



Experimental and theoretical study of CO₂ absorption by Water-Ionic liquid-Piperazine solution using the method of Constrained Mixture Design

Soheila Zare^{1*}, Abdolrasoul Pouranfard²

¹ PhD Student in Chemical Engineering, school of Engineering, Yasuj University, Yasouj, Iran.

² PhD, Assistant Professor, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran.

Received: 22 May 2022

Accepted: 17 Oct 2022

Abstract

Separation of carbon dioxide, as a main environmental pollutant, from natural gas using amine mixture is one of the most common methods. In this research, the optimal composition of the amine mixture was determined using the method of designing limit vertices. The amine mixture used in this research included water, piperazine and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate. In order to measure the solubility of carbon dioxide in amine solution, an equilibrium cell (autoclave) was used. According to the analysis of variance, explanation coefficient (R^2) has a high value ($R^2=99.79\%$). The analysis of the results was conducted at the 95% confidence level in a block with 9 tests and Ludinig's definition as the response variable. The optimization results showed that the combination consisting of 811.24 ml of water, 188 ml of amine and 0.76 ml of ionic liquid had the best efficiency and, in this case, the maximum loading of 1.702 was obtained.

Keyword: Carbon Dioxide, Amine Piperazine, Ionic liquid, Vapor-liquid Equilibrium

* r.pouranfard@yu.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Zare, S., Pouranfard, A., "Experimental and theoretical study of CO₂ absorption by Water-Ionic liquid-Piperazine solution using the method of Constrained Mixture Design", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 79, pp. 25-40, In Persian, (2022).

مطالعه آزمایشگاهی و تئوری جذب گاز CO₂ توسط محلول آب-مایع یونی - پپرازین به روش طراحی آزمایش رئوس حدی

سهیلا زارع^۱، عبدالرسول پورانفرد^{۲*}

^۱ دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ دکتر، استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۱ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۲۵

چکیده

جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی، به عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی محیط زیست، با استفاده از مخلوط آمینی، یکی از متداول‌ترین روش‌هاست. در این پژوهش، ترکیب بهینه‌ی مخلوط آمینی با استفاده از روش طراحی رئوس حدی تعیین شد. مخلوط آمینی مورد استفاده در این پژوهش شامل آب، پپرازین و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات بوده است. به منظور اندازه‌گیری حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول آمینی، از یک سلول تعادلی (اتوکلاو) استفاده گردید. طبق بررسی آنالیز واریانس، ضریب تبیین (R^2) مقدار بالایی به میزان $(R^2=99/79\%)$ دارد. تحلیل نتایج در سطح اطمینان ۹۵٪ در یک بلاک با تعداد ۹ آزمایش و تعریف لودینگ به عنوان متغیر پاسخ انجام شد. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که ترکیب متشکل از ۸۱۱/۲۴ میلی‌لیتر آب، ۱۸۸ میلی‌لیتر آمین و ۰/۷۶ میلی‌لیتر مایع یونی بهترین راندمان را داشته و در این حالت بیشینه‌ی لودینگ ۱/۷۰۲ بدست آمد.

کلمات کلیدی: دی‌اکسید کربن، آمین پپرازین، مایع یونی، تعادل بخار-مایع

* r.pouranfard@yu.ac.ir

۱- مقدمه

یکی از ضروری‌ترین نیازهای انسانی، نیاز به هوای پاک است. رشد جمعیت و فعالیت‌های صنعتی بشر پس از انقلاب صنعتی، سبب افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی شده است. احتراق سوخت‌های فسیلی، حجم عظیمی از آلاینده‌های گازی را به محیط‌زیست وارد می‌کند. بخش اصلی گازهای گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید است، که گرچه از گازهای سمی محسوب نمی‌شود، اما ازدیاد آن در درازمدت سبب گرمایش زمین می‌شود [۱]. اهمیت افزایش دمای کره‌ی زمین، منجر به تأسیس هیئت بین‌دولتی تغییرات اقلیمی (IPCC) در سال ۱۹۸۸ گردیده است. مأموریت اصلی این سازمان، بررسی اطلاعات مربوط به گرمایش کره‌ی زمین و ارائه‌ی توصیه‌های لازم براساس تحلیل علمی این اطلاعات است [۲]. طبق پژوهشی که در سال ۲۰۱۶ میلادی در مؤسسه‌ی ماساچوست آمریکا انجام شده است، غلظت CO_2 به عنوان مؤثرترین گاز گلخانه‌ای، در ۵۰ سال گذشته حدود 90 mg/L افزایش داشته است، که نتیجه‌ی آن افزایش متوسط دمای کره‌ی زمین به میزان 0.6°C بوده است [۳]. همچنین، بر اساس یافته‌های IPCC سرعت این افزایش در نیمه‌ی دوم این دوره‌ی زمانی، دو برابر بوده است. طبق توصیه‌ی IPCC، میزان افزایش دمای کره‌ی زمین تا سال ۲۱۰۰، بایستی پایین‌تر از 2°C نگه داشته شود، که این مقدار متناظر با غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر، یعنی برابر با 450 mg/L می‌باشد؛ بنابراین، بایستی کاهش قابل ملاحظه‌ای در انتشار دی‌اکسید کربن ایجاد شود [۴].

قرن بیستم، شاهد افزایش سریع جمعیت و مصرف انرژی بوده و با پیشرفت صنعت و تکنولوژی، میزان مصرف انرژی در قرن بیست و یکم رو به افزایش خواهد بود و افزایش تقاضای انرژی به میزان ۵۷٪ بین سال‌های ۲۰۰۴ تا ۲۰۳۰ پیش‌بینی می‌شود. در عین حال، هم‌اکنون بیش از ۸۵٪ انرژی مورد نیاز جهان، از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود و نیروگاه‌های با سوخت فسیلی مسئول حدود ۴۰٪ کل انتشار گاز CO_2 در جهان می‌باشند. به دلیل وابستگی اقتصاد جهان به سوخت‌های فسیلی و از آنجایی که احتراق این سوخت‌ها، مهم‌ترین منبع تولید گاز CO_2 می‌باشد، این گاز به عنوان مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای در نظر گرفته می‌شود، که حدود ۶۸٪ از کل انتشار گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص داده است. بنابراین، کنترل میزان CO_2 در اتمسفر از اهمیت بسیار بالایی در حفاظت از محیط‌زیست برخوردار است [۵]. این گاز گلخانه‌ای عمده‌تأ از احتراق سوخت‌های فسیلی در صنایع مختلف حاصل می‌شود. بر اساس گزارش رصدخانه‌ی مانالوا غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر از مقدار $391/65\text{ mg/L}$ در سال ۲۰۱۱، به $393/84\text{ mg/L}$ در سال ۲۰۱۲ افزایش پیدا کرده است. همچنین، طبق گزارشات ارائه شده در سال‌های (۲۰۱۲-۲۰۰۳)، این افزایش سالانه به طور میانگین برابر $2/1\text{ mg/L}$ در هر سال اندازه‌گیری شده است. در حالی که در دهه‌ی قبل از آن (۲۰۰۲-۱۹۹۳) این افزایش به طور متوسط $1/7\text{ mg/L}$ در هر سال بوده است [۶].

مطالعات نشان می‌دهد که دی‌اکسید کربن حدود ۷۵-۸۰٪ گازهای گلخانه‌ای در ایران را شامل می‌شود. براساس گزارش جدید آژانس بین‌المللی انرژی، جایگاه ایران در میان کشورهای جهان از نظر میزان انتشار دی‌اکسید کربن ناشی از احتراق سوخت، از رتبه‌ی ۱۳ به رتبه‌ی دهم ارتقاء یافته است و اکنون ایران با انتشار سالانه‌ی بیش از ۶۰۰ میلیون تن گاز گلخانه‌ای، در میان کشورهای در حال توسعه در جایگاه چهارم قرار دارد. در طول عصر یخبندان گذشته غلظت گاز کربنیک در اتمسفر 180 ppm بوده که باعث یخبندان کره‌ی زمین شده است [۷]. به عملیات جمع‌آوری گاز دی‌اکسید کربن از واحدهای صنعتی که سبب جلوگیری از انتشار آن به اتمسفر می‌شود، اصطلاحاً

^۱ Intergovernmental Panel on Climate Change

«جمع‌آوری کربن^۲» گفته می‌شود. تحقیقات صورت گرفته در زمینه‌ی جذب کربن تا به امروز منجر به ارائه‌ی چهار تکنولوژی اعم از جذب سطحی^۳، جداسازی غشایی^۴، تبرید و سردسازی^۵ و جذب فیزیکی-شیمیایی^۶ با حلال برای جداسازی دی‌اکسید کربن شده است. از میان روش‌های مذکور، فرآیند جذب واکنشی با حلال‌های شیمیایی مانند محلول آبی آلکانول آمین‌ها، از لحاظ صنعتی، توجیه فنی و اقتصادی یافته و مورد استفاده قرار گرفته است. پپرازین یک آمین نوع دوم حلقوی آلیفاتیک با دو گروه NH- است. اخیراً، محلول‌های آبی از دی‌آمین‌هایی مانند پپرازین، به علت سرعت بالای واکنش با CO₂ مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند. دی‌آمین‌ها نسبت به مونوآمین‌ها ظرفیت بیشتری برای جذب CO₂ دارند و در فشارهای جزئی بالای CO₂، هر مول پپرازین می‌تواند بیشتر از ۳ مول CO₂ را جذب کند. گونومر و همکارانش^۷ در سال ۲۰۱۴ جذب دی‌اکسید کربن را با استفاده از حلال‌های پپرازین، مونواتانول آمین و اتیلن دی آمین مورد بررسی قرار دادند. میزان جذب دی اکسید کربن با حلال‌های مذکور را به ترتیب، ۰/۴۰۹، ۰/۳۹۵ و ۰/۳۲۱ گزارش نمودند [۸]. در پژوهشی که توسط کاظمی و همکارش در سال ۲۰۲۰ به منظور جذب CO₂ توسط آمین پپرازین صورت پذیرفت، نتایج حاصل از این قرار شد که با افزایش غلظت پپرازین از ۰/۵ به ۱/۵ مولار در دمای ۳۳۸ کلوین، راندمان جذب از ۷۰ به ۹۵ درصد افزایش یافته است [۹]. لی و همکارانش در سال ۲۰۲۱ جذب CO₂ با محلول‌های آمین پپرازین و ۱-متیل پپرازین را مورد بررسی قرار دادند. میزان جذب CO₂ توسط این محلول‌ها را ۹۹/۳٪ نمودند [۱۰]. در این تحقیق، به بررسی تئوری و تجربی اثرات ترکیب مخلوط آمینی شامل آب، پپرازین و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات و مایعات یونی بر حلالیت گاز دی‌اکسید کربن پرداخته و شرایط بهینه تعیین خواهد شد. لذا هدف اصلی از انجام این پژوهش، ارائه‌ی مناسب‌ترین روش و تعیین ترکیب آمینی بهینه جهت حذف دی اکسید کربن می‌باشد. از آن‌جا که فرآیندهای جداسازی کربن دی اکسید بسیار گسترده و متنوع شده است، مدلسازی این گونه فرآیندها از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا استفاده از مدلسازی در توسعه یک فرآیند بسیار اقتصادی‌تر از انجام آزمایش‌های پرهزینه است. به منظور طراحی تجهیزات فرآیندی واحدهای تصفیه گاز، نیاز به اطلاعات تعادلی بخار-مایع است. لذا در این پژوهش به منظور مدلسازی، جلوگیری از تکرار آزمایش‌ها و صرفه‌جویی در هزینه‌ها، تعیین ترکیب بهینه‌ی کربن دی اکسید در محلول آبی پپرازین-مایع یونی با استفاده از مدلسازی طراحی رئوس حدی انجام گردید.

² Carbon capture

³ Adsorption

⁴ Membrane separation

⁵ Refrigeration and cooling

⁶ Physical-chemical absorption

⁷ Gomes et al.

۱- مواد و روش‌ها

تمامی مواد استفاده شده از خلوص بالایی برخوردار بوده^۸ و بدون تغلیظ و یا خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دیونیزه^۹ (تهیه شده از شرکت سینا، ایران)، سولفوریک اسید^{۱۰}، هیدروکلریک اسید^{۱۱}، نیتریک اسید^{۱۲}، پپرازین^{۱۳} (تهیه شده از سیگما آلدریچ با درصد خلوص ۹۹/۹۰)، گاز نیتروژن^{۱۴} (خریداری شده از شرکت شیمیران)، سدیم هیدروکسید^{۱۵}، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هیدروژن سولفات^{۱۶} (تهیه شده از شرکت مرک با درصد خلوص ۹۹٪)، سدیم کلرید^{۱۷} و پتاسیم کلرید^{۱۸} (تهیه شده از مرک با درصد خلوص ۹۹/۹۰٪) مورد استفاده قرار گرفته است. جهت کالیبره کردن دستگاه pH متر از بافرهای استاندارد ۴ و ۷ که از شرکت مرک^{۱۹} خریداری شده است، استفاده شد.

۱-۱- آماده سازی دستگاه جذب

اندازه‌گیری حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول آمینی، در یک سلول تعادلی (اتوکلاو) با حجم کل ۲۵۰ mL مجهز به کنترلر دمای مدل هانیانگ^{۲۰} با دقت $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ و فشارسنج دیجیتالی لوترون^{۲۱} مدل P-9100 با دقت $\pm 0.1\text{mbar}$ انجام گرفت. وزن کردن نمونه‌ها با استفاده از ترازوی سارتریوس^{۲۲} مدل TE1245 با دقت $\pm 0.0001\text{g}$ انجام گرفت. تنظیم pH با استفاده از pH متر مدل Metrohm728 ساخت شرکت متروهم^{۲۳} انجام شد. حمام التراسونیک ساخت شرکت پارس فراسو، مدل BC-80 با قدرت ۱۰۰ W جهت تهیه سوسپانسیون یکنواخت و آماده‌سازی مواد مورد استفاده قرار گرفت. رآکتور آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق، یک استوانه‌ی کربن استیل^{۲۴} بوده که به منظور جلوگیری از خوردگی از این جنس انتخاب و ساخته شده است و درون آن نیز یک المنت گرمایی به منظور افزایش دمای ظرف واکنش تعبیه شده است. اطراف پوسته‌ی خارجی آن یک ژاکت حرارتی از جنس پلاستیک فشرده به منظور کنترل دمای آزمایش قرار داده شده است، که آب سرد دائماً درون آن در گردش می‌باشد. شماتیک این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. تغییرات فشار در این فرآیند به وسیله‌ی کنترلر الکتریکی فشار (ساخت شرکت Gerfan) اندازه‌گیری شده است.

⁸ Analytical Grade

⁹ De-Ionized Water

¹⁰ Sulfuric Acid

¹¹ Hydrochloric Acid

¹² Nitric Acid

¹³ Piperazine

¹⁴ Nitrogen Gas

¹⁵ Sodium Hydroxide

¹⁶ 1-butyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulphate

¹⁷ Sodium Chloride

¹⁸ Potassium Chloride

¹⁹ Merck, Darmstadt, Germany.

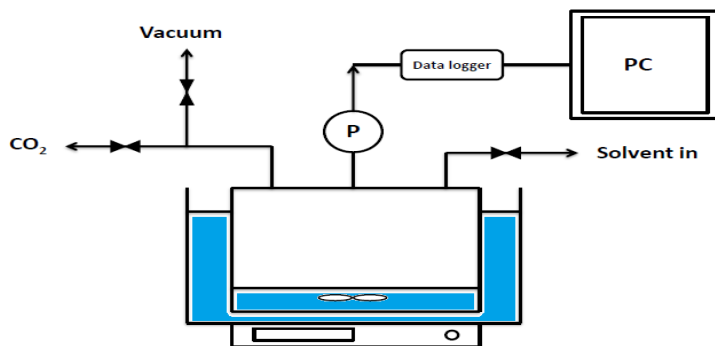
²⁰ Hanyoung, Korea S.

²¹ Lotrun, Taiwan.

²² Sartorius

²³ Metrohm, USA.

²⁴ Carbon Steel



شکل ۱- شماتیک سیستم تعادلی

۲- روش انجام آزمایش

در این پژوهش، به منظور جذب دی‌اکسید کربن، ابتدا رآکتور را در حمام آب قرار داده تا دمای آن به دمای مورد نظر برسد. سپس، هیتر استیرر را روشن کرده تا محلول کاملاً به هم زده شود و واکنش شیمیایی بین گاز و حلال انجام شده و فرآیند جذب توسط حلال انجام شود. با جذب شدن گاز توسط حلال، فشار درون بالن کاهش یافته که تغییرات آن در طی زمان توسط کنترلر فشار نشان داده می‌شود. پس از اینکه فشار داخل رآکتور ثابت ماند (یعنی حلال از گاز اشباع شده و نمی‌تواند میزان بیشتری از گاز را جذب کند)، فرآیند جذب متوقف می‌شود. با داشتن دما و فشار اولیه رآکتور، تعداد مول اولیه گاز وارد شده به رآکتور، و با تعیین مقادیر دما و فشار نهایی تعداد مولهای جذب شده گاز را با استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل به دست آورده شد. مدت زمان انجام هر آزمایش بستگی به سرعت جذب حلال دارد.

۲-۱- اندازه‌گیری غلظت دی‌اکسید کربن

میزان جذب دی‌اکسید کربن درون رآکتور توسط مخلوط آمینی با استفاده از محاسبات لودینگ^{۲۵} CO₂ در طی فرآیند تعیین می‌شود. بدین صورت که شیر ورود گاز به درون رآکتور باز می‌شود، تا اینکه به فشار تعیین شده توسط نرم‌افزار برسد. سپس، هیتر نیز روشن می‌شود تا اینکه دما در مقدار خواسته شده تنظیم شود. حال با استفاده از قانون گاز ایده‌آل، و با داشتن مقادیر دما و فشار ورودی، تعداد مول‌های دی‌اکسید کربن در ابتدای فرآیند (n₁) با استفاده از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (1)$$

سپس، فرآیند جذب آغاز شده و به مدت مشخص، زمان داده می‌شود تا واکنش صورت پذیرد. پس از طی زمان مورد نظر، فشار گاز قرائت می‌شود و مجدداً با استفاده از رابطه‌ی ۱ تعداد مول‌های گاز پس از انجام فرآیند (n₂) اندازه‌گیری می‌شود. تعداد مول‌های دی‌اکسید کربن جذب شده توسط مخلوط آمینی تفاضل این دو مقدار است که از رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود.

$$n = n_1 - n_2 \quad (2)$$

²⁵ Loading

۲-۲- طراحی آزمایش

طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار مینی تب^{۲۶} و روش های طراحی رئوس حدی (CMD^{۲۷}) که زیر مجموعه ی روش طراحی مخلوط شبکه ای ساده^{۲۸} است صورت می پذیرد، که در ادامه توضیح داده خواهد شد.

۲-۲-۱- طراحی رئوس حدی جهت تعیین ترکیب مناسب آب-آمین-مایع یونی

مخلوط آمینی از سه جزء آب، آمین و مایع یونی تشکیل شده است. با توجه به اینکه هر سه پارامتر بر فرآیند دارای تأثیراتی هستند، لازم است که هر سه عامل هم زمان بررسی و بهینه شوند. برای تعیین ترکیب مناسب مخلوط، با در نظر گرفتن مجموع ۱۰۰۰ برای ترکیب حجمی سه جزء، از روش طراحی آزمایش مخلوط استفاده می گردد [۱۲]. در این تحقیق، حجم آب (V_1)، حجم پیرازین (V_2) و حجم مایع یونی (V_3) به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته می شود:

$$V_1 + V_2 + V_3 = 1000 \quad (3)$$

در جدول ۱ محدوده ی متغیرهای مورد آزمایش ارائه شده است. کلیه ی مقادیر حجمی بر حسب میلی لیتر می باشد. لازم به ذکر است، جهت تعیین محدوده ی تغییرات از مطالعات پیشین [۱۳] استفاده شده است.

جدول ۱- محدوده ی متغیرهای در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش مخلوط

متغیر	علامت اختصاری	محدوده
درصد حجمی آب	V_1	$75 \leq V_1 \leq 90$
درصد حجمی پیرازین	V_2	$99 \leq V_2 \leq 200$
درصد حجمی مایعات یونی	V_3	$0 \leq V_3 \leq 1$

لودینگ^{۲۹} به عنوان متغیر پاسخ تعیین شد، که از رابطه ی ۴ محاسبه می شود.

$$\text{لودینگ} = \frac{\text{تعداد مول دی اکسید کربن جذب شده}}{\text{تعداد مول آمین}} \quad (4)$$

همچنین، تعداد مول های دی اکسید کربن جذب شده، با استفاده از روابط ارائه شده جهت اندازه گیری ظرفیت تعادلی حلال در بخش ۲-۱ محاسبه می شود. اکنون با استفاده از الگوریتم رئوس حدی، آزمایش های تعیین ترکیب بهینه ی مخلوط آمینی طراحی می گردد. آزمایش های طراحی شده در جدول ۲ ارائه گردیده است. مقادیر مندرج در جدول درصد های حجمی می باشد.

²⁶ Minitab

²⁷ Constrained Mixture Design

²⁸ Simple Lattice Mixture Design

²⁹ Loading

جدول ۲- طراحی آزمایش مرکز ثقل ساده برای یافتن ترکیب بهینه‌ی مخلوط آمینی

آزمایش	آب (mL)	آمین (mL)	مایع یونی (mL)
۱	۷۹۹/۹۰	۲۰۰/۰۰۰	۰/۱۰۰
۲	۸۷۴/۳۰	۱۲۴/۹۲۵	۰/۷۷۵
۳	۸۲۴/۷۰	۱۷۴/۹۷۵	۰/۳۲۵
۴	۷۹۹/۰۰	۲۰۰/۰۰۰	۱/۰۰۰
۵	۸۲۴/۲۵	۱۷۴/۹۷۵	۰/۷۷۵
۶	۸۴۹/۵۰	۱۴۹/۹۵۰	۰/۵۵۰
۷	۸۹۹/۱۰	۹۹/۹۰۰	۱/۰۰۰
۸	۸۷۴/۷۵	۱۲۴/۹۲۵	۰/۳۲۵
۹	۹۰۰/۰۰	۹۹/۹۰۰	۰/۱۰۰

مرحله‌ی بعد از طرح‌ریزی آزمایش، انجام آزمایش‌های طراحی شده می‌باشد. بدین صورت که ابتدا یک لیتر از مخلوط با ترکیب مشخص شده در هر مرحله‌ی آزمایش ساخته می‌شود. پس از آن ۵۰۰ میلی‌لیتر از مخلوط، درون رآکتور ریخته شده و فرآیند جذب دی‌اکسید کربن انجام می‌گیرد. میزان جذب در هر مرحله اندازه‌گیری شده و به عنوان متغیر پاسخ جهت بهینه‌سازی به نرم‌افزار داده می‌شود.

۳- طراحی آزمایش رئوس حدی برای تعیین ترکیب بهینه‌ی مخلوط آمینی

تحلیل نتایج در سطح اطمینان ۹۵٪ در یک بلاک با تعداد ۹ آزمایش و تعریف لودینگ به عنوان متغیر پاسخ انجام شد [۱۷]. نتایج آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است.

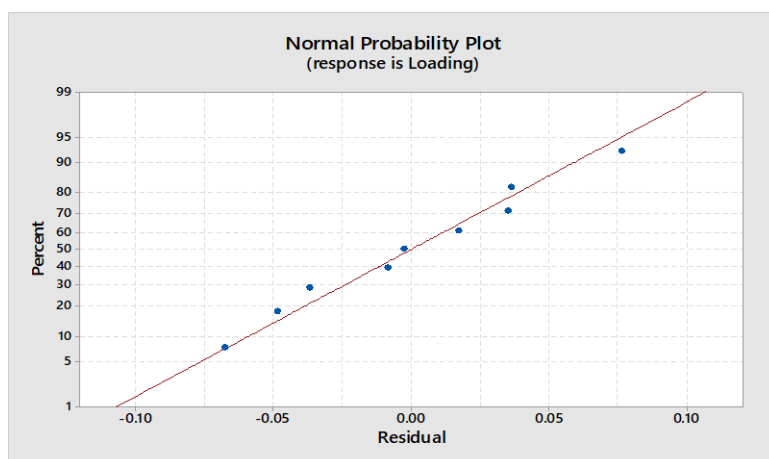
جدول ۳- نتایج طراحی آزمایش مرکز ثقل ساده برای یافتن ترکیب بهینه‌ی مخلوط آمینی

آزمایش	آب (mL)	آمین (mL)	مایع یونی (mL)	لودینگ
۱	۷۹۹/۹۰	۲۰۰/۰۰۰	۰/۱۰۰	۱/۱۲
۲	۸۷۴/۳۰	۱۲۴/۹۲۵	۰/۷۷۵	۱/۳۱
۳	۸۲۴/۷۰	۱۷۴/۹۷۵	۰/۳۲۵	۱/۲۲
۴	۷۹۹/۰۰	۲۰۰/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۴۴
۵	۸۲۴/۲۵	۱۷۴/۹۷۵	۰/۷۷۵	۱/۵۴
۶	۸۴۹/۵۰	۱۴۹/۹۵۰	۰/۵۵۰	۱/۴۳
۷	۸۹۹/۱۰	۹۹/۹۰۰	۱/۰۰۰	۱/۳۰
۸	۸۷۴/۷۵	۱۲۴/۹۲۵	۰/۳۲۵	۱/۱۴
۹	۹۰۰/۰۰	۹۹/۹۰۰	۰/۱۰۰	۱/۰۲

۳-۱- تجزیه و تحلیل آماری مدل رئوس حدی

داده‌های ورودی به نرم‌افزار طراحی آزمایش، توسط یک مدل برازشی فراخوانی شده و سپس بهینه‌سازی با استفاده از مدل مذکور که در اینجا مدل رئوس حدی است، صورت می‌گیرد. لذا، ابتدا بایستی کفایت مدل بررسی شده و پس از آن به داده‌های حاصل از نرم‌افزار اعتماد شود. بررسی صحت مدل با استفاده از جداول و نمودارهای مربوط به واریانس داده‌ها انجام می‌گیرد [۱۸]. نخستین نمودار مورد بررسی، نمودار احتمال نرمال می‌باشد، که یک نمودار کنترل^{۳۰} آماری به شمار می‌رود. نمودار کنترل یک راهکار آماری برای تعیین دلایل نوسانات موجود در یک آزمایش است. نمودار کنترل، پیوستگی یا عدم پیوستگی فرآیند را تعیین می‌کند. یک فرآیند با ثبات، فرآیندی است که عملکرد آن در طول زمان ضمن حفظ یک‌نواختی، نسبت به خط مرکزی تمایل داشته و تولیدات آن در دامنه‌ی مطلوب پذیرش واقع گردند. هر فرآیند، دارای نوساناتی است. برخی از نوسانات ریشه در علل غیر قابل پیش‌بینی دارند، که به آن‌ها علل خاص می‌گویند. برخی دیگر از نوسانات نیز، حاصل علل خاصی هستند که جزو ذات فرآیند می‌باشند و علل عام نامیده می‌شوند. نمودار کنترل تفاوت بین این نوع نوسانات را ظاهر می‌سازد.

نمودار ترسیم احتمال نرمال، یک نمودار کنترل^{۳۱} آماری به شمار می‌رود. نمودار کنترل یک راهکار آماری برای تعیین دلایل نوسانات موجود در یک آزمایش است. این نمودار، پیوستگی یا عدم پیوستگی فرآیند را مشخص می‌کند. بهترین خط از باقی‌مانده‌ها عبور داده می‌شود و در صورتیکه داده‌ها انحراف کمی از خط برازش شده داشته باشند، مشخص می‌شود که داده‌ها دارای توزیع نرمال هستند. مثلاً، اگر یک مداد پهن روی خط برازش شده قرار گیرد و تمامی داده‌ها را پوشش دهد، میزان انطباق قابل قبول است، که با دقت در شکل ۲ قابل درک است که داده‌ها تطابق خوبی داشته است.



شکل ۲- نمودار احتمال در طرح آزمایش بهینه‌سازی ترکیب مخلوط آمینی

نمودار بافت‌نگار^{۳۲} بیشتر برای نشان دادن متغیرهای مقداری کاربرد دارد. این نمودار، فراوانی یا درصد فراوانی را به صورت نمودار میله‌ای نشان می‌دهد، همچنین با استفاده از این نمودار و نمودار احتمال، می‌توان از نرمال بودن داده‌ها اطمینان حاصل کرد که این مساله برگرفته از قضیه‌ی حد مرکزی است [۱۹]. در قضیه‌ی حد مرکزی نشان داده

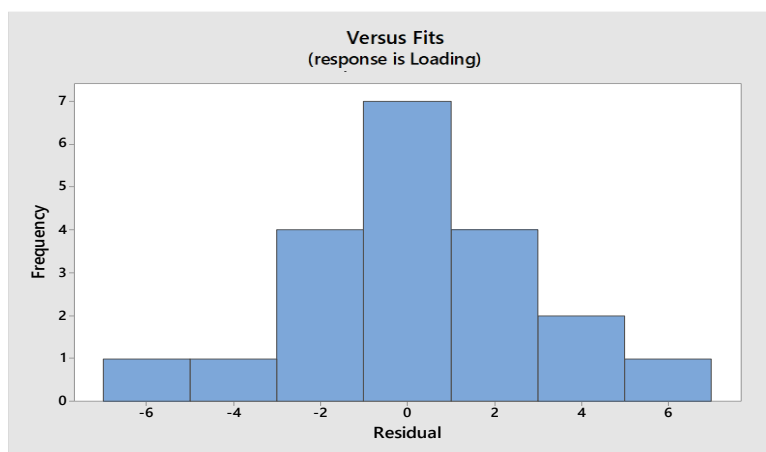
³⁰ Control Chart

³¹ Control Chart

³² Histogram

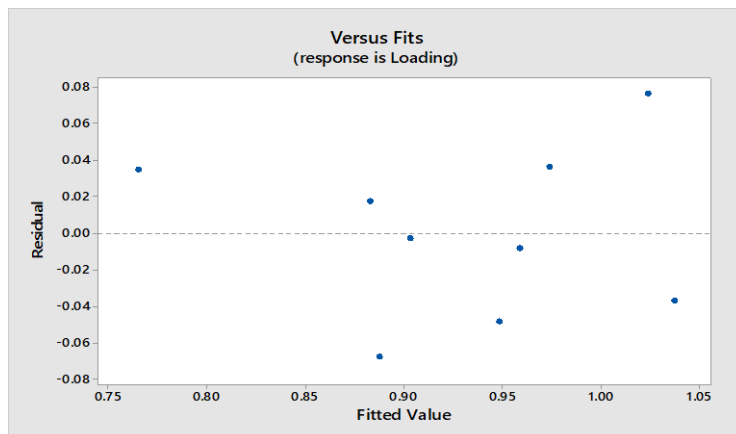
می‌شود که تحت شرایطی، مجموع مقادیر حاصل از متغیرهای مختلف که هر کدام میانگین و پراکندگی متناهی دارند، با افزایش تعداد متغیرها، دارای توزیعی بسیار نزدیک به توزیع طبیعی است. آنالیزی که توسط نمودار بافت‌نگار صورت می‌گیرد، آنالیز اولیه و حتی کلی می‌باشد. در نمودار هیستوگرام نگاه کلی به فراوانی داده‌ها به صورت گروه‌بندی شده است. اساس هیستوگرام از محور عمودی که همیشه فراوانی است و محور افقی که از داده‌های پیوسته (عددی) که به صورت بخش‌بندی تولید شده، می‌باشد. اندازه‌ی هر میله، فراوانی آن میله را در بین بازه‌ها نشان می‌دهد. نمودار هیستوگرام شبیه نمودار ستونی است با این تفاوت که هیستوگرام گروهی از داده‌ها را به یک بازه‌ی معین محدود می‌کند و می‌توان انتخاب کرد که کدام بازه استفاده شود [۲۰].

بررسی شکل ۳ نشان می‌دهد که هیستوگرام طرح آزمایش رئوس حدی در تحقیق حاضر، به خوبی از یک توزیع نرمال و فرم زنگوله‌ای تبعیت می‌کند، هرچند در ستون‌های باقی‌مانده‌ی ۴ و ۶ شکل ۳ یک عدم تبعیت مشاهده می‌شود، اما منشأ این ناپیوستگی، احتمالاً، تفاوت زیاد در میزان پاسخ در سطح میانی از پارامتری معین، نسبت به پاسخ مربوط به همان سطح از آن متغیر با تغییر یک فاکتور دیگر است. مثلاً، در ردیف‌های ۱ و ۴ جدول ۳، با ۱۰ برابر شدن غلظت مایع یونی، پاسخ تنها ۰/۳ افزایش یافته است، در صورتی که با افزایش غلظت آمین پاسخ افزایش بیشتری داشته است. شاید در نگاه اول علت این عدم تقارن خطای انسانی به نظر برسد، اما با توجه به تکرار آزمایشات و نیز نرمال بودن نتایج سایر نمودارهای اکتشافی می‌توان این اثر را برهم‌کنش پارامتریک در این ترکیب به خصوص دانست.



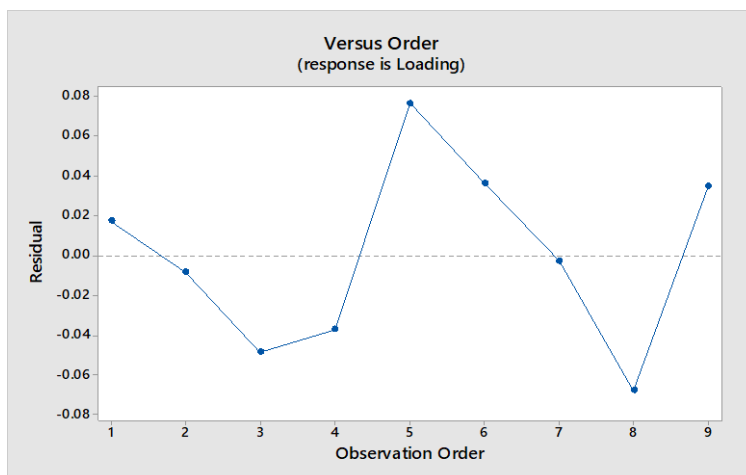
شکل ۳- نمودار بافت‌نگار در طرح آزمایش بهینه‌سازی ترکیب مخلوط آمینی

مقدار باقیمانده برابر با تفاوت بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل می‌باشد. این مقادیر باید دارای توزیع نرمال و یا شبه‌نرمال باشند، که با رسم نمودار قابل مشاهده می‌باشد [۲۱]. ساده‌ترین راهکار جهت بررسی تصادفی بودن مقادیر خطا می‌تواند رسم باقی‌مانده‌ها و مقدار پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار روی یک نمودار شکل ۴ باشد، به طوری که محور افقی شامل مقادیر تخمین زده شده و محوری عمودی مقادیر خطا باشد. اگر در این نمودار، الگوی خاصی مشاهده نشود، می‌توان تصادفی بودن مقادیر باقی‌مانده را نتیجه گرفت. منظور از الگوی غیرتصادفی، افزایش یا کاهش مقدار خطا با افزایش یا کاهش مقادیر پیش‌بینی شده است.



شکل ۴- نمودار نقطه‌ای در طرح آزمایش بهینه‌سازی ترکیب مخلوط آمینی

شکل ۴ نشان می‌دهد که داده‌ها در سیستم آزمایشی، پخشیدگی مناسبی دارند. این پراکندگی نشان می‌دهد که داده‌های جهت‌دار تغییر نمی‌کنند، که این امر به این معنی است که یک خطای مطلق در سیستم وجود ندارد. در شکل ۵، مقادیر باقی‌مانده بر حسب مراتب آزمایش رسم شده است.



شکل ۵- نمودار باقی‌مانده در طرح آزمایش بهینه‌سازی ترکیب مخلوط آمینی

یک سری زمانی مجموعه‌ی مشاهداتی است که بر حسب زمان مرتب شده‌اند. اگر مقادیر باقی‌مانده‌ی مشاهدات یک سری زمانی بر حسب زمان وقوع آن‌ها (مرتبه‌ی انجام آزمایش) رسم شود، نموداری مشابه شکل ۵ حاصل می‌شود. با توجه به اینکه آزمایش‌ها در زمان‌های مختلف انجام شده و نتایج نمودار هم بیان‌گر واریانس نوسانی داده‌ها است، می‌توان نتیجه گرفت که یک خطای ثابت با زمان در سیستم وجود ندارد، یعنی داده‌ها مستقل از زمان هستند. شرط استقلال داده‌ها نسبت به زمان یک اصل مهم در تعیین کفایت مدل است. در واقع برای به الگو در آوردن عدم قطعیت در مشاهدات، باید برای هر نقطه‌ی زمانی، باقی‌مانده یک متغیر تصادفی باشد، تا اینکه بتوان پاسخ را دارای یک توزیع نرمال فرض کرد.

۳-۲- آنالیز واریانس مدل رئوس حدی

از تجزیه و تحلیل واریانس و رگرسیون، به منظور بررسی هم‌خوانی مدل‌های پیشنهادی و نیز بررسی آماری معنی‌داری فاکتورهای مدل استفاده می‌شود [۲۲]. این نتایج در جدول ۴ (جدول ANOVA) آورده شده است.

جدول ۴- آنالیز واریانس طرح آزمایش رئوس حدی

منبع ^{۳۳}	درجه‌ی آزادی ^{۳۴}	خطای مجموع مربعات ^{۳۵}	خطای میانگین مربعات ^{۳۶}	F-value	p-value	میزان تأثیر ^{۳۷}
مدل	۶	۰/۱۶۱۳	۱۳۵/۷۴	۳۱۷/۴۱	۰/۰۰۰۰	کاملاً تأثیرگذار ^{۳۸}
اثر ترکیب خطی	۲	۰/۱۳۷۴	۱۹/۰۰	۳۲/۱۲	۰/۰۰۰۹	کاملاً تأثیرگذار
برهم‌کنش دوتایی آب- آمین	۱	۰/۰۴۷۲	۰/۰۰۲۶	۰/۵۳۱۲	۰/۵۲۰۲	بدون تأثیر ^{۳۹}
برهم‌کنش دوتایی آب- مایع یونی	۱	۰/۰۳۲۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	تأثیر گذار ^{۴۰}
برهم‌کنش دوتایی آمین- مایع یونی	۱	۰/۰۰۸۲	۱/۰۰۰۰	۱/۷۳	۰/۳۲۰۰	بدون تأثیر
برهم‌کنش سه‌تایی	۱	۰/۰۰۴۲	۳۰۲/۴۲	۵۲۲/۷۱	۰/۰۰۰۰	کاملاً تأثیرگذار
خطای باقی‌مانده	۳	۰/۰۰۰۲	۰/۵۷۸۶	-	-	-
R ²			۹۹/۷۹			
R ² تعدیل‌شده ^{۴۱}			۹۹/۳۳			

بررسی جدول ANOVA به خوبی نشان می‌دهد که متغیر مستقل (میزان جذب دی‌اکسید کربن) هم‌خوانی مناسبی با مدل رگرسیونی رئوس حدی داشته است. ضرایب تبیین (R^2 و R^2 تعدیل‌شده) مقادیر بالایی دارند که بیان‌گر این موضوع است که داده‌ها به خوبی توسط مدل طراحی آزمایش توصیف می‌شوند. طرح آزمایش حاضر در سطح اطمینان ۹۵٪ صورت گرفته است. لذا بر اساس شاخص معنی‌داری p-value، پارامترهایی با مقادیر $\alpha > 0/05$ به عنوان عوامل بدون تأثیر بر فرآیند و پارامترهایی با مقادیر $\alpha < 0/05$ به عنوان عوامل مؤثر بر فرآیند در نظر گرفته شدند [۲۳].

۳-۳- بهینه‌سازی و انتخاب ترکیب بهینه

نمودارهای کانتور و ترسیم سه بعدی پارامترها در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده‌اند.

³³ Source

³⁴ Degree of Freedom

³⁵ Sum of Square

³⁶ Mean Square

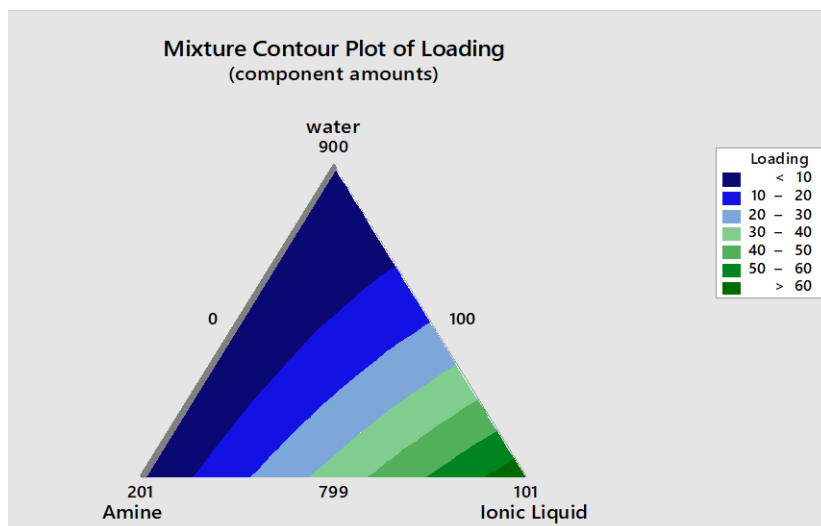
³⁷ Signification

³⁸ Highly Significant

³⁹ Not Significant

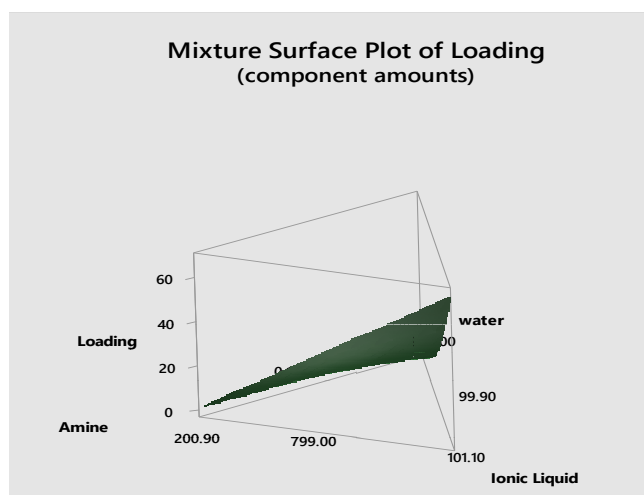
⁴⁰ Significant

⁴¹ Adjusted R²



شکل ۶- کانتور سه ضلعی برای طراحی رئوس حدی

کانتور سه‌بعدی مدل رئوس حدی، یک نمایش گرافیکی از روابط بین ۴ متغیر عددی در سه بعد است. سه متغیر برای رئوس محور که به ترتیب حجم آب، آمین و مایع یونی (همگی بر حسب میلی‌لیتر) بوده و متغیر چهارم متغیر پاسخ که همان میزان جذب گاز دی‌اکسید کربن است، می‌باشد. سطوح کانتور برای ارزیابی مقادیر منطقه بین منحنی‌ها را رنگی نشان می‌دهد. در شکل ۶ در هر رأس مثلث یکی از پارامترها در سطح حداکثر مقدار خود قرار دارد. ضلع مثلث ترکیب مخلوطی از دو جزئی می‌باشد که در دو انتهای ضلع قرار دارند. در محدوده‌ی مثلث نیز بسته به اینکه نقطه‌ی انتخابی در کدام بخش قرار دارد، نسبت ترکیبی اجزاء تغییر می‌کند. متغیر پاسخ در محدوده‌ی آبی‌رنگ کمترین و در محدوده‌ی سبز پررنگ بیشترین مقدار خود را دارد.



شکل ۷- نمودار سه بعدی- کانتور برای طراحی رئوس حدی

بهینه‌سازی با تعریف یک تابع مطلوبیت، با رویکرد ماکزیمم کردن میزان پاسخ در نرم‌افزار مینی‌تب انجام گردید. نتایج بدست آمده در جدول ۵ ذکر شده است.

جدول ۵- سطوح بهینه‌ی طرح آزمایش روس حدی

لودینگ	حجم مایع یونی (mL)	حجم آمین (mL)	حجم آب (mL)
۱/۷۰۲	۰/۷۶	۱۸۸	۸۱۱/۲۴

طبق جدول ۵، نتایج بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار نشان می‌دهد که ترکیب متشکل از ۸۱۱/۲۴ میلی‌لیتر آب، ۱۸۸ میلی‌لیتر آمین و ۰/۷۶ میلی‌لیتر مایع یونی بالاترین راندمان را داشته و در این حالت بیشینه‌ی لودینگ ۱/۷۰۲ می‌باشد.

۸- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر ترکیب مخلوط آمینی و مایعات یونی بر حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در ترکیب آمینی و رفتار این سامانه مورد بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به دست آمده عبارتند از: ترکیب بهینه‌ی مخلوط آمینی با استفاده از طراحی رئوس حدی در سه سطح با تعداد ۹ آزمایش تعیین شد، که در این بررسی مشخص گردید ترکیب بهینه شامل ۸۱۱/۲۴ mL آب، ۱۸۸ mL پپرازین و ۰/۷۶ mL مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات می‌باشد. مدل طراحی مخلوط با بررسی آنالیز واریانس دارای کفایت تعیین شد و هم‌خوانی مناسبی ($R^2=99/79\%$) با داده‌های حاصل از آزمایش داشت. با توجه به تجربیات حاصل از این پژوهش، ادامه انجام آزمایش‌های این تحقیق با آلکانول آمین‌های دیگر نظیر دی‌گلایکول آمین، مدل‌سازی داده‌های حلالیت گاز CO_2 با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی، نظیر کنت-آیزنبرگ و استفاده از مایعات یونی بر پایه‌ی پریدینیوم و آمونیوم برای پژوهش‌های آتی که در زمینه‌ی مشابه صورت می‌پذیرد، توصیه می‌گردد.

۹- منابع

- [1] M. Wang, A. Lawal, "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption", A state-of-the-art review, *Chemical engineering research and design*, vol 89(9): pp. 1609-1624, Sep 2011.
- [2] Metz, Bert, Ogunlade Davidson, H. C. De Coninck, Manuela Loos, and Leo Meyer. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press, Des 2005.
- [3] M. Salgot, M. Folch. "Wastewater treatment and water reuse". *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 1. pp. 64-74, Apr 2018.
- [4] O. Dessens, G. Anandarajah, & A. Gambhir, "Limiting global warming to 2°C: What do the latest mitigation studies tell us about costs, technologies and other impacts?". *Energy Strategy Reviews*, 13, pp. 67-76, Nov 2016.
- [5] Y. Gao., X. Gao, & X. Zhang, "The 2 °C global temperature target and the evolution of the long-term goal of addressing climate change—from the United Nations framework convention on climate change to the Paris agreement", *Engineering*, 3(2), pp. 272-278, Apr 2017.
- [6] P. R.Liu, , & A. E. Raftery, "Country-based rate of emissions reductions should increase by 80% beyond nationally determined contributions to meet the 2 °C target", *Communications earth & environment*, 2(1), 1-10, Feb 2021.
- [7] A. J.Vukovic , M. P. Vujadinovic, S. M. Rendulic, V. S., Durdevic, M. M.Ruml , V. P.Babic , D. P. Popovic, "Global warming impact on climate change in Serbia for the period 1961-2100", *Thermal Science*, 22 (6 part A), pp. 2267-2280, Jul 2018.
- [8] J. Gomes, S. Santos, J. Bordado, "Choosing aminebased absorbents for CO₂ capture". *Environmental technology*, 36(1), pp. 19-25, Jan 2015.
- [9] S. Kazemi, A. Ghaemi, Tahvildari, K, P. Derakhshi, "Chemical absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine solutions using a stirred reactor", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), pp. 253-267, Aug 2020.
- [10] Liu, Z., Esmaili, A., Zhang, H., Xiao, H., Yun, J., & Shao, L., "Carbon dioxide absorption with aqueous amine solutions promoted by piperazine and 1-methylpiperazine in a rotating zigzag bed". *Fuel*, 302, pp. 121165, Oct 2021.
- [11] J. Hagenkord, B. Funke, E. Qian, M. Hegde, K. B. Jacobs, M. Ferber, & D. Bick," Design and reporting considerations for genetic screening tests", *The Journal of Molecular Diagnostics*, 22(5), pp.599-609, 2022.
- [12] S. C. Balchandani, B. Mandal, & S. Dharaskar, "Stimulation of CO₂ solubility in reversible ionic liquids activated by novel 1-(2-aminoethyl piperazine) and bis (3-aminopropyl) amine", *Separation and Purification Technology*, 262, pp. 118260, May 2021.
- [13] S. C. Balchandani, B. Mandal, & S. Dharaskar, "Enrichment in CO₂ Absorption by 2-Methyl Piperazine-Activated Tertiary Amines, Physical Solvents, and Ionic Liquid Systems", *ACS omega*, 7(27), pp. 23611-23623, Jun 2022.
- [14] N. Akbarzad, A. Ghaemi, & M. Rezakazemi, "Optimization and modeling of carbon dioxide absorption into blended sulfolane and piperazine aqueous solution in a stirrer reactor", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), pp. 4047-4068, May 2022.
- [15] S. Choubtashani, & H. Rashidi,"CO₂ capture process intensification of water-lean methyl diethanolamine-piperazine solvent: Experiments and response surface modeling", *Energy*, pp.126447, Dec 2022.
- [16] A. Esmaili, A. Tamuzi, T. N. Borhani, Y. Xiang, & Shao, L., "Modeling of carbon dioxide absorption by solution of piperazine and methyl diethanolamine in a rotating packed bed", *Chemical Engineering Science*, 248, pp. 117118, Feb 2022
- [17] T. G., Guimarães, D. F., Andrade, A. P., Santana, P., Moser, S. S., Ferreira, I. M Menezes, & M. H. Gonzalez, "Mixture design and physicochemical characterization of amino acid-based DEEP

- eutectic solvents (AADES) for sample preparation prior to elemental analysis", *Journal of Molecular Liquids*, 345, pp. 117887, Jan 2022.
- [18] D. E. Aju, K. C. Onyelow, & G. U. "Alaneme Constrained vertex optimization and simulation of the unconfined compressive strength of geotextile reinforced soil for flexible pavement foundation construction", *Cleaner Engineering and Technology*, 5, pp.100287, May 2021
- [19] M. Mohamadi-Baghmolaei, A. Hajizadeh, P. Zahedizadeh, R. Azin, & S. Zendejboudi, "Evaluation of hybridized performance of amine scrubbing plant based on exergy, energy, environmental, and economic prospects: A gas sweetening plant case study", *Energy*, 214, pp.118715, Jul 2021.
- [20] N. S. Mousavi, B. Vaferi, & A. Romero-Martinez, "Prediction of surface tension of various aqueous amine solutions using the UNIFAC model and artificial neural networks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(28). pp. 10354-10364, Mar 2021.
- [21] T. N. Borhani, & M. Wang, "Role of solvents in CO₂ capture processes: "The review of selection and design methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, pp.109299, 2019.
- [22] L. H. S. de Menezes, M. R. M. F. Ramos, S. C., E. L. D. E. Araujo, Santo, P. C. Oliveira, I. M. D. C. Tavares, "Application of a constrained mixture design for lipase production by *Penicillium roqueforti* ATCC 10110 under solid-state fermentation and using agro-industrial wastes as substrate", *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 52(8), pp.885-893, May 2022
- [23] D. Galvan, L. Effting, H., Cremasco, & C. A. Conte-Junior, "Recent Applications of Mixture Designs in Beverages, Foods, and Pharmaceutical Health: A Systematic Review and Meta-Analysis", *Foods*, 10(8), pp.1941, Aug 2021.