

# بررسی تخریب گرمایی محلول مونواتانول آمین و متیل دی اتانول آمین تحت شرایط عملیاتی برج احیاء

محمد شکوهی<sup>۱</sup>، موسی زمانی<sup>۲</sup>، مهدی وحیدی<sup>۱\*</sup>، مریم عباس قربانی<sup>۱</sup>، مهرنوش محرابی<sup>۱</sup> و معصومه آرین<sup>۱</sup>

۱- گروه تصفیه گاز، پژوهشکده توسعه فن آوری‌های فرآورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۲۳

## چکیده

استفاده از آلکانول آمین در محیط آبی و هیبریدی به‌عنوان یک روش مفید برای شیرین‌سازی گاز طبیعی در پالایشگاه‌های نفت و گاز مورد توجه محققین و کارشناسان تصفیه گاز می‌باشد. اثر محیطی (آبی و هیبریدی) فرمولاسیون‌های آلکانول آمین می‌تواند در سرعت تخریب گرمایی آمین دارای اهمیت باشد. در کار حاضر سرعت تخریب گرمایی مونو اتانول آمین (MEA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA) در حالت بارگذاری شده (حضور CO<sub>2</sub>) و در محیط آبی و هیبریدی (سولفولان + آب) و دمای ۱۴۵ °C با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای تایید و توجیح محصولات حاصل از تخریب گرمایی MDEA توسط سازوکارهای ارائه شده آزمون تجربی در محیط آبی برای دمای ۱۶۰ °C تکرار شد. سرعت تخریب گرمایی MEA و MDEA در هر دو محیط از مرتبه اول است، ثابت سرعت شبه درجه اول برای محلول ۲۰ wt.% مونواتانول آمین در دمای ۱۴۵ °C در محیط آبی  $10^{-8} \times (6/28 \pm 0/1)$  و در محیط هیبریدی  $10^{-7} \times (2/26 \pm 0/3)$  برثانیه به‌دست آمد و برای تخریب محلول ۴۰ wt.% متیل دی اتانول آمین در محیط آبی در دمای ۱۴۵ °C و ۱۶۰ °C به ترتیب برابر  $10^{-8} \times 3/19$  و  $10^{-7} \times 2/12$  و برای محیط هیبریدی در دمای ۱۴۵ °C برابر  $10^{-8} \times 8/09$  برثانیه حاصل شد. تخریب متیل دی اتانول آمین در دمای ۱۶۰ °C با سرعت بیشتر و همراه با محصولات متنوع تری نسبت به دمای ۱۴۵ °C می‌باشد و این امر امکان بررسی سازوکار ارائه شده را تسهیل می‌کند. انتظار می‌رود مسیر تخریب گرمایی متیل دی اتانول آمین از طریق حمله هسته‌دوستی گروه آمینی و انتقال گروه متیل یا هیدروکسی اتیل از آمین پروتونه شده به مولکول هسته‌دوست حمله کننده صورت پذیرد. با توجه به نتایج تجربی به‌دست آمده، ثابت سرعت شبه درجه اول تخریب گرمایی MDEA و MDE در محیط هیبریدی بزرگتر از محیط آبی است.

کلمات کلیدی: مونواتانول آمین، متیل دی اتانول آمین، سولفولان، حلال هیبریدی، تخریب حرارتی

## مقدمه

در فرآیندهایی که از مخلوط حلال‌های آلکانول آمین به‌عنوان یک حلال شیمیایی و یک حلال فیزیکی مثل سولفولان و یا تیودی‌گلایکول استفاده می‌شوند به فرآیندهای ترکیبی یا هیبریدی معروف هستند که می‌توان از فرآیند سولفینول که توسط کمپانی شل [۱ و ۲] و یا فرآیند پارسی‌سول که توسط پژوهشگاه صنعت نفت عرضه شد [۳] نام برد. در فرآیند سولفینول اولین بار مخلوط حلال‌های استفاده شده مخلوط DIPA و سولفولان و آب با عنوان Sulfinol-D شناخته شد. بعدها DIPA با MDEA جایگزین شده و به‌عنوان حلال Sulfinol-M نام‌گذاری شد. سپس، با افزایش پایپرازین به‌عنوان تسریع‌کننده جذب، Sulfinol-X نام گرفت. با توجه به اینکه دمای محلول‌های آمین در مرحله احیا شدن تا  $140^{\circ}\text{C}$  -۱۲۰ بالا می‌رود یا حتی در برخی قسمت‌های برج احیاء (سامپ<sup>۱</sup>) که محل تجمع لجنی از نمک‌های گرما مقاوم و دیگر محصولات تخریب و خوردگی است، دمای تا حدود  $160^{\circ}\text{C}$  نیز بالا می‌رود، میزان تجزیه، تبخیر و تخریب افزایش یافته و بعضاً در برج‌های جذب یا احیاء کف ایجاد می‌کند [۴]. پدیده تخریب آمین شامل مجموعه‌ای از واکنش‌های برگشت‌ناپذیری می‌باشد که آمین را از چرخه فرآیند جذب و دفع گاز خارج می‌کند و باعث اتلاف آمین و کاهش کارایی حلال می‌شود و عموماً به دو نوع تخریب گرمایی و تخریب اکسایشی تقسیم می‌شود. تخریب اکسایشی از اکسایش آمین که نتیجه وجود اکسیژن [۵ و ۶]، رادیکال‌های فعال، وجود برخی یون‌های فلزی [۷-۱۱]، اکسیدهای گوگرد [۱۲ و ۱۳] و نیتروژن [۱۴ و ۱۵] است، می‌باشد. از لحاظ عملیاتی تخریب اکسایشی می‌تواند سه منشأ اصلی داشته باشد: ورود هوا و به تبع آن ورود اکسیژن به حلال، وجود ترکیبات اکسیژنه و رادیکال‌ها و همچنین وجود یون‌های فلزی به‌خصوص یون‌های آهن ناشی از خوردگی ادوات و تجهیزات فرآیندی. در مجموع فرآیند اکسایش ضمن مصرف آمین و تبدیل آن به

گونه‌های دیگر می‌تواند سبب بالا رفتن نمک‌های گرم‌مقاوم و بالا رفتن نرخ خوردگی شود [۱۶]. بنابراین تخریب و خوردگی دو پدیده در هم تنیده هستند که می‌توانند به‌طور افزایشی یکدیگر را تشدید کنند. محصولات اصلی تخریب اکسایشی آمین‌ها استات‌ها، فرمات‌ها، اکسالات‌ها، سوکسینات‌ها و گلایکولات‌ها هستند [۱۷] که می‌توانند عامل خوردگی تجهیزات پالایشگاه‌ها باشند. نوع دیگر تخریب عبارت است از تخریب گرمایی که می‌تواند ناشی از حرارت صرف باشد، یعنی تخریب گرمایی آمین بدون حضور اکسیژن و دی‌اکسیدکربن و دیگر عوامل اکسنده. این نوع تخریب منجر به تکه‌تکه شدن آمین و تجزیه حرارتی<sup>۲</sup> آمین در دماهای بالای  $200^{\circ}\text{C}$  می‌شود. با توجه به اینکه این نوع تخریب در دماهای بالای  $200^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد در مطالعات علمی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. نوع دیگر تخریب گرمایی که هدف اصلی کار حاضر براساس آن است، تخریب گرمایی در غیاب عوامل اکسنده (مثل اکسیژن) است که در حضور گاز دی‌اکسیدکربن انجام و کاتالیز<sup>۳</sup> می‌شود. حضور گاز دی‌اکسیدکربن در آلکانول‌آمین‌های نوع اول و دوم باعث تشکیل کاربامات می‌شود و کاربامات‌های ایجاد شده باعث می‌شوند آلکانول‌آمین‌ها در یک سری از واکنش‌های پلیمریزاسیون شرکت کنند، اما در آمین‌های نوع سوم و همچنین آمین‌های حلقوی که تشکیل کارمات و یا تشکیل گونه‌های پلیمری ناممکن است، وجود گاز دی‌اکسیدکربن از طریق اسیدی کردن محیط و تشکیل آلکانول‌آمونوم‌های نوع چهارم، تخریب آمین‌ها را کاتالیز و تسریع می‌کند. تخریب‌های گرمایی در حضور گاز دی‌اکسیدکربن در دماهای بین  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  غالب هستند (یعنی تحت شرایط برج دفع) و هرچه دما بالاتر می‌رود تخریب ناشی از این نوع واکنش‌ها شدیدتر می‌شوند [۱۸-۲۴].

1. Sump

2. Thermal Decomposition

3. Catalyst

اصلی تخریب شناسایی و سازوکاری را بر مبنای این محصولات معرفی کردند. همچنین مشاهده کردند که بسیاری از محصولات تخریب برای پایپرازین و دی اتانول آمین مشترک هستند و در محلول های بدون بارگذاری، تعداد کمتری از محصولات تخریب با غلظت کمتری تولید می شوند. تخریب متیل دی اتانول آمین توسط مایسن و چاکما [۲۹ و ۳۰] در دو کار مجزا مورد بررسی قرار گرفت. آنها مطالعه تخریب گرمایی MDEA را در دماهای بین  $30^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  و فشار جزئی دی اکسید کربن  $2/58\text{ MPa}$  انجام دادند و برای شناسایی ترکیبات تخریب از دستگاه کروماتو گرافی گازی (GC) و همچنین ترکیب دستگاه های کروماتوگرافی گازی و اسپکتروسکوپی جرمی (GC-MS) استفاده کردند. آنها مشاهده کردند DMAE به عنوان اولین محصول ظاهر می شود. به دنبال آن HMP و TMA و سپس پیک های BHEP، EG و DMP تقریباً به طور هم زمان ظاهر می شوند. همچنین پیک های EO، HEO و TEA همراه با پیک های TH- EED و TEHEED به وجود می آیند. آنها مشاهده کردند که غلظت DMAE و TEA در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد، که نشان می دهد این ترکیبات واسطه هستند. در مقابل، غلظت EO، EG، DMP، HMP و BHEP با گذشت زمان افزایش می یابد. ترکیبات EO و TMA بسیار فرار هستند و به احتمال زیاد در افزایش فشار در اتوکلاو نقش دارند. بنابراین، تعیین کمی تشکیل آنها از آنالیز محلول ممکن نبود. بدیهی است که تخریب MDEA به شدت به دما وابسته است و در دمای زیر  $120^{\circ}\text{C}$  عملاً ناچیز است. سرعت تخریب با افزایش فشار جزئی دی اکسید کربن اندکی افزایش می یابد، این را می توان با افزایش حلالیت دی اکسید کربن در محلول های MDEA توجیه کرد. داوود و مایسن [۳۱] تخریب گرمایی سامانه بارگذاری شده، MDEA+DEA و MDEA+MEA را با استفاده از دستگاه GC-MS مورد مطالعه قرار دادند.

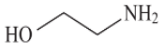
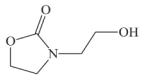

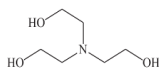
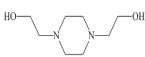
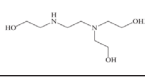
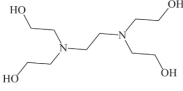
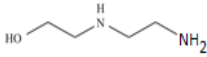
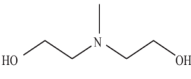
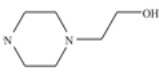


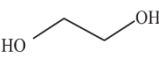

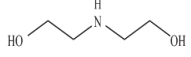
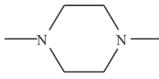
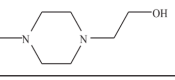
پولدرمن و استیل [۲۵] نشان دادند، کاربامات دی اتانول آمین منجر به تشکیل یک ساختار آگسازولیدون، ۳- (۲- هیدروکسی اتیل) آگسازولیدون (HEO) می شود. در ادامه، کنارد و مایسن [۲۶] نشان دادند که این آگسازولیدون با یک مولکول دی اتانول آمین دیگر واکنش داده و اتیلن دی آمین؛  $N',N,N$ -تریس (۲- هیدروکسی اتیل) اتیلن- دی آمین (THEED) را تشکیل می دهد که مشابه تشکیل HEEDA در MEA است. مولکول THEED سپس می تواند  $N,N$ -بیس (۲- هیدروکسی اتیل) پیپرازین (BHEP) را تشکیل دهد که پولدرمن و استیل آن را به عنوان محصول نهایی تجزیه DEA تعریف کردند. کنارد و مایسن محلول های  $30\%$  وزنی DEA را تحت فشار جزئی دی اکسید کربن  $600\text{ psia}$  و دماهای  $175^{\circ}\text{C}$  تا  $205^{\circ}\text{C}$  حرارت دادند. آنها ترکیبات THEED به همراه HEO و BHEP که پیش از این کشف شده بود را به عنوان محصولات تخریب DEA گزارش کردند، اگرچه سازوکاری<sup>۱</sup> را برای تشکیل آنها گزارش نکردند. آنها همچنین نشان دادند که تخریب حرارتی DEA واکنش مرتبه اول نیست. کنارد و مایسن [۲۷] سازوکار دیگری را برای تخریب DEA در طیف وسیع تری از دما ( $90^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$ )، غلظت DEA (۱ تا  $100\% \text{ wt}$ ) و فشار کل ( $1500$  تا  $6900\text{ kPa}$ ) توسعه دادند. مشخص شد که محصولات اصلی تخریب مشابه کارهای قبلی آنها است، واکنش آگسازولیدون همان است که قبلاً ذکر شد، اما تشکیل THEED و تشکیل نهایی BHEP مستقیماً از DEA و دی اکسید کربن، بدون واسطه آگسازولیدون انجام شد. آنها مقدار انرژی فعال سازی در محدوده دمای پایین را حدود  $\text{kcal/mol}$  ۲۳ گزارش کردند و نشان دادند که تخریب DEA با افزایش غلظت دی اکسید کربن از  $1500$  به  $4100\text{ kPa}$ ، افزایش می یابد اما بالاتر از  $4100\text{ kPa}$ ، تغییر نمی کند. مزاری و همکاران [۲۸] تخریب گرمایی ترکیب پایپرازین و دی اتانول آمین را بررسی کردند و BHEP، TEA، AEP و OZD را به عنوان محصولات

و پیش‌بینی میزان و سرعت تخریب آمین و برآورد میزان دقیق ترکیب آمین مورد نیاز برای حفظ ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در فرآیند سیکل جذب<sup>۱</sup> و همچنین برای درک بهتر سازوکار تخریب در طول عملیات جذب دی‌اکسیدکربن، لازم است استراتژی را تدوین کرد تا در پیش‌گیری و یا حداقل در کاهش تخریب حلال کمک کند [۴۲]. لازم به ذکر است سرعت تخریب حرارتی آمین انتخاب شده برای جذب دی‌اکسیدکربن در انتخاب حلال بسیار مهم است چرا که بیش از یک سوم زمان ماندگاری یک سیستم صنعتی در دمای بالای ۱۰۰ °C طی می‌شود و اگر آمین در برابر تخریب گرمایی مقاوم باشد، برج دفع را می‌توان در دما و فشار بیشتری به کار گرفت تا کار فشرده‌سازی و هزینه‌ها کاهش یابد. برای به حداقل رساندن ضرر اقتصادی آمین و اثرات زیست‌محیطی محصولات تخریب باید از تخریب حرارتی بیش از حد اجتناب شود [۴۳]. در بخش‌های بعدی این پژوهش ابتدا جزئیات روش آزمایشات انجام شده شرح داده خواهد شد. سپس برای سیستم‌های مونواتانول آمین در محیط آبی و دمای ۱۴۵ °C، مونو اتانول آمین در محیط هیبریدی (آبی- سولفولان) و دمای ۱۴۵ °C، متیل دی‌اتانول آمین در محیط آبی و دمای ۱۴۵ °C، متیل دی‌اتانول آمین در محیط آبی و دمای ۱۶۰ °C و نیز متیل دی‌اتانول آمین در محیط هیبریدی و دمای ۱۴۵ °C ثابت سرعت شبه درجه اول تخریب مونواتانول آمین و متیل دی‌اتانول آمین به‌طور تجربی اندازه‌گیری شده و با استفاده از سازوکارهای ارائه شده در مقالات علمی، تحلیل و بررسی خواهد شد. با توجه به اینکه تاکنون تخریب گرمایی آمین‌ها برای محیط‌های هیبریدی گزارش نشده است آزمایش‌هایی که در محیط هیبریدی انجام می‌گیرد مبین نوآوری کار حاضر می‌باشد.

آنها بالغ بر ۱۵ ترکیب حاصل از تخریب را شناسایی و گزارش کردند. سرعت تخریب آمین‌های استفاده شده از روند  $MDEA < MEA < DEA$  پیروی می‌کنند. رضا و ترجو [۳۲] در کار دیگری تخریب گرمایی  $MDEA$ ،  $DEA$  و  $AMP$  را در دمای ۲۰۰ °C و بارگذاری دی‌اکسیدکربن بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که  $MDEA$  در برابر تخریب گرمایی در حضور گاز دی‌اکسیدکربن بسیار مقاوم‌تر از  $DEA$  و  $AMP$  است. همچنین فریمن [۳۳] نشان داد که پایپرازین تا دمای ۱۵۰ °C تخریب گرمایی نمی‌شود. کلوزمن و همکاران [۳۴] تخریب گرمایی سامانه بارگذاری شده متیل دی‌اتانول آمین- پایپرازین ( $MDEA/PZ$ ) را اندازه‌گیری کردند. در محلول  $MDEA$  ۷ m و  $m$  ۲ پایپرازین، نرخ تخریب  $MDEA$  در دمای ۱۰۰ °C به‌علت سرعت تخریب خیلی کم، به‌طور کلی غیرقابل اندازه‌گیری بود و در دمای ۱۳۵ °C تا مقدار  $15 \pm 3$  mm در روز متغیر بود، در حالی که نرخ تخریب پایپرازین تحت همان شرایط از  $4 \pm 2$  mm در روز تا  $44 \pm 2$  mm در روز متغیر بود. هندوجو و همکاران [۳۵] امکان تخریب گرمایی آمین در غیاب عوامل اکسایشی را مورد بررسی قرار دادند و تایید کردند که در دماهای کمتر از ۲۰۰ °C تخریب حرارتی در مقایسه با تخریب اکسایشی، ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. براساس میزان ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن، نرخ تخریب  $MEA$  و  $MDEA$  پس از حرارت دیدن در ۱۲۰ °C به‌مدت دو ساعت به‌ترتیب  $1 \times 10^{-1}$  mmol/h و  $3/9 \times 10^{-1}$  mmol/h و  $3/2 \times$  به‌دست آمد. همچنین برای  $MEA$ ،  $MDEA$  و  $AMP$  استن و برای  $MEA$ ، آمونیاک و استالدئید به‌عنوان محصول تخریب شناسایی شدند. جدول ۱ محصولات تخریب گرمایی آلکانول آمین‌های معمول را که در مقالات علمی گزارش شده‌اند را نشان می‌دهد. در جدول ۲ خلاصه‌ای از مقالات ارائه شده در نشریات علمی برای تخریب گرمایی  $MDEA$ ، پایپرازین و همچنین مخلوط آنها با آلکانول آمین‌های دیگر فهرست شده است [۲۲ و ۳۶ - ۴۱]. برای ارزیابی

1. Cyclic Capacity

جدول ۱ محصولات اصلی تخریب دمایی آلکانول آمین‌ها

ساختار شیمیایی	نام ترکیب	وزن مولکولی ( $M_w$ )	ردیف
	Monoethanolamine (MEA)	۶۱	۱
	N-(2-hydroxyethyl)oxazolidin-2-one (HEO)	۱۳۱	۲
	Oxazolidone (OZD)	۸۷	۳
	Triethanolamine (TEA)	۱۴۹	۴
	N,N-bis(2-hydroxyethyl)piperazine (BHEP)	۱۷۴	۵
	N,N,N-tris(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (THEED)	۱۹۲	۶
	N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (TEHEED)	۲۳۶	۷
	N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine (HEEDA)	۱۰۴	۸
	N-methyldiethanolamine (MDEA)	۱۱۹	۹
	1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP)	۱۳۰	۱۰
	Ethylene oxide (EO)	۴۴	۱۱
	Trimethylamine (TMA)	۵۹	۱۲
	Ethylene glycol (EG)	۶۲	۱۳
	N,N-(dimethyl)ethanolamine (DMAE)	۸۹	۱۴
	Diethanolamine (DEA)	۱۰۵	۱۵
	N,N-dimethylpiperazine (DMP)	۱۱۴	۱۶
	N-(2-hydroxyethyl)-N-methylpiperazine (HMP)	۱۴۴	۱۷

جدول ۲ خلاصه‌ای از مقالات ارائه شده در نشریات علمی برای تخریب گرمایی MDEA، پایپرازین و همچنین مخلوط آنها با آلکانول‌آمین‌های دیگر

ترکیب	خلاصه گزارش و نتایج	مرجع
PZ / MEA blend	میزان تخریب گرمایی برای برخی از آمین‌آزمایش شد و روند کمی تخریب به صورت زیر حاصل شد: آمین‌های حلقوی بدون زنجیره جانبی (PZ) > زنجیره بلند آلکانول‌آمین‌ها > آلکانول‌آمین‌های با مانع فضایی > آمین‌های نوع سوم > MEA > زنجیره خطی دی و تری‌آمین‌ها	[۲۲]
PZ	تخریب گرمایی محلول‌های غلیظ شده پایپرازین. نشان داده شد که پایپرازین تا دمای ۱۵۰ °C در برابر تخریب گرمایی مقاوم است	[۳۶]
PZ, PZ/MPZ and PZ/DMPZ/MPZ	تخریب گرمایی محلول‌های غلیظ شده پایپرازین همراه با متیل‌پایپرازین و دی‌متیل‌پایپرازین	[۳۷]
PZ	اثر شرایط فرآیندی در تخریب گرمایی محلول‌های آبی پایپرازین	[۳۸]
AMP/PZ and MEA/PZ		[۳۹]
Diamines / PZ	حضور دی‌آمین‌ها اثر کاتالیزوری بر تخریب گرمایی پایپرازین ندارد و هر دو به صورت مستقل و بدون اثر گذاری بر هم در تخریب شرکت می‌کنند	[۴۰]
Diamines / PZ	سرعت تخریب گرمایی مخلوط دی‌آمین‌ها و پایپرازین در محدوده دمایی ۱۳۵ °C - ۱۷۵ بررسی شد	[۴۱]

a: کروماتوگرافی گازی و اطلاعات آن توسط شرکت سازنده داده شده است

b: میزان آب موجود در سولفولان توسط شرکت سازنده ۰/۰۲٪ گزارش شده و این توسط تیتراسیون کارل فیشر صحت‌گذاری شد.

c: میزان کل ناخالصی‌های موجود در آب توسط هدایت سنجی کمتر از ۱۰ ppm به دست آمد.

d: روش High Performance Liquid Chromatography که توسط شرکت سازنده انجام شده است.

ناخالصی کمتر از ۱۰ ppm اندازه‌گیری شده است، ۵- دی‌اکسیدکربن تهیه شده از شرکت روهم گاز<sup>۵</sup> با کد شناسایی [۹-۳۸-۱۲۴] با خلوص ۹۹/۵٪. روش تهیه و خالص‌سازی و درصد خلوص و مواد استفاده شده در این کار به‌طور خلاصه در **جدول ۳** آورده شده است. لازم به ذکر است مواد تهیه شده بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی دیگری مورد استفاده قرار گرفت.

#### تهیه محلول بارگذاری شده آلکانول‌آمین

محلول‌های متیل‌دی‌اتانول‌آمین، پایپرازین و سولفولان در محیط آبی و در حضور گاز CO<sub>2</sub> با حل کردن مقدار لازم MDEA، پایپرازین و سولفولان در آب ایجاد شد.

صحت‌گذاری داده‌های تجربی به دست آمده با بررسی تخریب گرمایی مونواتانول‌آمین در محیط آبی که داده‌های تجربی زیادی در مورد آن گزارش شده است انجام می‌گیرد.

#### تجربی

##### مواد و ترکیبات استفاده شده

مواد استفاده شده در این کار عبارتند از: ۱- متیل‌دی‌اتانول‌آمین با خلوص ۹۹٪ > تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ<sup>۱</sup> با کد شناسایی [۹-۵۹-۱۰۵]، ۲- مونواتانول‌آمین تهیه شده از شرکت فولوکا<sup>۲</sup> با خلوص ۹۹٪. وزنی با کد شناسایی [۱۴۱-۴۳-۵]، ۳- سولفولان تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ با کد شناسایی [۰-۳۳-۱۲۶] و خلوص ۹۹٪. وزنی که شامل ۰/۲٪ وزنی آب می‌باشد ۴- آب مقطر که به‌وسیله رزین تبادل یون در پژوهشگاه صنعت نفت دو بار یون‌زدایی شده و کل مواد محلول<sup>۴</sup> در آن به‌عنوان

1. Sigma-Aldrich Company  
2. CAS (Chemical Abstract Service) Registry number  
3. Fluka Chemika  
4. Total Dissolved Substance (TDS)  
5. Roham Gas Company



## طراحی سیستم تجربی

بیشتر آزمایش‌های تجربی که در **جدول ۲** آورده شده‌اند با استفاده از راکتورهای بسته (سامانه بچ) و به‌طور ناپیوسته (استاتیک) یا برخی به‌صورت شبه پیوسته (شبه‌دینامیک) در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده و گزارش شده‌اند. راکتورهای ناپیوسته بسته در بسیاری از مطالعات تخریب، به‌ویژه بررسی تخریب گرمایی استفاده شده‌اند. راکتورهای ناپیوسته بسته، با توجه به فشار آزمایش می‌توانند از جنس ظروف فولادی ضد زنگ یا شیشه باشند و امکان کنترل دقیق تری از شرایط آزمایش (به‌عنوان مثال فشار) را فراهم می‌کنند و برای مطالعه تخریب گرمایی مناسب‌تر هستند. اخیراً توسط گروه تحقیقاتی حاضر در پژوهشگاه صنعت نفت، سامانه ناپیوسته بسته برای مطالعه تخریب گرمایی و اکسایشی سولفولان طراحی شده است [۵۰] که در این مقاله، شرح مختصری از سامانه مذکور ارائه می‌شود.

آزمایش‌های تجربی در این کار، در آزمایشگاه و در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  انجام شد تا هم به شرایط عملیاتی برج دفع نزدیک باشد و هم تغییرات غلظت آلکانول آمین تخریب شده در بازه زمانی سه تا چهار هفته قابل اندازه‌گیری باشند. دستگاه اندازه‌گیری تخریب حلال با روش بسته **شکل ۱** شامل قسمت‌های زیر است: شیرسوزنی v1 تا v4 برای اتصال سیلندر به راکتور. شیر سوزنی v5 برای تخلیه و خلاء خطوط مرتبط با سیلندر و راکتور، شیر سوزنی v6 و v7 برای ارتباط سیلندر با مخزن نمونه گازی<sup>۲</sup> و مخزن نمونه گازی با راکتور. شیرهای v12، v9 و v8 برای تخلیه، شستشوی راکتور و خلاء. شیر v10 برای نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف، شیر v11 برای تزریق حلال به درون راکتور، سیستم گرمایش الکتریکی، سنسور دما از نوع GMH 3750 که در داخل محفظه (Thermo-well) در داخل راکتور قرار گرفته به‌همراه یک نشان‌دهنده دیجیتالی،

غلظت  $\text{CO}_2$  به‌عنوان بارگذاری با استفاده از نماد "α" به‌صورت مول  $\text{CO}_2$  در هر مول (MDEA + PZ) گزارش می‌شود. بارگذاری  $\text{CO}_2$  از طریق روش اشباع هم‌حجم<sup>۱</sup> (ICS) به‌دست آمد. جزئیات روش ICS برای اندازه‌گیری بارگذاری گاز در کارهای دیگری توسط نویسندگان حاضر ارائه شده است [۴۴ - ۴۸]. این روش براساس اندازه‌گیری تغییرات فشار گاز در حجم کپسول نمونه گازی است. حسگر فشار مدل KELLER PA-33X در بازه صفر تا ۳ MPa با دقت ۰/۱٪ مقیاس کامل برای اندازه‌گیری فشار استفاده شد. پمپ خلاء (از شرکت EDWARDS سری ۸ دو مرحله‌ای) برای ایجاد خلاء در راکتور استفاده شد (تا ۰/۱ kPa). سپس، مقدار مشخصی از محلول فرموله شده با مقدار مشخص ترکیب‌های سازنده به راکتور وارد شد و در نهایت مقداری  $\text{CO}_2$  به درون راکتور تزریق شد. مقدار  $\text{CO}_2$  تزریق شده به راکتور یا سلول تعادل با داده‌های PVT دقیق به‌دست آمده از مؤسسه ملی استاندارد و فن‌آوری (NIST) [۴۹] محاسبه شد (رابطه ۱).

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{gc}}}{RT_a} \left( \frac{P_i}{Z_i} - \frac{P_f}{Z_f} \right) \quad (1)$$

که در آن  $V_{\text{gc}}$ ،  $Z_i$  و  $Z_f$  حجم کپسول نمونه گازی، فاکتورهای تراکم‌پذیری متناظر با حالت‌های قبل و بعد از تزریق گاز و  $T_a$  دمای محیط است. با توجه به این واقعیت که کل  $\text{CO}_2$  تزریق شده به راکتور وارد فاز مایع می‌شود، بارگذاری  $\text{CO}_2$  در فاز مایع به‌صورت رابطه ۲ به‌دست آمد.

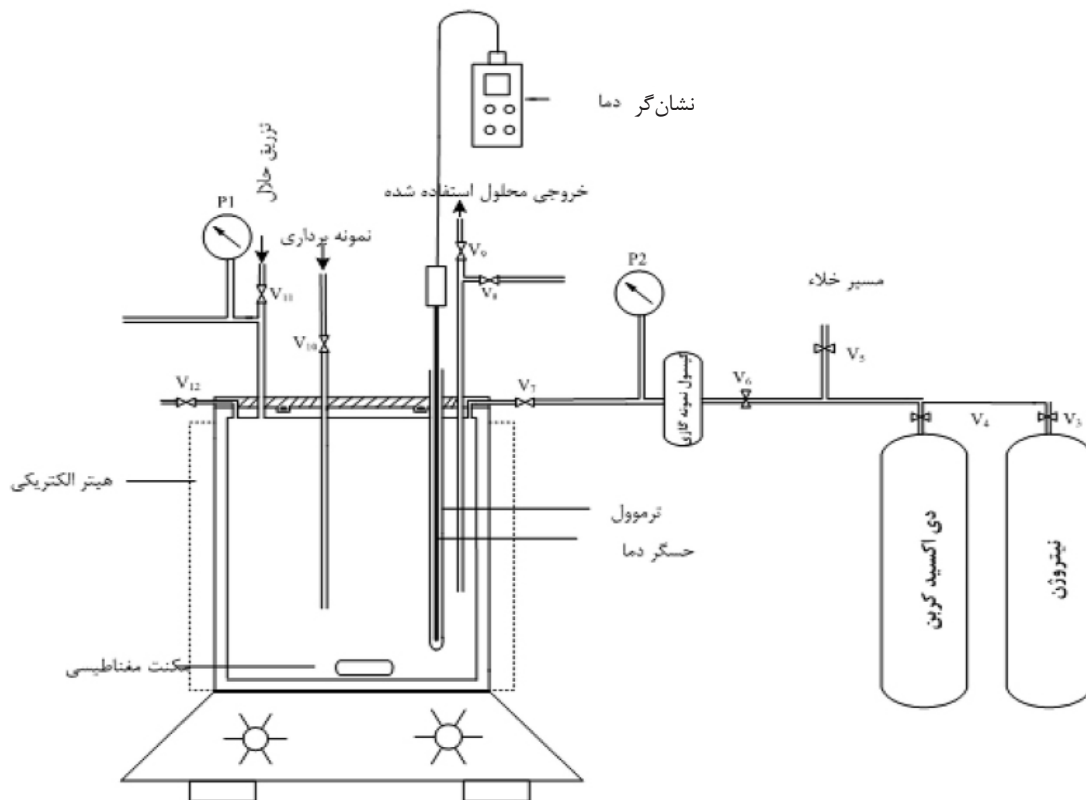
$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} / \text{mol}}{(n_{\text{PZ}} + n_{\text{MDEA}}) / \text{mol}} \quad (2)$$

که در آن  $n_{\text{MDEA}}$ ،  $n_{\text{CO}_2}$  و  $n_{\text{PZ}}$  به‌ترتیب مقدار مول گاز اسیدی در فاز مایع و مول‌های MDEA و پایبیرازین هستند. تغییر فشار به‌گونه‌ای تنظیم می‌شود که بارگذاری محلول به مقدار مورد نظر به‌دست آید. محلول بارگذاری شده در دمای محیط سرد<sup>۲</sup> شده و برای آزمایش آماده می‌شود.

1. Iso-choric Saturation Method

2. Quench

3. Gas Sample



شکل ۱ طرح‌واره سیستم طراحی شده جهت اندازه‌گیری تخریب آلکانول آمین

آن با قطعه مدل ۱۰۷۹ و از نوع split/splitless انجام و دمای محفظه تزریق در این روش بر روی  $320^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. از آشکارساز یونش شعله‌ای FID در این روش استفاده شده و دمای آن بر روی  $300^{\circ}\text{C}$  تنظیم گردید. در این روش، از ستون HP-1 ساخت شرکت Agilent Technology به طول ۶۰ m، قطر ۰/۵۳ mm و ضخامت فیلم ۵  $\mu\text{m}$  استفاده شد. ضمناً برنامه دمایی به شرح مقابل استفاده شد. ابتدا دمای آون روی  $90^{\circ}\text{C}$  تنظیم شده و سه دقیقه در این دما نگه داشته، سپس با نرخ دمایی  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به دمای  $150^{\circ}\text{C}$  رسانده و مدت ۵ min در این دما باقی‌ماند که این برنامه دمایی جداسازی لازم را برای گونه‌های مورد آنالیز در ستون انجام داده است و سپس برای خارج شدن تمامی ناخالصی‌ها از ستون دمای آون با نرخ  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به  $230^{\circ}\text{C}$  رسانده شده و مدت ۲۰ min در آن دما باقی‌ماند تا اطمینان حاصل گردد تمامی آلودگی‌ها از ستون خارج شده است.

هیتر همزن مغناطیسی، سیلندر گاز دی‌اکسیدکربن و سیلندر گاز نیتروژن. حجم راکتور مورد استفاده ۱۸۰۰ cc می‌باشد و کلیه لوله‌های اتصالی از نوع استنلس استیل ۳۱۶ (SS-۳۱۶)، سایز ۱/۸ و ۱/۴ اینچ می‌باشند. لوله نمونه‌برداری، با سایز ۱/۸ استفاده شده‌اند و تا ۲ cm از کف راکتور کشیده شده است تا کنترل بهتر و دقیق‌تری بر نمونه‌برداری‌ها داشته باشیم. حدود ۴۰ تا ۷۰٪ از حجم راکتور با محلول مورد نظر پر می‌شود. سپس، محلول بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شده و تا دمای مورد نظر حرارت داده می‌شود. بعد از نمونه‌برداری از محلول در زمان‌های مختلف، نمونه‌ها ابتدا سرد و سپس برای تعیین غلظت گونه‌های خنثی (سولفولان و آمین‌ها) در اختیار عملگرهای (اپراتورهای) کروماتوگرافی گازی قرار می‌گیرند. دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شده برند VARIAN مدل CP-3800 می‌باشد که تزریق نمونه



## نتایج تجربی

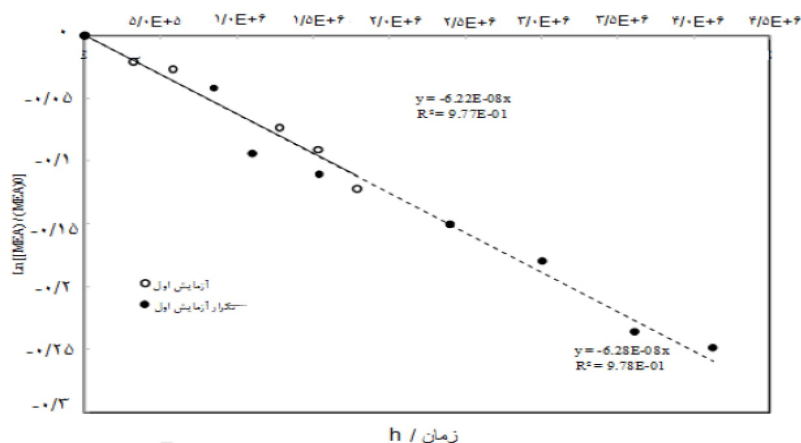
برای صحت‌گذاری داده‌های به‌دست آمده در این کار و مقایسه با کارهایی که تا به حال انجام شده است از محلول بارگذاری شده مونو اتانول آمین ۲۰ wt% استفاده کرده و میزان تخریب گرمایی آن در مدت ۲۱ روز در دمای ۱۴۵ °C رصد شد. مقدار ثابت سرعت شبه درجه اول طبق داده‌های شکل ۲ برابر  $6/22 \times 10^{-8}$  به‌دست آمد. با توجه به اینکه تحت شرایط دمایی ۱۴۵ °C سرعت تخریب MEA گزارش نشده است، از رابطه همبستگی ارائه شده توسط لئونارد و همکاران [۵۱] استفاده شد. دیویس با استفاده از داده‌های تجربی [۵۲] و سازوکار ارائه شده توسط لپامیر [۵۳] رابطه ۳ را برای تخریب گرمایی مونواتانول آمین در حضور گاز دی‌اکسیدکربن ارائه داد.

در رابطه ۳، R ثابت عمومی گازها، T دمای کلوین و غلظت دی‌اکسیدکربن برحسب مولار است. اگر به‌طور تقریبی میزان بارگذاری گاز دی‌اکسیدکربن در دمای ۱۴۵ °C در محلول ۲۰ wt% مونواتانول آمین ۰/۰۳ باشد، مقدار به‌دست آمده ثابت سرعت شبه درجه اول در این کار با رابطه ارائه شده با دیویس و همکاران تطابق کامل دارد. واکنش تخریب مونواتانول آمین تکرار شد و مقدار ثابت سرعت شبه درجه اول برابر  $(6/28 \pm 0/1) \times 10^{-8}$  حاصل شد.

بنابراین تکرارپذیری نتایج نیز مورد تأیید قرار گرفت. چهار آزمایش تخریب محلول (متشکل از MEA ۲۰٪ و H<sub>2</sub>O ۸۰٪، MEA ۲۰٪، سولفولان ۳۰٪ و H<sub>2</sub>O ۵۰٪، MDEA ۴۰٪ و H<sub>2</sub>O ۶۰٪ و سولفولان ۳۰٪، H<sub>2</sub>O ۵۵٪) در دمای ۱۴۵ °C یک آزمایش (MDEA ۴۰٪ و H<sub>2</sub>O ۶۰٪) در دمای ۱۶۰ °C در مدت زمان بین ۳ تا ۸ هفته طراحی شد. بارگذاری گاز دی‌اکسیدکربن به مقدار ۰/۳۵ تحت شرایط دمایی اتمسفری تهیه شد و با توجه به شرایط دمایی محلول در برج احیاء، میزان بارگذاری دی‌اکسیدکربن در داخل محلول کاهش خواهد یافت. نتایج غلظت MEA، MDEA و دیگر محصولات حاصل از تخریب در زمان‌های مختلف به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شده و در جدول ۴ تا ۶ آورده شده است.

## آنالیز ثابت سرعت شبه درجه اول و مدل‌سازی سینتیکی

مدل‌های سینتیکی ارائه شده در مقالات علمی برای تخریب آمین‌های معمول از نوع سینتیک شبه درجه اول می‌باشد. چاکما و همکاران [۳۰] با اخذ داده‌های تجربی در محدوده دمایی ۱۸۰ °C تا ۲۳۰ °C نشان دادند که تخریب گرمایی MDEA از مدل درجه اول تبعیت می‌کند اگرچه در دماهای خیلی بالا از رفتار خطی درجه اول کمی انحراف نشان می‌دهد.



شکل ۲ تغییرات لگاریتمی نسبت غلظت مونواتانول آمین در هر لحظه برای تعیین ثابت شبه درجه اول برای دو آزمایش یکسان. (آزمایش اول سه هفته و آزمایش دوم در هفت هفته انجام شده است)

جدول ۴ تغییرات غلظت مونو اتانول آمین برحسب درصد وزنی در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  برای آزمایش یک (MEA ۲۰٪،  $\text{H}_2\text{O}$  ۸۰٪)، تکرار آزمایش یک و آزمایش ۲ (MEA ۲۰٪، SFL ۳۰٪،  $\text{H}_2\text{O}$  ۵۰٪).

آزمایش ۱		تکرار آزمایش ۱		آزمایش ۲	
زمان (min)	درصد وزنی مونو اتانول آمین	زمان (min)	درصد وزنی مونو اتانول آمین	زمان (min)	درصد وزنی مونو اتانول آمین
۰	۲۰	۰	۲۰/۰۱	۰	۲۰
۵۳۷۵	۱۹/۵۸	۱۴۱۹۵	۱۹/۱۹	۱۳۳۵	۱۸/۶۲
۹۶۹۵	۱۹/۴۷	۱۸۴۱۰	۱۸/۲۱	۴۲۴۰	۱۸/۴۲
۲۱۳۳۵	۱۸/۵۸	۲۵۷۲۰	۱۷/۹۲	۸۵۶۰	۱۷/۶۵
۲۵۵۳۵	۱۸/۲۶	۳۹۹۸۵	۱۷/۲۱	۱۲۹۱۵	۱۶/۷۸
۲۹۸۵۵	۱۷/۷۱	۵۰۱۲۰	۱۶/۷۲	۱۸۶۳۵	۱۴/۹۴
		۶۰۲۰۰	۱۵/۸۰	۲۱۶۳۵	۱۴/۹۵
		۶۸۷۸۰	۱۵/۶۰	۲۴۴۰۰	۱۴/۶۶
				۲۸۷۱۰	۱۳/۷۴

جدول ۵ تغییرات غلظت متیل دی اتانول آمین و محصولات ناشی از تخریب گرمایی متیل دی اتانول آمین در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  (آزمایش ۳ و ۴)

زمان/دقیقه	متیل دی اتانول آمین (درصد وزنی)	متیل مونو اتانول آمین (%.wt)	مونو اتیلن گلیکول (%.wt)	متیل دی اتانول آمین (%.wt)
		محیط آبی		محیط هیبریدی
	۰	۴۰	۰	۴۰
۱۴۰۵	۳۹/۹			
۸۵۹۵	۳۹/۶۸	۰/۳۲		
۱۷۱۴۵	۳۹/۱۸	۰/۸۲		
۲۱۵۸۵	۳۹	۰/۹۹		
۲۷۴۰۰	۳۸/۶	۱/۴		
۳۲۹۹۰	۳۷/۷۸	۲/۲۲		
۴۳۰۲۵	۳۷/۰۵	۲/۹۵		
۵۳۲۲۰	۳۶/۵۷	۳/۳۴	۰/۵۹	
۶۳۲۰۰	۳۶/۱۴	۳/۸۵		
۷۰۴۸۰	۳۴/۵۲	۵/۴۸		
۷۹۰۲۵	۳۴/۷۷	۵/۲۳		
۸۱۹۰۵	۳۴			
۸۶۳۴۵	۳۲/۸۱	۴/۳۷	۱/۲۴	۰/۷۲

جدول ۶ تغییرات غلظت متیل دی اتانول آمین و محصولات ناشی از تخریب گرمایی متیل دی اتانول آمین در دمای ۱۶۰ °C (آزمایش ۵)

موناتیلن گلابیکول	۲-آمینواتیل پایپرازین	متیل مونواتانول آمین (%/وزنی)	متیل دی اتانول آمین (درصد وزنی)	زمان / دقیقه
		۰/۰۰	۴۰/۰۰	۰
			۳۸/۲۰	۱۴۰۰
		۱/۰۴	۳۷/۶۰	۷۲۲۰
			۳۶/۳۱	۱۷۱۴۰
		۳/۵۶	۳۳/۳۰	۲۱۵۸۵
	۱/۴۴	۴/۴۹	۳۲/۲۱	۲۷۴۰۰
۵/۲۵			۲۸/۰۰	۳۲۹۹۰
۲/۸۴	۳/۲۳	۹/۳۴	۲۳/۶۰	۴۳۰۳۰
۳/۸۴	۴/۴۵	۱۱/۲۴	۱۹/۱۳	۵۳۲۲۰
۱۰/۸۷			۱۶/۴۰	۶۳۲۰۰
۰/۹۷	۵/۶۱	۱۲/۶۶	۱۳/۲۷	۷۰۴۹۵
۲/۰۹	۶/۱۲			۷۹۰۴۰

در این رابطه، به جای غلظت آمین می توان از کسری از غلظت آن که در محلول وجود دارد استفاده کرد.

$$\ln \frac{(\text{Amine})}{(\text{Amine})_0} = -k_1 \cdot t \quad (۵)$$

$$(\text{Amine}) = (\text{Amine})_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (۶)$$

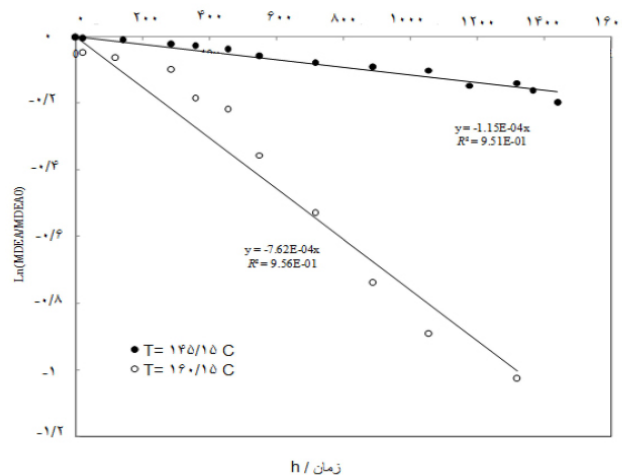
با توجه به داده های غلظت به دست آمده برای مونواتانول آمین و متیل دی اتانول آمین در زمان های مختلف و با استفاده از روش های ریاضی برآزش داده ها، می توان ثابت سینتیکی شبه درجه اول،  $k_1$  را برای هر آزمایش به دست آورد. در ادامه ثابت سرعت تخریب مونواتانول آمین در محیط آبی و هیبریدی (آبی - سولفولان) در آزمایش های یک و دو و ثابت سرعت متیل دی اتانول آمین در محلول ۴۰ wt.% آبی متیل دی اتانول آمین در دو دمای ۱۴۵ °C و ۱۶۰ °C (آزمایش های سه و شش) و همچنین ثابت سرعت شبه درجه اول متیل دی اتانول آمین در محیط هیبریدی در شرایط عملیاتی برج احیاء بررسی و آنالیز شد (آزمایش های چهار و پنج) و در هر آزمایش ثابت سرعت تخریب شبه درجه اول برای هر آمین اندازه گیری و محاسبه شد.

دیویس و راشل [۲۲] برای تخریب گرمایی MEA مدل سینتیکی شبه درجه اول را با موفقیت ارائه دادند. فریمن [۳۳]، نشان داد که اکثر پروفایل های غلظت پایپرازین را می توان به خوبی با یک برآزش نمایی مشخص کرد. با توجه به رفتار نمایی تغییرات غلظت پایپرازین با زمان، آنها نتیجه گرفتند که تخریب پایپرازین از سرعت شبه درجه اول تبعیت می کند. این مدل برای ارزیابی تخریب شبه درجه اول پایپرازین در سامانه های PZ/AEP [۵۴] و مخلوط پایپرازین با دی آمین ها نیز با موفقیت به کار برده شده است [۴۰ و ۴۱]. ونگ [۳۹] ثابت سرعت چندین آمین را در پایان نامه خود مقایسه کرد و نشان داد که سرعت تخریب AMP بیشتر از MDEA است اگرچه سازوکار تخریب AMP، چندان واضح نیست، و همچنین نشان داد که پایپرازین و AMP در برابر تخریب گرمایی مقاومت بیشتری در مقایسه با MEA دارند. رابطه شبه درجه اول برای تخریب گرمایی آلکانول آمین ها به صورت رابطه ۴ است.

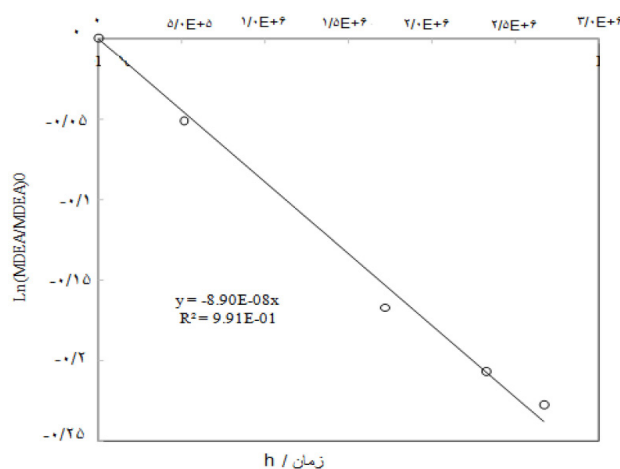
$$-\frac{d(\text{Amine})}{dt} = k_1 \cdot (\text{Amine}) \quad (۴)$$

غلظت مونواتانول آمین در آزمایش‌های یک، تکرار یک و آزمایش دوم آورده شده است. براساس شکل ۲ ثابت شبه درجه اول تخریب مونواتانول آمین در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $6/22 \times 10^{-8}$ ،  $6/28 \pm 0/1 \times 10^{-8}$  و در محیط هیبریدی  $2/26 \pm 0/3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  به دست آمد. جدول ۵ نشان می‌دهد در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  محصول اصلی تخریب گرمایی متیل‌دی‌اتانول آمین، ۱ و ۴-بیس (۲-هیدروکسی اتیل پایپرازین) ۱ و به مقدار خیلی کمتری تری‌اتانول آمین تولید می‌شود.

منحنی لگاریتمی تغییرات غلظت نسبی آمین‌ها (MEA و MDEA) به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شده است، و در شکل‌های ۲ تا ۴ نمایش داده شده‌اند. نتایج تخریب مونواتانول آمین نشان می‌دهد که در محیط آبی در مدت زمان‌های ۲۰ و ۴۷ شبانه روز، به ترتیب ۵ و ۲۲٪ تخریب می‌شود و در محیط (آبی + سولفولان) در مدت زمان ۲۰ شبانه روز ۳۰٪ تخریب می‌شود که نشان‌دهنده این است وجود سولفولان باعث شدت تخریب گرمایی مونواتانول آمین به میزان شش برابر در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  شده است. در شکل ۲ منحنی لگاریتمی تغییرات



شکل ۳ تغییرات لگاریتمی نسبت غلظت متیل‌دی‌اتانول آمین در هر لحظه برای تعیین ثابت شبه درجه اول برای آزمایش‌های ۳ و ۴ (واکنش تخریب متیل‌دی‌اتانول آمین در دماهای  $145^{\circ}\text{C}$  و  $160^{\circ}\text{C}$ )



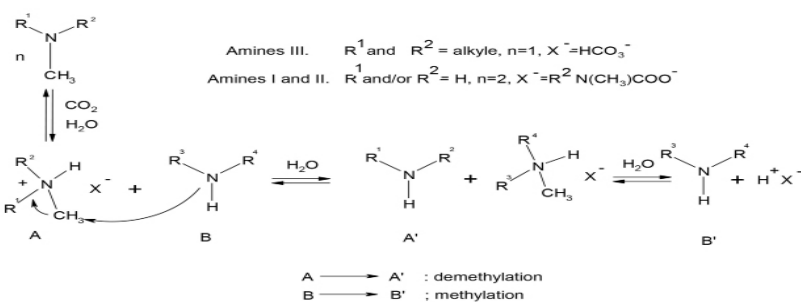
شکل ۴ تغییرات لگاریتمی نسبت غلظت متیل‌دی‌اتانول آمین در هر لحظه برای تعیین ثابت شبه درجه اول برای آزمایش ۵ (واکنش تخریب متیل‌دی‌اتانول آمین در حضور سولفولان در دمای  $145^{\circ}\text{C}$ )

ثابت‌های تعادلی و همچنین میزان سرعت تخریب هم اثر داشته باشد.

### سازوکار تخریب گرمایی آمین‌ها در حضور گاز دی اکسید کربن

هرچند تخریب گرمایی در عدم حضور دی‌اکسیدکربن هم اتفاق می‌افتد اما نتایج مطالعه لپائومیر و همکاران [۱۸] بر روی ۱۲ آمین مختلف را نشان می‌دهد که میزان تخریب گرمایی در عدم حضور دی‌اکسیدکربن در برابر تخریب حرارتی در حضور دی‌اکسیدکربن بسیار ناچیز بوده و حتی می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. در واقع استفاده از دی‌اکسیدکربن مقدار تخریب را افزایش می‌دهد، که باعث شده توجه بسیار بیشتری به تخریب حرارتی در حضور دی‌اکسیدکربن شود. به‌طور کلی تخریب آمین در حضور دی‌اکسیدکربن را می‌توان به چهار نوع واکنش اصلی واکنش‌های دمتیلاسیون و متیلاسیون، واکنش‌های تخریبی که منجر به تشکیل اگسازولیدینون‌ها و ایمیدازولیدینون‌ها می‌شوند، واکنش‌های تخریبی که منجر به تشکیل محصولات افزایشی می‌شوند و واکنش‌های تخریبی که منجر به بسته شدن حلقه می‌شوند، خلاصه کرد. مرحله اولیه تمام واکنش‌های تخریب، جذب دی‌اکسیدکربن است، آمین‌های نوع اول و دوم عمدتاً تحت تشکیل کاربامات قرار می‌گیرند. آمین‌های نوع سوم منجر به کربنات یا بی‌کربنات می‌شوند. این واکنش‌ها تعادلی هستند به این معنی که محلول آبی، مخلوطی از گونه‌های الکتروفیل (نمک‌های آمونیوم) و گونه‌های نوکلئوفیل (آمین) است. ماهیت الکترولیتی متضاد این گونه‌ها، آن‌ها را واکنش‌پذیر می‌کند و واکنش‌های تخریب آغاز می‌گردد. سازوکار واکنش‌های دمتیلاسیون و متیلاسیون در **شکل ۵** ارائه شده است. پس از تشکیل کاربامات یا بی‌کربنات، یک جایگزینی نوکلئوفیل شامل مهاجرت گروه متیل از نمک آمونیوم به آمین صورت می‌پذیرد.

**جدول ۶** تغییرات غلظت متیل‌دی‌اتانول‌آمین و محصولات ناشی از تخریب آن را در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. مطابق **جدول ۶** محصولات ناشی از تخریب متیل‌دی‌اتانول‌آمین در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  عبارتند از متیل مونواتانول‌آمین، ۱ و ۴-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل‌پایپیرازین)، پایپیرازیل‌اتیل‌آمین و مونواتیل‌گلایکول. میزان متیل‌مونواتانول‌آمین و ۱ و ۴-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل‌پایپیرازین) تولید شده در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  در هشت هفته به ترتیب ۳ و چهار برابر مقدار آن در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. **شکل ۳** نشان می‌دهد که با استفاده از منحنی لگاریتمی تغییرات غلظت متیل‌دی‌اتانول‌آمین در دماهای  $145^{\circ}\text{C}$  و  $160^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $3/19 \times 10^{-8}$ ،  $s^{-1}$  و  $2/12 \times 10^{-7}$  می‌باشد یعنی ثابت سرعت شبه درجه اول تخریب متیل‌دی‌اتانول‌آمین در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  حدود ۷ برابر آن در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  می‌باشد و ثابت سرعت شبه درجه اول مونواتانول‌آمین در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  دو برابر تخریب متیل‌دی‌اتانول‌آمین در همان دما می‌باشد. **شکل ۴** مربوط به تغییرات لگاریتمی غلظت متیل‌دی‌اتانول‌آمین نسبت به زمان است. همان‌طور که از برآزش داده‌ها به دست می‌آید با استفاده از همبستگی خطی داده‌ها ثابت شبه درجه اول تخریب متیل‌دی‌اتانول‌آمین در محیط هیبریدی و دمای  $145^{\circ}\text{C}$  برابر  $8/09 \times 10^{-8}$  می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، ثابت سرعت شبه درجه اول متیل‌دی‌اتانول‌آمین در محیط هیبریدی حدود  $2/5$  برابر محیط آبی دمای  $145^{\circ}\text{C}$  است. لازم به ذکر است که به‌طور کلی محلول‌های ساخته شده شامل دی‌اکسیدکربن، آلکانول‌آمین، سولفولان و آب می‌باشند که با توجه به طبیعت شیمیایی سیستم، محلول متحمل گونه‌زایی<sup>۱</sup> می‌شود، به این معنی که سیستم در فاز مایع متحمل یک سری واکنش‌های شیمیایی می‌شود و به‌موجب آن گونه‌های شیمیایی جدیدی حاصل می‌شوند. همچنین وجود سولفولان در محلول می‌تواند در میزان ثابت دی‌الکترونیک حلال اثر داشته و به‌موجب آن می‌تواند بر مقادیر



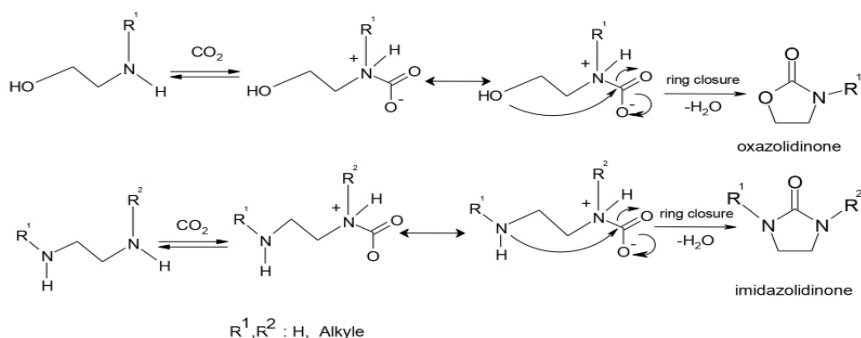
شکل ۵ سازوکار واکنش‌های دمتیلاسیون و متیلاسیون

آمین باز می‌شوند تا ترکیبات با وزن مولکولی بالاتر (الیگومرها) را ایجاد کنند (طرح ۱ از شکل ۷). سازوکارهای دوم و سوم ترجیحاً در دی‌آمین‌ها مشاهده می‌شوند. حذف  $\text{NR}_3^+$  در واقع مطلوب‌تر از حذف OH است زیرا  $\text{NR}_3^+$  تمایل و قابلیت بسیار بهتری برای ترک گروه دارد. به نظر می‌رسد سازوکار آخر برای اتیلن‌دی‌آمین‌ها بسیار محتمل است، اما نمی‌توان آن را ثابت کرد زیرا نمک‌های آزیریدینیوم<sup>۱</sup> را با توجه به این که در محیط آبی و بازی بسیار واکنش‌پذیر هستند و به راحتی باز می‌شوند تا محصولات دیگری مانند دیمرها را تولید کنند، نمی‌توان جدا کرد. در نهایت، شکل ۸ تشکیل پایپیرازین‌ها را نشان می‌دهد. ترکیبات حلقوی، با جایگزینی هسته دوست بین مولکولی زمانی به دست می‌آیند که مولکول‌ها هم، گروه ترک شونده و هم عامل آمینی را با هم دارند. همان‌طور که از جدول‌های ۴ و ۵ مشخص است، محصول اصلی تخریب گرمایی متیل‌دی‌اتانول‌آمین، متیل‌مونواتانول‌آمین می‌باشد. با توجه به سازوکارهای ارائه شده در شکل‌های ۵ تا ۸ می‌توان گفت ابتدا متیل‌دی‌اتانول‌آمین در محیط بی‌کربنات، پروتونه شده و آمین نوع سوم آلکانول‌آمونیم تولید می‌کند. تشکیل متیل‌مونواتانول‌آمین به‌عنوان محصول اصلی و تشکیل دی و تری‌اتانول‌آمین به‌عنوان محصول ثانویه به ترتیب نتیجه انتقال یک گروه هیدروکسی‌اتیل و یک یا دو گروه متیل از MDEA و یا از طریق یک مکانیسم حمله هسته دوستی درون مولکولی و تولید اتیلن‌آکسید می‌باشد.

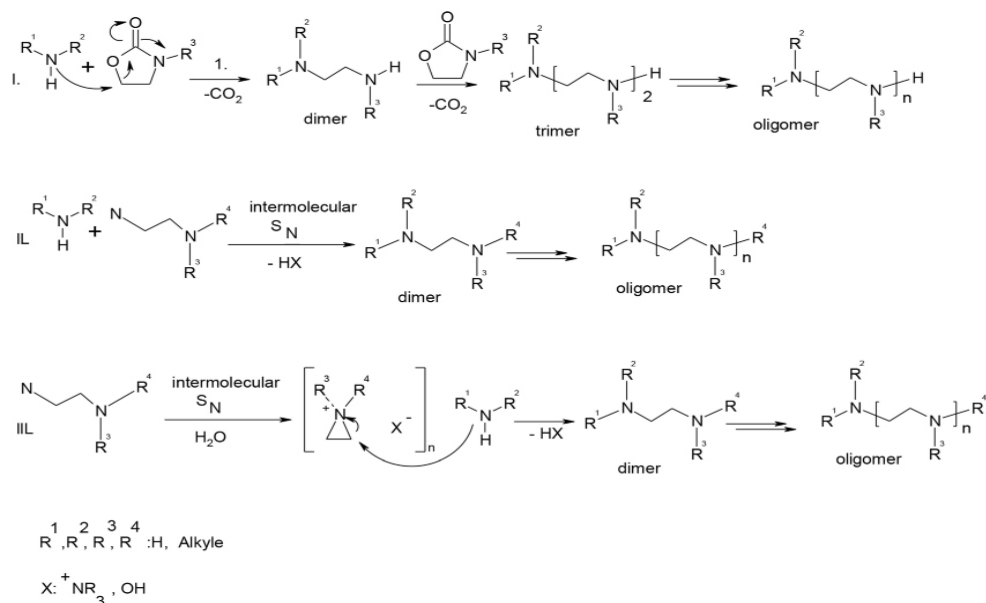
1. Aziridinium Salts

در واقع نمک‌های آمونیوم دمتیله و آمین، متیلاته می‌شود. این سازوکار در آمین‌های نوع سوم متداول‌تر است. شکل ۶ تشکیل اگسازولیدینون‌ها و ایمیدازولیدینون‌ها را توصیف می‌کند. این واکنش اهمیت زیادی دارد زیرا اغلب برای اتانول‌آمین‌ها و اتیلن‌دی‌آمین‌ها مشاهده می‌شود. پس از تشکیل کاربامات از آمین‌های نوع اول یا دوم، هترو اتم دوم (O برای اتانول‌آمین‌ها و N برای اتیلن‌دی‌آمین‌ها) اجازه تشکیل حلقه پنج‌عضوی را می‌دهد، با بسته شدن حلقه کاربامات‌ها، اگسازولیدینون‌ها از اتانول‌آمین‌ها و ایمیدازولیدینون‌ها از اتیلن‌دی‌آمین‌ها تشکیل می‌گردند. مهم‌ترین تفاوت بین اگسازولیدینون‌ها و ایمیدازولیدینون‌ها در پایداری آن‌هاست، در حالی که اگسازولیدینون‌ها واکنش‌پذیر هستند و به راحتی سایر محصولات را همان‌طور که در ادامه توضیح داده می‌شود تولید می‌کنند. ایمیدازولیدینون‌ها پایدار هستند و تجمع می‌یابند بنابراین حضور آن‌ها در سیستم نامطلوب می‌باشد. همان‌طور که گفته شد اگسازولیدینون‌ها واکنش‌پذیرند و می‌توانند از طریق واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی بین مولکولی محصولات افزایشی تولید کنند (دایمر، تریمر و غیره). سه سازوکار مختلف در این حالت امکان‌پذیر است (شکل ۷): ۱- باز شدن حلقه اگسازولیدینون. ۲- ترک گروه همراه با حذف توسط آمین دیگر. ۳- ترک گروه همراه با حذف توسط مشارکت گروه درون مولکولی. سازوکار اول فقط در اتانول‌آمین‌ها مشاهده می‌شود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، اگسازولیدینون‌ها بسیار واکنش‌پذیر هستند و توسط

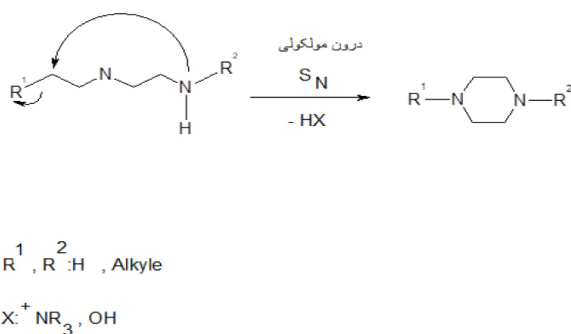




شکل ۶ سازوکار تشکیل اگسازولیدینون‌ها و ایمیدازولیدینون‌ها



شکل ۷ سازوکار تشکیل مواد افزایشی



شکل ۸ سازوکار تشکیل پایپرازین‌ها

کاربامات شرکت کنند.  
بررسی کیفی اثر حضور سولفولان با استفاده از  
نظریه حالت گذار  
در محیط هیبریدی ثابت دی الکتریک محلول نسبت  
به محیط آبی دست‌خوش تغییر می‌شود [۵۰].

حد واسط اتیلن‌اکسید تولید شده می‌تواند مورد  
حمله هسته‌دوستی آمین دیگری قرار گیرد و  
باعث انتقال گروه هیدروکسی‌اتیل به آن مولکول  
هسته‌دوست شود. از اینرو، ترکیبات TEA، DEA و  
MMEA ایجاد شده می‌توانند در واکنش‌های

جریان گاز طبیعی ترش استفاده می‌شود، در محیط آبی و محیط هیبریدی (آبی + سولفولان) مورد بررسی قرار گرفت. کارهای قبلی محققان نشان داده است که تخریب گرمایی مونو اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین از مرتبه اول است. ثابت سرعت شبه درجه اول برای محلول ۲۰ wt.% مونو اتانول آمین در دمای ۱۴۵ °C در محیط آبی  $10^{-8} \times (6/28 \pm 0/1)$  و در محیط هیبریدی  $10^{-8} \times (2/26 \pm 0/3)$  به دست آمد و برای تخریب محلول ۴۰ wt.% متیل دی اتانول آمین در محیط آبی در دماهای ۱۴۵ °C و ۱۶۰ °C به ترتیب برابر  $10^{-8} \times 3/19$  و  $10^{-7} \times 2/12$  برای محیط هیبریدی در دمای ۱۴۵ °C برابر  $10^{-8} \times 8/09$  حاصل شد. تخریب متیل دی اتانول آمین در دمای ۱۶۰ °C با سرعت بیشتر و همراه با محصولات متنوع تری نسبت به دمای ۱۴۵ °C می‌باشد. همان طور که بیان شد سازوکار غالب تخریب متیل دی اتانول آمین شامل انتقال یک گروه متیل (متیله شدن یا دمتیله شدن) یا انتقال یک گروه هیدروکسی اتیل از طریق یک حمله هسته دوستی بین مولکولی یا درون مولکولی می‌باشد. در دمای ۱۴۵ °C محصول اصلی تخریب گرمایی متیل دی اتانول آمین، متیل مونو اتانول آمین است و مقدار کمی ۱ و ۴-بیس (۲-هیدروکسی اتیل پایپیرازین) و به مقدار خیلی کمتری تری اتانول آمین آمین تولید می‌شود و در دمای ۱۶۰ °C محصولات نامبرده شده با مقدار بیشتری تولید می‌شوند به طوری که میزان متیل مونو اتانول آمین و ۱ و ۴-بیس (۲-هیدروکسی اتیل پایپیرازین) تولید شده در دمای ۱۶۰ °C در هشت هفته به ترتیب ۳ و چهار برابر مقدار آن در دمای ۱۴۵ °C می‌باشد. علاوه بر این، در تخریب متیل دی اتانول آمین در دمای ۱۶۰ °C محصول پایپیرازینیل اتیلن آمین تولید می‌شود که از طریق سازوکار ارائه شده در شکل‌های ۵ تا ۸ قابل توجیه می‌باشد.

و طبق نظریه حالت گذار، ثابت سرعت با میزان بار گونه‌های واکنش دهنده ( $Z_B$  و  $Z_A$ ) و حالت گذار و همچنین ثابت دی الکتریک حلال ( $\epsilon$ ) به صورت رابطه ۷ تغییر می‌کند.

$$\ln k = \ln k^o - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon k_B T} \left( \frac{Z_A + Z_B}{r^*} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right) \quad (7)$$

در رابطه بالا  $k^o$  ثابت سرعت در فاز گازی و  $k$  ثابت سرعت در فاز محلول است. جمله دوم اثر فاز مایع در واکنش‌زایی دو گونه یونی است و با توجه به اینکه شعاع گونه در حالت گذار بزرگتر از دو گونه اولیه است می‌توان گفت که اثر جمله دوم مثبت است و در فاز مایع دما، ثابت دی الکتریک محلول و میزان تغییر شعاع حالت گذار نسبت به گونه‌های اولیه می‌تواند بر ثابت سرعت اثر گذار باشد. مشخص است که با افزایش دما، تاثیر آن کاهش می‌یابد [۵۶]. همان طور که در بخش بررسی سازوکار تخریب گرمایی آمین گفته شد، تخریب گرمایی MDEA از نوع سازوکار متیلاسیون و دمتیلاسیون شکل ۲ است. در این سازوکار ابتدا یک مولکول MDEA در یک واکنش سریع پروتونه شده ( $A^+$ ) و بعد در مرحله بعد کاتیون آلکانول آمین به وجود آمده تحت حمله هسته دوستی آلکانول آمین (B) دیگر قرار می‌گیرد. با فرض اینکه مرحله دوم این سازوکار مرحله تعیین کننده سرعت در تخریب MDEA باشد، حالت گذار شامل مولکول  $(A \dots B^+)$  می‌باشد که یک ابر مولکولی است که بار مثبت در مولکول بزرگتری توزیع می‌شود. وجود حلال آلی می‌تواند بر ثابت دی الکتریک حلال اثر منفی بگذارد و باعث کاهش انرژی فعال سازی و افزایش ثابت شبه درجه اول واکنش شود (رابطه ۷).

### نتیجه گیری

در کار حاضر میزان تخریب گرمایی مونو اتانول آمین به عنوان یک آلکانول آمین معیار و تخریب گرمایی متیل دی اتانول آمین که در صنعت شیرین سازی

درجه اول تخریب گرمایی MDEA و MDE در محیط هیبریدی بزرگتر از محیط آبی است. با استفاده از نظریه حالت گذار نشان داده شد که سولفولان با تغییر ثابت دی الکتریک حلال می‌تواند این تغییر را در مورد تخریب MDEA موجب شود [۵۵ و ۵۶].

هرچه دما بیشتر شود تنوع محصولات تولید شده بیشتر خواهد بود به طوری که چاکما و همکاران [۲۹ و ۳۰]، حدود ۱۷ ترکیب را در تخریب متیل‌دی‌اتانول‌آمین در دماهای بالای °C ۲۰۰ شناسایی کرده‌اند. با توجه به نتایج تجربی به دست آمده مشخص است که ثابت سرعت شبه

## مراجع

- [۱]. حسینی جناب، م.، تصفیه و فراورش گاز، چاپ اول، پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۳۹۲، ۱-۶۴۰. شابک: ۹۷۸۶۰۰۵۹۶۱۶۸۳
- [2]. Stewart, O., & Minnear, L. (2010). Sulfolane technical assistance and evaluation report. Alaska Department of Environmental Conservation.
- [3]. Hosseini-Jenab M., Zoghi A.T., Vahidi M., Jalili A.H., Abedinzadegan Abdi M. (2013) Improved formulation for absorption of acidic gases and sulphure compound (Parsi SolTM), Iran patent Number 81957 (Feb. 5).
- [4]. Maddox R. N. (1985) Gas conditioning and processing, Vol 4: Gas and liquid sweetening, Campbell Petroleum Series.
- [5]. Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P. L. (2009). New amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9061-9067. doi.org/10.1021/ie900472x.
- [6]. Lepaumier, H., da Silva, E. F., Einbu, A., Grimstvedt, A., Knudsen, J. N., Zahlsen, K., & Svendsen, H. F. (2011). Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. *Energy Procedia*, 4, 1652-1659. doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.037.
- [7]. Bello, A., & Idem, R. O. (2006). Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO<sub>2</sub> loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO<sub>2</sub> absorption from flue gases. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8), 2569-2579. doi.org/10.1021/ie050562x.
- [8]. Chi, S., & Rochelle, G. T. (2002). Oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(17), 4178-4186. doi.org/10.1021/ie010697c.
- [9]. Sexton, A. J., & Rochelle, G. T. (2011). Reaction products from the oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2), 667-673. doi.org/10.1021/ie901053s.
- [10]. Goff, G. S., & Rochelle, G. T. (2006). Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO<sub>2</sub> capture processes. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8), 2513-2521. doi.org/10.1021/ie0490031.
- [11]. Goff, G. S., & Rochelle, G. T. (2004). Monoethanolamine degradation: O<sub>2</sub> mass transfer effects under CO<sub>2</sub> capture conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(20), 6400-6408. doi.org/10.1021/ie0400245.
- [12]. Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., & Saiwan, C. (2009). Kinetics of sulfur dioxide-and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gas streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(2), 133-142. doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.009.
- [13]. Uyanga, I. J., & Idem, R. O. (2007). Studies of SO<sub>2</sub>-and O<sub>2</sub>-induced degradation of aqueous MEA during CO<sub>2</sub> capture from power plant flue gas streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(8), 2558-2566. doi.org/10.1021/ie0614024.
- [14]. Challis, B. C., & Challis, J. A. (1982). N-Nitrosamines and N-nitrosoimines. *Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives (1982) Supplement F: Part 2*, 2, 1151-1223. doi.org/10.1002/9780470771679.ch11.
- [15]. Williams, L.H. (1988) N-Nitrosation. Cambridge University Press, Cambridge, 77-112.
- [16]. Tanthapanichakoon, W., Veawab, A., & McGarvey, B. (2006). Electrochemical investigation on the effect of heat-stable salts on corrosion in CO<sub>2</sub> capture plants using aqueous solution of MEA. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8), 2586-2593.
- [17]. Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., & Carrette, P. L. (2012). Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review. *International journal of greenhouse gas control*, 10, 244-270. doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015.

- [18]. Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P. L. (2009). New amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9061-9067. doi.org/10.1021/ie900472x.
- [19]. Lepaumier, H., da Silva, E. F., Einbu, A., Grimstvedt, A., Knudsen, J. N., Zahlsen, K., & Svendsen, H. F. (2011). Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. *Energy Procedia*, 4, 1652-1659. doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.037.
- [20]. Strazisar, B. R., Anderson, R. R., & White, C. M. (2001). Degradation of monoethanolamine used in carbon dioxide capture from flue gas of a coal-fired electric power generating station (No. DOE/NETL-2001/1144). National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States).
- [21]. Strazisar, B. R., Anderson, R. R., & White, C. M. (2003). Degradation pathways for monoethanolamine in a CO<sub>2</sub> capture facility. *Energy & fuels*, 17(4), 1034-1039. doi.org/10.1021/ef020272i.
- [22]. Davis, J., & Rochelle, G. (2009). Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia*, 1(1), 327-333. doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.045.
- [23]. Sexton, A. J., & Rochelle, G. T. (2011). Reaction products from the oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2), 667-673. doi.org/10.1021/ie901053s.
- [24]. Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., & Saiwan, C. (2006). Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO<sub>2</sub> absorption from flue gases: A comparative study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD analytical techniques and possible optimum combinations. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8), 2437-2451. doi.org/10.1021/ie050559d.
- [25]. University of Oklahoma. Continuing Engineering Education. (1985). Proceedings of the laurance reid gas conditioning conference. University of Oklahoma.
- [26]. Kennard, M. and Meisen, A. (1980). Control DEA degradation. *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 59: 103.
- [27]. Kennard, M.L. and Meisen A. (1985) Mechanisms and kinetics of diethanolamine degradation., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 24: 129-140.
- [28]. Mazari, S. A., Ali, B. S., Jan, B. M., & Saeed, I. M. (2016). Thermal degradation of piperazine and diethanolamine blend for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 47, 1-7. doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.022.
- [29]. Chakma, A., & Meisen, A. (1997). Methyl-diethanolamine degradation—Mechanism and kinetics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(5), 861-871. doi.org/10.1002/cjce.5450750506.
- [30]. Chakma, A., & Meisen, A. (1988). Identification of methyl diethanolamine degradation products by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 457, 287-297. doi.org/10.1016/S0021-9673(01)82076-8.
- [31]. Dawodu, O. F., & Meisen, A. (1991). Identification of products resulting from carbonyl sulphide-induced degradation of diethanolamine. *Journal of Chromatography A*, 587(2), 237-246. doi.org/10.1016/0021-9673(91)85160-H.
- [32]. Reza, J., & Trejo, A. (2006). Degradation of aqueous solutions of alkanolamine blends at high temperature, under the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Communications*, 193(1), 129-138. doi.org/10.1080/009864490923592.
- [33]. Freeman, S. A., Dugas, R., Van Wagener, D. H., Nguyen, T., & Rochelle, G. T. (2010). Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2), 119-124. doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.10.008.
- [34]. Handojo, L., Yudianto, Prihartoni, M. D., Susanti, R. F., Yaswari, Y., Raksajati, A., & Indarto, A. (2018). Non-oxidative thermal degradation of amines: GCMS/FTIR spectra analysis and molecular modeling. *Separation Science and Technology*, 53(14), 2259-2266. doi.org/10.1080/01496395.2018.1445112.
- [35]. Handojo, L., Yudianto, Prihartoni, M. D., Susanti, R. F., Yaswari, Y., Raksajati, A., & Indarto, A. (2018). Non-oxidative thermal degradation of amines: GCMS/FTIR spectra analysis and molecular modeling. *Separation Science and Technology*, 53(14), 2259-2266. doi.org/10.1080/01496395.2018.1445112.
- [36]. Freeman, S. A., Davis, J., & Rochelle, G. T. (2010). Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 756-761. doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.009.
- [37]. Freeman S.A. (2011) Thermal degradation and oxidation of aqueous piperazine for carbon dioxide capture. PhD Dissertation, the University of Texas at Astin, USA.
- [38]. Freeman, S. A., & Rochelle, G. T. (2012). Thermal degradation of aqueous piperazine for CO<sub>2</sub> capture. 1. Effect of process conditions and comparison of thermal stability of CO<sub>2</sub> capture amines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(22), 7719-7725. doi.org/10.1021/ie201916x.
- [39]. Wang, T. (2012) Degradation of Aqueous 2-Amino-2-methyl-1-propanol for Carbon Dioxide Capture, MS thesis, Telemark University College, Faculty of Technology, Porsgrunn, Norway.
- [40]. Namjoshi, O., Li, L., Du, Y., & Rochelle, G. (2013). Thermal degradation of piperazine blends with di

- amines. *Energy Procedia*, 37, 1904-1911. doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.071.
- [41]. Li, L., Voice, A. K., Li, H., Namjoshi, O., Nguyen, T., Du, Y., & Rochelle, G. T. (2013). Amine blends using concentrated piperazine. *Energy Procedia*, 37, 353-369. doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.121.
- [42]. Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., & Saiwan, C. (2009). Kinetics of sulfur dioxide-and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gas streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(2), 133-142. doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.009.
- [43]. Rochelle, G.T. (2012) Thermal degradation of amines for CO<sub>2</sub> capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1: 183-190. doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004
- [44]. Shokouhi, M., Farahani, H., Hosseini-Jenab, M., & Jalili, A. H. (2015). Solubility of hydrogen sulfide in N-methylacetamide and N, N-dimethylacetamide: experimental measurement and modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(3), 499-508. doi.org/10.1021/je500478t.
- [45]. Shokouhi, M., Farahani, H., & Hosseini-Jenab, M. (2014). Experimental solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in dimethylformamide and dimethylsulfoxide. *Fluid Phase Equilibria*, 367, 29-37. doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.020.
- [46]. Shokouhi, M., Rezaierad, A. R., Zekordi, S. M., Abbasghorbani, M., & Vahidi, M. (2016). Solubility of hydrogen sulfide in ethanediol, 1, 2-propanediol, 1-propanol, and 2-propanol: experimental measurement and modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(1), 512-524. doi.org/10.1021/acs.jced.5b00680.
- [47]. Shokouhi, M., Jalili, A. H., & Zoghi, A. T. (2017). Experimental investigation of hydrogen sulfide solubility in aqueous sulfolane solution. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 106, 232-242. doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.025.
- [48]. Shokouhi, M., Farahani, H., Vahidi, M., & Taheri, S. A. (2017). Experimental solubility of carbonyl sulfide in sulfolane and  $\gamma$ -butyrolactone. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(10), 3401-3408. doi.org/10.1021/acs.jced.7b00428.
- [49]. NIST chemistry web book <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed Oct. 2019).
- [50]. Zoghi, A. T., Shokouhi, M., Abbasghorbani, M., Vahidi, M., Zare, M., & Daripour, S. (2020). Investigation of sulfolane degradation in aqueous alkanolamine solutions under the stripping operational condition. *International Journal of Thermophysics*, 41, 1-16.
- [51]. Leonard G., Toye D, Heyen G. (2014) Experimental study and kinetic model of monoethanol amine oxidative and thermal degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 30: 171-178.
- [52]. Davis J.D. (2009) Thermal degradation of aqueous amine used for carbon dioxide capture. University of Texas at Austin. USA (Ph.D. thesis).
- [53]. Lepaumier H. (2008) Etude des mecanismes de degradation des amines utilisees pour le captage du CO<sub>2</sub> dans les fumees. University of Savoie, France (Ph.D. thesis).
- [54]. Du, Y., Li, L., Namjoshi, O., Voice, A. K., Fine, N. A., & Rochelle, G. T. (2013). Aqueous piperazine/N-(2-aminoethyl)piperazine for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia*, 37, 1621-1638. doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.038.
- [55]. Zamani, M., Shokouhi, M., Fatoorehchi, H., & Vahidi, M. (2024). Thermal degradation of piperazine in sulfolane aqueous solution in CO<sub>2</sub> capture process. *Journal of Solution Chemistry*, 53(3), 486-505. doi.org/10.1007/s10953-023-01342-8.
- [56]. Zamani, M., Shokouhi, M., Fatoorehchi, H., & Vahidi, M. (2024). Thermal Degradation of Piperazine in Sulfolane Aqueous Solution in CO<sub>2</sub> Capture Process. *Journal of Solution Chemistry*, 53(3), 486-505.





# Investigation of Mono Ethanol Amine and Methyl Diethanol Amine Degradation under the Stripping Operational Condition

Mohammad Shokouhi<sup>1</sup>, Mousa Zamani<sup>2</sup>, Mehdi Vahidi<sup>1\*</sup>, Maryam Abbasghorbani<sup>1</sup>, Mehrnoosh Mehrabi<sup>1</sup> and Masoumeh Ariyan<sup>1</sup>

1. Gas Refining Technology Group, Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (R.I.P.I.), Tehran, Iran.

2. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

vahidim@ripi.ir

DOI:10.22078/pr.2024.5261.3334

Received: September/27/2023

Accepted: May/12/2024

## Introduction

The phenomenon of amine degradation includes a series of irreversible reactions that remove amine from the cycle of gas absorption and desorption process, causing loss and efficiency of the solvent, and are generally divided into two types of thermal degradation and oxidative degradation [1,2]. Among alkanolamines, MEA is a benchmark in CO<sub>2</sub> capture processing and its degradation at high temperatures has recently been well-explained in the literature [3]. Except for investigation on the thermal degradation of MEA, other fundamental studies related to common alkanolamines, such as diethanolamine DEA, MDEA, AMP, and mixtures of these amines were reported in the literature [3-4]. Nowadays, mixture of chemical and physical solvents known as hybrid process has been utilized in industry. Moreover, the sulfinol process developed by Shell Company in the 1960s [5] or the Parsi-Sol process that was offered by the Oil Industry Research Institute [6] are two important process in this area. In the sulfinol process, the mixture of solvents used was the mixture of DIPA, sulfolane and water and was known as (Sulfinol-D) for the first time. Later, DIPA was replaced by MDEA and it was named as Sulfinol-M solvent, and then by adding piperazine as an absorption accelerator, it was named Sulfinol-X. In order to evaluate and predict the rate of amine degradation and estimate the exact amount of amine composition required to maintain the carbon dioxide absorption capacity in the absorption cycle process and

also to better understand the degradation mechanism during the carbon dioxide absorption operation, it is necessary to prepare a strategy to prevent or at least reduce solvent degradation. It should be noted that the rate of thermal degradation of the amine selected for carbon dioxide absorption is very important in the selection of the solvent, because more than one-third of the life time of an industrial system is spent at a temperature above 100 degrees Celsius, and if the amine is resistant to thermal degradation, the stripping tower can be operated at higher temperatures and pressures to reduce attempts and costs. Furthermore, excessive thermal degradation should be avoided to minimize economic loss of amine and environmental impact of degradation products. In this research, the details of the experiment method will be described first, then for the systems of 1) MEA in aqueous medium and temperature of 145 °C, 2) MEA in a hybrid medium (water-SFL) and a temperature of 145 °C, 3) MDEA in an aqueous medium and a temperature of 145 °C, 4) MDEA in a hybrid medium and a temperature of 145 °C, and 5) MDEA in an aqueous environment and a temperature of 145 °C, the pseudo-first-order rate constant of MEA and MDEA degradation will be experimentally measured and analyzed and investigated using the mechanisms presented in scientific articles. Ultimately, validation of the experimental data obtained for the thermal degradation of MEA in the aqueous environment, where many experimental data have been reported, is



reviewed.

### Materials and Methods

Methyldiethanolamine (MDEA) with CAS Registration number [9-59-105] and purity of  $\geq 99$  wt.% was purchased from Sigma Aldrich Company. Sulfolane with CAS Registry number [126-33-0] was purchased from Sigma Aldrich Company with a purity of  $\geq 99$  wt% containing 0.2 wt% of water, carbon dioxide with CAS Registry number [124-38-9] was purchased from Roham Company with a purity of 99.5 mol%. Moreover, the total amount of impurities in water measurements was less than 10 ppm (using conductivity measurements). All solutions were prepared by calibrated balance (Mettler model AE 200) with a standard deviation of  $\pm 0.001$  g.

### Thermal Degradation Experimental Design

Most of the degradation reports in the literatures were carried out by means of batch or semi-batch reactors at laboratory scale. Batch reactors have been used in many degradation studies, especially investigation of thermal degradation. In batch reactors, stainless steel or glass vessels are utilized depending on the operating pressure. Unlike dynamic and semi-batch reactors, batch ones allow a more precise control of the experimental conditions (e.g., pressure), and are more suitable if only one type of degradation is studied. Generally, speaking, the experimental procedure was the same for all the cited references. About 40–70% of the vessel volume was loaded with the solution and the reactor was sealed to ensure no gas leakage. Then,

the solution was stirred between 200 and 500 rpm and heated at the desired temperature.

In the present study, the MEA and MDEA degradation apparatus in a batch reactor (Fig. 1) includes the following parts: Needle valve v1 and v2 that connect the CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> cylinders to the reactor. Furthermore, an amount of N<sub>2</sub> was added to the system in the gas phase to compensate for the pressure drop or the pressure losses produced during the sampling process. As a whole, adding some amount of N<sub>2</sub> made the sampling process somehow easy. Moreover, needle valve v3 is for vacuum of cylinder and system lines. The needle valves v4 and v5 connect the cylinders to the gas sample and the gas sample to the reactor, respectively. Needle valves v7, v10 and v6 are used for draining and washing the reactor as well as vacuuming. Needle valve v9 is used to inject solvent into the reactor and v8 for sampling. The electrical heating system, GMH 3750 temperature sensor, was located inside the Thermo-well of the equilibrium cell and also a digital magnetic stirrer hot plate utilized for agitation. The reactor volume is 1800 cc and was loaded with 800 cc of prepared solution and was stirred at 400 rpm with a magnet bar. All the connecting pipes used in this study were stainless steel 316 (SS-316) with a size of 1.8 and 1.4 inches. A sampling line with a size of 1.8 was used to control the sampling rate and up to 2 cm from the bottom of the reactor was covered.

After sampling the solution at different times, the concentration of MEA, MDEA and some main degradation species were detected at any moment by GC [2,7].

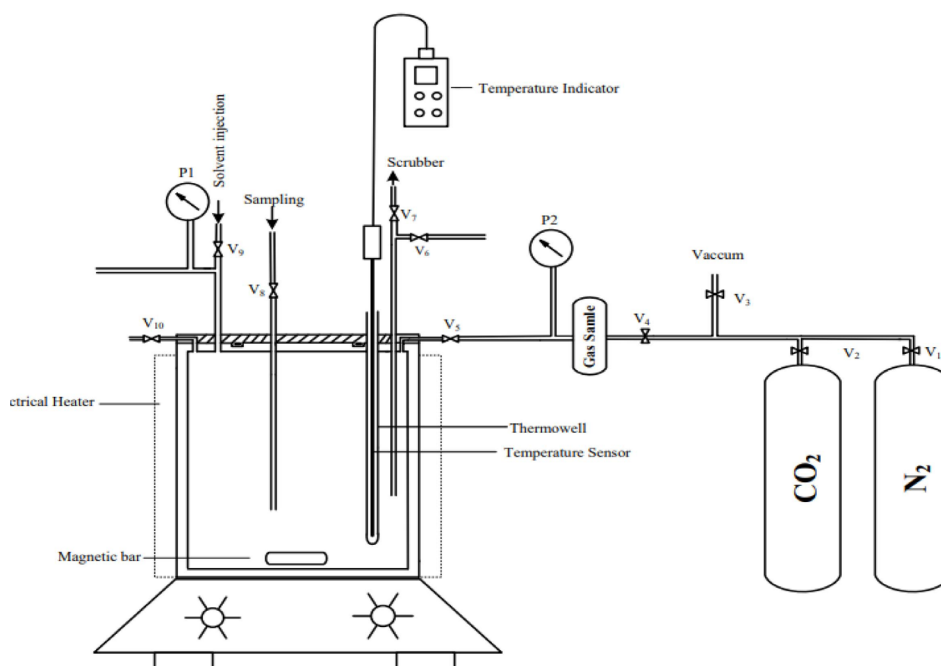


Fig. 1 The batch reactor schematic diagram for measuring the amine thermal degradation.

The CP-3800 model of the VARIAN brand of gas chromatography instrument was used, which has a 1041 split/ splitless inlet. The injector temperature is set at 320 °C. GC was combined with an appropriate flame ionization detector (FID) to identify and quantify the main degradation products and the alkanolamine remaining, as well [8], in which its temperature is set at 300 °C. The HP-1 column of the Agilent Technology Company with a length of 60 meter and a diameter of 0.53 millimeter and a film thickness of 5 micrometer was used. In this method, the temperature was programmed as follows; first, the oven temperature was set at 90 °C and kept for three minutes at this temperature; then, at a rate of 60 °/min, the temperature went up to 150 °C and remained at this temperature for 5 minutes. This temperature program performed the good separation of the mentioned species in the column and then, to remove all impurities, the oven temperature was set at 230 °C at a rate of 60 °/min and remained at that temperature for 20 minutes to ensure that all contaminants are removed from the column. An external standard method was used for calibration and the standard samples were synthesized in the laboratory.

### Results and Discussion

In order to validate the data obtained in this work and compare it with the works that have been done so far, a loaded solution of 20 wt.% of monoethanolamine was used and its thermal degradation rate was carried out for 21 days at a temperature of 145°C. According to the data of Fig. 2, the constant value of pseudo-first-order rate was found to be 6.22E-08. By considering that under the temperature conditions of 145 °C, the rate of degradation of MEA is not reported, we use the correlation provided by Lennard et al. [9].

$$-r_{\text{MEA,Thermal}} = 8.00 \times 10^{11} \cdot e^{-144210/RT} [\text{CO}_2] \quad (1)$$

In Equation 1, R is the general gas constant, T is the Kelvin temperature, and the carbon dioxide concentration is in molar terms. If approximately the amount of carbon dioxide gas loading at 145 degrees Celsius in 20% MEA solution is 0.03, the obtained value of pseudo-first-order rate constant in this study is in full agreement with the equation presented by Lepamir. The degradation reaction of MEA was repeated and the value of pseudo-first-order rate constant was  $(6.28 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ .

According to the exponential behavior of MDEA and MEA concentration changes with time, it can be said that its degradation follows a pseudo-first-order rate.

$$-\frac{d(\text{Amine})}{dt} = k_1 \cdot (\text{Amine}) \quad (2)$$

Instead of the amine concentration, a fraction of the concentration of amine in the solution can be used.

$$\ln \frac{(\text{Amine})}{(\text{Amine})_0} = -k_1 \cdot t \quad (3)$$

According to Equation 3, the fraction of the concentration of amine obtained from GC analyses at

different times was fitted through a linear correlation with zero intercept constraint, and thereby the pseudo-first-order kinetic constant,  $k_1$ , can be calculated using data regression for each experiment. The logarithmic curve of changes in the relative concentration of amines (MEA and MDEA) has been measured by a gas chromatography device, and for the case of MDEA they are displayed in Figs 2 and 3. The results of the degradation of MEA show that 5% and 22% are degraded in the aqueous medium during 20 and 47 days, respectively, and 30% are degraded in the hybrid medium during 20 days. which shows that the presence of SFL has caused the intensity of thermal degradation of MEA by six times at 145 degrees Celsius. Fig. 2 shows that using the logarithmic curve, the changes in the concentration of MDEA at temperatures of 145 and 160 degrees Celsius are  $19.3 \times 10^{-8}$ ,  $2.12 \times 10^{-7}$  per second, respectively. That is, the pseudo-first-order rate constant of MDEA degradation at 160 °C is about 7 times that at 145 °C, and the pseudo-first-order rate constant of MEA at 145 °C is as much as twice the decomposition of MDEA at the same temperature. Fig. 3 is related to the logarithmic changes of MDEA concentration with respect to time. As it can be obtained from the fitting of the data using the linear correlation of the data, the pseudo-first-order constant of MDEA degradation in the hybrid medium and the temperature of 145 °C is equal to  $8.09 \times 10^{-8}$ . According to the obtained results, the pseudo-first-order rate constant of MDEA in the hybrid medium is about 2.5 times that of the aqueous medium at 145 °C.

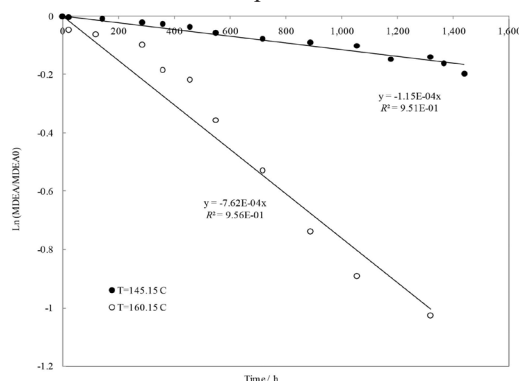


Fig. 2 Variation of the quantity of Ln (MDEA)/(MDEA)0 in terms of time for tests 3 and 4 (Degradation of MDEA in aqueous media and temperatures of 145 and 160 0C).

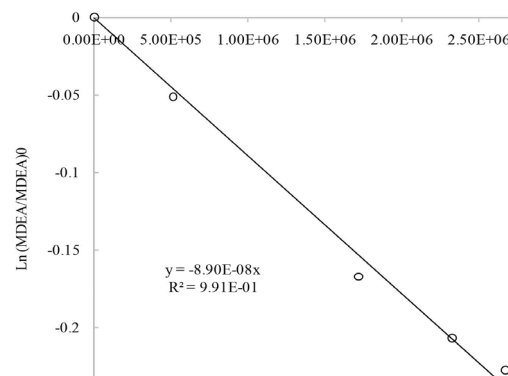


Fig. 3 Variation of the quantity of Ln (MDEA)/(MDEA)0 in terms of time for test 5 (Degradation of MDEA in hybrid media and temperature of 145 0C).

### Mechanism of MDEA and MEA Degradation in Aqueous and Hybrid Context

Lepaumier et al. [1] studied the mechanisms of thermal degradation of amines with different structures including 1) amines having one or two hydroxyl groups, 2) diamines, 3) steric hindrance amines, and 4) amine with cyclic structure. They found that 1) the presence of CO<sub>2</sub> is so necessary in thermal degradation of amines. 2) Amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub> can obey four main mechanisms containing oxazolidinone and imidazolidinones formation, methylation and demethylation reaction, addition reactions and ring closure reactions. Oxazolidinone and imidazolidinones formation is great important for ethanolamine and ethylenediamines. After carbamate formation with reaction of CO<sub>2</sub> and primary or secondary amine, carbamate ring closure gives oxazolidinone from hydroxyl amine structures and imidazolidinone from ethylenediamine structures. Although imidazolidinones are very stable, oxazolidinone can be imposed to form a dimer, trimer or even polymer and participate in addition reactions [1,2]. Polderman et al. [10] have shown that the main mechanism of degradation of primary and secondary alkanolamines is carbamate polymerization. In 2011, Lepaumier et al., [2] showed in the presence of carbon dioxide at T=135 °C, ethanolamine degraded about 57.6% after five weeks, and 2-oxazolidinone (OZD), N-(2-hydroxyethyl) imidazolidinone (HEIA) and N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine (HEEDA), along with; N-(2-aminoethyl)-N'-(2-hydroxyethyl) imidazolidinone (AEHEIA) were identified.

Methylation and demethylation reactions are dominated by tertiary amines. After carbamate or bicarbonate formation, a nucleophilic substitution is performed in which the methyl group transfers from ammonium salt to amine. The mechanisms of addition reactions can include all nucleophilic substitutions, leading to addition products. Finally, a cyclic ring closure mechanism would be obtained when molecules have both a leaving group and an amine function. In this case, intramolecular nucleophilic substitution may occur. This mechanism is important, because in the case of diamine, it leads to the formation of piperazine. It means degradation of piperazine may be taking a route just the opposite of the ring closure mechanism. In the case of hybrid solutions, considering that no different degradation product was detected, it is expected the presence of Solfolane in the solution does not change the main degradation mechanism, but by reducing the activation energy required to carry out the reactions, it accelerates them.

According to the ionic Gibbs free energy expression, the rate constant relationship in the solution compared to the gas or ideal phase is obtained as follows:

$$\ln k = \ln k^o - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\epsilon_0k_B T} \left( \frac{Z_A + Z_B}{r^*} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right) \quad (4)$$

where  $Z$  is the charge of the particle,  $e$  is the electron charge,  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity constant and  $\epsilon$  is the dielectric constant of the solvent,  $k_B$  is the Stefan Boltzmann constant,  $r$  is the radius of the particle and  $r^*$  is the radius of the formed complex.

In Eq. (4),  $k^o$  is the rate constant in the gas phase and  $k$  is the rate constant in the solution phase. The second term is the effect of the liquid phase on the reactivity of two ionic species, and considering that the radius of the species in the transition state is larger than the two primary species, it can be said that the effect of the second term is positive, and in the liquid phase, the temperature, the dielectric constant of the solution, and the change in the radius of the transition state relative to primary species can be effective on the rate constant. It is known that its effect decreases with increasing temperature. It is possible that the same values of the rate constants at high temperatures in both aqueous and hybrid media are for the same reason, i.e., the reduction of the electrostatic Gibbs free energy effect.

### Conclusions

In the present work, the rate of thermal degradation of MEA as a benchmark alkanolamine and thermal degradation of MDEA, which is used in the sweetening industry of sour natural gas flow, was investigated in water and hybrid media (water + Solfolane). The previous works of researchers have shown that the thermal degradation of MEA and MDEA is of the first order, the pseudo-first order rate constant for a solution of 20 wt.% of MEA at a temperature of 145 °C in an aqueous environment is  $(6.28 \pm 0.1) \times 10^{-8}$  and in the hybrid medium  $(2.26 \pm 0.3) \times 10^{-7}$  seconds were obtained and for the degradation of 40 wt.% MDEA solution in aqueous medium at 145 and 160 °C respectively  $3.19 \times 10^{-8}$  and  $2.12 \times 10^{-7}$ , and for the hybrid medium at 145 °C, it was  $8.09 \times 10^{-8}$  seconds. Degradation of MDEA at a temperature of 160 °C is faster and with more diverse products than at a temperature of 145 °C. As mentioned, the dominant mechanism of MDEA degradation involves the transfer of a methyl group (methylation or demethylation) or the transfer of a hydroxyethyl group through an intermolecular or intramolecular nucleophilic attack. At 145 °C, the main product of thermal degradation is MDEA is methyl monoethanolamine and a small amount of 1,4-bis (2-hydroxyethyl)piperazine) and a much smaller amount of triethanolamine amine are produced and at a temperature of 160 °C, the mentioned products are produced in a larger amount. So that the amount of methyl monoethanolamine and 1,4-bis (2-hydroxyethyl)piperazine) produced at 160 °C in eight weeks is as much as 3 and four times its amount at 145 °C, respectively. In addition, in the degradation of methyl diethanolamine at 160 °C, the product piperazinyl ethylene amine is produced, which may be explained through the mechanism presented

with the methylation and demethylation reaction and also addition reactions.

### References

1. Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P. L. (2009). New amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9061-9067. doi.org/10.1021/ie900472x.
2. Lepaumier, H., da Silva, E. F., Einbu, A., Grimstvedt, A., Knudsen, J. N., Zahlsen, K., & Svendsen, H. F. (2011). Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. *Energy Procedia*, 4, 1652-1659. doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.037.
3. Davis, J., & Rochelle, G. (2009). Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia*, 1(1), 327-333. doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.045.
4. Reza, J., & Trejo, A. (2006). Degradation of aqueous solutions of alkanolamine blends at high temperature, under the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Communications*, 193(1), 129-138. doi.org/10.1080/009864490923592.
5. Stewart, O., & Minnear, L. (2010). Sulfolane technical assistance and evaluation report. Alaska Department of Environmental Conservation.
6. Hosseini-Jenab M. Zoghi A.T., Vahidi M., Jalili A.H., Abedinzadegan Abdi M. (2013). Improved formulation for absorption of acidic gases and sulphure compound (Parsi SolTM), Iran patent Number 81957 (Feb. 5).
7. Alawode, A. O. (2005). Oxidative degradation of piperazine in the absorption of carbon dioxide (Doctoral dissertation). dx.doi.org/10.26153/tsw/34247.
8. Wang, T., Jens, K.J., (2011)1st post combustion capture conference, IEA Greenhouse gas R&D program, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 17-19 May.
9. Léonard, G., Tøye, D., & Heyen, G. (2014). Experimental study and kinetic model of monoethanolamine oxidative and thermal degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 30, 171-178. doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.014.
10. Polderman, L. D., Dillon, C. P., & Steele, A. B. (1955). Why monoethanolamine solution breaks down in gas-treating service. *Oil Gas Journal*, 54(2), 180-183.