

عملکرد جذب دی اکسید کربن در محلول پی زایلین دی آمین: اندازه‌گیری آزمایشگاهی و مدل‌سازی با استفاده از تئوری پاسخ سطح

نیما مالکی و کاظم مطهری*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۵

چکیده

در این مقاله امکان استفاده از پی زایلین دی آمین به‌عنوان یک ماده آمینی جدید جهت جذب گاز دی اکسید کربن مورد بررسی قرار می‌گیرد. دیتاهای آزمایشگاهی حلالیت دی اکسید کربن در بازه فشاری ۸ الی ۵۰۰ KPa، دماهای ۳۱۳ الی ۳۵۳ K و غلظت‌های ۲ الی ۵ mol/L از محلول پی زایلین دی آمین اندازه‌گیری گردید. تئوری پاسخ سطح جهت مدل‌سازی اطلاعات حلالیت مورد استفاده قرار گرفته و نتایج بیانگر دقت بالای مدل ساخته شده است ($R^2 = 0.9708$). نمودارهای سه‌بعدی خروجی از مدل بیانگر آن بود که ظرفیت جذب دی اکسید کربن با افزایش دما و غلظت کاهش یافته اما با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. تاثیرات هم‌زمان دما و فشار بر میزان جذب نشان می‌دهد که در فشارهای پایین افزایش دما تاثیر کمتری داشته ولی در فشارهای بالاتر این تاثیر محسوس‌تر است. جهت بررسی توانایی پی زایلین دی آمین در جذب دی اکسید کربن، این محلول با متیل دی اتانول آمین مقایسه گردید. نتایج نشان داد که پی زایلین دی آمین در دو غلظت اندازه‌گیری شده ۴۵٪ میزان جذب بالاتر، ۴۴٪ سرعت جذب بیشتر، ۵۰٪ میزان جذب خالص دوره‌ای بیشتر و در حدود ۳۵٪ مقاومت بالاتری را در برابر اکسیژن دارا است.

کلمات کلیدی: پی زایلین دی آمین، حلالیت دی اکسید کربن، سرعت جذب، ظرفیت خالص دوره‌ای، تئوری پاسخ سطح

مقدمه

پتروشیمی، صنایع تولید سیمان و واحدهای فرآوری گاز طبیعی از جمله بزرگ‌ترین منتشرکنندگان این گاز هستند [۱]. علاوه بر مشکلات محیط زیستی، حضور این گاز در مخلوط گاز طبیعی می‌تواند منجر به افزایش پدیده خوردگی در خطوط انتقال، کاهش ارزش حرارتی سوخت و همچنین از بین رفتن کاتالیزورها در فرآیند تولید آمونیاک گردد [۲].

پدیده گرمایش زمین به یکی از مشکلات عمده بشر در قرن اخیر تبدیل شده است. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که یکی از عوامل اصلی این پدیده حضور گاز دی اکسید کربن در اتمسفر است. صنایعی که سوخت‌های فسیلی می‌سوزانند، صنایع شیمیایی و

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی K-motahari@araku.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3420.2566)

آنها جهت جذب دی اکسید کربن از گازهای خروجی کارخانه جاتی که سوخت‌های فسیلی مصرف می‌کنند بسیار مفید است [۸].

پی زایلین دی آمین^۱ (PXDA) یک دی آمین است که شامل دو گروه آمینی درجه اول بوده که این دو گروه آلکالینیتی مناسبی را جهت جذب گاز دی اکسید کربن فراهم می‌نمایند. بالا بودن نقطه جوش این ماده امکان استفاده از آن را در دماهای بالاتر جهت عملیات دفع با کم‌ترین میزان از دست رفتن آمین میسر می‌سازد. تاکنون روش‌های متفاوتی جهت مدل‌سازی حلالیت گاز دی اکسید کربن در محلول آمین‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. مدل‌سازی ترمودینامیکی از جمله این روش‌ها است. اگرچه نیاز به خواص شیمی فیزیکی متعدد جهت انجام مدل‌سازی و همچنین محدود بودن مدل نهایی به بازه مشخصی از شرایط عملیاتی موجب می‌گردد که روش‌های جدیدی همچون متا مدل‌ها اخیراً بسیار مورد توجه قرار گیرند [۹]. از جمله این روش‌ها تئوری پاسخ سطح است. در این روش با طراحی آزمایشاتی در بازه مشخصی از فاکتورهای ورودی، می‌توان تعداد آزمایشات را کاهش داده و ضمن انجام یک مدل‌سازی موفق، در زمان و هزینه‌های مربوط به آزمایش بسیار صرفه‌جویی نمود. مالکی و مطهری با استفاده از تئوری پاسخ سطح اقدام به مدل‌سازی و بهینه‌سازی حلالیت گاز CO₂ در مخلوط آمینی نمودند [۱۰]. هدف از این تحقیق معرفی محلول آمینی جدید و مدل‌سازی حلالیت گاز دی اکسید کربن در این ماده است. در ابتدا میزان حلالیت، سرعت جذب و ظرفیت خالص دوره‌ای جذب گاز دی اکسید کربن در محلول PXDA اندازه‌گیری و مقاومت این محلول در مقابل اکسید شدن بررسی شده و این اطلاعات با نتایج مربوط به محلول مونواتانول آمین^۲ (MEA) به‌عنوان یکی از رایج‌ترین مواد صنعتی، مقایسه می‌گردد.

روش‌های متفاوتی همچون جذب با حلال فیزیکی و شیمیایی، جذب سطحی و فرآیندهای غشایی جهت جداسازی این گاز مورد استفاده قرار گرفته است. در بین این روش‌ها جذب به‌وسیله حلال شیمیایی به دلیل قابل انعطاف‌بودن، هزینه‌های پایین‌تر و توانایی جداسازی در حجم‌های بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۳]. آمین‌ها و مایعات یونی دو دسته مهم از حلال‌های مورد استفاده در این فرآیند هستند، اگرچه قیمت بالای مایعات یونی و همچنین ویسکوزیته بالای این مواد استفاده از آنها را محدود نموده است [۴]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی جهت یافتن آمین‌هایی با خواص مناسب جهت جذب گاز دی اکسید کربن انجام گرفته است. بالا بودن ظرفیت و سرعت جذب، پایین بودن فشار بخار، میزان خوردگی پایین و مقاومت مناسب در برابر اکسید شدن از جمله خواص مناسب یک محلول آمینی است. پهلوان‌زاده و همکاران [۵] به بررسی حلالیت گاز CO₂ در محلول آمینو متیل پروپانول پرداختند. تاثیر دما و فشار بر میزان حلالیت در این کار بررسی گردید و نتایج حاصل از حلالیت مدل‌سازی گردید. کورانوو و همکاران [۶] حلالیت گاز CO₂ را در محلول متیل دی اتانول آمین در دماهایی مابین ۳۱۳ الی ۳۴۳ k و فشارهایی تا حدود ۵ MPa نمودند. مامون و همکاران [۲] سرعت جذب گاز CO₂ را در چندین نوع آمین متفاوت بررسی نموده و مشاهده نمودند که آمینو اتیل اتانول آمین بالاترین سرعت جذب را در بین آمین‌های مورد بررسی داراست. نجیبی و مالکی [۷] به بررسی حلالیت گاز CO₂ در محلول متیل دی اتانول آمین و پیرازین پرداختند. شرایط عملیاتی در این بررسی همانند شرایط برج احیا در نظر گرفته شده و تاثیر اضافه نمودن اکتیویتور به این آمین بررسی گردید. نجفلو و همکاران [۸] به بررسی حلالیت گاز دی اکسید کربن در محلول آمینو اتیل اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین در شرایط فشارهای پایین پرداختند. نتایج آزمایشات

1. P-Xylylenediamine
2. Monoethanolamine

فرصت می‌دهیم تا با دمای درون سل به تعادل دمایی برسد. سپس شیر رابط بین دو سل را باز کرده و مجدداً می‌بندیم. افت فشار ایجاد شده در سل شماره ۱ میزان گاز ورودی به سل شماره ۲ را مشخص می‌کند. فشار اولیه سل شماره ۲ ثابت گردیده و به سیستم زمان می‌دهیم تا زمانی که تغییر محسوسی در فشار نهایی مشاهده نگردد. در طول مدت جذب، فشار سیستم جهت بررسی بهتر هر پنج ثانیه یکبار ثبت می‌گردد. اطلاعات مربوط به چگونگی محاسبه میزان و سرعت جذب، مشخصات تجهیزات به کار رفته و همچنین بررسی صحت ستاپ به کار رفته در کار قبلی آورده شده است [۷ و ۱۰].

نتایج و بحث

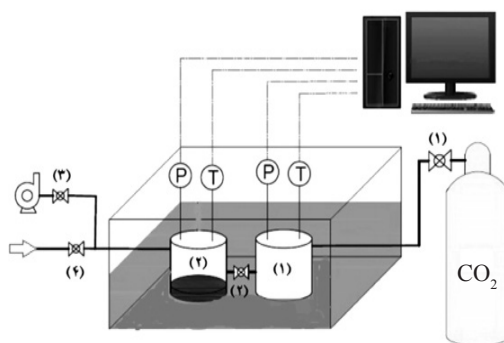
میزان جذب

میزان جذب گاز CO_2 به صورت تعداد مول‌های CO_2 جذب شده تقسیم بر تعداد مول‌های آمین موجود در سیستم تعریف می‌گردد. در شکل‌های ۲ و ۳ تغییرات میزان جذب بر حسب فشار در غلظت‌های ۲ و 5 mol/L از PXDA و فشارهایی مابین ۵۰ الی 500 kPa و دماهای ۳۱۳ و 353 K رسم گردیده و با اطلاعات مربوط به MEA در همین شرایط مقایسه گردیده است. مشخص است که PXDA میزان جذب بالاتری را از MEA در شرایط یکسان دارا است.

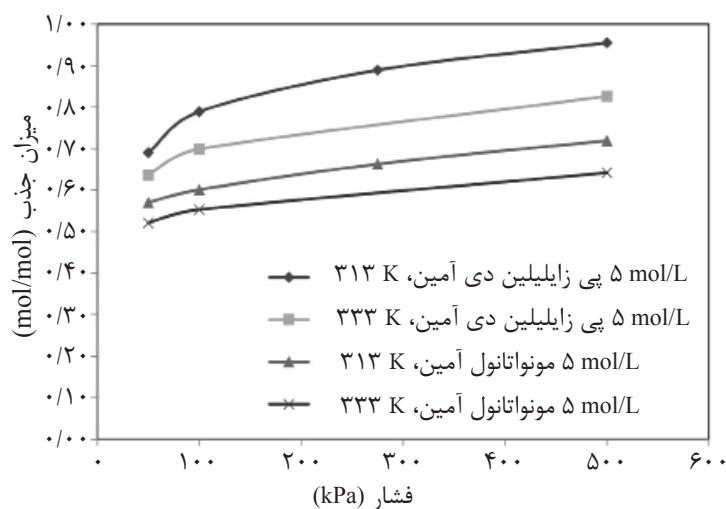
در ادامه با استفاده از روش پاسخ سطح آزمایشاتی جهت اندازه‌گیری میزان حلالیت گاز CO_2 در PXDA طراحی گردیده و با استفاده از نتایج آزمایشات مدلی مناسب ارایه و در نهایت چگونگی تاثیر پارامترهای متفاوت بر پاسخ سیستم بررسی می‌گردد.

روش کار

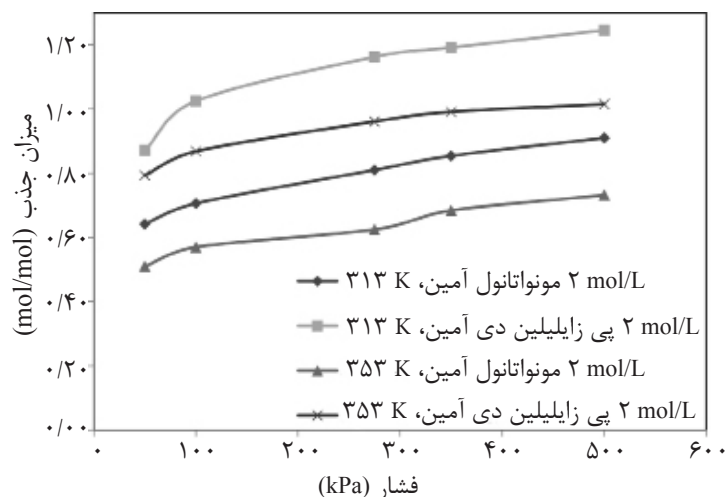
در این تحقیق مونو اتانول آمین و پی زایلین دی آمین با خلوص بالا از شرکت سیگما آلدریچ و گاز CO_2 از شرکت پرشین گاز تهیه گردید. نمایی از set up ساخته شده در شکل ۱ آورده شده است. جهت اندازه‌گیری میزان حلالیت و سرعت جذب گاز CO_2 از دو عدد سل از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ استفاده می‌گردد. هر دو سل مجهز به ترموکوپل با دقت 0.1 K (pt-100, fluda, germany) و فشار سنج دیجیتالی (PA-33X, Keller Druck) می‌باشند. با دقت 0.05% جهت ثابت نگه داشتن دما در طول آزمایش از یک بن ماری با دقت دمایی 0.1 K استفاده می‌گردد. در این مقاله میزان حلالیت گاز CO_2 براساس اختلاف فشار مابین فشار اولیه و نهایی سیستم اندازه‌گیری می‌گردد. در ابتدا به وسیله پمپ خلا هوای داخل هر دو سل کاملاً تخلیه می‌گردد. سپس مقدار مشخصی از محلول آمینی را در سل شماره ۲ وارد کرده و سیستم را در دمای آزمایش قرار می‌دهیم و به سیستم زمان می‌دهیم تا فشار سنج فشار بخار آمین موجود را نمایش دهد. مقدار مشخصی از گاز CO_2 را درون سل شماره ۱ وارد کرده و به گاز



شکل ۱ نمایی از set up مورد استفاده [۱۰]



شکل ۲ میزان جذب گاز CO₂ بر حسب فشار در غلظت ۵ mol/L آمین



شکل ۳ میزان جذب گاز CO₂ بر حسب فشار در غلظت ۲ mol/L آمین

۰/۱۲ هستند، بنابراین سرعت جذب CO₂ در PXDA در حدود ۴۴٪ بالاتر از MEA است. در واقع وجود دو گروه -NH₂ بدون ممانعت فضایی در دو طرف ساختار PXDA باعث افزایش سرعت جذب شده است. افزایش سرعت موجب پایین آمدن زمان مورد نیاز جهت تماس مابین آمین و CO₂ می شود و منجر به کم شدن تعداد سینی های مورد نیاز در برج جذب و در نهایت کاهش هزینه ها شود.

مقاومت در برابر اکسیژن

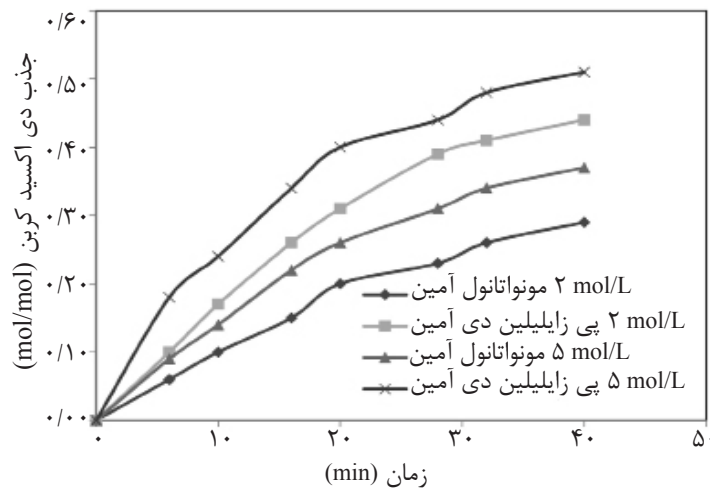
وجود اکسیژن در گاز طبیعی می تواند منجر به تغییر در ساختار آمین و در نتیجه افزایش پدیده خوردگی در سیستم و از بین رفتن خواص اولیه آمین گردد.

سرعت جذب دی اکسید کربن

در شکل ۴ تغییرات میزان حلالیت گاز CO₂ در محلول PXDA با زمان رسم شده است. در این شکل غلظت PXDA، ۲ و ۵ mol/L در نظر گرفته شده و در دمای ۳۱۳ K و فشار اتمسفریک با همان شرایط از MEA مقایسه گردیده است. با استفاده از رابطه شماره ۱ میزان سرعت جذب اندازه گیری می گردد.

$$R_A = \frac{\text{مول دی اکسید کربن جذب شده}}{\text{مول آمین} * \text{زمان جذب}} \quad (1)$$

مقدار R_A برای جذب دی اکسید کربن در غلظت های ۲ و ۵ mol/lit PXDA به ترتیب برابر با ۰/۰۱۱ و



شکل ۴ مقایسه سرعت جذب گاز CO₂ در محلول‌های ۲ و ۵ mol/L MEA و PXDA در دمای ۳۱۳ K و فشار ۱ bar

خارج شده از این برج، لین آمین^۲ نامیده می‌شود و مجدداً به برج جذب باز گردانده می‌شود. بنابراین بهترین آمین جهت جذب، آمینی است که اختلاف بین حلالیت CO₂ مربوط به ریچ و لین آمین آن مقدار بیشتری داشته باشد. جهت محاسبه ظرفیت خالص دوره‌ای از رابطه ۲ استفاده می‌گردد [۲]:

$$Q = C_{amine} (\alpha^{lean} - \alpha^{rich}) \quad (2)$$

که در این رابطه α^{lean} و α^{rich} به ترتیب میزان جذب آمین در انتهای فرآیند جذب و فرآیند دفع، C_{amine} غلظت آمین ورودی به سیستم و Q میزان جذب دوره‌ای آمین است. مقادیر بالاتر ظرفیت خالص دوره‌ای منجر به کمتر شدن میزان آمین در گردش و کاهش ساینز تجهیزات، جهت جداسازی دی‌اکسیدکربن از حجمی مشخص از گاز می‌گردد. در جدول ۲ میزان ظرفیت خالص دوره‌ای در دمای ۳۱۳ K، فشار ۱۰۰ kPa و غلظت‌های ۲ و ۵ mol/L از محلول‌های PXDA و MEA که در شرایط دمایی ۳۹۳ K احیا شده، محاسبه گردیده است. بالاتر بودن ظرفیت دوره‌ای جذب مربوط به PXDA بیانگر مناسب‌تر بودن این ماده نسبت به MEA جهت جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن هستند.

این پدیده اغلب در برج جذب و یا در مبدل گرمایی اتفاق می‌افتد. جهت بررسی تاثیر اکسیژن، مخلوطی از آمین را در معرض گاز اکسیژن خالص به مدت ۱ hr و ۲ atm قرار می‌دهیم و سپس میزان حلالیت CO₂ را اندازه‌گیری می‌کنیم. در جدول ۱ میزان جذب برای هر دو ماده MEA و PXDA در دمای ۳۱۳ K و غلظت ۲ mol/L آورده شده است. بعد از گذشت حدود ۱ hr به‌طور میانگین در حدود ۳۰٪ از میزان جذب PXDA کاهش یافته است در حالی که این مقدار برای MEA در حدود ۵۱٪ هستند. همچنین این مقدار بعد از ۲ hr برای PXDA در حدود ۴۸٪ و برای MEA در حدود ۶۷٪ است. واضح است که PXDA نسبت به MEA در مجاورت اکسیژن مقاومت بالاتری را در برابر از بین رفتن از خود نشان داده است.

ظرفیت خالص دوره‌ای

یکی از بهترین روش‌ها جهت بررسی و انتخاب یک آمین جدید محاسبه ظرفیت خالص دوره‌ای است. در یک سیستم کلی شیرین‌سازی گاز، در برج جذب گاز CO₂ به‌وسیله محلول آمینی جذب می‌گردد. آمینی که از این برج خارج می‌گردد ریچ آمین^۱ نامیده شده و جهت جداسازی CO₂ وارد برج دفع گردیده و در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد. آمین

1. Rich Amine
2. Lean Amine

جدول ۱ مقایسه میزان از بین رفتن MEA و PXDA در حضور گاز اکسیژن در دمای ۳۱۳ K

نوع آمین	غلظت (mol/L)	دما (K)	بدون حضور اکسیژن		بعد از ۱ hr		بعد از ۲ hr	
			فشار (kPa)	میزان جذب	فشار (kPa)	میزان جذب	فشار (kPa)	میزان جذب
MEA	۲	۳۱۳	۵۲/۲	۰/۶۴۲	۵۱/۱	۰/۳۸۷	۵۰/۳	۰/۱۷۷
MEA	۲	۳۱۳	۹۹/۹	۰/۷۰۶	۱۰۰/۵	۰/۳۲۳	۱۰۱/۴	۰/۲۱۰
MEA	۲	۳۱۳	۲۷۷/۲	۰/۸۱	۲۷۲/۹	۰/۴۰۲	۲۷۴/۱	۰/۲۵۷
MEA	۲	۳۱۳	۳۵۰/۱	۰/۸۵۴	۳۵۳/۱	۰/۴۴۴	۳۵۰/۹	۰/۲۹۴
MEA	۲	۳۱۳	۵۰۰	۰/۹۱	۴۹۷/۶	۰/۴۷۲	۵۰۱/۷	۰/۳۵۴
PXDA	۲	۳۱۳	۵۰/۳	۰/۸۷۱	۴۹/۳	۰/۴۸۶	۵۱/۶	۰/۳۱۲
PXDA	۲	۳۱۳	۱۰۰/۲	۱/۰۲۶	۱۰۲/۴	۰/۶۶۳	۱۰۱/۱	۰/۴۱۳
PXDA	۲	۳۱۳	۲۷۵/۸	۱/۱۶۲	۲۷۷/۷	۰/۸۰۴	۲۷۴/۴	۰/۵۴۱
PXDA	۲	۳۱۳	۳۵۱/۴	۱/۱۹۱	۳۴۸/۵	۰/۸۸۳	۳۵۳/۲	۰/۶۱۸
PXDA	۲	۳۱۳	۵۰۵/۱	۱/۲۴۵	۵۰۲/۸	۱/۰۲۴	۴۹۸/۴	۰/۷۷۹

جدول ۲ مقایسه ظرفیت دوره‌ای جذب MEA و PXDA در دمای جذب ۳۱۳ K و فشار ۱۰۰ KPa

نوع جاذب	ریج آمین (mol/mol)	لین آمین (mol/mol)	ظرفیت خالص دوره‌ای جذب (mol/L)
PXDA ۲ mol	۱/۰۲۵	۰/۳۹۲	۱/۲۶۶
PXDA ۵ mol	۰/۷۸۹	۰/۲۰۵	۲/۹۲
MEA ۲ mol	۰/۷۰۷	۰/۲۹۶	۰/۸۲۲
MEA ۵ mol	۰/۶۰۵	۰/۱۶۱	۲/۲۲

طراحی آزمایشات

تحلیل واریانس و مدل‌سازی

جهت بررسی حلالیت گاز CO₂ در محلول PXDA از نرم افزار دیزاین اکسپرت^۱ ورژن ۱۰ استفاده شده و تاثیرات پارامترهای دما، فشار و غلظت PXDA بر میزان حلالیت گاز CO₂ بررسی می‌گردد. در جدول ۳ محدوده و سطح پارامترهای متغیر نشان داده شده است. با استفاده از تئوری پاسخ سطح در نرم‌افزار دیزاین اکسپرت می‌توان مدل‌سازی مناسبی از دیتاهای آزمایشگاهی را ارائه و با استفاده از نمودارهای سه‌بعدی آنالیز مناسبی را از تاثیر هم‌زمان ۲ پارامتر مستقل بر پاسخ سیستم انجام داد. در ابتدا با استفاده از روش مرکب مرکزی آزمایشاتی جهت اندازه‌گیری میزان حلالیت دی اکسیدکربن در محلول PXDA طراحی گردیده و نتایج این آزمایشات در جدول ۴ آورده شده است.

با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) بر روی نتایج محاسبه شده آزمایشگاهی، مدلی جهت توصیف فرآیند ارائه می‌شود. پس از ساخت مدل با استفاده از روش back toward elimination پارامترهای غیر ضروری در مدل که تاثیر ضعیفی بر پاسخ سیستم دارند حذف می‌گردند. در ادامه با استفاده از نمودار باکس کاکس که در آن حداقل مجموع مربعات مانده در مدل اندازه‌گیری می‌گردد، بهترین تابع انتقال توانی برای مدل ساخته شده تعیین می‌گردد. مدل ساخته شده جهت تخمین میزان جذب در رابطه ۳ آورده شده است:

$$(\alpha)^{2.32} = 13.52 - 0.208C + 0.01P - 0.071T - 2.676 \times 10^{-4}CP + 1.2545 \times 10^{-3}CT - 1.851 \times 10^{-5}PT - 0.04305C^2 - 2.5149 \times 10^{-6}P^2 + 9.4937 \times 10^{-5}T^2 \quad (3)$$

جدول ۳ رنج و سطح پارامترهای متغیر به کار رفته در مدل

محدوده و سطح			متغیرها
-۱	۰	+۱	
۳۱۳	۳۳۳	۳۵۳	دما (K)
۸	۲۵۹	۵۱۰	فشار (kPa)
۲	۳/۵	۵	غلظت (mol/L)

جدول ۴ اطلاعات آزمایشگاهی مربوط به جذب گاز دی‌اکسید کربن در محلول PXDA در شرایط عملیاتی متفاوت

میزان جذب (mol/mol)	دما (K)	فشار (kPa)	غلظت (mol/L)	شماره آزمایش	میزان جذب (mol/mol)	دما (K)	فشار (kPa)	غلظت (mol/L)	شماره آزمایش
۰/۶۸	۳۳۳	۸	۳/۵	۱۸	۰/۹۵۵	۳۳۳	۵۱۰	۳/۵	۱
۰/۶۶۷	۳۱۳	۸	۲	۱۹	۰/۸۳۷	۳۵۳	۵۱۰	۵	۲
۰/۵۹۴	۳۵۳	۸	۲	۲۰	۰/۹۴۳	۳۳۳	۲۵۹	۳/۵	۳
۰/۷۳۴	۳۵۳	۵۱۰	۵	۲۱	۰/۹۴۱	۳۳۳	۲۵۹	۳/۵	۴
۰/۷۸۸	۳۳۳	۲۵۹	۵	۲۲	۰/۷۶۹	۳۵۳	۵۱۰	۵	۵
۰/۵۹	۳۵۳	۸	۲	۲۳	۰/۸۹۲	۳۵۳	۲۵۹	۳/۵	۶
۰/۵۶۶	۳۱۳	۸	۵	۲۴	۰/۵۷۶	۳۱۳	۸	۵	۷
۰/۹۳۱	۳۱۳	۵۱۰	۵	۲۵	۰/۹۳۹	۳۱۳	۵۱۰	۵	۸
۱/۱۳۵	۳۱۳	۵۱۰	۲	۲۶	۰/۹۲۳	۳۳۳	۲۵۹	۳/۵	۹
۰/۹۲۸	۳۱۳	۵۱۰	۵	۲۷	۰/۵۲۹	۳۵۳	۸	۵	۱۰
۰/۹۰۵	۳۵۳	۵۱۰	۲	۲۸	۱/۰۴	۳۱۳	۲۵۹	۳/۵	۱۱
۰/۵۶۱	۳۱۳	۸	۵	۲۹	۰/۶۸۱	۳۱۳	۸	۲	۱۲
۱/۱۳۵	۳۱۳	۵۱۰	۲	۳۰	۰/۹۰۵	۳۵۳	۵۱۰	۲	۱۳
۰/۵۳۴	۳۵۳	۸	۵	۳۱	۰/۹۱۱	۳۵۳	۵۱۰	۲	۱۴
۰/۹۲۴	۳۳۳	۲۵۹	۲	۳۲	۱/۱۳	۳۱۳	۵۱۰	۲	۱۵
۰/۵۳۳	۳۵۳	۸	۵	۳۳	۰/۶۷۸	۳۱۳	۸	۲	۱۶
۰/۷۵۸	۳۵۳	۵۱۰	۵	۳۴	۰/۵۹	۳۵۳	۸	۲	۱۷

در این رابطه α میزان جذب، C (غلظت) برحسب mol/L، P (فشار) برحسب kPa و T (دما) برحسب K است. در جدول ۵، آنالیز آماری جهت بررسی مدل ساخته شده آورده شده است. بر طبق ANOVA پایین بودن مقدار احتمال^۱ نشان‌دهنده آن است که مدل برازش شده جهت میزان جذب، از لحاظ آماری معنادار است ($p.v < 0.0001$). ضریب دگرگونی^۲ بیانگر میزان دقت و تکرارپذیری آزمایشات است. پایین بودن این مقدار موید این مطلب می‌باشند.

LOF^۳ اختلاف دیتاهای مدل شده را از مقادیر آزمایشگاهی نمایش می‌دهد [۱۱]. معنادار بودن این مقدار نشان‌دهنده آن است که مدل پاسخ مناسبی را ارائه نمی‌دهد LOF در صورتی معنادار می‌باشند که مقدار احتمال برای این پارامتر (PLOF) مقدار پایینی داشته باشد ($PLOF < 0.05$).

1. Probability Value
2. Coefficient of Variation
3. The Lack of Fit

نمودار هیچ گونه شکل خاصی ندارد، بیانگر آن است که مدل ساخته شده نرمال بوده و مناسب هستند. در نمودار شکل ۵-ب مقادیر پیش بینی شده از مدل در مقابل مقادیر آزمایشگاهی مربوط به میزان جذب رسم شده است. با توجه به نمودار مشخص است که مقادیر پیش بینی شده در اطراف خط رگرسیون قرار گرفته اند و بیانگر میزان بالای همبستگی مدل است. اکنون با توجه به مدل ارائه شده در تجزیه و تحلیل آماری می توان به اثرات اصلی هر یک از فاکتورها بر پاسخ سیستم پرداخت.

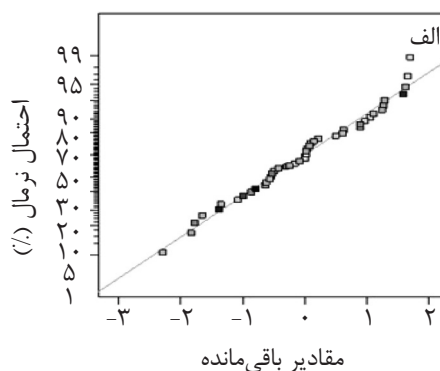
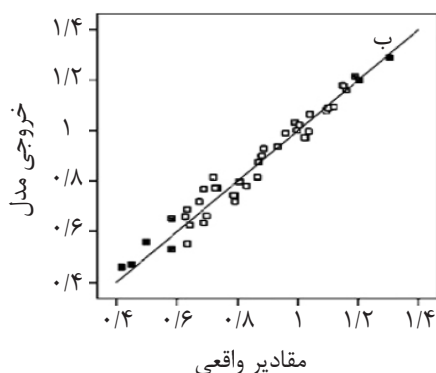
تاثیر دما، فشار و غلظت بر حلالیت دی اکسید کربن

در شکل ۶ تاثیرات هم زمان غلظت و فشار بر میزان جذب در دمای ۳۳۳ K بررسی گردیده است، با توجه به شکل مشخص است که با افزایش غلظت، میزان جذب گاز کاهش یافته است و این کاهش هم در فشارهای بالا و هم در فشارهای پایین تقریباً به صورت یکسان اتفاق می افتد. با افزایش غلظت از مقدار ۲ تا حدود ۳/۵ mol/L میزان کاهش نسبتاً کم است اما با افزایش غلظت تا حدود ۵ mol/L مقدار جذب با سرعت بالاتری کاهش می یابد. از طرف دیگر با افزایش فشار میزان جذب همواره افزایش می یابد اگرچه تغییرات فشار در فشارهای پایین تاثیر بیشتری را بر میزان جذب دارد.

جدول ۵ نتایج آنالیز آماری مدل نهایی جذب CO₂

مقدار پارامتر	پارامتر آماری
<۰/۰۰۰۱	میزان احتمال
٪۱/۴۹	ضریب دگرگونی
۰/۹۷۰۸	R ²
۰/۹۶۳۱	تنظیم شده R ²
۴۲/۳۲	سیگنال به نویز

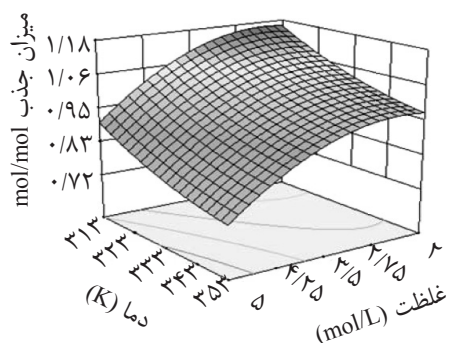
R² ۱، دقت و تغییرپذیری مدل را مورد بررسی قرار می دهد و مقادیری مابین صفر و یک دارد، که هر قدر این مقدار به یک نزدیک تر باشد نشانگر مناسب تر بودن مدل ساخته شده هستند. R² تنظیم شده تعیین کننده سازگاری نتایج به دست آمده از مدل نسبت به آزمایشات ارائه شده خواهد بود [۱۲]. این مقدار برای مدل ساخته شده ۰/۹۶۳۱ هستند و نزدیک بودن این مقدار به R² سازگاری مدل را بیشتر اثبات می کند. نسبت سیگنال به نویز سیستم^۲، توسط AP نشان داده می شود، که مقادیر بیشتر از ۴ مناسب و موید مطلوبیت مدل هستند [۱۳]. بدین ترتیب AP برای مدل ارائه شده برابر با ۴۲/۳۲ است. علاوه بر ANOVA تعدادی از نمودارهای گرافیکی نیز جهت بررسی مدل ساخته شده مورد استفاده قرار می گیرد. در شکل ۵-الف نمودار نرمال نمایش داده شده است. با توجه به این که این



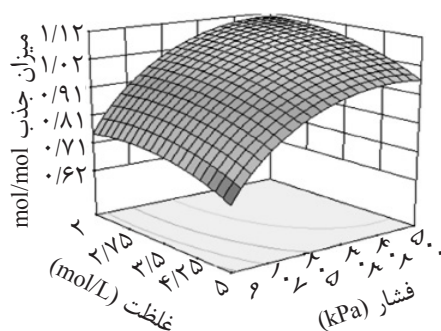
شکل ۵ بررسی گرافیکالی مدل الف) نمودار نرمال و ب) رسم مقادیر خروجی مدل بر حسب مقادیر آزمایشگاهی

1. Coefficient of Determination
2. Adeq Precision

هستند از محلول جدا می‌شوند، همچنین افزایش دما، به‌علت گرمازا بودن فرآیند انحلال منجر به کاهش حلالیت می‌گردد.

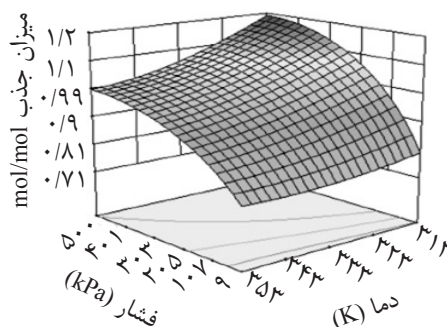


شکل ۸ نمودار ۳ بعدی میزان جذب بر حسب دما و غلظت در فشار ثابت ۲۷۰ kPa



شکل ۶ نمودار سه‌بعدی میزان جذب بر حسب فشار و غلظت در دمای ثابت ۳۳۳ K

در شکل ۷ تاثیر هم‌زمان دما و فشار بر میزان جذب در غلظت ۳/۵ mol/L بررسی شده است. با توجه به شکل مشخص است که به‌طور کلی افزایش دما باعث کاهش میزان جذب می‌گردد.



شکل ۷ نمودار سه‌بعدی میزان جذب بر حسب دما و فشار در غلظت ثابت ۳/۵ mol/L

نتیجه‌گیری

در این تحقیق PXDA به‌عنوان یک آمین جدید جهت جذب گاز CO₂ معرفی گردید. میزان جذب CO₂ در بازه گسترده‌ای از شرایط عملیاتی متفاوت اندازه‌گیری گردید و با استفاده از تئوری پاسخ سطح یک مدل درجه دوم جهت بررسی پارامترهای مختلف بر میزان جذب به‌کار گرفته شد. تحلیل ANOVA نشان داد که میزان R² برای مدل ساخته شده برابر با ۰/۹۷۰۸ بوده که بیانگر دقت بسیار مناسب مدل ساخته شده می‌باشند. نتایج حاصل از مدل بیانگر آن است که به‌طور کلی میزان جذب با فشار رابطه مستقیم و با دما و غلظت آمین رابطه معکوس دارد. اگر چه قیمت تمام شده PXDA در مقایسه با MEA بالاتر است اما بهتر بودن توانایی‌های این ماده در میزان ظرفیت جذب CO₂ (در حدود ۰/۴۵)، سرعت جذب (در حدود ۰/۴۴) و ظرفیت خالص دوره‌ای (در حدود ۰/۵۰) منجر به کاهش سایز برج‌های جذب، احیا، مبدل‌های حرارتی گردیده و همچنین میزان آمین در گردش کاهش می‌یابد که موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی همچون خرید آمین و ظرفیت

در فشارهای پایین افزایش دما تاثیر کمتری داشته ولی در فشارهای بالاتر این تاثیر محسوس‌تر می‌باشند. تاثیرات هم‌زمان دما و غلظت بر میزان جذب در فشار ثابت ۲۷۰ kPa در شکل ۸ نمایش داده شده است. مشخص است که در همه غلظت‌های اندازه‌گیری شده تاثیر دما تقریباً یکسان هستند و همواره با سرعتی نسبتاً ثابت باعث کاهش میزان جذب می‌گردد. حلالیت CO₂ با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند و علت آن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش دما انرژی جنبشی ملکول‌ها افزایش یافته و سبب شکسته شدن پیوند گاز شده و ملکول‌های گاز حل شده در محلول که دارای انرژی جنبشی بیشتری نسبت به ملکول‌های حلال

علائم و نشانه‌ها

پمپ و ریپولر می‌گردد. نتایج آزمایشات نشان داد که PXDA در حدود ۳۵٪ کمتر از MEA در مواجهه با اکسیژن از بین می‌رود بنابراین نیاز به تزریق آمین جدید نیز کاهش می‌یابد. با توجه به آنکه تولید این ماده در مقیاس صنعتی منجر به کاهش بهای تمام شده آن نسبت به نمونه آزمایشگاهی آن می‌شود، بنابراین با تولید صنعتی این ماده می‌توان آن را به‌عنوان گزینه‌ای بسیار مناسب جهت جذب گاز CO₂ به‌جای محلول‌های قدیمی از جمله MEA به‌کار برد.

R_d : سرعت جذب (مول/مول* زمان)

T : دما (K)

C : غلظت (mol/L)

P : فشار (kPa)

Q : میزان جذب دوره‌ای آمین (مول دی‌اکسید کربن

بر لیتر)

$p.v$: میزان احتمال

α : میزان جذب (mol/mol)

مراجع

- [1]. Yang H., Xu Z., Fan M., Slimane R. B., Bland A. E. and Wright I., "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review," Journal of Environmental Sciences, Vol. 20, No.2, pp. 14–27, 2008.
- [2]. Ma'mun S., Svendsen H. F., Hoff K. A. and Juliussen O., "Selection of new absorbents for carbon dioxide capture," Energy Conversion and Management, Vol. 48, No. 4, pp. 251–258, 2007.
- [3]. Guo H., Zhou Z. and Jing G., "Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous [Hmim][Gly] solution," International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 16, No. 1, pp. 197–205, 2013.
- [4]. Foo D. C. Y. and Tan R. R., "A review on process integration techniques for carbon emissions and environmental footprint problems," Process Safety and Environmental Protection, Vol. 103, No. 3, pp. 291–307, 2016.
- [5]. Pahlavanzadeh H., Nourani S. and Saber M., "Experimental analysis and modeling of CO₂ solubility in AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) at low CO₂ partial pressure using the models of Deshmukh-Mather and the artificial neural network," Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 43, No. 12, pp. 1775–1783, 2011.
- [6]. Kuranov G., Rumpf B., Smirnova N. A. and Maurer G., "Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine in the temperature range 313-413 K at pressures up to 5 MPa," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 35, No. 6, pp. 1959–1966, 1996.
- [7]. Najibi H. and Maleki N., "Equilibrium solubility of carbon dioxide in N-methyldiethanolamine+piperazine aqueous solution: Experimental measurement and prediction," Fluid Phase Equilibria, Vol. 354, pp. 298–303, 2013.
- [8]. Najafloo A., Zoghi A.T. and Feyzi F., "Measuring solubility of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol at low CO₂ loadings and modelling by electrolyte SAFT-HR EoS," The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 89, No. 3, pp. 143-155, 2015.
- [9]. Todri E., Amenaghawon A. N., Val I. J., Leak D. J., Kontoravdi C., Kucherenko S. and Shah N., "Global sensitivity analysis and meta-modeling of an ethanol production process," Chemical Engineering Science, Vol. 114, pp. 114–127, 2014.
- [10]. Maleki N. and Motahari K., "Absorption performance of carbon dioxide in 4-Hydroxy-1-methylpiperidine+aminoethylethanolamine aqueous solutions: experimental measurement and modeling," Journal of Natural Gas

Science and Engineering, Vol. 56, No. 1, pp. 1–17, 2018.

[11]. Kong X., Wang E., Liu X., Li N., Chen L., Feng J., Kong B., Li D. and Liu Q., “*Coupled analysis about multi-factors to the effective influence radius of hydraulic flushing: Application of response surface methodology,*”

Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 32, No. 6, pp. 538–548, 2016.

[12]. Noordin M. Y., Venkatesh V. C., Sharif S., Elting S. and Abdullah A., “*Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel,*”

Journal of Materials Processing Technology, Vol. 145, No. 1, pp. 46–58, 2004.

[13]. Reza H., Keyhani M. and Mowla D., “*Experimental analysis of drag reduction in the pipelines with response surface methodology,*”

Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 138, pp. 104–112, 2016.



Absorption Performance of CO₂ in p-Xylylenediamine Solution: Experimental Measurement and Modeling Using Response Surface Methodology

Nima Maleki and Kazem Motahari*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

k-motahari@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3420.2566

Received: May/05/2018

Accepted: September/05/2018

INTRODUCTION

Rapid global development of the past hundred years has given rise to climate change as a major universal problem. The most important groups of solvents used in the absorption process are alkanolamines and ionic liquids, though the latter is rarely used because of high cost and viscosity [1]. An alternative modeling approach that is gaining popularity among researchers in this field and many other fields of science is the response surface methodology. This method allows the researcher to reduce the number of experiments thus the time and cost of research effort by designing the experiments [2].

The objective of this research was to introduce a new amine solution for CO₂ absorption. P-Xylylenediamine (PXDA) is a diamine consisting two primary amine groups, which can provide

good alkalinity for CO₂ absorption. Thanks to its high boiling point, this compound can be used for CO₂ removal at higher temperatures with minimum amine loss. To achieve the research objective, first, the solubility of CO₂ in PXDA solution was measured at PXDA concentrations of 2, 3.5, and 5mol/L, temperatures of 313-353 °K and pressures of 8-500 kPa. Next, the response surface methodology was used for modeling and analysis CO₂ solubility in this solution. In the end, CO₂ absorption rate, absorption capacity, cyclic capacity, and oxidation degradation of PXDA solution are compared with those of MEA, as one of the solutions is most frequently used in CO₂ removal applications.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

CO₂ solubility and absorption rate are measured

by two cells made of stainless steel 316, both equipped with a thermocouple with accuracy of 0.1°K (model pt-100, fluda, germany) and two digital pressure transducer with 0-30 bar and 0-10 bar range (model PA-33X, Keller Druck) with the accuracy of (0.05%) kPa. In this work, CO₂ solubility is measured based on presented procedure in our previously published work [3].

MODELING

The software Design Expert (Stat-Ease; version 10.0.4) was used to process the data and investigate the effect of temperature, pressure, and PXDA concentration on CO₂ loading. To model the process, the experimental results were processed by analysis of variance (ANOVA) [4]. Table 1 presents the statistical analysis performed to examine the proposed model, and modified model used for modeling is given in Eq.1, where A, B, and C are concentration (mol/L), pressure (kPa), and temperature (°K) respectively.

Table 1: ANOVA results for the equations of the Design Expert for studied responses.

response	CO ₂ loading
P	0.0001>
CV	1.49%
R ²	0.9708
Adj.R ²	0.9631
Pred R ²	0.9519
AP	42.32

$$\begin{aligned}
 (\text{CO}_2 \text{ loading})^{2.32} = & 13.52 - 0.20 * A + 0.01 * B \\
 & - 0.071663 * C - 2.67615E - 004 * A * B + 1.25455E - \\
 & 003 * A * C - 1.85165E - 005 * B * C - 0.043051 * A^2 - \\
 & 2.51492E - 006 * B^2 + 9.49377E - 005 * C^2 \quad (1)
 \end{aligned}$$

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the simultaneous effect of PXDA concentration and pressure on CO₂ loading at the tempera-

ture of 333 °K. As shown in the figure, as PXDA concentration increases, CO₂ loading decreases, and this decrease is almost irrespective of pressure. When PXDA concentration increases from 2 to about 3.5 mol/L, the reduction in CO₂ loading is relatively mild, but when it increases from 3.5 to about 5 mol/L, CO₂ loading decreases at a higher rate. From alternative perspective, an increase in pressure always corresponds to increase in CO₂ loading. However, pressure variations at lower pressure ranges have a greater effect on CO₂ loading. The simultaneous effect of temperature and pressure on CO₂ loading for PXDA concentration of 3.5 mol/L is illustrated in Fig. 2. As can be seen, higher temperatures generally lead to lower CO₂ loading. At low pressures, increase in temperature has limited impact on CO₂ loading, but at higher pressures, this effect is more pronounced. The simultaneous effects of temperature and PXDA concentration on CO₂ loading at the pressure of 275 kPa are plotted in Fig. 3. The effect of temperature on CO₂ loading is almost irrespective of PXDA concentration, and as temperature increases, CO₂ loading decreases at a relatively constant rate. Reduced CO₂ solubility at higher temperature is because of excess heat increases the kinetic energy of the molecules and breaks down the gas bonds, allowing the dissolved gas molecules with greater kinetic energy than solvent molecules to be released from the solution [5]. Another cause of decreased solubility at higher temperature is the exothermic nature of this process. Table 2 presents the net cyclic capacity values calculated for 2, 5 mol/L MEA and PXDA solutions to be used for absorption at the temperature of 313 °K and the pressure of 100 kPa and desorption at the temperature of 393 °K [3]. The high net cyclic capacity of PXDA as compared to MEA demonstrates the higher efficiency of this solution in CO₂ removal operation.

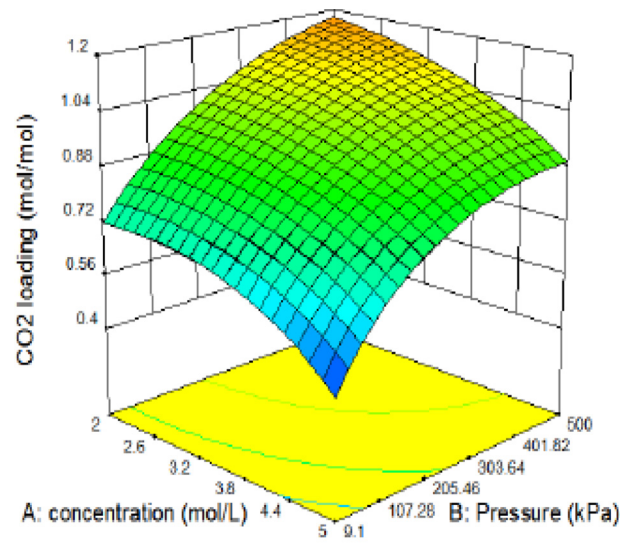


Figure 1: Response surface of CO₂ loading depending on concentration and pressure at T = 333° K.

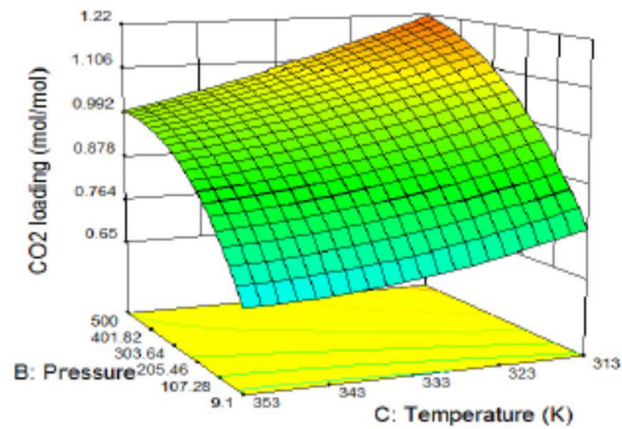


Figure 2: Response surface of CO₂ loading depending on Temperature and pressure at 3.5 mol/L.

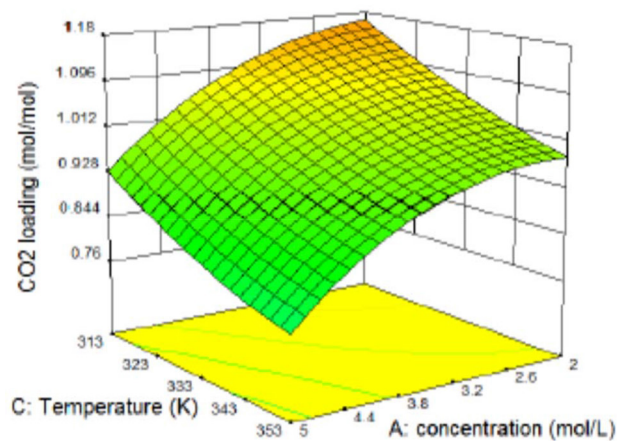


Figure 3: Response surface of CO₂ loading depending on concentration and temperature at p = 275 kPa.

Table 2: Net cyclic capacity PXDA and MEA, absorption at 313 °K and regeneration at 393 °K.

Solvent	Rich loading	Lean loading	Net Cyclic capacity
2M PXDA	1.025	0.392	1.266
5M PXDA	0.789	0.205	2.920
2M MEA	0.707	0.296	0.822
5M MEA	0.605	0.161	2.220

To investigate the effect of oxygen on the process, amine was exposed to pure oxygen at atmospheric pressure for 1 and 2 hours, and then CO₂ loading was measured according to the similar study [3]. After about 1 hour of exposure, CO₂ absorption of PXDA solution decreased by about 30% on average, while CO₂ absorption of MEA solution decreased by about 51%. After 2 hours, the reduction in CO₂ absorption reached to about 48% for PXDA solution and 67% for MEA solution. Therefore, it is clear that PXDA has a higher resistance to oxidative degradation than MEA.

In Fig. 4, CO₂ loading variations in PXDA solution with concentrations of 2 and 5M (mol/L) at the temperature of 313 °K, atmospheric pressure and in MEA solution with the same conditions are plotted versus time.

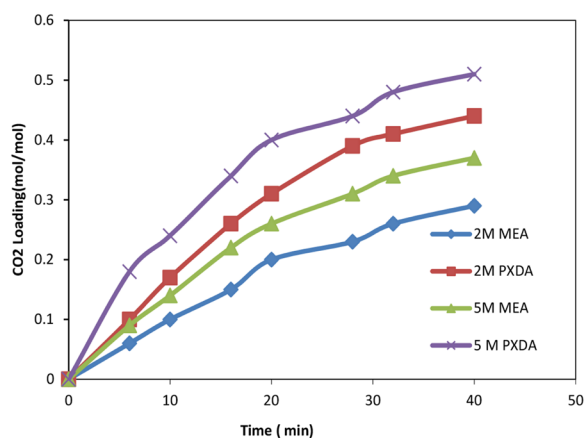


Figure 4: Experimental CO₂ loadings for aqueous solutions of 2, 5 M PXDA and MEA at 313°K versus time.

CONCLUSIONS

In this study, PXDA was introduced as a new amine for CO₂ absorption. CO₂ absorption was performed in a bath reactor at the temperatures of 313 °K, 333 °K, and 353 °K, pressures of 8-500 kPa, and solution concentrations of 2, 3.5, and 5 mol/L. Moreover, the response surface methodology was used to examine the parameters influencing the CO₂ loading of amine solution. In addition, the results of ANOVA confirmed the accuracy of the model. The results obtained from the experiments at concentrations of 2 and 5 mol/L, pressure of 100 kPa, and temperature of 313 °K showed that PXDA solution has a 45% higher absorption capacity and 44% higher absorption rate than MEA.

The mean oxidative degradation of PXDA after 1 and 2 hours of oxidation at different pressures was respectively 30% and 48%, but for MEA, those values were 51% and 67%, respectively. With pressure set to 101.325 kpa (atmospheric pressure), absorption temperature set to 313 °K, and desorption temperature set to 393 °K, the net cyclic capacity of PXDA is greater than MEA solution. As a result, it can be claimed that PXDA solution has a much better CO₂ capture performance than the typical industrial solution that is MEA.

REFERENCES

- [1]. Yang H., Xu Z., Fan M., Slimane R. B., Bland A. E. and Wright I., *“Progress in carbon dioxide separation and capture: A review,”* Journal of Environmental Sciences, Vol. 20, No.2, pp. 14–27, 2008.
- [2]. Ma'mun S., Svendsen H. F., Hoff K. A. and Juliusen O., *“Selection of new absorbents for carbon dioxide capture,”* Energy Conversion and Management, Vol. 48, No. 4, pp. 251–258, 2007.
- [3]. Maleki N. and Motahari K., *“Absorption performance of carbon dioxide in 4-Hydroxy-1-methylpiperidine+ aminoethylethanolamine aqueous solutions: experimental measurement and modeling,”* Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 56, No. 1, pp. 1–17, 2018.
- [4]. Kong X., Wang E., Liu X., Li N., Chen L., Feng J., Kong B., Li D. and Liu Q., *“Coupled analysis about multi-factors to the effective in fl uence radius of hydraulic fl ushing: Application of response surface methodology,”* Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 32, No. 6, pp. 538–548, 2016.
- [5] Ma'mun S. and Svendsen H. F., *“Absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine mixtures,”* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 358(1), pp.12-19, 2018.