

مدل سازی و شبیه سازی غیر تعادلی فرآیند جذب واکنش دار CO₂ در محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم

احد قائمی^{۱*}، وحید هاشم زاده^۱، شاهرخ شاه حسینی^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

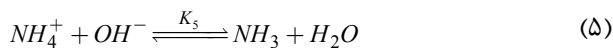
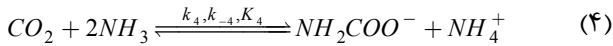
چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این تحقیق فرآیند جذب واکنش دار دی اکسید کربن در محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم مدل سازی و شبیه سازی گردید. برای مدل سازی فرآیند از مدل غیر تعادلی مبتنی بر سرعت به همراه مدل فیلمی با در نظر گرفتن انتقال جرم دوطرفه بین فازها استفاده شد. معادلات مدل شامل مجموعه ای از معادلات دیفرانسیل پاره ای و معمولی بوده که با ترکیب روش تفاضل محدود و روش خطوط به طور همزمان حل شدند. شبیه سازی با تعداد المان های مختلف برج جذب انجام گردید. داده های تجربی به دست آمده از پایلوت جذب برای ارزیابی نتایج شبیه سازی فرآیند جذب دی اکسید کربن در محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم استفاده گردید. شبیه سازی با تعداد ۶۰ المان دارای حداکثر متوسط خطای نسبی برابر ۴/۳۶ درصد به دست آمد. نتایج مدل با نتایج محاسبه انتقال جرم با فاکتور افزایش مقایسه گردید. نتایج نشان داد که مدل ارائه شده خطای کمتری نسبت به مدل فاکتور افزایش انتقال جرم دارد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۸ دی ۹۳ دریافت پس از اصلاح: ۴ اردیبهشت ۹۴ پذیرش نهایی: ۶ خرداد ۹۴</p> <p>کلمات کلیدی: جذب واکنش دار مدل مبتنی بر سرعت آمونیاک هیدروکسید سدیم دی اکسید کربن</p>
حقوق ناشر محفوظ است.	* عهده دار مکاتبات aghaemi@iust.ac.ir

۱- مقدمه

فرآیندهای جذب واکنش‌دار گازها جزء فرآیندهایی هستند که در آن‌ها پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت و واکنش شیمیایی به‌طور همزمان صورت می‌پذیرد. انجام همزمان این پدیده‌ها به همراه ترمودینامیک سیستم، پیچیدگی زیادی برای مدل‌سازی این فرآیندها ایجاد می‌کند. بنابراین برای شناخت کامل رفتار فرآیند توسعه مدل‌های ریاضی جامع که توانایی در نظر گرفتن هیدرودینامیک ستون، مقاومت‌های انتقال جرم و سینتیک واکنش و ترمودینامیک فرآیند را داشته باشد ضروری است [۱-۲]. کاربرد عمده این فرآیند در صنایع شیمیایی و پتروشیمی شامل خالص‌سازی گازها، جداسازی گاز، سنتز شیمیایی و خشک کردن گازها و غیره است [۳-۴].

در فرآیندهای جذب واکنش‌دار، واکنش باعث تغییر شرایط شیمی فیزیکی فازها و نهایتاً باعث افزایش سرعت انتقال جرم اجزاء و کاهش فشار عملیاتی می‌شود [۵-۶]. در جذب واکنش دار دی اکسیدکربن از محلول‌های شیمیایی مخصوصاً از آمین‌ها استفاده می‌شود. برای افزایش جذب و پایداری محلول از محلول‌های ترکیبی استفاده می‌شود. در این محلول‌ها در کنار آمین از محلول‌های دیگری نیز شامل محلول هیدروکسید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، پیرازین و دیگر محلول‌ها استفاده می‌شود. در این سیستم‌ها علاوه بر افزایش قلیائی سیستم و افزایش سرعت و تعداد واکنش‌ها، برای پایدار کردن محلول استفاده می‌شود. از محلول پیرازین در محلول دی متیل دی اتانول آمین برای فعال کردن محلول و علاوه بر پایداری و کاهش تلفات محلول آمین باعث افزایش شدت انتقال جرم شده و در نتیجه ابعاد تجهیزات مورد نیاز برای انجام عملیات کاهش می‌یابد [۷-۱۰].

در این تحقیق از محلول آمونیاکی هیدروکسیدسدیم برای جذب دی اکسیدکربن استفاده شده است. استفاده از محلول هیدروکسیدسدیم در محلول آمونیاکی باعث قلیائی شدن محلول و افزایش سرعت‌های واکنش شده و در نتیجه باعث افزایش شار انتقال جرم می‌شود. زمانی که دی اکسیدکربن در محلول قلیایی $NH_3+NaOH+H_2O$ جذب می‌شود واکنش‌های زیر در فاز مایع اتفاق می‌افتد.



واکنش‌های (۱)، (۳) و (۵) از نوع واکنش‌های انتقال پروتون بوده و بنابراین واکنش آنی در نظر گرفته می‌شوند. از سوی دیگر واکنش‌های (۲)، (۴) و (۶) دارای سرعت محدود بوده و عبارت سرعت واکنش را می‌توان برای آن‌ها به‌صورت زیر نوشت [۱۱]:

$$r_1 = k_{OH^-} [OH^-] ([CO_2] - [CO_2]_{eq}) \quad (۸)$$

$$r_2 = k_{NH_3} [NH_3] ([CO_2] - [CO_2]_{eq}) \quad (۹)$$

$$r_3 = k_{H_2O} [H_2O] ([CO_2] - [CO_2]_{eq}) \quad (۱۰)$$

سرعت کلی واکنش‌ها را می‌توان به‌صورت زیر تعریف کرد:

$$r_{overall} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (۱۱)$$

ثابت سرعت تابع دما هستند [۱۲]. در این تحقیق سرعت کلی واکنش‌ها در محاسبه انتقال جرم اجزاء استفاده شده است.

مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرآیندها یکی از ابزارهای مهم در شناخت و شناسایی رفتار کامل فرآیندها است. برای مدل‌سازی فرآیندهای جداسازی واکنش‌دار مدل‌های مختلفی ارائه شده است [۱۳، ۳، ۲]. مدل‌هایی که برای مدل‌سازی فرآیندهای جذب ارائه شده به مدل‌های مرحله‌ای معروف می‌باشند. در مدل‌های مرحله‌ای ستون جذب به المان‌های مختلف تقسیم شده و هر قسمت را یک مرحله نامیده می‌شود. مدل‌های مرحله‌ای به‌طورکلی دو نوع می‌باشند: مدل‌های تعادلی و مدل‌های غیر تعادلی. در مدل مرحله‌ای تعادلی فرض بر این است که هر جریان گازی که از سینی یا بخشی از ستون جذب خارج می‌شود، با جریان مایعی که از همان سینی و یا آن بخش از ستون خارج می‌شود در تعادل ترمودینامیکی است [۱۴]. در مورد فرآیندهای جداسازی واکنش‌دار که در آن‌ها از مدل مرحله‌ای تعادلی استفاده می‌شود، اثر واکنش شیمیایی در سرعت انتقال جرم در نظر گرفته نمی‌شود. به علت توصیف ضعیف این مدل از فرآیندهای واکنش دار دارای خطای زیادی بوده و لذا لازم بود این مدل‌ها بهبود یابند [۱۵]. بنابراین مدل‌های غیرتعادلی توسعه یافتند. مدل‌های غیرتعادلی نیاز به خواص فیزیکی وسیع، محاسبات ضرایب انتقال جرم و انتقال حرارت، هیدرودینامیک برج و عبارت‌های سرعت واکنش دارند.

۴- فرآیند جذب در برج آدیاباتیک بوده و از ظرفیت حرارتی برج صرف نظر شده است.

۵- از افت فشار جریان گاز و مایع در مقایسه با فشار کل برج صرف نظر شده است.

معادلات حاکم در مدل مبتنی بر سرعت برای فرآیند جذب واکنش دار به صورت زیر می باشند [۱۰]:

۱- موازنه های جرم و انرژی برای توده فازها با در نظر گرفتن واکنش های شیمیایی

۲- قوانین انتقال جرم و انتقال حرارت (ماکسول- استفان، نرست-پلانک یا فیک برای نفوذ و قانون فوریه برای هدایت حرارتی).

۳- روابط تعادل ترمودینامیکی برای غلظت ها و دماهای فصل مشترک.

۴- معادلات پیوستگی برای فلاکس های انرژی و جرم در فصل مشترک فازها.

۵- معادلات سینتیک واکنش و معادلات تعادل برای سیستم های دارای واکنش.

۶- روابط هیدرودینامیک فرایند (ماندگی، افت فشار)، ضرایب انتقال حرارت و جرم و سطح تماس ویژه.

برای مدل سازی برج جذب، ستون به المان های مختلف تقسیم می شود و در هر مرحله معادلات موازنه جرم و انرژی به طور همزمان نوشته می شوند. در فرآیند حاضر، اجزائی که بین دو فاز تبادل می شوند شامل دی اکسید کربن، آمونیاک و آب می باشند. بنابراین معادلات موازنه جرم باید برای این سه جزء نوشته شوند. شکل ۱ شماتیک پروفایل های تقریبی غلظت و دما را در یک مرحله از برج نشان می دهند.

حل تحلیلی معادلات انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی در ناحیه فیلمی برای حالت ناپایا برای غلظت و شار انتقال جرم به ترتیب برای اجزاء با معادلات ۱۲ و ۱۳ آمده است.

پارامترهای معادله ۱۲ توسط کینگ و همکاران ارائه شده است [۱۷].

$$C_A(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-q_n t} \sin(n\pi\xi) \cdot a_n + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \sin(n\pi\xi) + F(\xi, t) \quad (12)$$

$$N_A(\xi, t) = -D_A \left. \frac{dC_A(\xi, t)}{dz} \right|_{z=0} \quad (13)$$

این مدل ها به مدل های مبتنی بر سرعت^۱ شناخته شدند. در این مدل ها سرعت انتقال تمامی پدیده ها به همراه سرعت واکنش های شیمیایی محاسبه می شوند [۱۶].

در این تحقیق مدل سازی فرآیند جذب واکنش دار دی اکسید کربن توسط محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم انجام شده است. در عمل محلول به وجود آمده یک محلول پیچیده با اجزاء مختلف مولکولی و یونی بوده که مدل سازی و شبیه سازی این فرآیند را دشوار می کند. در این تحقیق یک مدل دقیق مبتنی بر سرعت برای شبیه سازی فرآیند حاضر ارائه شده است. در این مدل برای محاسبه داده های تعادلی از مدل پیتر استفاده شده تا داده های تعادلی فازها با دقت بیشتری محاسبه شوند. همچنین برای محاسبه شار انتقال جرم اجزاء از مدل فیلمی ناپایا استفاده شده که در آن تمامی واکنش ها در نظر گرفته شده است. ارزیابی نتایج شبیه سازی فرآیند با داده های تجربی که در این تحقیق از پایلوت جذب به دست آمده انجام خواهد گردید.

۲- مدل سازی فرآیند

فرآیند حاضر یک فرآیند جذب واکنش دار بوده که در آن واکنش های شیمیایی در فاز مایع باعث تغییر سرعت پدیده های انتقال جرم و حرارت شده است. سرعت واکنش دی اکسید کربن با آمونیاک و یون هیدروکسید بالا بوده و واکنش های ۸ و ۹ در ناحیه فیلمی صورت می پذیرد. در این تحقیق برای محاسبه شار انتقال جرم اجزاء از مدل فیلمی استفاده شده که در آن واکنش های شیمیایی در نظر گرفته شده است. برای مدل سازی فرآیند حاضر ستون به المان های مختلف تقسیم شده و در هر المان سرعت شارهای انتقال جرم، انتقال حرارت و واکنش های شیمیایی و همچنین سرعت فازها محاسبه می شود. فرضیات مدل به صورت زیر در نظر گرفته شده است

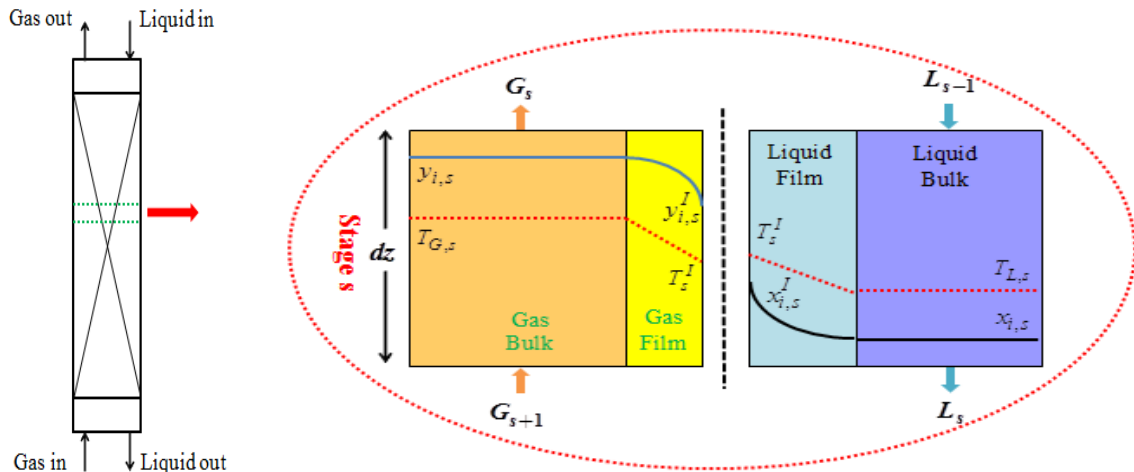
۱- جریان های فاز مایع و گاز قالبی^۲ بوده و پراکندگی محوری در نظر گرفته نشده است.

۲- توده گاز و مایع در هر المان در حالت اختلاط کامل هستند. بنابراین هیچ گرادیان غلظت و دما در فازهای گاز و مایع منفرد وجود ندارد.

۳- از انتقال گرما با مکانیسم تشعشع صرف نظر شده است و فقط انتقال گرمای هدایتی و جابجایی لحاظ شده است.

¹ Rate-based models

² Plug flow



شکل (۱) شماتیک مدل سازی مرحله ای برج جذب

$$L_s = L_{s-1} + \left(N_{CO_2,s}^G + N_{NH_3,s}^G + N_{H_2O,s}^G \right) a^I . A . \Delta z \quad (19)$$

برای فاز گاز برخلاف فاز مایع به دلیل دانسیته پایین گاز، می توان از ماندگی فاز گاز صرف نظر کرد. بنابراین معادلات فاز گاز به شکل مستقل از زمان نوشته می شوند.

$$\frac{\partial(G_s y_{i,s})}{\partial z} - N_{i,s}^G . a^I . A = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (20)$$

در معادله (۲۰)، جزء دی اکسید کربن از فاز گاز به مایع منتقل شده و اجزاء آب و آمونیاک از فاز مایع به فاز گاز منتقل می شوند. در فرآیند حاضر، انتقال جرم در هر دو جهت فاز مایع و فاز گاز انجام می گیرد. موازنه انرژی در فاز گاز به صورت معادله (۲۱) است.

$$0 = \frac{\partial(G_j h_j^{gb})}{\partial z} - (q^{gf} a^I) A \quad (21)$$

۳- خواص فیزیکی و پارامترهای مدل

پارامترهای مدل شامل پارامترهای انتقال جرمی و هیدرودینامیکی بوده که خود این پارامترها تابع خواص شیمی و فیزیکی فازها می باشند. در محاسبه خواص فازها شامل دانسیته، ویسکوزیته، ظرفیت حرارتی و غیره از داده های تجربی و قوانین اختلاط استفاده شده است. پارامترهای هیدرودینامیکی مدل شامل سطح به حجم فعال، ماندگی فازها، می باشند.

در این تحقیق از مدل الکترولیت پیترز برای فاز مایع و برای لحاظ کردن غیرایده آلی فاز گاز از مدل ویربال استفاده شده است [۱۸]. با استفاده از اصول حاکم بر الکترولیت ها می توان غلظت اجزاء یونی و مولکولی محلول را محاسبه نمود.

باید توجه کرد که به دلیل سریع بودن واکنش های موجود در فاز مایع واکنش شیمیایی فقط در سطح مشترک و یا در فیلم مایع اتفاق می افتد. بنابراین از واکنش موجود در توده مایع صرف نظر شده است. در فاز مایع به دلیل ماندگی مایع در بین پرکن ها و تغییرات این ماندگی با زمان معادلات به شکل دینامیک نوشته می شود. معادلات موازنه جرم برای توده فاز مایع به صورت زیر نوشته می شود.

$$\frac{\partial(x_{i,s} \phi_{L,s})}{\partial t} = - \frac{\partial(x_{i,s} L_s)}{\partial z} + (N_{i,s}^b a^I) A, i = 1, \dots, n \quad (14)$$

که در آن i شامل آمونیاک، آب و دی اکسید کربن است. موازنه انرژی فاز مایع با در نظر گرفتن گرمای واکنش ها به صورت زیر است:

$$\frac{\partial(C_{p,L} \phi_L T)}{\partial t} = - \frac{\partial(L_j h_j^{lb})}{\partial z} + q^{lf} a^I A \quad (15)$$

انتقال حرارت در فاز مایع و گاز شامل انتقال حرارت هدایتی و جابجایی است که به صورت معادله (۱۶) و (۱۷) نوشته می شود.

$$q^{gf} = \frac{\lambda^{gf}}{\delta^{gf}} (T^I - T^{gb}) + \sum_{i=1}^m N_i^{gf} h_i^{gf} \quad (16)$$

$$q^{lf} = \frac{\lambda^{lf}}{\delta^{lf}} (T^{lb} - T^I) + \sum_{i=1}^m N_i^{lf} h_i^{lf} \quad (17)$$

در سطح مشترک انتقال حرارت بین فازها با رابطه زیر برقرار است:

$$q^{gf} - q^{lf} = 0 \quad (18)$$

از طرفی موازنه مول کلی به صورت معادله (۱۵) است

روش‌های تفاضل محدود مرکزی و روش خطوط به‌طور همزمان حل شده‌اند. الگوریتم حل معادلات برج و نحوه شبیه‌سازی آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در الگوریتم مشخص بوده در هر المان معادلات موازنه جرم، حرارت برای توده نواحی فیلم و توده فازها حل شده‌اند. در حل معادلات هر المان لازم است معادلات پارامترهای مدل شامل پارامترهای انتقال جرم، حرارت و معادلات خواص فیزیکی فازها و همچنین داده‌های تعادلی حل می‌شوند. در محاسبه داده‌های تعادلی دستگاه معادلات غیرخطی که شامل معادلات سیستم‌های الکترولیت بوده حل می‌شوند. برای محاسبه خطا نسبی و متوسط خطای نسبی از روابط ۲۵ و ۲۶ استفاده شده است.

$$RD\% = \frac{|X_{Exp} - X_{Cal}|}{X_{Exp}} \times 100 \quad (25)$$

$$ARD = \frac{1}{z} \sum_{k=1}^z \frac{|X_{Exp} - X_{Cal}|}{X_{Exp}} \times 100 \quad (26)$$

۶- نتایج و بحث

شبیه‌سازی فرآیند برای داده‌های آزمایش ۱ که در جدول ۱ ارائه شده انجام گرفته است. شبیه‌سازی با تعداد المان‌های مختلف صورت گرفته و نتایج در جدول ۱ نشان ارائه شده است. نتایج خطای شبیه‌سازی‌ها در جدول ۱ نشان می‌دهد که تعداد ۶۰ المان برای شبیه‌سازی مناسب است؛ بنابراین در این تحقیق نتایج شبیه‌سازی برای ۶۰ المان ارائه شده است. خطای ذکرشده در جدول ۱ حاصل خطای متوسط کمیت‌های مختلف غلظت، دبی‌ها و دماها فازها می‌باشند.



شکل (۲) پایلوت برج جذب استفاده شده در این تحقیق

برای ضرایب نفوذ دوتایی اجزاء از رابطه ویلک لی استفاده شده است. از رابطه اوندا و همکاران برای محاسبه سطح مؤثر پرکن‌ها استفاده شده است. ضرایب انتقال جرم فاز گاز و مایع و رابطه سطح به حجم در معادلات ۲۲ تا ۲۴ آمده است [۱۸-۱۹].

$$\frac{a_{eff}}{a_t} = 1 - \exp\left(-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75} \left(\frac{L}{a_t \mu_L}\right)^{0.1} \left(\frac{L^2 a_t}{\rho_L^2 g}\right)^{-0.05} \left(\frac{L^2}{\rho_L \sigma a_t}\right)^{0.2}\right) \quad (22)$$

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{\frac{1}{3}} = 0.0051 \left(\frac{L}{a \mu_L}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-0.5} (a_t d)^{0.4} \quad (23)$$

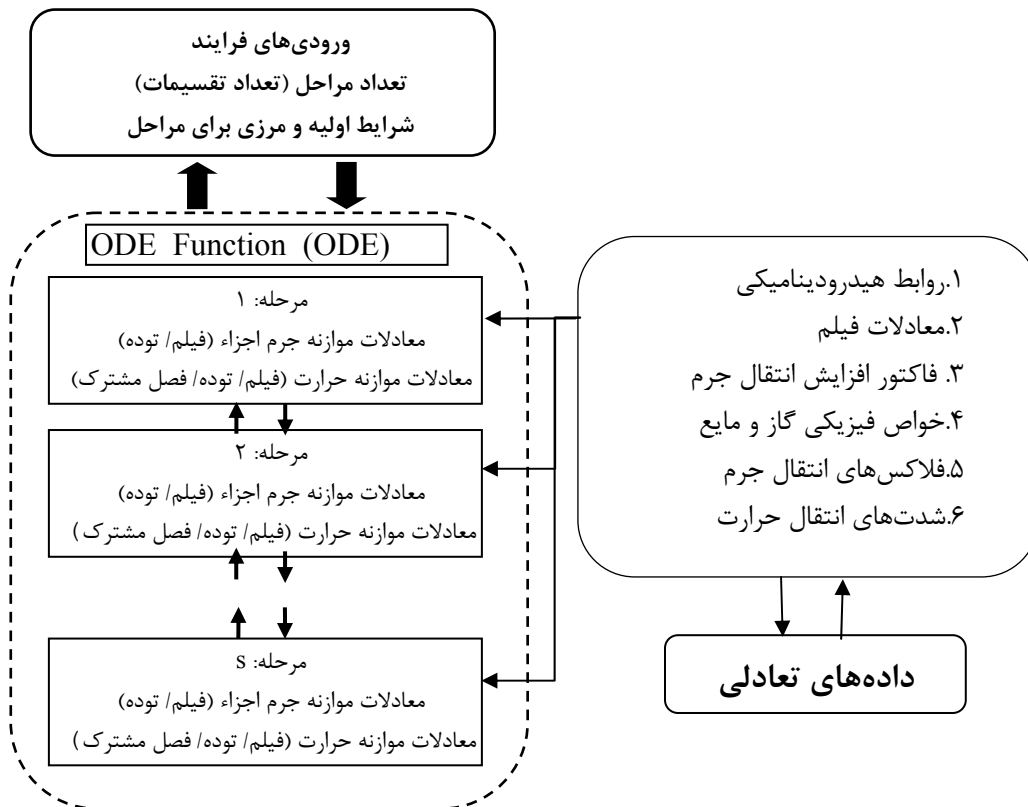
$$\frac{k_G RT}{a_t D_G} = 5.23 \left(\frac{G}{a_t \mu_G}\right)^{0.7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{\frac{1}{3}} (a_t d)^{-2} \quad (24)$$

۴- آزمایش‌های تجربی فرآیند جذب

شکل ۲ پایلوت جذب مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. آزمایش‌های پایلوت در شرایط پایا انجام گرفته و در شروع هر آزمایش برای کنترل کردن کالیبراسیون دستگاه آنالیز تنها گاز نیتروژن وارد برج می‌شود. بعد از کالیبراسیون آنالایزر، گازهای دیگر با تنظیم دما و دبی وارد برج می‌شوند. بعد از ورود گازها دستگاه جذب با شرایط ورودی‌های ثابت کار خود را ادامه داده تا به حالت پایا برسد. این عمل با ثابت ماندن دما و غلظت آنالایزر در نقاط نمونه‌گیری حاصل می‌شود. نمونه‌گیری از برج دو بار با اختلاف زمانی حدود ۱۰ دقیقه انجام می‌گیرد. نمونه‌های محلول توسط دستگاه IC (یون کروماتوگرافی IC-762) که بر اساس هدایت سنجی بوده آنالیز می‌شوند. نمونه‌های گاز توسط یک آنالایزر به‌صورت آنالاین که به برج جذب نصب بوده آنالیز شده و ترکیب درصد اجزاء در فازها را در صفحه نمایشگر نشان می‌دهد. در آنالایزر، ۱۰۰ MSC غلظت اجزاء CO₂، NH₃ و H₂O فاز گاز در طول برج در ۴ نقطه مشخص می‌شوند. آزمایش‌های برج جذب در غلظت‌های مختلف محلول ورودی انجام گرفته و در تمام آزمایش‌ها شرایط فاز گاز ثابت نگه داشته شده است. در جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از برج برای ۳ آزمایش مختلف ارائه شده است.

۵- حل عددی معادلات مدل

معادلات مدل شامل مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل پاره‌ای و معمولی است. این معادلات با استفاده از ترکیب



شکل (۳) الگوریتم حل معادلات مدل ارائه شده

مقدار دی‌اکسیدکربن به علت جذب در فاز گاز کاسته می‌شود. در بالای برج نیز چون مقدار جذب دی‌اکسیدکربن در حلال کم بوده تغییرات کسر مولی آن در فاز گاز نیز کم خواهد بود. شکل ۶ تغییرات غلظت دی‌اکسیدکربن را در فاز مایع نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است در پایین برج به دلیل بالا بودن شدت جذب، مقدار دی‌اکسیدکربن ورودی به فاز گاز زیاد بوده و در نتیجه در این ناحیه نمودار صعودی است. پس از عبور از ناحیه‌ای که بیشترین جذب را داشته دوباره نمودار روندی نزولی را دارد و این به دلیل آن است که از شدت جذب دی‌اکسیدکربن کاسته می‌شود.

جدول (۱) نتایج شبیه‌سازی برای تعداد المان‌های مختلف

تعداد المان	ارتفاع هر المان	درصد خطا (%)
۲۰	۰/۰۵۰	۹/۷۳
۴۰	۰/۰۲۵۰	۶/۱۰
۶۰	۰/۰۱۶۷	۴/۳۶
۸۰	۰/۰۱۲۵	۴/۳۰

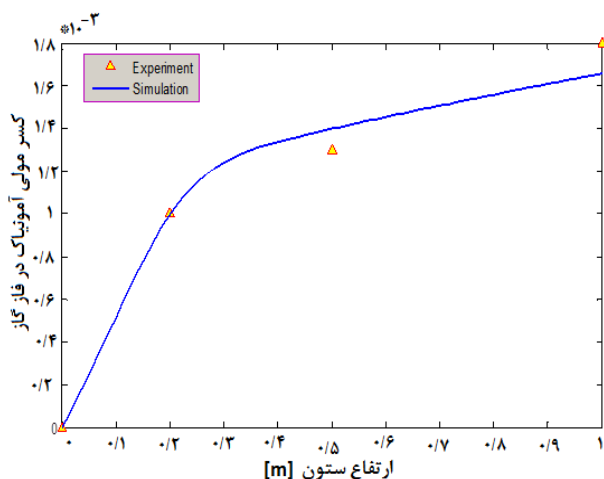
در جدول ۲ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم و همچنین آمونیاک محلول قلیائی شده و شار انتقال جرم دی‌اکسیدکربن افزایش یافته است. همچنین با افزایش غلظت آمونیاک در فاز مایع باعث شده انتقال جرم آمونیاک به فاز گاز افزایش یابد. همانند آمونیاک، مولکول‌های آب نیز از فاز مایع به فاز گاز منتقل شده و در خروجی گاز به حداکثر می‌رسد. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد دی‌اکسیدکربن از فاز گاز به مایع و آب و آمونیاک از مایع به فاز گاز منتقل می‌شوند. شکل ۴ تغییرات غلظت آمونیاک در طول برج را برای فاز گاز نشان می‌دهد. در ابتدا که گاز وارد برج می‌شود فاقد آمونیاک بوده و با حرکت در جهت افزایش ارتفاع برج آمونیاک موجود در فاز مایع وارد فاز گاز می‌شود. در پایین برج به دلیل نبود آمونیاک در فاز مایع نیروی محرکه زیاد بوده و شدت ورود آمونیاک زیاد است ولی رفته‌رفته آمونیاک در فاز گاز به تعادل رسیده و انتقال آن به فاز گاز کم می‌شود.

شکل ۵ تغییرات کسر مولی دی‌اکسیدکربن را در طول برج نشان می‌دهد. در پایین برج فشار جزئی دی‌اکسیدکربن در فاز گاز زیاد بوده بنابراین کسر مولی آن نیز بالا خواهد بود ولی به تدریج که در طول برج به سمت بالا حرکت کرده و از

مدل سازی و شبیه سازی غیرتعادلی فرآیند جذب واکنش دار CO_2 در محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم

جدول (۲) داده‌های تجربی استخراج شده از پایلوت جذب برای سه آزمایش مختلف

آزمایش ۱									
فشار جزئی [kPa]				دما	Z	دما	Mole/Liter		
P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{NH_3}	P_{H_2O}	$T_G[C]$	[m]	$T_L[C]$	NH_3	CO_2	NaOH
۰/۹۱۱۷	۰/۰۵۳۰	۰/۰۰۱۸	۰/۰۳۳۵	۱۴/۰	۱	۱۲/۸	۰/۱۴۹۳	۰/۰۲۷۰	۰/۰۱۶۷
۰/۹۰۷۷	۰/۰۵۷۹	۰/۰۰۱۳	۰/۰۳۳۱	۱۳/۱	۰/۵	۱۳/۷	۰/۱۴۸۳	۰/۰۴۱۵	۰/۰۱۶۷
۰/۹۰۰۱	۰/۰۶۴۹	۰/۰۰۱۰	۰/۰۳۴۰	۱۳/۲	۰/۲	۱۳/۹	۰/۱۴۷۷	۰/۰۶۳۳	۰/۰۱۶۷
۰/۹۳۳۳	۰/۰۶۶۷	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱۳/۱	۰	۱۳/۵	۰/۱۴۸۵	۰/۰۶۱۵	۰/۰۱۶۷
آزمایش ۲									
فشار جزئی [kPa]				دما	Z	دما	Mole/Liter		
P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{NH_3}	P_{H_2O}	$T_G[C]$	[m]	$T_L[C]$	NH_3	CO_2	NaOH
۰/۹۰۹۲	۰/۰۵۴۵	۰/۰۰۱۸	۰/۰۳۴۵	۱۴/۰	۱	۱۳/۱	۰/۱۴۹۴	۰/۰۲۸۵	۰/۰۱۶۷
۰/۹۰۲۷	۰/۰۶۲۰	۰/۰۰۱۳	۰/۰۳۳۹	۱۳/۶	۰/۵	۱۴/۰	۰/۱۴۸۵	۰/۰۴۸۷	۰/۰۱۶۷
۰/۸۹۶۳	۰/۰۶۶۴	۰/۰۰۰۹	۰/۰۳۶۴	۱۴/۰	۰/۲	۱۴/۲	۰/۱۴۷۸	۰/۰۶۱۰	۰/۰۱۶۷
۰/۹۳۳۳	۰/۰۶۶۷	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱۳/۵	۰	۱۳/۴	۰/۱۴۶۰	۰/۰۵۴۹	۰/۰۱۶۷
آزمایش ۳									
فشار جزئی [kPa]				دما	Z	دما	Mole/Liter		
P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{NH_3}	P_{H_2O}	$T_G[C]$	[m]	$T_L[C]$	NH_3	CO_2	NaOH
۰/۸۶۸۸	۰/۰۷۰۹	۰/۰۰۵۴	۰/۰۵۴۹	۲۵/۶	۱	۲۵/۵	۰/۳۱۱۸	۰/۰۰۰۰	۰/۱۳۸۴
۰/۸۲۸۳	۰/۱۱۲۹	۰/۰۰۳۸	۰/۰۵۵۰	۲۵/۴	۰/۵	۲۶/۴	۰/۳۰۹۵	۰/۰۷۶۲	۰/۱۳۸۴
۰/۸۱۳۶	۰/۱۲۷۷	۰/۰۰۲۸	۰/۰۵۵۸	۲۵/۸	۰/۲	۲۶/۴	۰/۳۰۷۹	۰/۱۰۵۱	۰/۱۳۸۴
۰/۸۵۷۱	۰/۱۴۲۹	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۲۵/۵	۰	۲۶/۴	۰/۳۰۳۲	۰/۱۱۸۷	۰/۱۳۸۴



شکل (۴) تغییرات کسر مولی آمونیاک در فاز گاز با ارتفاع برج

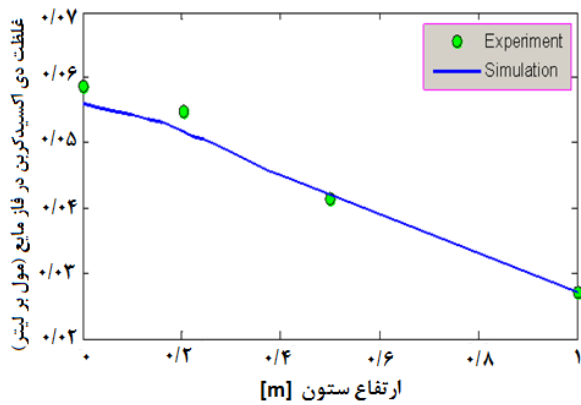
این است که در شبیه‌سازی، برج آدیاباتیک در نظر گرفته شده است درحالی‌که نتایج تجربی در حالتی گرفته شده که اتلاف حرارتی از برج نیز انجام گرفته است.

مقادیر خطا برای هر کدام از پارامترهای برج در جدول ۳

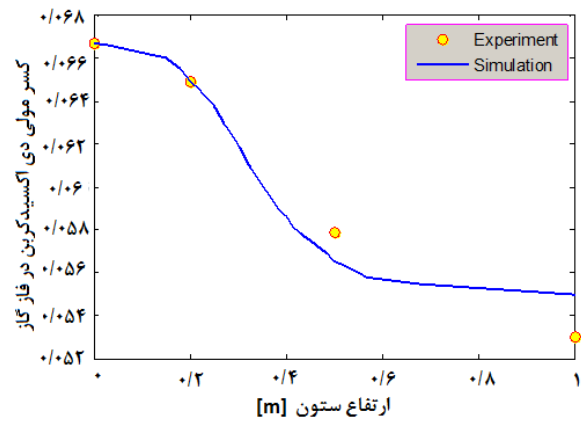
ارائه شده است.

در شکل ۷ تغییرات دمای فاز گاز در طول برج نشان داده شده است. با توجه به اینکه فرآیند جذب واکنش دار بوده و واکنش در فاز مایع باعث افزایش دمای فاز مایع شده و در نتیجه فاز گاز در تماس با فاز مایع و همچنین به خاطر گرمای نهان تبخیر آب باعث شده مقداری حرارت به علت تماس فازها از فاز مایع به فاز گاز منتقل شود. لذا با توجه به اینکه فاز گاز در ورودی برج دارای دمای پائین داشته بعد از ورود به برج در تماس با مایع قرار گرفته و به تدریج دمای فاز گاز افزایش یافته و در خروجی فاز گاز به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در این تغییرات دمای فاز مایع، گرمای واکنش و گرمای نهان تبخیر آب نقش داشته‌اند.

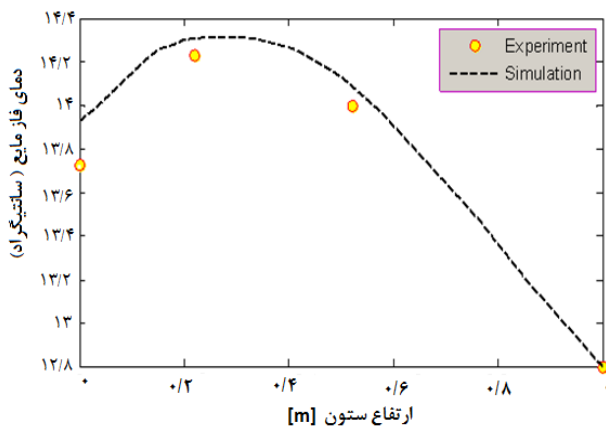
تغییرات دمای فاز مایع در شکل ۸ نشان داده شده است. این نمودار نیز بین ۰/۲ و ۰/۴ یک ماکزیمم دارد که علت آن جذب زیاد دی اکسید کربن در این ناحیه است. به دلیل گرمازا بودن واکنش گرمای زیادی در این ناحیه آزاد شده و دمای فاز گاز و مایع به شدت افزایش می‌یابد. در این نمودار باید دقت کرد که نتایج شبیه‌سازی در بالای نتایج تجربی قرار دارد و دلیل آن



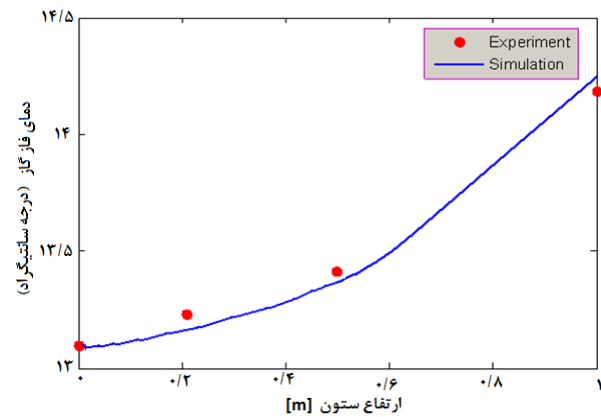
شکل (۶) تغییرات غلظت دی اکسیدکربن در فاز مایع با ارتفاع برج



شکل (۵) تغییرات کسر مولی دی اکسیدکربن در فاز گاز با ارتفاع برج



شکل (۸) تغییرات دمای فاز مایع بر حسب ارتفاع برج



شکل (۷) تغییرات دمای فاز گاز بر حسب ارتفاع برج

جدول (۳) نتایج شبیه سازی و داده های تجربی برای پارامترهای عملیاتی فرآیند

مؤلفه خروجی	متغیرهای فرایند	نتایج تجربی	نتایج شبیه سازی			
			مدل فیلمی [۱۷]	%RD	مدل فاکتور افزایش	%RD
مایع خروجی	$T_L(C)$	۱۳/۵	۱۲/۹۱	۴/۳	۱۲/۳	۸/۸
	$CO_2 (mol/m^3)$	۶۱/۵	۵۶/۰	۸/۸	۵۴	۱۲/۲
	NH_3	۱۴۵/۹	۱۴۰/۶	۳/۶۱	۱۳۸/۱	۵/۳۲
گاز خروجی	$T_G(C)$	۱۴/۰	۱۴/۲۵	۱/۷۸	۱۴/۹۳	۶/۶
	CO_2	۰/۰۵۳	۰/۰۵۵	۳/۷۷	۰/۰۵۶۸	۷/۱۶
	NH_3	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۱۶۳	۹/۵	۰/۰۰۱۵۶	۱۳/۳
	H_2O	۰/۰۳۳۵	۰/۰۳۲۵	۳	۰/۰۳۴۶	۳/۳
	N_2	۰/۹۱۱۶	۰/۹۱۰۸۷	۰/۱	۰/۹۰۷۰۴	۰/۵

واکنش‌ها در معادله شار انتقال جرم اعمال شده و لذا سرعت پدیده‌ها به‌طور دقیق محاسبه می‌شود و خطای شبیه‌سازی کاهش می‌یابد. در جدول ۳ نتایج پارامترها با داده‌های تجربی مقایسه شده و خطای هر کدام محاسبه شده است. برای محاسبه خطای کل، خطای نسبی فرآیند ۴/۳۶ درصد محاسبه شد. خطای نسبی محاسبه شده فرآیند نشان می‌دهد که مدل ارائه شده با دقت بالا پارامترهای فرآیند را پیش‌بینی می‌کند.

این خطاها برای دو نوع مدل‌سازی، محاسبه شار با مدل فیلمی و فاکتور افزایش انتقال جرم ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مدل فیلمی خطای کمتری نسبت به مدل فاکتور افزایش انتقال جرم دارد. در مدل فاکتور افزایش انتقال جرم فقط اثر واکنش اصلی در نظر گرفته شده و از بقیه واکنش‌ها صرف‌نظر شده است که در محاسبه سرعت‌های انتقال جرم و انتقال حرارت فرآیند خطا وارد می‌کند. در مدل فیلمی همه

۷- نتیجه گیری

در این تحقیق یک مدل غیرتعدالی مرحله‌ای بر اساس مدل فیلمی برای مدل سازی فرآیند جذب دی اکسیدکربن در محلول آمونیاکی هیدروکسید سدیم ارائه گردید. مدل حاضر یک مدل مبتنی بر سرعت بوده که در آن سرعت تمامی پدیده‌های انتقال جرم، حرارت، ممنتوم و سرعت واکنش اجزاء به همراه گرمای واکنش‌ها در هر المان محاسبه شده است. در محاسبه شار انتقال جرم اجزاء از دو مدل فیلمی و مدل فاکتور افزایش انتقال جرم استفاده گردید. مجموعه معادلات مدل به طور همزمان با ترکیب روش‌های تفاضل محدود و روش خطوط به طور عددی حل شدند. روش عددی استفاده شده دارای دقت بالا بوده و باعث کاهش زمان محاسبات گردید. مقایسه نتایج تجربی و شبیه سازی نشان داد که افزایش غلظت هیدروکسید سدیم و آمونیاک در محلول باعث افزایش غلظت اجزاء یونی و مولکولی اجزاء واکنش دهنده با دی اکسیدکربن شده و باعث افزایش سرعت جذب دی اکسیدکربن می شود. همچنین نتایج نشان داد قلیائی شدن محلول باعث افزایش سرعت واکنش‌ها و در نتیجه باعث افزایش انتقال جرم دی اکسیدکربن می شود. نتایج شبیه سازی بر اساس مدل فیلمی و فاکتور افزایش انتقال جرم با داده‌های تجربی مقایسه شده و نتایج نشان می دهد که متوسط خطا برای مدل فیلمی برابر ۴/۳۵ درصد و برای مدل فاکتور افزایش انتقال جرم برابر ۸/۰۴ درصد است. نتایج نشان می دهد که مدل فیلمی دقت بالاتری نسبت به مدل فاکتور افزایش انتقال جرم است. با توجه به اینکه محلول استفاده شده ترکیب محلول آمونیاک و هیدروکسید سدیم بوده پیشنهاد می گردد در تحقیقات آتی از ترکیب محلول‌های شیمیائی مخصوصاً از آمین‌های ترکیبی جهت افزایش تعداد و سرعت واکنش‌ها استفاده شود.

K	[-]	ثابت تعدالی
k	[lit/mol.s]	ثابت سرعت واکنش
k_L	[m/s]	ضریب انتقال جرم
L	[mol/s]	دبی فاز مایع
N	[mol/m ² .s]	شار انتقال جرم
q	[J/m ² .s]	فلاکس حرارتی
r	[mol/m ³ .s]	سرعت واکنش
T	[K]	دما
x	[-]	کسر مولی فاز مایع
y	[-]	کسر مولی فاز گاز
Z	[m]	جهت محوری ستون
علائم یونانی		
δ	[m]	ضخامت فیلم
ϕ	[mol/m]	ماندگی مولی
φ	[m ³ /m ³]	ماندگی حجمی
λ	[W/m.K]	هدایت حرارتی
زیرنویس		
G		فاز گاز
L		فاز مایع
i		زیرنویس اجزاء
s		زیرنویس المان
بالانویس		
b		توده
f		فیلم
I		سطح مشترک

علائم اختصاری و نمادها

a	[m ² /m ³]	سطح به حجم پرکن‌ها
A	[m ²]	سطح مقطع ستون جذب
C_p	j/m ³ .k	ظرفیت حرارتی
C	[mol/m ³]	غلظت مولی
D	[m ² /s]	ضریب نفوذ
G	[mol/s]	دبی فاز گاز
h	[J/mol]	آنتالپی مولی
ΔH	[J/mol]	گرمای واکنش

مراجع

- [۱] قائمی، احد؛ شاهرخ شاه‌حسینی و محمد فنادی مراغه، (۱۳۸۷)، "یک مدل جدید دینامیکی غیر تعدالی برای مدل سازی فرآیندهای جداسازی واکنش دار"، دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تبریز، انجمن مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی سهند.
- [2] E. Y. Kenig, L. Kucka, and A. Gorak (2005) "Rigorous Modeling of Reactive Absorption Processes," *Chemical Engineering & Technology*, 26, 631-646.
- [3] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. G. Maragheh, and S. Shahhosseini, (2011) "Kinetics And Absorption Rate Of CO₂ Into Partially Carbonated Ammonia Solutions," *Chemical Engineering Communications*, 198, 1169-1181.

- for the system $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-NaOH-H}_2\text{O}$ ", *Separation and Purification Technology*, 39, 139-159.
- [13] E. Y. Kenig, (2008), "Complementary modelling of fluid separation processes", *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 1059-1072.
- [14] E. J. Henley, J. D. Seader, and D. K. Roper (2011), *Separation Process Principles*: John Wiley & Sons, Limited.
- [15] C. Noeres, E. Y. Kenig, and A. Górak, (2003) "Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42, 157-178.
- [16] M. Klöcker, E. Y. Kenig, A. Hoffmann, P. Kreis, and A. Górak (2005) "Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour-liquid systems," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44, 617-629, 6.
- [17] E. Y. Kenig, F. Butzmann, L. Kucka, and A. Górak (2000), "Comparison of numerical and analytical solutions of a multicomponent reaction-mass-transfer problem in terms of the film model," *Chemical Engineering Science*, 55, 1483-1496.
- [18] هاشم زاده، وحید؛ احد قائمی و شاهرخ شاه حسینی (۱۳۹۲)، مدل سازی حلالیت دی اکسید کربن در سیستم الکترولیت- $\text{NH}_3\text{-NaOH-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ، اولین همایش تخصصی محیط زیست، انرژی و صنعت پاک، تهران، دانشگاه تهران.
- [19] K. Onda, H. Takeuchi, and Y. Okumoto (1968) "Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1, 56-62.
- [4] R. E. Treybal (1988), *Mass-transfer Operations*: McGraw-Hill.
- [5] W. L. McCabe, J. Smith, and P. Harriott (2005), *Unit Operations of Chemical Engineering*: McGraw-Hill Education.
- [6] R. Schneider, F. Sander, and A. Górak (2003) "Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42, 955-964.
- [7] M. K. Mondal (2010), Absorption of carbon dioxide into a mixed aqueous solution of diethanolamine, *Indian Journal of chemical engineering*, 17, 431-435.
- [8] P.W.J. Derks, J.A. Hogendoorn and G.F. Versteeg (2006). "Solubility of carbon dioxide in aqueous blends of piperazine and N-methyldiethanolamine", In Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- [9] X. Zhang, C.-F. Zhang, S.-J. Qin, and Z.-S. Zheng (2001). "A kinetics study on the absorption of carbon dioxide into a mixed aqueous solution of methyldiethanolamine and piperazine", *Industrial Engineering Chemical Research*, 40, 3785-3791.
- [10] X. Zhang, J. Wang, C.-F. Zhang, Y.-H. Yang, and J.-J. Xu (2003), "Absorption rate into a MDEA aqueous solution blended with piperazine under a high CO_2 partial pressure", *Industrial Engineering Chemical Research*, 42, 118-122.
- [11] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Ghannadi Maragheh, Sh. Shahhosseini, (2011) "kinetics and absorption rate of CO_2 into partially carbonated ammonia solutions", *Chemical Engineering Communications*, 198, 10.
- [12] O. Bretschneider, R. Thiele, R. Faber, H. Thielert, and G. Wozny (2004) "Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column"

Nonequilibrium modeling and simulation of reactive absorption of CO_2 using ammonia and sodium hydroxide solution

Ahad Ghaemi^{1,*}, Vaheid Hashemzadeh¹, Shahrokh Shahhosseini¹

1. Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this research, carbon dioxide reactive absorption process in ammonia and sodium hydroxide solution was modeled and simulated. Rate based model with unsteady state film model was used in the process modeling considering two mass transfer directions. The model equations including a set of ordinary and partial differential equations were solved simultaneously using finite difference and method of lines. Simulation of the process was carried out using different stage numbers. Experimental data from absorption pilot plant was used for evaluation of the process simulation. The simulation with 60 stages has 4.36 percent minimum deviation. On the other hand, result from rate based model was compared with enhancement factor method. The results showed that simulation results were more accurate when rate based model has been used.

ARTICLE INFO

Article history:

Received in: Jan. 18, 2015

Revised from: April 24, 2015

Accepted: May 25, 2015

Key words:

Reactive absorption

Rate based model

Sodium hydroxide

Ammonia

Carbon dioxide

All right reserved.

* Corresponding author
aghaemi@iust.ac.ir