌ی مدل از فرضیه‌ی تشکیل جفت‌یون‌ها استفاده شده است. نتایج حاصله با توجه به سادگی مدل، و در مقایسه با کار Li-Mather از دقت خوبی برخوردار است.

## فهرست علائم

$C$ : کاتیون - غلظت مولی مواد

$C_i - C_j$ : ضرایب رابطه‌ی ثابت‌های تعادلی و هنری

$D$ : ثابت دی‌الکتریک

$K_c$ : ثابت ظاهری تعادل شیمیایی

$K$ : ثابت تعادل

$P$ : فشار

$q$ : پارامتر سطحی مواد

$r$ : پارامتر حجمی مواد

$R$ : ثابت عمومی گازها

$T$ : دمای کلون

$t$ : دمای سانتی‌گراد

$x$ : کسر مولی

$f_i$ : فوگاسیتی جزء  $i$

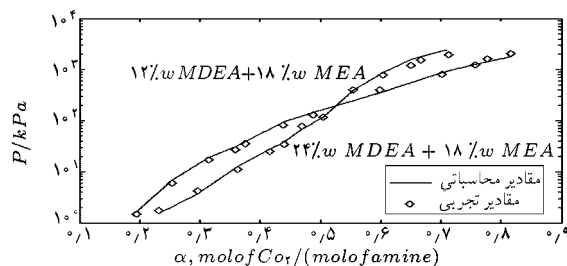
$f$ : تابع هدف

$\gamma$ : ضریب فعالیت

$\alpha_i$ : فعالیت جزء  $i$

$v$ : ضریب استوکیومتری

$\alpha$ : بارگیری



نمودار ۴. اثر غلظت بر حلالیت گاز  $CO_2$  در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد. فشار جزئی گاز  $CO_2$  بر حسب  $(kPa)$  و  $\alpha$  بارگیری گاز  $CO_2$ .

از معادلات بیشتر می‌شود و باعث کاهش میزان بارگیری گاز  $CO_2$  می‌شود. این منحنی‌ها در بارگیری گاز  $(\alpha = 1)$  به هم نزدیک می‌شوند. نمودارهای ۲ و ۴ اثر غلظت مخلوط حلال‌های آبی  $MEA$  و  $MDEA$  را بر حلالیت گاز  $CO_2$  در دماهای ۴۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. وقتی بارگیری گاز  $CO_2$  ( $\alpha$ ) در حدود ۰٫۵۲ است، دو منحنی که یکی مخلوط آبی از ۱۲ درصد وزنی حلال  $MDEA$  و ۱۸ درصد وزنی حلال  $MEA$ ، و دیگری مخلوط آبی از ۲۴ درصد وزنی  $MDEA$  و ۶ درصد وزنی  $MEA$  است، با هم تلاقی پیدا می‌کنند. در بارگیری گاز دی‌اکسید کربن پایین‌تر از ۰٫۵۲، میزان فشار جزئی گاز  $CO_2$  در مخلوط ۲۴ درصد وزنی  $MDEA$ ، و ۶ درصد وزنی  $MEA$  بیشتر است و برعکس، میزان بارگیری به نسبت مخلوط آبی از ۱۲ درصد وزنی  $MDEA$  و ۱۸ درصد وزنی  $MEA$  کم‌تر است. در بارگیری پایین گاز، مخلوطی که نسبت به مخلوط دیگر مقدار کم‌تری  $MEA$  دارد مقدار کم‌تری از یون کربومیته تشکیل می‌شود و باعث افزایش فشار جزئی گاز  $CO_2$  و کاهش بارگیری گاز می‌شود. در بارگیری بیشتر از ۰٫۵۲، سیستم به حالت ثابت نزدیک می‌شود و این روند وارونه می‌شود.

مقایسه‌ی نتایج به دست آمده از مدل  $UNIQUAC - NRF$  برای سیستم‌های  $MDEA - MEA$  و  $MDEA - H_2O - CO_2$ ،  $MEA - H_2O - CO_2$  و نیز کار انجام شده توسط Mather<sup>[۱]</sup> نشان می‌دهد که با توجه به سادگی مدل، نتایج حاصله بسیار خوب، و بهتر از کارهای قبلی است. خطا و میزان میانگین انحراف ( $\delta$ ) در مدل Mather<sup>[۱]</sup>، برای سیستم‌های فوق به ترتیب برابر ۱۳٫۵ و ۲۰٫۱ و ۲۸٫۲ درصد است. در حالی که در مدل  $UNIQUAC - NRF$  میزان میانگین انحراف ( $\delta$ ) به دست آمده برای هر سیستم به ترتیب ۱۲٫۱ و ۹٫۳۱ و ۱۶٫۸ درصد است. تابع انحراف ( $\delta$ ) مطابق رابطه‌ی ۵۱ محاسبه می‌شود:

$$\% \delta = 100 \times \left( \frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n \left| \frac{[(P_{CO_2})_{CAL} - (P_{CO_2})_{EXP}]}{(P_{CO_2})_{EXP}} \right| \quad (51)$$

weak electrolytes", *AICHE J.* **22** (2), pp.248 (1975).

- Guggenheim, E.A. "The specific thermodynamic properties of Aqueous solutions of strong electrolytes", *phil.Mag.* **19**, p. 588, (1935).
- Bromley L.A. "Approximate individual ion values of fl(or B) in extended debye-huckel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15 ok" *J.Chem.Thermodynamic*, 4,669 (1972).
- Qian, W.M.; li, Y.G.; Mather, A.E. "Correlation and prediction of the solubility of  $CO_2$  and  $H_2S$  in an aque-

## پانویس

2. binary system

## منابع

- Edwards, T.J.; Newman, J. and Prausnitz, J.M. "Thermodynamics of A aqueous solutions containing volatile



- ous solution of methyldiethanolamine and sulfolane”, *Ind Eng. Chem. Res*, **34**, 2545 (1995).
5. Li, Y.O. and Mather, A.E. “The correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanamine solution”. *Ind. Eng. Chem. Res*, **33**, 2006 (1994).
  6. Clegg, S.L.; Pitzer, K.S. “Thermodynamics of multi component miscible ionic solutions, generalized equations for symmetrical electrolytes”, *phys. Chem*, **96**, 3513 (1992).
  7. Benamar, A. and Aroua, M.K. “Modeling of CO solubility and carbonate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the deshmuks mather’s model”, *Fluid phase Equilibrium*, **231**(2), p. 150 (2005).
  8. Kaewischan, L.; Al-Boferesen, O.; Yesavage, V.F. and Selim, M.S. “Prediction of the solubility of acid gases in (MEA) and (MDEA) solution using the electrolyte-UNIQUAC model”, *Fluid Phase Equilib.*, pp. 183-184 (2001).
  9. Li, M.H. and Shen, K.P. “Densities and solubility’s of solution of carbon dioxide in water + mono ethanol amine + n-methyl di ethanolamine”, *J. Chem. Eng. Data*, **37**, p. 288 (1992).
  10. Mohseni, H. “Modeling of the solubility of CO<sub>2</sub> in mixture of alkanolamines solution”, M.Sc Thesis, Islamic Azad University (2006).
  11. Aspen Technology, Inc, ASPEN PLUS Electrolyte Manuel, Cambridge, MA (1988).
  12. Li, M.H.; Shen, K.P. “Calculation of equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of mono ethanolamine with methyl di ethanolamine”, *Fluid Phase Equilib*, **85**, p. 129, (1993).