بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc."

گرایش:" فرآیندهای جداسازی"

عنوان:

مدلسازی ترمودینامیکی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آمینی با کمک معادله حالت

استاد راهنما:

دکتر سید حسین مظلومی

استاد مشاور:

دکتر حسن زارع علی آبادی

نگارش:

مسعود جعفری گل‌نسائی

تابستان ۱۳۹۳

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Shahrood Branch

Faculty of Engineering - Department of Chemical Eng.

"M.Sc." Thesis

on the separation processes

Subject:

Thermodynamic Modeling of Solubility of Acid Gases in Amine Solutions Using EOS

Thesis Advisor:

S. H. Mazloumi Ph.D.

Constulting Advisor:

H. Zare Aliabadi Ph.D.

By:

Masoud Jafari Golnesayi

Summer ۲۰۱٤

سپاسگزاری

نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش آشکار نمایم، که هر چه گویم و سرایم، کم گفته ام.

پس به مصداق "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر **سید حسین مظلومی** که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر نمایم.

همچنین از زحمات استاد گرامی جناب آقای دکتر **حسن زارع علی آبادی** تشکر و قدردانی می‌نمایم.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار ، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده..... ۱

مقدمه ۲

فصل اول:معادلات و روش‌های مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلولهای آلکانول آمین

۱-۱- مقدمه..... ٤

۱-۲-معادلات حاکم بر حلالیت گازهای اسید در محلول آلکانول آمین..... ٥

۱-۲-۱-تعادلات فازی بخار–مایع ٦

۱-۲-۲-تعادلات شیمیایی..... ۷

۱-۳-روش هاي محاسبات تعادل فازي– شيميايي ۱۲

۱-۳-۱-الگوریتم SC ۱۳

۱-۳-۲-الگوریتم Chen..... ۱٤

۱-٤-روشهای آزمایشگاهی..... ۱٤

۱-٥-مدل های ترمودینامیکی..... ۱٥

۱-٥-۱-روش تجربی ۱٥

۱-٥-۲-روش انرژی آزاد گیبس..... ۱٦

۱-٥-۳-روش معادلات حالت..... ۱۷

۱-۵-۳-۱-معادلات حالت غیر الکترولیتی ۱۷
۱-۵-۳-۲-معادلات حالت الکترولیتی ۱۸

فصل دوم: مروری بر مدلسازی و انواع آلکانول آمین ها

۲-۱-مقدمه ۱۹
۲-۲-مروری بر مدلسازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول های آلکانول آمینی ۲۰
۲-۲-۱-مدل های تجربی ۲۰
۲-۲-۲-مدل هاي انرژي آزاد گیبس ۲۱
۲-۲-۳-مدل‌هاي معادله‌ي حالت ۲٤
۲-۳-حلال های آمینی ۲۵
۲-۳-۱-محلول MEA ۲٦
۲-۳-۲-محلول DEA ۲٦
۲-۳-۳-محلول $MDEA$ ۲۷
۲-۳-٤-محلول TEA ۲۷
۲-۳-۵-محلول DGA ۲۷
۲-۳-٦-محلول $DIPA$ ۲۹
۲-۳-۷-محلول AMP ۲۹
۲-۳-۸-محلول PZ ۲۹

فصل سوم: معادله حالت الکترولیتی مکعبی چاه مربعی

۳-۱- مقدمه ۳۰
۳-۲- چارچوب ترمودینامیکی ۳۱
۳-۳- معادله‌ي حالت غیر الکترولیتي مکعبی چاه مربعي CSW ۳۲
۳-٤- معادله‌ي حالت الکترولیتي چاه مربعي eCSW ۳۵
۳-٤-۱- معادله‌ی Born ۳۵
۳-٤-۲- معادله ي MSA ۳۷

فصل چهارم: معادلات حاکم و روند محاسبات گازهاي اسيدي در محلول آلکانول آمين ها

٤-١-مقدمه..... ٣٨

٤-٢-مدل‌سازي حلاليت گازهاي اسيدي در محلول آلكانول آمين ها..... ٣٩

٤-٢-١-حلاليت گازهاي اسيدي در محلولهاي آبي آميني..... ٣٩

٤-٢-٢-معادلات حاكم بر تعادلات شيميايي..... ٤٢

٤-٣-نتايج برازش سامانه‌های غير الكتروليت..... ٤٥

٤-٣-١-سامانه هاي تك جزئي..... ٤٥

٤-٣-٢-سامانه‌هاي دو جزئي..... ٤٦

٤-٣-٢-١-سامانه‌هاي دو جزئي گاز اسيدي + آب..... ٤٦

٤-٣-٢-٢-سامانه‌هاي دو جزئي آب + آلكانول آمين ٤٧

٤-٣-٢-٣- سامانه‌هاي دو جزئي گاز اسيدی + آلكانول آمين..... ٤٨

٤-٣-٢-٤-تشابه N_2O ٤٨

٤-٤-سامانه‌های الكتروليت..... ٥٢

٤-٤-١-سامانه‌هاي سه جزئي گاز اسيدي + آب + آلكانول آمين ٥٢

٤-٤-٢-سامانه‌هاي چهار جزئي گازهاي اسيدي + آب + آلكانول آمين ٥٢

٤-٥-روند محاسبات مدلسازی ترموديناميكی حلاليت گازهای اسيدی در محلولهای آمينی..... ٥٣

٤-٥-١-روند محاسبات اجزاي خالص..... ٥٣

٤-٥-٢-روند محاسبات سامانه هاي دو جزئي مولكول – مولكول ٥٤

٤-٥-٣-روند محاسبات سيستم هاي الكتروليتي ٥٦

فصل پنجم: نتايج برازش سامانه‌های الكتروليتی

٥-١-مقدمه..... ٥٩

٥-٢-نتايج برازش و پيش بينی سامانه های سه جزئی..... ٦٠

٥-٢-١-سامانه‌های سه جزئی $H_2O + CO_2 + MDEA$ و $H_2O + H_2S + MDEA$..... ٦٠

٥-٢-٢-سامانه‌های سه جزئی $H_2O + CO_2 + MEA$ و $H_2O + H_2S + MEA$..... ٦٨

٥-٢-٣-سامانه‌های سه جزئی $H_2O + CO_2 + DEA$ و $H_2O + H_2S + DEA$..... ٧٣

۵-۲-٤-سامانه‌های سه جزئی $H^{2}O + CO^{2} + AMP$ و $H^{2}O + H^{2}S + AMP$ ۷۸
۵-۲-۵-سامانه‌های سه جزئی $H^{2}O + CO^{2} + DIPA$ و $H^{2}O + H^{2}S + DIPA$ ۸۴
۵-۲-٦-سامانه‌های سه جزئی $H^{2}O + Acid\ Gas + TEA$ و $H^{2}O + Acid\ Gas + DGA$ ۸۸
۵-۲-۷-سامانه‌های سه جزئی $H^{2}O + CO^{2} + PZ$ و $H^{2}O + H^{2}S + PZ$ ۹۲
۵-۳-نتایج پیش بینی سامانه‌های چهار جزئی..... ۹۵

فصل ششم: نتایج و ارائه پیشنهادات

٦-۱- نتایج..... ۹۹
٦-۲- ارائه پیشنهادها..... ۱۰۰
مراجع..... ۱۰۱
چکیده لاتین ۱۱۵

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ٤-١- ضرایب معادله ثابت واکنش‌های شیمیایی..... ٤٠

جدول ٤-٢- ضرایب معادله ثابت دی الکتریک حلال‌های خالص ٤٢

جدول ٤-٣-چگالی حلال‌های خالص ٤٤

جدول ٤-٤- پارامترهای معادله حالت eCSW برای اجزای خالص ٤٥

جدول ٤-٥- ضرایب معادله ٤١-٤ پارامتر برهمکنش سامانه‌های آب+گاز اسیدی ٤٧

جدول ٤-٦- ضرایب معادله ٤١-٤ پارامتر برهمکنش سامانه‌های آب+آلکانول آمین ٤٧

جدول ٤-٧- گستردگی دمایی و غلظت آلکانول آمین‌ها و مراجع مورد استفاده در سامانه دوتایی گاز اسیدي و آلکانول آمین ٤٩

جدول ٤-٨- ضرایب معادله ٤١-٤ برای سامانه‌های گاز اسیدی+آلکانول آمین..... ٥٠

جدول ٥-١- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول $MDEA$... ٦٠

جدول ٥-٢- ضرایب معادله ٤١-٤ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول $MDEA$ ٦٢

جدول ٥-٣- مقایسه‌ی کار Haghtalab و Mazloumi با نتایج داده‌های برازش در این پروژه..... ٦٣

جدول ٥-٤- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول MEA..... ٦٩

جدول ٥-٥- ضرایب معادله ٤١-٤ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول MEA ٧٠

جدول ٥-٦- نتایج برازش و پیش بینی داده‌های سامانه $H_2O + CO_2 + MEA$ و $H_2O + H_2S + MEA$ ٧١

جدول ٥-٧- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول DEA... ٧٤

جدول ٥-٨- نتایج برازش و پیش بینی داده‌های سامانه $H_2O + CO_2 + DEA$ و $H_2O + H_2S + DEA$. ٧٤

جدول ٥-٩- ضرایب معادله ٤١-٤ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول DEA ٧٥

جدول ٥-١٠- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول AMP... ٧٨

جدول ٥-١١- ضرایب معادله ٤١-٤ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول AMP ٧٩

جدول ٥-١٢- نتایج برازش و پیش بینی داده‌های سامانه $H_2O + CO_2 + AMP$ و $H_2O + H_2S +$ ٧٩

AMP

جدول ۵-۱۳- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول $DIPA$... ۸٤
جدول ۵-۱٤- ضرایب معادله ٤-٤۱ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول $DIPA$ ۸۵
جدول ۵-۱۵- نتایج برازش و پیش بینی داده‌های سامانه $H_2O + CO_2 + DIPA$ و $H_2O + H_2S +$ $DIPA$ ۸۵
جدول ۵-۱٦- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول TEA و DGA ۸۸
جدول ۵-۱۷- نتایج برازش داده‌های سامانه‌های $H_2O + CO_2 + Amine$ و $H_2O + H_2S + Amine$. ۸۸
جدول ۵-۱۸- ضرایب معادله ٤-٤۱ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول TEA و DGA ۸۹
جدول ۵-۱۹- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول PZ.... ۹۲
جدول ۵-۲۰- ضرایب معادله ٤-٤۱ در برازش داده‌های گازهای اسیدی در محلول PZ ۹۲
جدول ۵-۲۱- نتایج برازش و پیش بینی داده‌های سامانه $H_2O + CO_2 + PZ$ و $H_2O + H_2S + PZ$.... ۹۳
جدول ۵-۲۲- مشخصات داده‌های آزمایشگاهی برای مدل‌سازی حلالیت مخلوط گازهای اسیدی در محلول‌های آلکانول آمینی ۹۵
جدول ۵-۲۳- خطای معادله حالتeCSW در پیش بینی فشار بخار کل سامانه‌های آب+مخلوط گازهای اسیدی+ آلکانول آمین‌ها ۹٦

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱-۱- تعادل فیزیکی و شیمیایی در سامانه گاز اسیدی + آب + آلکانول آمین ٥

شکل ۲-۱- آمین‌های نوع اول، دوم و سوم..... ٢٦

شکل ۲-۲- ساختمان گسترده آمین‌ها به همراه فرمول شیمیایی و جرم مولکولی..... ٢٨

شکل ٤-۱- نتایج حاصل از برازش داده‌های ضریب هنری CO_2 در محلول ۳۰درصد وزنی $MDEA$ در دماهای مختلف..... ٥١

شکل ٤-۲-نتایج حاصل از برازش داده‌های ضریب هنری CO_2 در محلول $MDEA$ در دماها و درصد وزنی‌های مختلف... ٥١

شکل ٤-۳- روند محاسبات اجزای خالص..... ٥٤

شکل ٤-٤- روند محاسبات اجزای مولکولی..... ٥٦

شکل ٤-٥- روند محاسبات سامانه‌های الکترولیت..... ٥٨

شکل ٥-۱- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۳۲/۲ درصد وزني $MDEA$ دردماهاي مختلف ٦٤

شکل ٥-۲- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در دماها و غلظت‌های $MDEA$ مختلف.. ٦٤

شکل ٥-۳- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۳۲/۲ درصد وزني $MDEA$ دردماهاي مختلف.. ٦٥

شکل ٥-٤- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت H_2S در دماها و غلظت‌های $MDEA$ مختلف.. ٦٥

شکل ٥-٥- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + CO_2 + MDEA$ در بارگذاری‌های مختلف ٦٦

شکل ٥-٦- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + H_2S + MDEA$ در بارگذاری‌های مختلف ٦٦

شکل ٥-۷- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + CO_2 + MDEA$ در دماهای مختلف.. ٦٧

شکل ٥-۸- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + H_2S + MDEA$ در دماهای مختلف. ٦٧

شکل ۵-۹- توزیع کسرهای مولی محاسبه شده توسط مدل ترمودینامیکی در بارگذاری های مختلف..... ۶۸
شکل ۵-۱۰- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۳۰ درصد وزني MEA دردماهاي مختلف.... ۷۲
شکل ۵-۱۱- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۱۵/۲ درصد وزني MEA دردماهاي مختلف.... ۷۲
شکل ۵-۱۲- نتایج پیش بیني معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۲/۵ مولار و ۱۵/۲ درصد وزني MEA دردماهاي مختلف ۷۳
شکل ۵-۱۳- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۰/۵ مولار DEA دردماهاي مختلف ۷۵
شکل ۵-۱٤- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۳/۵ مولار DEA دردماهاي مختلف..... ۷٦
شکل ۵-۱۵- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۰/۵ مولار DEA دردماهاي مختلف..... ۷٦
شکل ۵-۱٦- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۳/۵ مولار DEA دردماهاي مختلف..... ۷۷
شکل ۵-۱۷- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۲۵ درصد وزني DEA دردماهاي مختلف ۷۷
شکل ۵-۱۸- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + CO_2 + AMP$ در بارگذاری‌های مختلف..... ۸۰
شکل ۵-۱۹- نسبت فشار محاسباتی به آزمایشگاهی در سامانه $H_2O + CO_2 + AMP$ در دماهای مختلف..... ۸۱
شکل ۵-۲۰- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در ۳۰۳ کلوین و غلظت‌های AMP مختلف..... ۸۱
شکل ۵-۲۱- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۱٦/۵۳ درصد وزني AMP ۸۲

دردماهايمختلف

شکل ٥-٢٢- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در دمای ۳۱۳ کلوین ومرجع و غلظت-های AMP مختلف ۸۲

شکل ٥-٢٣- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۳۰ درصد وزني AMP ۸۳

دردماهاي مختلف.....

شکل ٥-٢٤- نتایج برازش و پیش‌بینی معادله حالت eCSW در حلالیت H_2S در دمای ۳۱۳ کلوین ومرجع و غلظت‌های AMP مختلف ۸۳

شکل ٥-٢٥- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۲/٥ مولار $DIPA$ دردماهاي مختلف..... ۸٦

شکل ٥-٢٦- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۲/۹٦ مولال $DIPA$ دردماهاي مختلف..... ۸٦

شکل ٥-٢٧- نتایج پیش‌بینی معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۲/٥ مولار $DIPA$ دردماهاي مختلف..... ۸۷

شکل ٥-٢٨- نتایج پیش‌بینی معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در غلظت ۱۰ درصد وزنی $DIPA$ دردماها و بارگذاری‌هاي مختلف ۸۷

شکل ٥-٢٩- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۳۰ درصد وزني TEA ۹۰

دردماهاي مختلف.....

شکل ٥-۳۰- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیتH_2S در دماها و غلظت‌های مختلف TEA..... ۹۰

شکل ٥-۳۱- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ٦۰ درصد وزنی DGA ۹۱

دردماهاي مختلف.....

شکل ٥-۳۲- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت H_2S در غلظت ٦۰ درصد وزنی DGA ۹۱

دردماهاي مختلف.....

شکل ٥-۳۳- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در غلظت ۱٤/٦٦ درصد وزنی PZ ۹۳

دردماهاي مختلف....

شکل ٥-٣٤- نتایج پیش‌بینی معادله حالت eCSW در حلالیت CO_2 در دماها و غلظت‌های مختلف PZ ٩٤
.....
شکل ٥-٣٥- نتایج برازش معادله حالت eCSW در حلالیت H_2S در غلظت ١٤/٥٧ درصد وزنی PZ ٩٤
دردماهاي مختلف...
شکل ٥-٣٦- پیش بینی معادله حالت eCSW در محاسبه فشار بخارکل سامانه‌ی $H_2O + CO_2 + H_2S +$ ٩٧
$MDEA$ در دماها و درصد وزنی‌های مختلف $MDEA$
شکل ٥-٣٧- نتایج پیش بینی معادله حالت eCSW در محاسبه فشار بخار کل سامانه‌ی $H_2O + CO_2 +$ ٩٧
$H_2S + DEA$ در دمای ٣٢٣ کلوین و ٢٠/٦٧ درصد وزنی محلول DEA
شکل ٥-٣٨- نتایج پیش بینی معادله حالت eCSW در محاسبه فشار بخار کل سامانه‌ی $H_2O + CO_2 +$ ٩٨
$H_2S + AMP$ در دو دمای ٣١٣ و ٣٥٣ کلوین و ٣٠ درصد وزنی محلول AMP

چکیده

در این پایان نامه مدل‌سازی ترمودینامیکی حلالیت گازهای اسیدی H_2S و CO_2 در محلول‌های آلکانول آمینی MEA، DEA، $MDEA$، AMP، $DIPA$، TEA، DGA و PZ توسط معادله حالت الکترولیتی‌مکعبی‌چاه‌مربعی eCSW انجام گردیده است. بیش از ۲۶۰۰ داده‌ی آزمایشگاهی در این پروژه مورد برازش قرار گرفته است. و درصد خطاهای قابل قبولی برای سامانه‌های آب+آلکانول آمین+گاز اسیدی بدست آمده است. همچنین پیش‌بینی سامانه‌های چهار جزئی مخلوط گازهای اسیدی+آب+آلکانول آمین با موفقیت انجام گردید. همچنین در تعادلات شیمیایی، تمام گونه‌های یونی فاز مایع در محاسبات شرکت می‌کنند. همچنین در این رساله مقایسه‌ای بین کار Haghtalab و Mazloumi با محاسبات انجام شده در این پروژه حاصل گردید. آنان با اعمال معادله حالت الکترولیتی eCSW نتایج بسیار خوبی در مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول آبی $MDEA$ بدست آوردند. آنان با این فرض که ثابت تعادل تجزیه دوم گازهای اسیدی در برابر تجزیه اول قابل صرفه نظر است، از برخی یون‌ها در محاسبات استفاده نکردند. همچنین آنان در کار خود، پارامتر دوتایی برهمکنش سامانه‌ی $MDEA + Acid\ Gas$ را برابر صفر فرض کردند و درصد خطای ۱۲/۱ و ۱۰/۶ به ترتیب برای دو سامانه $H_2O + CO_2 + MDEA$ و $H_2O + H_2S + MDEA$، و درصد خطای نسبی کلی ۱۱/۶ را بدست آوردند. در این رساله داده‌های برازش شده در کار آنان دوباره هنگامی که تمام یون‌ها وجود دارند، برازش گردید و همچنین از روش جایگزین آنالوژی، محاسبات پارامترهای دوتایی برهمکنش سامانه‌های $Amine + Acid\ Gas$ بررسی شد. و بهبود ۲ درصدی برای درصد خطاهای نسبی کل حاصل گردید. به طوریکه درصد خطای ۱۰/۳ و ۷/۵ به ترتیب برای دو سامانه $H_2O + CO_2 + MDEA$ و $H_2O + H_2S + MDEA$، و درصد خطای نسبی کلی ۹/۵ حاصل گردید.

کلمات کلیدی: آمین، آنالوژی، الکترولیت، گازهای اسیدی، حلالیت، معادله حالت

مقدمه

گازهای دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن مهم ترین گازهای اسیدی هستند که باید از گازطبیعی و یا گازهای صنعتی جدا شوند. یکی از روش های صنعتی برای حذف آن ها استفاده از حلال های آلکانول آمینی است. این حلال ها بازهای ضعیفی هستند و با گازهای اسیدی واکنش های تعادلی انجام می دهند. در دمای پایین و فشار بالا، واکنش های جذب و در شرایط معکوس دما و فشار، واکنش های دفع رخ می دهند[۱].

برای طراحی تجهیزات فرآیندی به اطلاعات تعادلی بخار- مایع (VLE) برای سیستم‌های آبی آلکانول آمین نیاز است. برای مدل‌سازی تعادلی حلالیت گازهای اسیدی در محلول های آمینی، تاکنون مدل های ترمودینامیکی مختلف به کار رفته اند که آن ها را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم بندی کرد. دسته‌ی اول مدل های تجربی مانند مدل Kent و Eisenberg [۲] هستند که در آنها از غیر ایده آل بودن محلول صرف نظر می شود و ثوابت تعادل واکنش‌های شیمیایی پارامترهای تنظیم شونده برای تطبیق داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل در نظر گرفته می شوند. دسته دوم روش های مبتنی بر محاسبات $\gamma - \varphi$ هستند. در این دسته برای محاسبات تعادلی فاز بخار، از معادلات حالت و برای فاز مایع، از مدل های بر مبنای انرژی آزاد گیبس اضافی G^{E} استفاده می‌شود. معمولاً برای اثرات یونی برد بلند از مدل دبای هوکل و برای اثرات یونی برد کوتاه از مدل های مانند Pitzer [۳]، ENRTL [٤] و ENRTL-NRF [٥] استفاده می‌شود. برای در نظر گرفتن سهم اثرات مخلوط حلال ها، ترم Born [٦] به کار می‌رود. این روش، که متداولترین روش مدل‌سازی ترمودینامیکی است را بسیاری نویسندگان به کار برده اند. دسته سوم مبتنی بر استفاده از معادلات حالت برای هر دو فاز مایع و بخار است که اصطلاحاً روش $\varphi - \varphi$ نامیده می شود. در این دسته از مدل‌ها، از معادلات حالت ویژه‌ی محلول های الکترولیت استفاده می شود که معمولاً ترکیبی از معادلات حالت عمدتاً درجه سه با ترم هایی برای در نظر گرفتن سهم اثرات یونی است. از مزیت های این روش، استفاده هم زمان از یک مدل ترمودینامیکی برای دو فاز مایع و بخار و همچنین امکان بررسی تاثیر فشار بر ضرایب فعالیت است. این روش در سال های اخیر جذابیت بیشتری پیدا کرده، هر چند تعداد مقالاتی که تاکنون در این زمینه ارائه شده اند از روش دوم بسیار محدودتر است.

در فصل اول این پایان نامه، روش‌های مدل‌سازی ذکر شده به طور کامل توضیح داده می‌شود. فصل دوم، مرور کارهای انجام شده در زمینه مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آمینی می-باشد. پروژه حاضر، مدل‌سازی سامانه‌های آب+آلکانول آمین+گاز اسیدی را با استفاده از روش معادلات حالت، برعهده دارد. همچنین از معادله حالت الکترولیتی eCSW جهت محاسبات تعادلات بخار-مایع استفاده شده است. در فصل سوم این معادله حالت به طور کامل توضیح داده می‌شود. فصل چهارم، عهده‌دار محاسبات مدل‌سازی می‌باشد.در ادامه، در فصل پنجم، نتایج برازش سامانه‌های گاز اسیدی+آب+آلکانول آمین‌ها نمایش داده شده است.در خاتمه، فصل ششم، به ارائه نتایج و پیشنهادهایی در زمینه مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آلکانول آمینی می‌پردازد.

فصل اول

معادلات و روش‌های مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آلکانول آمین

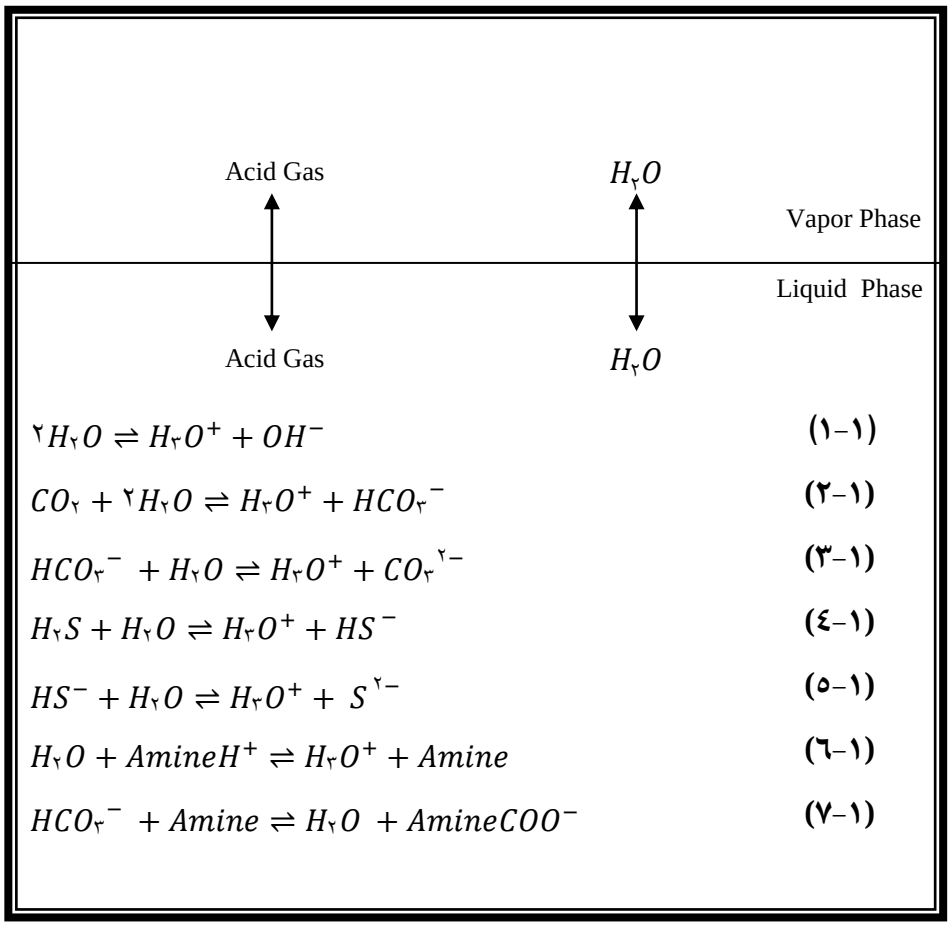
۱-۱- مقدمه

گازهای اسیدی باعث به وجود آمدن مشکلاتی همچون مسمومیت کاتالیست و خوردگی در فرآیندهای گازی می‌شوند، لذا خارج ساختن این مواد از جمله دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد از گازهای طبیعی یک مرحله لازم در بسیاری از فرآیندهای پالایش گاز است. برای طراحی تجهیزات فرآیندی به اطلاعات تعادلی بخار- مایع (VLE) برای سامانه‌های آبی آلکانول آمین نیاز است. می‌توان اطلاعات مربوط به تعادلات بخار- مایع (VLE) را به جای انجام کارهای آزمایشگاهی با استفاده از مدل‌سازی بدست آورد. مدل‌سازی علاوه بر دقت بالایی که دارد باعث صرفه جویی در

هزینه های فراوان کارهای آزمایشگاهی نیز می‌شود. در این فصل معادلات و روش‌های مدل‌سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آلکانول آمینی به طور کامل بیان می‌شود.

۱-۲-معادلات حاکم بر حلالیت گازهای اسید در محلول آلکانول آمین

شکل۱-۱ ، تعادل فیزیکی و شیمیایی در سامانه گاز اسیدی + آب + آلکانول آمین را به طور کیفی نشان می دهد. در یک سامانه بسته و در دما و فشار ثابت، تعادل فیزیکی چگونگی توزیع اجزاء مولکولی در دو فاز مایع و بخار را تعیین می‌نماید. هنگامی که گازهای اسیدی در محلول آلکانول آمین ها حل می‌شوند، بسته به نوع آمین، واکنش های تعادلی متنوعی در فاز مایع اتفاق می افتد و یون های مختلفی در محلول تشکیل می شود[۱].



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (۱-۱)$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \quad (۱-۲)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad (۱-۳)$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \quad (۱-٤)$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \quad (۱-٥)$$

$$H_2O + AmineH^+ \rightleftharpoons H_3O^+ + Amine \quad (۱-٦)$$

$$HCO_3^- + Amine \rightleftharpoons H_2O + AmineCOO^- \quad (۱-۷)$$

شکل۱-۱- تعادل فیزیکی و شیمیایی در سامانه گاز اسیدی + آب + آلکانول آمین